

Kvantni transport i magnetska svojstva odabranih topoloških izolatora i Diracovih polumetala

Orbanić, Filip

Doctoral thesis / Disertacija

2019

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:048906>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-11**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet
Fizički odsjek

Filip Orbanić

KVANTNI TRANSPORT I MAGNETSKA SVOJSTVA ODABRANIH TOPOLOŠKIH IZOLATORA I DIRACOVIH POLUMETALA

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2019.



Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet
Fizički odsjek

Filip Orbanić

KVANTNI TRANSPORT I MAGNETSKA SVOJSTVA ODABRANIH TOPOLOŠKIH IZOLATORA I DIRACOVIH POLUMETALA

DOKTORSKI RAD

Mentor:

prof. dr. sc. Ivan Kokanović

Zagreb, 2019.



University of Zagreb

Faculty of Science
Department of Physics

Filip Orbanić

**QUANTUM TRANSPORT AND MAGNETIC
PROPERTIES OF SELECTED
TOPOLOGICAL INSULATORS AND DIRAC
SEMIMETALS**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor:
prof. dr. sc. Ivan Kokanović

Zagreb, 2019.

Doktorski rad izrađen je na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu, na Zavodu za eksperimentalnu fiziku u laboratoriju za sintezu i mjerenje transportnih, magnetskih i termodinamičkih svojstava, pod mentorstvom prof. dr. sc. Ivana Kokanovića. Ovaj je rad financirala-sufinancirala Hrvatska zaklada za znanost projektom HRZZ IP-2013-11, *Transportna, magnetska i termodinamička svojstva odabranih anorganskih i organskih materijala* i projektom IP-2018-01-8912, *Temeljna elektronska svojstva novih kvantnih materijala: bezmaseni i korelirani fermioni*.

Ivan Kokanović redoviti je profesor na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu te gostujući istraživač na Sveučilištu u Cambridgeu. Glavni znanstveni interes vezan mu je uz eksperimentalno proučavanje transportnih, magnetskih i termodinamičkih svojstava Diracovih materijala, neuređenih sustava i kristalnih visokotemperaturnih supravodiča. Autor je i koautor na 54 znanstvena članka. Mentorirao je 15 diplomskih i 3 doktorska rada. Kao voditelj sudjelovao je u 2 međunarodna i 6 domaćih projekata.

Zahvale

Posebno se zahvaljujem mentoru Ivanu Kokanoviću na vođenju, savjetima i prenesenom znanju tijekom izrade ovog rada.

Hvala kolegi i prijatelju Mariju Novaku za svekoliku pomoć u laboratorijskom radu.

Najveće hvala ide mami Gracijeli, tati Branku, sestri Ani i Karli. Vaša potpora i podrška najviše mi je značila.

Ima vas puno koji ste svojom pomoći, savjetima, ili samim prisustvom doprinjeli izradi ovog rada. Slobodno se nadite prozvanima.

Sažetak

Ključne riječi: *Diracovi materijali, Diracovi fermioni, topološki izolatori, Diracovi polumetali, Weylovi polumetali, topološki linijski polumetali, kvantne oscilacije, sinteza, transport, magnetootpor, magnetizacija, magnetski moment sile.*

Diracovim materijalima nazivaju se sustavi u kojima niskoenergetska pobuđenja oko Fermijeve energije imaju linearnu (Diracovu) disperziju u impulsnom prostoru. 3D topološki izolatori posjeduju topološki zaštićena vodljiva površinska (2D) stanja Diracove disperzije. Diracovi, Weylovi i topološki linijski polumetali (zajedničkog naziva topološki polumetali) su 3D sustavi u kojima postoje simetrijski ili topološki zaštićene dodirne točke (ili linije) valentne i vodljive vrpce, oko kojih postoji linearna disperzija. Topološki izolatori i topološki polumetali su Diracovi materijali koji mogu poslužiti kao platforma za proučavanje, fundamentalno vrlo zanimljivih, Diracovih fermiona.

U sklopu rada usavršena je sinteza visokokvalitetnih monokristalnih uzoraka 3D topološkog izolatora $\text{Bi}_{1.1}\text{Sb}_{0.9}\text{Te}_2\text{S}$, Diracovih polumetala $\text{Pb}_{0.83}\text{Sn}_{0.17}\text{Se}$ i Cd_3As_2 te topoloških linijskih polumetala ZrSiS i HfSiS . Jedna od glavnih metoda karakterizacije i proučavanja Diracove prirode nosioca u uzorcima je mjerenje kvantnih oscilacija, koje su izmjerene u transportu i magnetizaciji svih uzoraka.

Uzorci $\text{Bi}_{1.1}\text{Sb}_{0.9}\text{Te}_2\text{S}$ sintetizirani su specijalnom metodom kristalizacije iz taljevine. U transportnim mjerenjima uočene su indikacije o postojanju površinskih vodljivih stanja u $\text{Bi}_{1.1}\text{Sb}_{0.9}\text{Te}_2\text{S}$.

U $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ se, za koncentraciju $x \approx 0.17$, očekuje fazni prijelaz iz normalnog u topološki kristalni izolator. To odgovara slučaju Diracovog polumetala. Analizom kvantnih oscilacija u magnetizaciji i transportu određeni su parametri nosioca i potvrđeno postojanje Diracovih fermiona u $\text{Pb}_{0.83}\text{Sn}_{0.17}\text{Se}$.

Kontrolom parametara sinteze dobiveni su uzorci Cd_3As_2 vrlo različitih frekvencija kvantnih oscilacija (odnosno gustoće nosioca): od 55 do 15 T. U uzorku Cd_3As_2 male gustoće nosioca mjeren je magnetski moment sile u polju do 35 T. Oko polja kvantnog limita uočeno je anomalno ponašanje magnetskog momenta sile, koje se može povezati s prijelazom iz Diracovog u Weylov polumetal lomljenjem simetrije na vremensku inverziju.

Analizom kvantnih oscilacija u magnetizaciji ZrSiS i HfSiS određeni su osnovni parametri Fermijeve površine. Mjeren je magnetski moment sile u poljima do 35 T, za polje

u smjeru kristalne osi c . Nađeno je da se doprinos kvantnih oscilacija u magnetskom momentu sile sastoji od niskih frekvencija (do 1000 T) te vrlo visokih frekvencija (od 7 – 20 kT u ZrSiS odnosno 7 – 10 kT u HfSiS). Visokofrekventni doprinos kvantnim oscilacijama objašnjen je efektom magnetskog proboja.

Summary

Keywords: *Dirac materials, Dirac fermions, topological insulators, Dirac semimetals, Weyl semimetals, nodal line semimetals, quantum oscillations, synthesis, transport, magneto-resistance, magnetization, magnetic torque.*

Systems, in which low energy excitations around the Fermi energy can be described by linear (Dirac) dispersion, are called Dirac materials. 3D topological insulators possess topologically protected conductive surface (2D) states with linear dispersion. In Dirac, Weyl and nodal line semimetals (topological semimetals), the valence and conduction bands touch each other in the symmetry or topologically protected touching points (or lines). Around this points (or lines) the bands are linearly dispersed. Accordingly, topological insulators and topological semimetals are Dirac materials that can work as a platform for studying, fundamentally very interesting, physics of Dirac fermions.

Within this work the synthesis of high quality monocrystalline samples of 3D topological insulator $\text{Bi}_{1.1}\text{Sb}_{0.9}\text{Te}_2\text{S}$ Dirac semimetals $\text{Pb}_{0.83}\text{Sn}_{0.17}\text{Se}$ and Cd_3As_2 and nodal line semimetals ZrSiS and HfSiS has been improved. The characterization and investigation of the Dirac fermion physics in samples were done by transport and magnetic measurements.

Dirac materials

Within this section the basic theory of topological insulators and topological semimetals is given.

Surface states in 3D topological insulators are consequence of the nontrivial topological invariant, which is determined by bulk electronic structure (the existence of energy gap). In order to change the topological invariant at the surface of 3D topological insulator the energy gap needs to be closed. This results in states inside the energy gap, crossing the Fermi energy and localized on the surface of the material. It can be shown that in $\mathbb{Z}_2$ topological insulators with inversion symmetry the nontrivial topological invariant ($\nu = 1$) arises because of the band inversion at an odd number of high symmetry points in the Brillouin zone.

In the Weyl semimetal there is an intrinsic twofold degeneracy in the touching point of valence and conduction band (Weyl point). In order to make the bands in Weyl semimetal single-degenerate, the time reversal or inversion symmetry needs to be broken. Weyl points always come in pairs of opposite chirality and can be destroyed only by the

annihilation process, which makes them topologically protected. Direct consequences of chirality of Weyl points are surface states in the form of Fermi arcs (can be measured by ARPES method) and chiral anomaly which results in negative magnetoresistance for $\mathbf{E}$ parallel to $\mathbf{B}$.

In Dirac semimetal inversion and time reversal symmetry are preserved and Dirac points, which can be seen as two Weyl points at the same momenta, are fourfold degenerate. Dirac semimetal can occur at topological phase transition between normal and topological insulator or as a stable intrinsic phase protected by crystalline symmetry (rotational symmetry that prevents hybridization of degenerate states). In this case, Dirac points always come in pairs. If magnetic field is applied in the direction of the axis of the rotational symmetry, Dirac point splits into two Weyl points.

Nodal line semimetals are systems in which the conduction and valence bands cross each other along line inside the Brillouin zone and are linearly dispersed perpendicular to the crossing line. Touching lines are again protected by crystalline symmetries (mirror and glide planes).

Quantum oscillations

Measuring quantum oscillations is one of the main experimental method for characterization and investigation in topological insulators and topological semimetals. In this section the theory of quantum oscillations is covered in detail.

In the strong magnetic field the electron motion is quantized and electron states are located in Landau levels. The number of Landau levels decreases with an increasing magnetic field (levels become more degenerate). By increasing the field Landau levels will cross the Fermi energy. It can be shown that this crossing is periodic in the inverse magnetic field $1/B$. This periodic change of the density of states at the Fermi energy leads to oscillations in almost all physical quantities. Only electrons from extremal cross sections of the Fermi surface and the plane normal to the magnetic field contribute to quantum oscillations and the frequency of oscillations is determined by the surface area of this cross section. Therefore, by measuring quantum oscillations one can determine the parameters of different parts of the Fermi surface.

Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te₂S

Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te₂S is a 3D topological insulator with highly reduced bulk carriers density. Monocrystalline samples of Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te₂S were grown by modified melt crystallization method. The transition from semiconducting to metal behaviour in temperature dependence of the sample resistance below ≈ 100 K, which can be explained by the domination of conductive surface states, was observed in Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te₂S samples. Strong quantum oscillations in the magnetoresistance of thin Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te₂S samples, which disappear if the magnetic field lies in the plane of the sample, were observed. This can be an indication that the oscillatory contribution is from conductive surface states only. It was found that the frequency of quantum oscillations in magnetoresistance strongly decreases with increasing temperature (drop of $\approx 50\%$ from 2 – 45 K).

Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se

It is expected that in Pb_{1-x}Sn_xSe for $x \approx 0.17$, the topological phase transition from normal insulator to topological crystalline insulator takes place. This corresponds to the case of the Dirac semimetal. Magneto-transport and magnetization measurements, in fields up to 16 T and 5 T, were carried out in the synthesized Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se samples with reduced carrier density. By quantum oscillation analysis the charge carriers parameters in Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se are determined. By determining the phase of quantum oscillations, which is directly related to the electron Berry phase, the existence of Dirac fermions in Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se is confirmed. A strong linear magnetoresistance, whose temperature dependence can be scaled by the temperature change in the mobility of carriers, was observed in Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se.

Cd₃As₂

Cd₃As₂ is an intrinsic Dirac semimetal with a pair of symmetry protected Dirac points located at rotational symmetry axis. Monocrystalline samples of Cd₃As₂ were obtained by specially designed chemical vapour deposition technique and characterized by magnetization and magneto-transport measurements. By controlling the synthesis parameters, Cd₃As₂ samples of significantly different quantum oscillation frequency (Fermi energy), from 55 – 15 T, were synthesized. In the sample of Cd₃As₂ with the lowest Fermi energy,

a magnetic torque was measured in the fields up to 35 T. In the field around the quantum limit (15 T), the angle dependent anomaly was observed in the magnetic torque. This anomaly can be associated to the transition from Dirac to Weyl semimetal, with the magnetic field applied in the direction of rotational symmetry axis in Cd_3As_2 . As $\text{Pb}_{0.83}\text{Sn}_{0.17}\text{Se}$, Cd_3As_2 samples also show a strong linear magnetoresistance, whose physical origin is still unknown. A negative magnetoresistance, for $\mathbf{B}$ parallel to $\mathbf{E}$, is found in Cd_3As_2 . This can possibly be linked to the effect of chiral anomaly.

ZrSiS i HfSiS

ZrSiS and HfSiS are nodal line semimetals of the same quasi two-dimensional crystal structure and very similar Fermi surface, which consists of multiple electron and hole Fermi pockets. Monocrystalline samples of ZrSiS and HfSiS were grown by standard chemical vapour deposition technique and characterized by magnetization measurements. A strong quantum oscillations were measured in the magnetic torque of ZrSiS and HfSiS, in a magnetic field up to 35 T along the direction of c crystal axis. It is found that the oscillatory part of magnetic torque consists of low frequency contribution (frequencies up to 1000 T) and high frequency contributions (frequencies from 7 – 20 kT in ZrSiS and from 7 – 10 kT in HfSiS). Some of the low frequencies can be associated to different Fermi pockets from $k_z = \pi$ plane in Brillouin zone. The appearance of high frequency quantum oscillations is explained by the effect of magnetic breakdown, in which electrons, in high magnetic field, gain enough energy to tunnel between separated Fermi pockets. The separation of Fermi pockets depends on spin-orbit coupling which is stronger in HfSiS. This agrees with fact that high frequency oscillations in HfSiS start to appear at nearly two times greater magnetic field than in ZrSiS (25 T in HfSiS, and 13 T in ZrSiS).

Sadržaj

Uvod	1
1 Diracovi materijali	5
1.1 Topološki izolatori (TI)	7
1.1.1 Kvantni Hallov efekt	9
1.1.2 $\mathbb{Z}_2$ topološki izolator	12
TI sa simetrijom na prostornu inverziju	15
1.1.3 BHZ model	16
1.1.4 Kristalni topološki izolatori (KTI)	19
1.1.5 Svojstva površinskih/rubnih stanja u TI	21
1.1.6 Otkriveni TI	22
1.2 Weylovi i Diracovi polumetali	24
1.2.1 Weylovi polumetali	24
Weylovi polumetali sa slomljenom simetrijom na vremensku inverziju	27
Weylovi polumetali sa slomljenom simetrijom na prostornu inverziju	28
Fermijevi lukovi	28
Kiralna anomalija	29
1.2.2 Diracovi polumetali	32
Diracov polumetal na prijelazu iz NI u TI	33
Simetrijski zaštićeni Diracovi polumetali	34
Fermijevi lukovi kod Diracovih polumetala	36
Kiralna anomalija kod Diracovih polumetala	37
1.2.3 Otkriveni Weylovi i Diracovi polumetali	38
Weylovi polumetali sa slomljenom simetrijom na prostornu inverziju	38
Weylovi polumetali sa slomljenom simetrijom na vremensku inverziju	39

	Diracovi polumetali na prijelazu iz NI u TI	39
	Simetrijski zaštićeni Diracovi polumetali	40
1.3	Topološki linijski polumetali (TLP)	40
1.3.1	Linije zaštićene zrcalnom simetrijom	41
1.3.2	Linije dodira zaštićene simetrijom na prostornu i vremensku inverziju i na rotaciju spina	44
1.3.3	Dvostruke linije zaštićene simetrijom na vremensku i prostornu inverziju i simetrijom na vijčanu rotaciju	46
1.3.4	Fizikalna svojstva TLP i otkriveni materijali	48
	TLP sa zrcalnom simetrijom	48
	TLP bez spin-orbit interakcije	49
	TLP sa spin-orbit interakcijom	49
2	Kvantne oscilacije	50
2.1	Semiklasična dinamika elektrona	50
2.1.1	Jednadžba gibanja za elektrone	50
2.1.2	Efektivna masa	53
2.1.3	Gibanje elektrona u recipročnom i realnom prostoru.	54
2.1.4	Ciklotronska frekvencija	56
2.1.5	Ciklotronska masa	58
2.1.6	Ograničenja semiklasičnog modela	59
2.1.7	Električni i magnetski proboj	62
2.2	Elektroni u jakom magnetskom polju	64
2.2.1	Slobodni elektroni u jakom magnetskom polju	64
	Gustoća stanja (2D)	67
	Gustoća stanja (3D)	69
	Vizualizacija Landauovih nivoa	72
2.2.2	Blochovi elektroni u jakom magnetskom polju	74
2.2.3	Semiklasična kvantizacija	74
2.3	Kvantne oscilacije u magnetskom polju	76
2.3.1	Oscilacije u 2D elektronskom plinu	76
2.3.2	Energija 3D elektronskog plina u magnetskom polju	78
2.3.3	De Haas-van Alphen efekt	81

	Utjecaj spina na oscilacije	83
	Oscilacije magnetizacije na konačnim temperaturama	84
	Oscilacije za općeniti oblik Fermijeve površine	87
2.3.4	Shubnikov-de Haas efekt	89
3	$\text{Bi}_{1.1}\text{Sb}_{0.9}\text{Te}_2\text{S}$	91
3.1	Sinteza $\text{Bi}_{1.1}\text{Sb}_{0.9}\text{Te}_2\text{S}$	94
3.2	Rendgenska difrakcija (XRD)	97
3.3	Temperaturna ovisnost otpora	98
3.4	Kvantne oscilacije u magnetootporu (MR)	99
3.5	Zaključak - $\text{Bi}_{1.1}\text{Sb}_{0.9}\text{Te}_2\text{S}$	102
4	$\text{Pb}_{0.83}\text{Sn}_{0.17}\text{Se}$	103
4.1	Sinteza i termičko napuštanje uzoraka	105
4.2	Magnetizacija i transport	106
4.2.1	Berryjeva faza	117
4.2.2	Gustoća nosioca	118
4.2.3	Ostali parametri nosioca	120
4.2.4	Linearni magnetootpor (MR)	120
4.3	Zaključak - $\text{Pb}_{0.83}\text{Sn}_{0.17}\text{Se}$	121
5	Cd_3As_2	123
5.1	Sinteza Cd_3As_2	124
5.2	Magnetizacija i transport	128
5.2.1	Uzorak 55 T	128
5.2.2	Uzorak 51 T	130
5.2.3	Uzorak 43 T	132
5.2.4	Uzorak 15 T	134
	Gustoća nosioca	136
	Negativni magnetootpor (MR)	137
5.2.5	Višefrekventni doprinosi u kvantnim oscilacijama	139
5.2.6	Linearni magnetootpor	141
5.3	Magnetski moment sile (MMS)	142
5.3.1	MMS u Weylovim i Diracovim polumetalima	143

5.3.2	MMS u kristalu s linearnim magnetskim odzivom	146
5.3.3	Mjerenje MMS metodom piezopoluge	148
	Piezopoluga	149
	Montiranje uzorka na piezopolugu	151
5.3.4	MMS u Cd_3As_2	152
5.4	Zaključak - Cd_3As_2	154
6	ZrSiS i HfSiS	157
6.1	Sinteza ZrSiS i HfSiS	159
6.2	Magnetizacija u ZrSiS	160
6.3	Magnetizacija u HfSiS	162
6.4	MMS u ZrSiS	163
6.4.1	Niske frekvencije - ZrSiS	165
6.4.2	Visoke frekvencije - ZrSiS	165
6.4.3	MMS u HfSiS	167
6.4.4	$F_\beta - F_\alpha$ frekvencija	169
6.5	Zaključak - ZrSiS i HfSiS	170
7	Zaključak	172
	Bibliografija	174
	Životopis	192

Uvod

Topološki izolatori (TI) i topološki polumetali (TP) pripadaju skupini takozvanih Diracovih materijala. Diracove materijale čine sustavi u kojima postoje niskoenergetska pobuđenja linearne (Diracove) disperzije. U Diracove materijale spadaju naizgled vrlo različiti sustavi: suprafluidna faza ^3He , visokotemperaturni d -supravodiči, grafen, TI, Weylovi i Diracovi polumetali te topološki linijski polumetali (TLP). Iako vrlo različiti, svi Diracovi materijali posjeduju određena zajednička fizikalna svojstva kao posljedicu postojanja Diracovih fermiona u njima. U ovom radu proučavani su TI i TP (u TP spadaju Diracovi polumetali, Weylovi polumetali i TLP)¹. TI su materijali koji imaju izolatorski volumni dio dok na njihovoj površini postoje topološki zaštićena vodljiva stanja. Dvodimenzijska (2D) vodljiva stanja TI nalaze se unutar energijskog procjepa i imaju linearnu disperziju. U TP se valentna i vodljiva vrpca dodiruju u diskretnim točkama (Weylovi i Diracovi polumetali) ili linijama (TLP) u trodimenzijskoj (3D) Brillouinovoj zoni, a oko mjesta dodira vrpce posjeduju linearnu disperziju. Kao takvi, TI i TP predstavljaju platformu za proučavanje, fundamentalno još uvijek vrlo zanimljive, fizike Diracovih i Weylovih fermiona. Weylovi fermioni, čije je postojanje predviđeno u fizici čestica, su po prvi puta eksperimentalno opaženi upravo kao kvazičestična pobuđenja u fizici kondenzirane materije. Na taj način fizika kondenzirane materije postaje sustav u kojem se, po prvi puta, mogu realizirati fizikalni objekti koji se povezuju s energijski puno udaljenijim granama fizike (fizika elementarnih čestica i kozmologija).

Glavna ideja rada bila je sinteza visokokvalitetnih monokristalnih uzoraka nekih TI i TP te karakterizacija i proučavanje fizike Diracovih fermiona u njima transportnim i magnetskim mjerenjima. Sintetizirani su visokokvalitetni uzorci raznih Diracovih materijala, a za rad su odabrani 3D TI $\text{Bi}_{1.1}\text{Sb}_{0.9}\text{Te}_2\text{S}$, Diracov polumetal $\text{Pb}_{0.83}\text{Sn}_{0.17}\text{Se}$, Diracov polumetal Cd_3As_2 i TLP ZrSiS i HfSiS . Na spomenutim uzorcima napravljena su transportna i magnetotransportna mjerenja te mjerenja magnetizacije. Jedna od glavnih eksperimentalnih metoda karakterizacije i proučavanja kod Diracovih materijala je mjerenje kvantnih oscilacija. Kvantne oscilacije su uočene u transportnim i magnetskim mjerenjima u svim spomenutim uzorcima. Iz kvantnih oscilacija određeni su osnovni pa-

¹Pojam TP je relativno mlad. Ranije se umjesto tog naziva uglavnom koristio naziv Diracovi polumetali, koji je obuhvaćao sve spomenute TP. U vrijeme definiranja naslova doktorskog rada TP se još uvijek nazivalo Diracovim polumetalima.

rametri Fermijeve površine i nosioca u uzorcima. Na uzorcima Cd_3As_2 te ZrSiS i HfSiS je, metodom piezopoluge, mjeren i magnetski moment sile (MMS) u magnetskom polju do 35 T.

Sinteza svih materijala napravljena je na Fizičkom odsjeku PMF-a u Zagrebu. U Zagrebu je napravljena i većina transportnih i magnetotransportnih mjerenja u magnetskom polju do 16 T. Mjerenja magnetizacije napravljena su na Sveučilištu u Cambridgeu, a magnetski moment sile mjeren je na HFML (*High Field Magnet Laboratory*) u Nijmegenu.

U prvom poglavlju je dana osnovna teorijska podloga o Diracovim materijalima. Opisano je kako u pojedinim vrstama TI dolazi do pojave netrivialne topološke invarijante, a time i vodljivih površinskih stanja Diracove disperzije. Teorijski su obrađeni TP u koje spadaju Diracovi i Weylovi polumetali te TLP. Opisani su simetrijski zahtjevi koji dovode do očuvanja dodirnih točaka (ili linija) valentne i vodljive vrpce. Objašnjena su mjerljiva fizikalna svojstva Diracovih materijala koja su posljedica Diracove prirode nosioca u njima.

U ovom radu je jedna od glavnih metoda karakterizacije i proučavanja fizike u TI i TP bila mjerenje kvantnih oscilacija u magnetizaciji i transportu pa je u drugom poglavlju detaljno iznesena teorija dinamike elektrona u magnetskom polju i kvantnih oscilacija u magnetizaciji i vodljivosti. Obrađen je fizikalno jednostavniji slučaj slobodnih elektrona u jakom magnetskom polju, ali kvalitativni zaključci ostaju isti i u slučaju proizvoljne disperzijske relacije elektrona u materijalu.

Sljedeća četiri poglavlja su eksperimentalna i u njima su redom obrađeni proučavani materijali: $\text{Bi}_{1.1}\text{Sb}_{0.9}\text{Te}_2\text{S}$, $\text{Pb}_{0.83}\text{Sn}_{0.17}\text{Se}$, Cd_3As_2 te ZrSiS i HfSiS (zadnja dva sustava su fizikalno slična i obrađena su u istom poglavlju). Opisani su sinteza pojedinog materijala i provedena mjerenja. Diskutirani su dobiveni rezultati i izneseni glavni zaključci za svaki proučavani sustav. Transportna i magnetotransportna mjerenja te mjerenja magnetizacije rađena su standardnim metodama (kriostat i SQUID tehnika) koje nisu detaljno opisivane. Detaljnije je opisano mjerenje MMS manje poznatom metodom piezopoluge.

$\text{Bi}_{1.1}\text{Sb}_{0.9}\text{Te}_2\text{S}$ je spoj dobiven određenim intervencijama u sastavu poznatog 3D TI $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$. Promjenom sastava ne mijenjaju se simetrije koje čuvaju netrivialnu topološku

invarijantu, ali se značajno poboljšavaju izolatorska svojstva volumnog dijela materijala, a time vodljiva topološka površinska stanja postaju eksperimentalno dostupnija. Opisana je razvijena metoda sinteze $\text{Bi}_{1.1}\text{Sb}_{0.9}\text{Te}_2\text{S}$ kojom su dobiveni visokokvalitetni monokristalni uzorci. Kvaliteta dobivenog materijala provjerena je rendgenskom difrakcijom (XRD). Opisana su napravljena transportna mjerenja na uzorcima $\text{Bi}_{1.1}\text{Sb}_{0.9}\text{Te}_2\text{S}$ u kojima se jasno očituje postojanje vodljivih površinskih stanja.

Slitina $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ je odavno poznati poluvodič u kojemu se energetski procjep mijenja s koncentracijom Sn i temperaturom. Tek je kasnije otkriveno da je za $x = 0.23$ $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ topološki kristalni izolator i u tom je kontekstu taj materijal i najviše istraživan. Za koncentraciju $x = 0.17$ dolazi do topološkog faznog prijelaza iz običnog izolatora u TI i za tu koncentraciju energetski procjep se zatvara u četiri L točke u Brillouinovoj zoni, a oko dodirnih točaka postoji linearna disperzija. To je slučaj Diracovog polumetala. Opisana je sinteza monokristalnih uzoraka $\text{Pb}_{0.83}\text{Sn}_{0.17}\text{Se}$ i transportna mjerenja i mjerenja magnetizacije na nekoliko uzoraka $\text{Pb}_{0.83}\text{Sn}_{0.17}\text{Se}$. Iz izmjerenih kvantnih oscilacija određeni su parametri nosioca i potvrđeno postojanje Diracovih fermiona u $\text{Pb}_{0.83}\text{Sn}_{0.17}\text{Se}$.

Cd_3As_2 je intrinzični Diracov polumetal u kojemu postoji par dodirnih točaka vodljive i valentne vrpce koje su zaštićene rotacijskom simetrijom u Cd_3As_2 . Usavršena je specifična metoda sinteze monokristalnih uzoraka Cd_3As_2 , kojom su uspješno dobiveni uzorci znatno različitih Fermijevih energija. Iz izmjerenih kvantnih oscilacija utvrđeno je da se frekvencija oscilacija (time i Fermijeva energija) može pomicati od 55 T do 15 T. U uzorcima frekvencije 15 T moguće je eksperimentalno postići kvantni limit pa je u tim uzorcima mjeren MMS u polju do 35 T. U mjerenju MMS uočen je prijelaz iz Diracovog u Weylov polumetal, koji se dešava ako se u Diracovom polumetalu slomi simetrija na vremensku inverziju, ali ne i kristalna simetrija koja čuva Diracove točke, a očitava se kao anomalija u MMS na poljima oko kvantnog limita.

ZrSiS i HfSiS su TLP-i u kojima se vodljiva i valentna vrpca ne dodiruju u diskretnim točkama već u linijama, a okomito na liniju dodira disperzija vrpce je linearna. ZrSiS i HfSiS imaju slojevitú strukturu, a time i kvazidvodimenzionalnu Fermijevu površinu. Fermijeva površina je složenog oblika s različitim džepovima od kojih su neki odvojeni malim

energijskim procjepom zbog spin-orbit interakcije. Sintetizirani su monokristalni uzorci ZrSiS i srodnog spoja HfSiS u kojem je Zr zamijenjen s težim Hf što pojačava spin-orbit interakciju. Opisana su mjerenja magnetizacije i obrađene izmjerene kvantne oscilacije iz kojih su određeni osnovni parametri nosioca iz pojedinih đepova Fermijeve površine. Mjeren je i MMS u ZrSiS i HfSiS. U oscilatornom dijelu MMS uočena je pojava magnetskog proboja. Nađeno je da je polje na kojem dolazi do magnetskog proboja veće u HfSiS.

U posljednjem poglavlju donosen je konačni zaključak cjelokupnog rada. Izneseni su glavni dobiveni rezultati i postignut znanstveni doprinos te izložene ideje za moguća daljnja istraživanja.

Poglavlje 1

Diracovi materijali

Najspominjaniji fizikalni objekt u ovom radu je Diracov fermion - kvazičestica s Diracovom (linearnom) disperzijom. Sve sustave čija se niskoenergetska pobuđenja mogu opisati Diracovom disperzijom možemo nazvati Diracovim materijalima¹. Tu spadaju, naizgled, međusobno vrlo različiti sustavi: suprafluidna faza ^3He [1], visokotemperaturni d -supravodiči [2], grafen [3], TI [4], Weylovi polumetali, Diracovi polumetali i TLP [5]. Nas će prvenstveno zanimati TI te Weylovi i Diracovi polumetali. Neka fizikalna svojstva određena su upravo niskoenergetskom disperzijom i zajednička su svim spomenutim materijalima, na primjer: toplinski kapacitet, odgovor na magnetsko polje, potisnuto raspršenje unatrag, transportna i optička svojstva.

Za mnoge metale, kao i dopirane poluvodiče, koncept gotovo slobodnih kvazičestica koje zadovoljavaju Schrödingerovu jednadžbu s hamiltonijanom $H_S = \mathbf{p}^2/2m^*$, gdje je m^* efektivna masa, dobro opisuje niskoenergetska pobuđenja. Takve kvazičestice se obično nazivaju Schrödingerovim fermionima. Kvazičestična pobuđenja u Diracovim materijalima (Diracovi fermioni) ne mogu se opisati Schrödingerovim hamiltonijanom, već Diracovim hamiltonijanom, koji je za dvije prostorne dimenzije dan kao

$$H_D = c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} + mc^2\sigma_z, \quad (1.0.1)$$

gdje su $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y)$ i σ_z Paulijeve matrice, a efektivna brzina svjetlosti c je dana Fermijevom brzinom, $c = v_F$. U limesu $m \rightarrow 0$ nema procjepa u spektru od H_D i kvazičestična disperzija je linearna, što je kvalitativno bitno drugačije od parabolične disperzije u običnim

¹Iako ne moraju nužno biti krutine

metalima. Čak i u slučaju $m \neq 0$, kada u spektru postoji procjep $\Delta = 2mc^2$, svojstvena stanja od H_D pozitivne (čestice) i negativne energije (šupljine) imaju jednake valne funkcije i jednake efektivne mase. To je bitno drugačije od slučaja konvencionalnih poluvodiča, gdje elektroni i šupljine zadovoljavaju dvije različite Schödingerove jednadžbe s različitim efektivnim masama. Diracovi fermioni konačne mase pokazivat će svojstva određena linearnom disperzijom ako su energije eksperimentalnih proba kojim se pobuđuju reda veličine procjepa mc^2 . U Diracovim materijalima (ako nema procjepa) vrpce se dodiruju samo u diskretnim točkama (Diracove točke) ili linijama. Ako Fermijeva energija u sustavu leži na Diracovoj točki, ili je blizu nje, to dovodi do značajne redukcije faznog prostora dostupnog niskoenergetskim pobuđenjima u Diracovim materijalima u odnosu na normalne metale.

Kvantna mehanika nalaže da će degeneracija vrpce u točkama postojati samo ako je zaštićena nekom dodatnom simetrijom. Takve simetrije mogu biti različite vrste za razne Diracove materijale, na primjer: simetrija na vremensku inverziju u TI ili simetrija između dviju podrešetki u grafenu.

Dirac je 1928. uveo istoimenu jednadžbu

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = (c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2)\psi, \quad (1.0.2)$$

kako bi formulirao kvantnu teoriju koja je kompatibilna sa specijalnom teorijom relativnosti (kovarijantna na Lorentzove transformacije) [6]. Gornja jednadžba formulirana je u $(3+1)$ -dimenzionalnom prostor-vremenu, gdje $\boldsymbol{\alpha}$ i β čine algebru antikomutirajućih 4×4 matrica, a ψ je 4-dimenzionalni spinor. Moguća reprezentacija 4×4 matrica s traženim svojstvima su γ^μ matrice, $\gamma^0 = \mathbf{I} \otimes \sigma_x$, $\gamma^\mu = \sigma_\mu \otimes i\sigma_y$, gdje je $\mu = 1(x), 2(y), 3(z)$ [6]. Uvođenjem γ^μ matrica Diracova jednadžba (1.0.2) može se zapisati u kovarijantnoj formi kao

$$(i\gamma^\mu \partial_\mu - m)\psi = 0. \quad (1.0.3)$$

U $(2+1)$ ili $(1+1)$ dimenzija dovoljne su dvije γ^μ matrice, koje su u tom slučaju jednake Paulijevim matricama ($\gamma^0 = \sigma_z$, $\gamma^1 = i\sigma_y$), a desna strana Diracove jednadžbe (1.0.2) postaje 2×2 hamiltonijan H_D .

U fizici kondenzirane materije Diracov hamiltonijan H_D sadrži Fermijevu brzinu umjesto brzine svjetlosti i vezan je za sustav mirovanja materijala te kao takav nije kovarijantan na

Lorentzove transformacije. U razmatranju sustava u fizici kondenzirane materije Schrödingerova jednačba s hamiltonijanom H_D poprima oblik Diracove jednačbe (1.0.1) i ne opisuje nikakve relativističke čestice. Iako se ne radi o relativističkim česticama, kvazičestice opisane Diracovom jednačbom nude platformu za provjeru mnogih pretpostavki relativističke teorije [7, 8], ali nude i potpuno nova svojstva koja postoje samo u kontekstu kondenzirane materije, na primjer površinska stanja i fermioni koji nemaju analogon u čestičnoj fizici, a posljedica su razlike u simetrijama koje postoje u kristalnoj rešetki i slobodnom prostoru [9, 10].

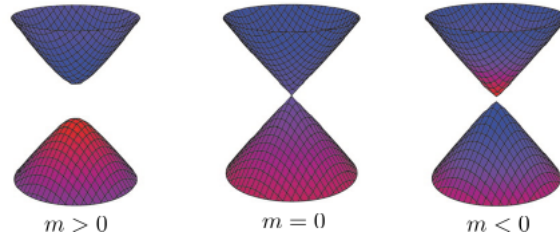
U ovom poglavlju probat ćemo što intuitivnije, jednostavnim teorijskim razmatranjem opisati sustave koji su područje istraživanja u ovom radu: TI i TP.

1.1 Topološki izolatori (TI)

TI predstavljaju novo stanje materije otkriveno tek nedavno [11, 12]. Veliki interes privukli su zbog svoje topološke prirode i svojstava koja su posljedica isključivo topologije njihovih energetskegih vrpca. To su materijali jakog spin-orbit vezanja, koji su izolatori u volumnom dijelu, ali posjeduju vodljiva površinska (ili rubna) stanja. Kao i kod normalnih izolatora (NI) vodljiva i valentna vrpca kod TI odvojene su konačnim energetskegim procjepom u cijeloj Brillouinovoj zoni volumnog dijela. Međutim, na granici između TI i NI (vakuum je NI s procjepom za produkciju para čestica-antičestica) uvijek postoje površinska/rubna stanja koja zatvaraju procjep i imaju Diracovu disperziju.

Za dva izolatora možemo reći da su topološki ekvivalentni ako hamiltonijani koji opisuju njihovu energetskeg strukturu mogu biti transformirani jedan u drugi, ali tako da ne dođe do zatvaranja energijskog procjepa. Izolatori koji su neekvivalentni vakuumu nazivaju se TI, dok su ostali izolatori NI. Topološka klasa izolatora određena je topološkom invarijantom ν , koja je svojstvo valnih funkcija volumnog dijela materijala. Za različite vrste materijala topološka invarijanta može biti različito definirana, ali uvijek ima vrijednosti $\nu \in \mathbb{Z}_2$, $\nu = 0, 1$. Površinska/rubna stanja na granici između NI i TI posljedica su promjene topološke invarijante, $\Delta\nu \neq 0$.

Koncept topološki različitih izolatora i nužnu pojavu površinskih/rubnih stanja na

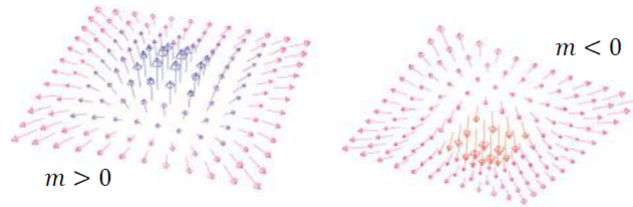


Slika 1.1.1: Disperzija hamiltonijana (1.1.1) u ovisnosti o parametru m . Slučajevi $m \neq 0$ opisuju dva topološki različita izolatora.

njihovoj granici može se pokazati pomoću 2D Diracovog masenog hamiltonijana

$$H(\mathbf{k}) = v_F \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\sigma} + m\sigma_z. \quad (1.1.1)$$

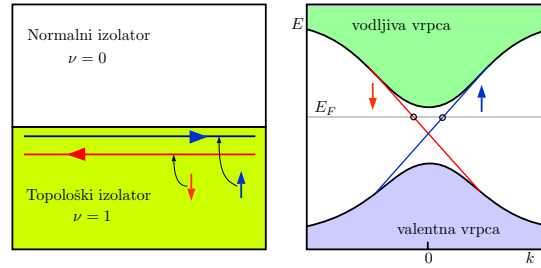
Ovaj hamiltonijan možemo zamisliti kao fiktivno magnetsko polje $\mathbf{h}(\mathbf{k}) = (v_F k_x, v_F k_y, m)$ koje djeluje na pseudospin $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$. Za $m \neq 0$ gornji hamiltonijan (1.1.1) opisuje izolator procjepa $2|m|$ (slika 1.1.1). Na slici 1.1.2 prikazana je tekstura fiktivnog vektorskog polja $\mathbf{h}(\mathbf{k})$ za slučajeve $m > 0$ i $m < 0$. Polje $\mathbf{h}(\mathbf{k} = 0)$ je usmjereno prema gore (dolje) za $m > 0$ ($m < 0$) pa je jasno da kontinuirana deformacija hamiltonijana sa $m > 0$ u slučaj sa $m < 0$ nije moguća bez zatvaranja energijskog procjepa ($m = 0$). Dakle, slučajevi $m > 0$ i $m < 0$ predstavljaju dva topološki različita izolatora.



Slika 1.1.2: Vektorsko polje $\mathbf{h}(\mathbf{k})$ za slučaj kada je parametar m u (1.1.1) > 0 i < 0 .

Razmotrimo sada slučaj granice između dva topološki različita izolatora u realnom prostoru, na $y = 0$. To možemo opisati parametrom $m = m(y)$, koji mijenja predznak kao funkcija od y : $m > 0$ za $y < 0$ i $m < 0$ za $y > 0$. Uvrštavanjem hamiltonijana (1.1.1) sa $m = m(y)$ i $\mathbf{k} \rightarrow -i\nabla$ u Schrödingerovu jednadžbu dobiva se jednadžba

$$(-iv_F \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + m(y)\sigma_z)\Psi(x, y) = \varepsilon\Psi(x, y), \quad (1.1.2)$$



Slika 1.1.3: Shematski prikaz rubnih stanja na granici TI i NI. Vodljiva rubna stanja imaju zaključani helicitet (lijevo) i nalaze se u energetskom procjepu (desno).

s rješenjem

$$\Psi(x, y) = e^{ik_x x} \exp\left(-\int_0^y m(y') dy'\right) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (1.1.3)$$

linearne disperzije $\varepsilon(k_x) = v_F k_x$. Radi se o jednom nede degeneriranom stanju lokaliziranom na $y = 0$, grupne brzine u $+x$ smjeru i pseudospina orijentiranog u $+x$ smjeru ($\sigma_x \Psi(x, y) = +\Psi(x, y)$). Pretpostavimo da postoji simetrija na vremensku inverziju. Prema Kramеровom teoremu² stanje (1.1.3) tada mora imati svoj vremenski invertirani par (suprotnog spina i impulsa) iste energije. Dakle, na granici TI i NI u dvije dimenzije nužno postoje rubna, vodljiva (presjecaju Fermijevu energiju) 1D stanja zaključanog heliciteta³ (stanja koja se gibaju u suprotnim smjerovima imaju suprotan spin) i Diracove disperzije (slika 1.1.3). Na granici 3D TI i NI analogno će postojati površinska vodljiva stanja zaključanog heliciteta i Diracove disperzije.

Pogledajmo sada neke konkretne primjere topoloških izolatora.

1.1.1 Kvantni Hallov efekt

1980. otkriveno je da 2D elektronski plin u vrlo čistim uzorcima, ohlađen ispod 2 K i u jakom okomitom magnetskom polju, uz primjenu električnog polja u ravnini plina ima kvantiziranu Hallovu vodljivost [13]

$$\sigma_{xy} = n \frac{e^2}{h}, \quad (1.1.4)$$

²Neka je Θ operator vremenske inverzije koji okreće predznak impulsa i spina. Ako je hamiltonijan sustava $\mathbf{H}(\mathbf{k})$ simetričan na vremensku inverziju onda on komutira s operatorom Θ , $[\mathbf{H}, \Theta] = 0$, iz čega slijedi $\mathbf{H}(-\mathbf{k}, -\sigma) = \Theta \mathbf{H}(\mathbf{k}, \sigma) \Theta^{-1}$, gdje σ predstavlja spin. Dakle, postoji vremenski invertirano stanje iste energije. Ta dva stanja koja čine Kramеров par biti će degenerirana na impulsima $\mathbf{k}$ za koje vrijedi $\mathbf{k} = -\mathbf{k}$. Takvi impulsi nazivaju se vremenski invarijantni impulsi (eng. TRIM).

³Takva stanja nazivaju se kiralnim stanjima.

gdje je n cijeli broj, a relacija je potvrđena do preciznosti od nekoliko ppb (izmjerena veličina h/e^2 se koristi kao mjera otpora). Ono što je najzanimljivije, kvantizacija ne ovisi o vrsti materijala i udjelu nečistoća (dokle god je mobilnost nosioca dovoljno velika). To je takozvani kvantni Hallov efekt (eng. QHE) i poznat je od 1970-tih [14, 15]. Nešto kasnije su Thouless *et al* pokazali da je QHE primjer topološke faze. Pogledajmo zašto je QHE primjer TI i što je tu topološka invarijanta.

Promotrimo 2D sustav elektrona dimenzije $L \times L$ u kojem je električno polje primijenjeno u y smjeru, a magnetsko u z smjeru. U magnetskom polju elektronska stanja su raspoređena u Landauovim nivoima. Električno polje može se tretirati kao mala smetnja s potencijalom $V = -eEy$. Korištenjem računa smetnje dolazi se do izraza za vodljivost u x smjeru σ_{xy} ,

$$\sigma_{xy} = \frac{\langle j_x \rangle}{E} = -\frac{i\hbar e^2}{L^2} \sum_{m,n(n \neq m)} f(E_n) \times \frac{\langle n | v_x | m \rangle \langle m | v_y | n \rangle - \langle n | v_y | m \rangle \langle m | v_x | n \rangle}{(E_n - E_m)^2}, \quad (1.1.5)$$

gdje je $f(E)$ Fermijeva raspodjela, $|n\rangle$ su jednočestična stanja elektrona u Landauovim nivoima (bez primijenjenog električnog polja), a v_x i v_y komponente brzine elektrona. Stanja u Landauovim nivoima mogu se i dalje tretirati kao Blochova stanja ($|\Psi_{n\vec{k}}\rangle = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r})$). Elektronsko stanje u n -tom Landauovom nivou možemo označiti s $|u_{n\vec{k}}\rangle$. Za Blochova stanja vrijedi

$$\langle u_{m\vec{k}'} | v_\mu | u_{n\vec{k}} \rangle = \frac{1}{\hbar} (E_{n\vec{k}} - E_{m\vec{k}'}) \langle u_{m\vec{k}'} | \frac{\partial}{\partial k_\mu} | u_{n\vec{k}} \rangle \quad (1.1.6)$$

i σ_{xy} postaje

$$\sigma_{xy} = \frac{e^2}{h} \frac{1}{2\pi} \sum_n \oint_{\partial BZ} d\vec{k} \cdot \vec{a}_n(\vec{k}), \quad (1.1.7)$$

gdje je $\vec{a}_n(\vec{k})$ takozvana Berryjeva konekcija

$$\vec{a}_n(\vec{k}) = -i \langle u_{n\vec{k}} | \nabla_{\vec{k}} | u_{n\vec{k}} \rangle, \quad (1.1.8)$$

a ∂BZ označava integraciju po rubu Brillouinove zone. Može se pokazati da je Berryjeva faza $\gamma_n[C]$ dana kao

$$\gamma_n[C] = - \oint_C d\vec{R} \cdot \vec{a}_n(\vec{R}). \quad (1.1.9)$$

Berryjeva faza predstavlja fazu koju akumulira stanje $|n, \vec{R}(t)\rangle$, koje ovisi o parametru $\vec{R}(t)$, kada parametar $\vec{R}(t)$ u vremenu opiše zatvorenu petlju⁴. Parametar $\vec{R}(t)$ u našem slučaju odgovara valnom vektoru $\vec{k}$ koji zbog kružne putanje elektrona u magnetskom polju (elektroni kruže i u $\vec{k}$ prostoru) ima vremensku ovisnost. Zbog jednoznačnosti valne funkcije elektrona prilikom prelaska valnog vektora $\vec{k}$ po rubu Brillouinove zone Berryjeva faza mora biti višekratnik od 2π ,

$$\gamma_n[\partial BZ] = 2\pi m, \quad m \in \mathbb{Z}. \quad (1.1.10)$$

Slijedi da je Hallova vodljivost kvantizirana kao višekratnik od e^2/h ,

$$\sigma_{xy} = \frac{e^2}{h} \sum_n \frac{\gamma_n}{2\pi} = \nu \frac{e^2}{h}, \quad \nu \in \mathbb{Z}. \quad (1.1.11)$$

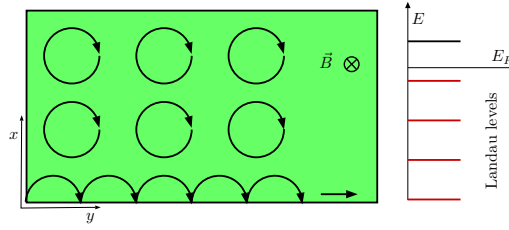
Veličina ν naziva se TKNN invarijanta⁵ [16]. Može se pokazati da je za svaki Landauov nivo $\gamma_n/2\pi = 1$ [16]. Dakle, ν broji popunjene Landauove nivoe i dokle god je Fermijeva energija između dva nivoa (ekvivalentno energijskom procjepu kod izolatora) TKNN invarijanta je ista. Očito je da ν , a time i σ_{xy} ne ovisi o vrsti materijala⁶ niti o perturbaciji Landauovih nivoa dokle god postoji procjep između dva nivoa u kojem se nalazi Fermijeva energija.

Iz fizikalne slike QHE vidljivo je da takvu fazu karakteriziraju kiralna rubna stanja. Elektroni u magnetskom polju okomitom na 2D ravninu u kojoj se nalaze gibat će se po kružnim putanjama (slika 1.1.4). Elektroni koji su blizu ruba ne mogu zatvoriti cijelu

⁴Neka $\mathbf{R}(t)$ bude set vremenski ovisnih parametara o kojima ovisi hamiltonijan sustava $H[\mathbf{R}(t)]$ sa svojstvenim stanjima $|n, \mathbf{R}(t)\rangle$. Schrödingerova jednačba sustava je $H[\mathbf{R}(t)]|n, \mathbf{R}(t)\rangle = E_n[\mathbf{R}(t)]|n, \mathbf{R}(t)\rangle$. Pretpostavimo da se $\mathbf{R}$ mijenja adijabatski od vrijednosti $\mathbf{R}_0$ u $t = 0$. Vremenski evoluirano stanje određeno je s $H[\mathbf{R}(t)]|n, t\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}|n, t\rangle$. Stanje u trenutku t je dano s $|n, t\rangle = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' L_n[\mathbf{R}(t')]\right)|n, \mathbf{R}(t)\rangle$, gdje je $L_n[\mathbf{R}(t)] = i\hbar \dot{\mathbf{R}}(t) \cdot \langle n, \mathbf{R}(t)| \nabla_{\mathbf{R}} |n, \mathbf{R}(t)\rangle - E_n[\mathbf{R}(t)]$. To se može provjeriti uvrštavanjem gornjeg izraza u desnu stranu Schrödingerove jednačbe. Drugi član u izrazu za L_n je standardni dinamički član u vremenskoj evoluciji stanja dok prvi opisuje netrivialnu fazu koja stanje akumulira tokom vremenske evolucije. U slučaju kada se parametar $\mathbf{R}$ pomiče po zatvorenoj krivulji C u vremenu T , tako da je $\mathbf{R}(T) = \mathbf{R}_0$, ta se faza naziva Berryjeva faza $\gamma_n[C]$. $\gamma_n[C] \equiv \int_0^T dt \dot{\mathbf{R}}(t) \cdot i \langle n, \mathbf{R}(t)| \nabla_{\mathbf{R}} |n, \mathbf{R}(t)\rangle = \oint_C d\mathbf{R} \cdot i \langle n, \mathbf{R}| \nabla_{\mathbf{R}} |n, \mathbf{R}\rangle \equiv - \oint_C d\mathbf{R} \cdot \mathbf{A}_n(\mathbf{R})$, gdje je $\mathbf{A}_n(\mathbf{R}) = -i \langle n, \mathbf{R}| \nabla_{\mathbf{R}} |n, \mathbf{R}\rangle$ Berryjeva konekcija. Može se definirati i Berryjeva zakrivljenost $\mathbf{B}_n(\mathbf{R}) = \nabla_{\mathbf{R}} \times \mathbf{A}_n(\mathbf{R})$, a Berryjeva faza može se tada prikazati kao $\gamma_n[C] = - \int_S d\mathbf{S} \cdot \mathbf{B}_n(\mathbf{R})$.

⁵Pokazalo se da TKNN invarijanta odgovara matematičkom objektu koji se naziva Chernov broj. Chernov broj predstavlja tok baždarnog vektorskog polja kroz kompaktnu mnogostrukost i uvijek je kvantiziran. U slučaj QHE baždarno polje je Berryjeva zakrivljenost $\mathbf{B}(\mathbf{k}) = \nabla \times \mathbf{a}(\mathbf{k})$, a mnogostrukost predstavlja 2D Brillouinova zona koja se može prikazati kao torus. Veličina ν u izrazu (1.1.11) je zapravo suma Chernovih brojeva popunjenih vrpce.

⁶Mogućnost eksperimentalnog opažanja QHE ovisi o čistoći materijala (vrijeme raspršenja elektrona mora biti dovoljno dugo), ali sam QHE je posljedica jedino topologije elektronske strukture.



Slika 1.1.4: Kiralna rubna stanja u QHE (lijevo). Ista fizikalna situacija prisutna je dokle god je Fermijeva energija između dva Landauova nivoa (desno).

putanju već se odbijaju od ruba i efektivno se gibaju u jednom smjeru po rubu. Očito je da se elektroni, za dani smjer magnetskog polja, na suprotnim rubovima gibaju u suprotnim smjerovima - kiralna rubna stanja. Važno je napomenuti kako takva stanja omogućuju nedisipativno vođenje jer se u njima ne može dešavati raspršenje unatrag⁷.

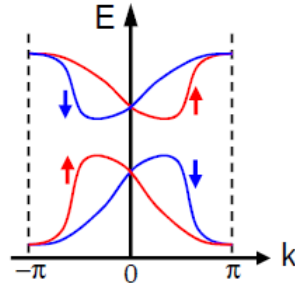
Do istog zaključka možemo doći i ako primijetimo da položaj Fermijeve energije između dva Landauova nivoa znači da je sustav izolator. Kako Hallova vodljivost ima konačnu vrijednost moraju postojati i vodljiva stanja. Očito se onda ta stanja mogu nalaziti samo na rubu.

1.1.2 $\mathbb{Z}_2$ topološki izolator

Kod kvantnog Hallovog efekta je, zbog magnetskog polja, slomljena simetrija na vremensku inverziju. Postavlja se pitanje mogu li postojati TI sa simetrijom na vremensku inverziju. Odgovor je da. Ključ je u postojanju spin-orbit interakcije koja lokalno glumi magnetsko polje, ali uz sačuvanu simetriju na vremensku inverziju.

Pogledajmo što je topološka invarijanta za 2D sustav elektrona koji čuvaju simetriju na vremensku inverziju. Pretpostavimo sada da u izolatoru postoje rubna stanja čije se disperzije nalaze u energijskom procjepu i sijeku Fermijevu energiju. Prema Kramerovom teoremu ta se stanja moraju pojaviti u paru. Ako nema spin-orbit interakcije stanja u Kramerovom paru degenerirana su za bilo koji valni vektor $\mathbf{k}$ u Brillouinovoj zoni. Spin-orbit interakcija veže valni broj i spin ($\propto \boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{k}$) pa degeneracija stanja iz Kramerovog para ne postoji za općeniti $\mathbf{k}$. Stanja su onda degenerirana samo na TRIM-ovima za koje vrijedi $\mathbf{k} = -\mathbf{k}$, ali i dalje postoji stanje suprotnog impulsa i spina iste energije (slika 1.1.5). Zbog periodičnosti Brillouinove zone $\mathbf{k} = -\mathbf{k}$ u $\mathbf{k} = 0$ (Γ točka) i na rubovima zone $\mathbf{k} = \pi, -\pi$.

⁷Raspršenje unatrag bit će prisutno samo ako je dimenzija sustava dovoljno mala da postoji interakcija između stanja na dva suprotna ruba.

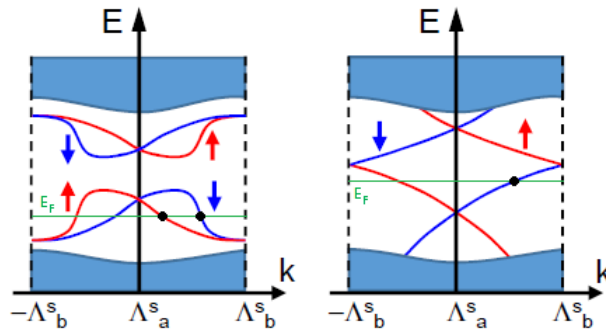


Slika 1.1.5: Stanja u Kramerovom paru u slučaju kada postoji spin-orbit interakcija. Parovi su degenerirani na vremenski inverznim impulsima (TRIM) gdje $+\mathbf{k}$ postaje ekvivalentan $-\mathbf{k}$ zbog periodičnosti Brillouinove zone. Preuzeto iz [4].

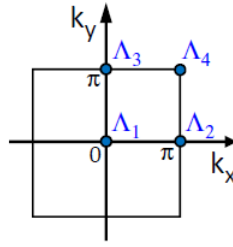
Ako pogledamo dva Kramerova para rubnih stanja, oni mogu zahtjev o degeneraciji na TRIM-u Λ_a^s, Λ_b^s i $-\Lambda_b^s$ (s označava TRIM za površinska ili rubna stanja) zadovoljiti na dva načina: mogu se spariti dva stanja iz istog para (slika 1.1.6 (lijevo)) ili dva stanja iz različitih parova (slika 1.1.6 (desno)). U prvom slučaju rubna stanja moguće je eliminirati pomicanjem Fermijeve energije ili "guranjem" stanja ispod Fermijeve energije. U drugom slučaju rubna stanja će uvijek sijeći Fermijevu energiju i nemoguće ih je eliminirati. Ta su dva slučaja topološki različita i prvi odgovara NI dok drugi predstavlja TI. Primijetimo da je broj presjeka stanja i Fermijeve energije na polovici Brillouinove zone za NI uvijek paran dok je za TI neparan (slika 1.1.6).

Broj Kramerovih parova rubnih stanja N_K koji presjecaju Fermijevu energiju na pola Brillouinove zone se tada može povezati s promjenom topološke invarijante ν (koja poprima vrijednosti 0 ili 1) na granici izolatora:

$$\Delta\nu = N_K \bmod 2. \quad (1.1.12)$$



Slika 1.1.6: Shematski prikaz rubnih stanja u slučaju NI (lijevo) i TI (desno). U slučaju NI stanja sijeku Fermijevu energiju parni broj puta na pola Brillouinove zone dok je za slučaj TI broj presjeka uvijek neparan.



Slika 1.1.7: Četiri vremenski inverzna impulsa (TRIM) u kubičnoj 2D Brillouinovoj zoni za koje vrijedi $\mathbf{k} = -\mathbf{k}$. Preuzeto iz [4].

Dakle, u slučaju TI nužno postoje rubna stanja i ta su stanja kiralna, elektroni spina gore imaju suprotnu grupnu brzinu od onih spina dolje (slika 1.1.6 (desno)).

Spomenuta topološka invarijanta ν naziva se $\mathbb{Z}_2$ invarijanta. Postoji i matematička formulacija $\mathbb{Z}_2$ topološke invarijante koja je povezuje s volumnim valnim funkcijama [17]. Označimo s $|u_m(\mathbf{k})\rangle$ popunjena Blochova stanja u 2D Brillouinovoj zoni. Možemo definirati matricu $w_{mn}(\mathbf{k}) = \langle u_m(\mathbf{k}) | \Theta | u_n(\mathbf{k}) \rangle$, gdje je Θ operator vremenske inverzije. Posljedica svojstva $\Theta^2 = -1$ je da za matricu w vrijedi $w^T(\mathbf{k}) = -w(-\mathbf{k})$. U 2D Brillouinovoj zoni postoje četiri TRIM-a (fusnota 2, str. 9) Λ_a za koja vrijedi $\mathbf{k} = -\mathbf{k}$ (slika 1.1.7) pa je $w(\Lambda_a)$ antisimetrična matrica.

Determinanta antisimetrične matrice može se napisati kao kvadrat Pfaffiana matrice, $\text{Pf}[A]^2 = \text{Det}[A]$. Tada je moguće definirati δ_a kao

$$\delta_a = \frac{\text{Pf}[w(\Lambda_a)]}{\sqrt{\text{Det}[w(\Lambda_a)]}} = \pm 1. \quad (1.1.13)$$

$\mathbb{Z}_2$ invarijanta ν je tada dana kao

$$(-1)^\nu = \prod_{a=1}^4 \delta_a. \quad (1.1.14)$$

Gornje razmatranje se lako može generalizirati i na 3D slučaj [18], gdje postoji osam TRIM-ova u Brillouinovoj zoni (slika 1.1.8).

Pošto je 6 ravnina u 3D Brillouinovoj zoni, $x = 0$, $x = \pm\pi$, $y = 0$, $y = \pm\pi$, $z = 0$ i $z = \pm\pi$ ekvivalentno 2D Brillouinovoj zoni, za svaku od njih se može definirati $\mathbb{Z}_2$ invarijanta. Označimo te invarijante s x_0 , x_1 , y_0 , y_1 , z_0 i z_1 . Međutim, te invarijante nisu međusobno nezavisne. Umnošci x_0x_1 , y_0y_1 i z_0z_1 su jednaki jer prema (1.1.13) i (1.1.14) sadrže umnoške δ_a sa svih 8 TRIM. Uvjet $x_0x_1 = y_0y_1 = z_0z_1$ eliminira dvije od šest

invarijanti što znači da se u 3D slučaju može definirati četiri neovisne invarijante. Četiri neovisne invarijante ν_0 , ν_1 , ν_2 i ν_3 su definirane kao

$$(-1)^{\nu_0} = \prod_{n_j=0,\pi} \delta(\Lambda_{n_1,n_2,n_3}) \quad (1.1.15)$$

$$(-1)^{\nu_i} = \prod_{n_j \neq i=0,\pi; n_i=\pi} \delta(\Lambda_{n_1,n_2,n_3}) \quad (i = 1, 2, 3). \quad (1.1.16)$$

TI se naziva jakim ako je $\nu_0 = 1$, a slabim ako je $\nu_0 = 0$, a $\nu_i = 1$ za neki $i = 1, 2, 3$. Vrijednosti topoloških invarijanti ν_i se za dani materijal zapisuju u formi $(\nu_0; \nu_1\nu_2\nu_3)$. Promjena topološke invarijante na granici 3D TI rezultirat će pojavom vodljivih površinskih stanja zaključanog heliciteta (slika 1.1.9).

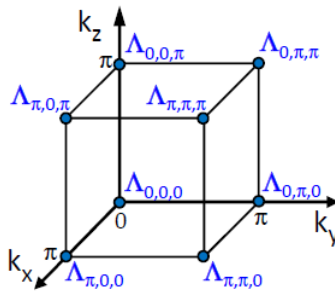
TI sa simetrijom na prostornu inverziju

Ako materijal uz simetriju na vremensku inverziju posjeduje i simetriju na prostornu inverziju izračunavanje $\mathbb{Z}_2$ invarijante se znatno pojednostavljuje. Operator prostorne inverzije (pariteta) $\mathbf{\Pi}$ djeluje na stanje impulsa $\mathbf{k}$ i spina σ na sljedeći način:

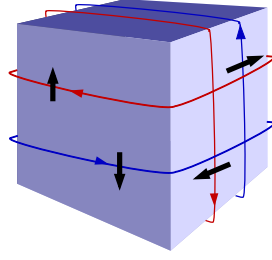
$$\mathbf{\Pi} |\mathbf{k}, \sigma\rangle = |-\mathbf{k}, \sigma\rangle. \quad (1.1.17)$$

Operator $\mathbf{\Pi}$ ima svojstvo $\mathbf{\Pi}^2 = 1$ što znači da su mu svojstvene vrijednosti ± 1 . Iz relacije (1.1.17) je jasno da su Blochova stanja na TRIM-ovima $|u_n(\Lambda_a)\rangle$ svojstvena stanja operatora pariteta sa svojstvenim vrijednostima $\xi_n(\Lambda_a) = \pm 1$. Može se pokazati da je tada [17]

$$\delta_a = \frac{\text{Pf}[w(\Lambda_a)]}{\sqrt{\text{Det}[w(\Lambda_a)]}} = \prod_{n=1}^N \xi_n(\Lambda_a), \quad (1.1.18)$$



Slika 1.1.8: Osam vremenski inverznih impulsa (TRIM) u 3D kubičnoj Brillouinovoj zoni za koje vrijedi $\mathbf{k} = -\mathbf{k}$. Preuzeto iz [4].



Slika 1.1.9: Shematski prikaz površinskih stanja u realnom prostoru kod 3D topološkog izolatora.

gdje produkt ide po popunjenim Kramerovim parovima. Za 2D slučaj $\mathbb{Z}_2$ invarijanta je tada jednostavno produkt svojstvenih vrijednosti pariteta popunjenih vrpce na TRIM-ovima:

$$(-1)^\nu = \prod_{i=1}^4 \prod_{n=1}^N \xi_n(\Lambda_i). \quad (1.1.19)$$

Gornji izraz znatno pojednostavljuje potragu za potencijalnim TI. Pokazat ćemo to na konkretnom primjeru prvog eksperimentalno potvrđenog 2D TI [11].

1.1.3 BHZ model

BHZ (Bernevig-Hughes-Zhang) model opisuje situaciju u kvantnoj jami CdTe/HgTe/CdTe, gdje dolazi do inverzije s - i p -orbitala na $\mathbf{k} = 0$ kao funkcije debljine sloja HgTe [19]. U spomenutom sustavu u blizini Fermijeve energije postoje dva stanja suprotnog spina iz s -orbitale i dva stanja suprotnog spina iz $p_{m=3/2}$ -orbitale. Označimo ta stanja s

$$|s, \uparrow\rangle, \quad |s, \downarrow\rangle, \quad |p_x + ip_y, \uparrow\rangle, \quad |p_x - ip_y, \downarrow\rangle. \quad (1.1.20)$$

HgTe kristalizira u kubičnoj strukturi pa je hamiltonijan problema u aproksimaciji čvrste veze

$$H_{BHZ} = \sum_i \sum_{\alpha=s,p} \sum_{s_z=\pm} \varepsilon_\alpha C_{i,\alpha,s_z}^\dagger C_{i,\alpha,s_z} - \sum_i \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\mu=\pm x, \pm y} \sum_{s_z=\pm} t_{\mu s_z}^{\alpha\beta} C_{i+\mu,\alpha,s_z}^\dagger C_{i,\beta,s_z}, \quad (1.1.21)$$

gdje su α i β s ili p vrpce, s_z je z -komponenta spina, μ specificira četiri najbliža susjeda, a t_{μ,s_z} je matrica integrala preskoka između prvih susjeda. Prelaskom u impulsni prostor

hamiltonijan se može svesti na sljedeći oblik:

$$H(\mathbf{k}) = d_0(\mathbf{k})\mathbf{I} + \sum_{a=1}^5 d_a(\mathbf{k})\Gamma^a, \quad (1.1.22)$$

gdje su koeficijenti d_a dani s

$$d_0(\mathbf{k}) = \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_p}{2} - (t_{ss} - t_{sp})(\cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1 + \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2), \quad (1.1.23)$$

$$d_1(\mathbf{k}) = 0, \quad (1.1.24)$$

$$d_2(\mathbf{k}) = 0, \quad (1.1.25)$$

$$d_3(\mathbf{k}) = 2t_{sp}\sin \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2, \quad (1.1.26)$$

$$d_4(\mathbf{k}) = 2t_{sp}\sin \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1, \quad (1.1.27)$$

$$d_5(\mathbf{k}) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_p}{2} - (t_{ss} + t_{sp})(\cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1 + \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2). \quad (1.1.28)$$

Γ^a ($a = 1, 2, 3, 4, 5$) su gamma matrice⁸, $\mathbf{a}_1$ i $\mathbf{a}_2$ su vektori rešetke, a ε_s i ε_p su svojstvene energije neovisnih orbitala. Svojstvene energije hamiltonijana su

$$E(\mathbf{k}) = d_0(\mathbf{k}) \pm \sqrt{\sum_a d_a(\mathbf{k})^2}. \quad (1.1.29)$$

Γ^a matrice posjeduju sljedeće simetrije:

$$\Theta \Gamma^a \Theta^{-1} = \begin{cases} -\Gamma^a, & a = 1, 2, 3, 4 \\ \Gamma^a, & a = 5 \end{cases} \quad (1.1.30)$$

$$\mathbf{\Pi} \Gamma^a \mathbf{\Pi}^{-1} = \begin{cases} -\Gamma^a, & a = 1, 2, 3, 4 \\ \Gamma^a, & a = 5. \end{cases} \quad (1.1.31)$$

Pošto je jedino Γ^5 matrica parna na vremensku i prostornu inverziju onda na TRIM-ovima Λ_i , gdje je sustav simetričan na obje inverzije, hamiltonijan mora imati sljedeći oblik:

$$H(\mathbf{k} = \Lambda_i) = d_0(\Lambda_i)\mathbf{I} + d_5(\Lambda_i)\Gamma^5. \quad (1.1.32)$$

⁸ $\Gamma^1 = \sigma_x \otimes s_x$, $\Gamma^2 = \sigma_x \otimes s_y$, $\Gamma^3 = \sigma_x \otimes s_z$, $\Gamma^4 = \sigma_y \otimes \mathbf{I}$, $\Gamma^5 = \sigma_z \otimes \mathbf{I}$.

Stanja (1.1.20) čine Kramerove parove i moraju biti degenerirani na TRIM-ovima Λ_i . S obzirom na paritet, s -orbitale, a p -orbitale neparne. Označimo degenerirana stanja na Λ_i s $|+\rangle$ (s -stanja) i $|-\rangle$ (p -stanja). Operator pariteta se u našem slučaju može prikazati kao Γ^5 matrica, $\mathbf{\Pi} = \Gamma^5$. Svojstvene vrijednosti hamiltonijana na Λ_i su tada

$$\langle + | H(\Lambda_i) | + \rangle = d_0(\Lambda_i) + d_5(\Lambda_i) \equiv E_+, \quad (1.1.33)$$

$$\langle - | H(\Lambda_i) | - \rangle = d_0(\Lambda_i) - d_5(\Lambda_i) \equiv E_-. \quad (1.1.34)$$

Kada je $d_5(\Lambda_i) > 0$ na Λ_i , $E_+ > E_-$ pa je tada $|-\rangle$ stanje popunjeno na Λ_i (sustav je polupopunjen). U tom slučaju je paritet popunjenog stanja na Λ_i -1 , odnosno prema (1.1.18) $\delta(\Lambda_i) = -1$. U slučaju kada je $d_5(\Lambda_i) < 0$, $E_+ < E_-$, $|+\rangle$ je popunjeno i $\delta(\Lambda_i) = +1$. Dakle,

$$\delta(\Lambda_i) = -\text{sgn}[d_5(\Lambda_i)]. \quad (1.1.35)$$

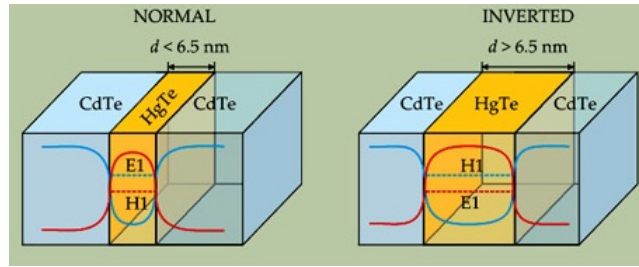
Ako stavimo da je $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = \pi$, četiri TRIM-a su tada $(0, 0)$, $(0, 1)$, $(1, 0)$ i $(1, 1)$. Uvrštavanjem izraza (1.1.28) u (1.1.35) dobiva se

$$\delta(\Lambda(n_1, n_2)) = -\text{sgn} \left[\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_p}{2} - (t_{ss} + t_{sp}) [(-1)^{n_1} + (-1)^{n_2}] \right]. \quad (1.1.36)$$

Iz gornjeg izraza možemo doći do vrlo korisnog zaključka o topologiji danog problema s četiri vrpce:

- Ako je $\varepsilon_s - \varepsilon_p > 4(t_{ss} + t_{sp})$, $\delta(\Lambda(n_1, n_2)) = -1$ i $E_+ > E_- \forall (n_1, n_2)$. Iz (1.1.19) slijedi da je $\nu = 0$ i radi se o NI.
- Ako je $\varepsilon_s - \varepsilon_p < 4(t_{ss} + t_{sp})$, za $\Lambda(0, 0)$ je $\delta(\Lambda(0, 0)) = +1$ i $E_+ < E_-$ dok je za $\Lambda(n_1, n_2) \neq \Lambda(0, 0)$, $\delta(\Lambda(n_1, n_2)) = -1$ i $E_+ > E_-$. Iz (1.1.19) slijedi da je $\nu = 1$ i radi se o TI.

U NI uobičajeno je da p -vrpce leže ispod s -vrpci i poredak $E_+ > E_-$ možemo zvati normalnim (neinvertiranim). Zaključak je da u TI mora doći do inverzije vrpce na jednom od TRIM-ova (u ovom slučaju Γ točki $\Lambda(0, 0)$). Generalno, da bi sustav bio TI do inverzije vrpce mora doći na neparnom broju broju TRIM-ova u Brillouinovoj zoni. Inverzija vrpce posljedica je jake spin-orbit interakcije u materijalu. Ta saznanja znatno su pomogla u



Slika 1.1.10: CdTe/HgTe/CdTe kvantna jama u kojoj HgTe, iznad kritične debljine, posjeduje inverziju vrpca i energijski procjep, odnosno primjer je 2D TI.

potraži za prvim TI.

I u 3D HgTe do inverzije vrpca dolazi zbog jake spin-orbit interakcije dok u 3D CdTe nema inverzije. Problem je da u 3D HgTe nema energijskog procjeka u Γ točki. Međutim, usendvičavanjem HgTe između CdTe, koji ima nešto veću konstantu rešetke, nastalo naprezanje u HgTe slama simetriju koja čuva degeneraciju u Γ točki i otvara se energijski procjep u HgTe. Pokazalo se da iznad kritične debljine $d_c = 6.3$ nm usendvičeni HgTe i dalje zadržava inverziju vrpca uz postojanje procjeka [11] (slika 1.1.10). König *et al* su 2007. eksperimentalno potvrdili postojanje inverzije vrpca i kvantizaciju vodljivosti uz odsustvo magnetskog polja (kiralna rubna stanja) [11]. Dvije godine kasnije potvrđena je i spinska polarizacija kiralnih rubnih stanja u CdTe/HgTe/CdTe kvantnoj jami [20].

1.1.4 Kristalni topološki izolatori (KTI)

Pokazalo se da klasifikacija izolatora $\mathbb{Z}_2$ topološkom invarijantom, koja se temelji na simetriji sustava na vremensku inverziju, nije jedina moguća. Moguća je topološka klasifikacija koja se temelji na točkastim simetrijama kristalne rešetke [21]. Ispada da materijal može biti NI prema $\mathbb{Z}_2$ klasifikaciji ($\nu = 0$), ali TI prema topološkoj klasifikaciji baziranoj na točkastim simetrijama kristalne rešetke. Takvi izolatori nazivaju se kristalnim TI (KTI, eng. TCI) i ne mogu biti adijabatski deformirani u NI dokle god posjeduju danu kristalnu simetriju.

Pogledajmo primjer kristala koji posjeduje simetriju na refleksiju s obzirom na ravninu (zrcalnu simetriju). Primjeri takvih KTI su i eksperimentalno potvrđeni. Operator refleksije $\mathbf{M}$ (može se prikazati kao produkt inverzije i rotacije za π oko okomice na os refleksije) ima svojstvo $\mathbf{M}^2 = -1$. Svojstvene vrijednosti operatora $\mathbf{M}$ su onda $\pm i$.

Postojanje zrcalne simetrije u realnom prostoru ima utjecaj i na svojstvena stanja hamiltonijana u impulsnom prostoru, Blochova stanja $|\psi_{\mathbf{k}}\rangle$. Za 2D kristal koji je invarijantan na transformaciju $z \rightarrow -z$, $|\psi_{\mathbf{k}}\rangle$ se može odabrati kao svojstveno stanje od $\mathbf{M}$ za svaki $\mathbf{k}$. To znači da Blochova stanja možemo podijeliti u dvije klase različitih svojstvenih vrijednosti operatora refleksije $\eta = \pm i$, $|\psi_{\mathbf{k},\eta}\rangle$. Za svaku klasu stanja može se posebno definirati Chernov broj (TKNN invarijanta) $N_\eta = \sum_n \oint_{\partial BZ} d\vec{k} \cdot \vec{a}_n(\vec{k})$, gdje je $\vec{a}_n(\vec{k})$ Berryjeva konekcija Blochovih stanja iste svojstvene vrijednosti η . Zrcalni Chernov broj je tada definiran kao

$$N_M \equiv \frac{1}{2}(N_{+i} - N_{-i}). \quad (1.1.37)$$

Čak i ako je ukupni Chernov broj $N = N_{+i} + N_{-i} = 0$, zrcalni Chernov broj može biti cijeli broj i definira fazu TCI zaštićenu kristalnom simetrijom.

Gornja ideja može se poopćiti i na 3D kristal koji ima jednu ili više zrcalnih ravnina. Neka postoji simetrija na transformaciju $x \rightarrow -x$. U impulsnom prostoru to povlači simetriju na $k_x \rightarrow -k_x$, što znači da su Blochova stanja na ravninama $k_x = 0$ i $k_x = \pi$ u impulsnom prostoru ujedno i svojstvena stanja operatora zrcalne simetrije. Za svaku takvu ravninu može se onda definirati zrcalni Chernov broj, a ukupni set zrcalnih Chernovih brojeva tada klasificira 3D KTI sa zrcalnom simetrijom.

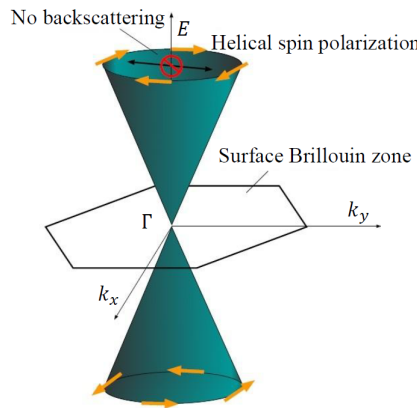
Promjena topološke invarijante (N_M) na granici KTI rezultira površinskim vodljivim stanjima. Međutim, postoji razlika u odnosu na $\mathbb{Z}_2$ TI. Površina 3D kristala ne mora imati iste simetrije kao i volumni dio pa se površinska stanja pojavljuju samo na površinama koje posjeduju istu zrcalnu simetriju kao i volumni dio u KTI.

Pogledajmo samo ukratko primjere slitina SnTe i PbTe. Ta dva materijala imaju iste kristalne strukture. Međutim, pokazano je da je SnTe KTI dok je PbTe NI, [22, 23]. Oba materijala imaju male direktne energetske procjepe na četiri (simetrijski povezana) TRIM-a, L-točkama. Odavno je poznato da je redoslijed vrpce na L-točkama u SnTe invertiran u odnosu na onaj u PbTe. Kako se inverzija pojavljuje na parnom broju TRIM-ova, ni jedan ni drugi materijal nisu $\mathbb{Z}_2$ TI. Iz simetrijskih zahtjeva može se doći do efektivnog hamiltonijana valentne i vodljive vrpce oko L točaka u Brillouinovoj zoni, $H(\mathbf{k})$ ima formu masenog Diracovog hamiltonijana: $H(\mathbf{k}) = m\Gamma_0 + v \sum_i k_i \Gamma_i$ [24], s energijskom disperzijom $E_{c,v} = \pm \sqrt{m^2 + v^2 k^2}$. Disperzija je simetrična za čestice i šupljine, a energijski procjep je jednak $2|m|$. Inverzija vrpce znači promjenu predznaka mase m u

$H(\mathbf{k})$, a posljedica promjena predznaka mase je promjena Chernovog broja za ± 1 za podgrupe Blochovih stanja sa svojstvenim vrijednostima $\eta = \pm i$ na zrcalnoj ravнинi $k_x = 0$ ($\Gamma - L_1 - L_2$) [22]. To odgovara promjeni zrcalnog Chernovog broja $\Delta N_M = \pm 1$. Pošto se inverzija dešava na dvije L točke u danoj zrcalnoj ravнинi u impulsnom prostoru, ukupna promjena $\Delta N_M = \pm 2$. Dakle, zbog inverzije vrpce u SnTe u odnosu na PbTe N_M se u SnTe razlikuje od onog u PbTe za ± 2 , odnosno, jedan od ta dva materijala ima $N_M \neq 0$, $|N_M| = 2$. Ta su dva spoja tada topološki različita i jedan od njih je KTI. Pokazano je da je SnTe KTI [22].

1.1.5 Svojstva površinskih/rubnih stanja u TI

Pokazali smo da promjena topološke invarijante na granici TI nužno vodi na pojavu vodljivih površinskih/rubnih stanja. Ta se stanja razlikuju od ostalih površinskih stanja koja se inače mogu pojaviti u materijalima (na primjer Rashba površinska stanja, akumulacijski ili invertirani slojevi kod poluvodiča i slično).



Slika 1.1.11: Diracova disperzija topoloških površinskih stanja je Diracov konus oko TRIM-a na kojem su stanja iz Kramerovog para degenerirana. Stanja karakterizira zaključani helicitet, a posljedica toga je potisnuto raspršenje unatrag.

Glavna karakteristika topoloških površinskih stanja, koja ih razlikuje od ostalih stanja, je zaključani helicitet. Površinsko stanje je spinski nedegenerirano i smjer spina je okomit na vektor impulsa. Ako sustav posjeduje simetriju na vremensku inverziju, prema Kramerovom teoremu mora postojati drugi partner površinskog stanja suprotnog impulsa i spina (suprotnog heliciteta), a ta dva stanja moraju biti degenerirana na TRIM-ovima. To garantira da površinska stanja sijeku Fermijevu energiju, odnosno vodljiva su (slika 1.1.5 (desno)). Disperzija površinskih stanja oko TRIM-a na kojem se sijeku se uvijek može

aproksimirati linearnom disperzijom. Dakle, u impulsnom prostoru površinska stanja čine 2D Diracov konus (slika 1.1.11). Posljedica zaključanog heliciteta je potpuno potisnuće raspršenja unatrag tako da u površinskim stanjima nema disipacije. Elektron impulsa k spina dolje ne može se raspršiti u stanje $-k$ bez promjene spina. Dakle, površinska stanja su otporna na perturbacije koje ne mijenjaju spin, na primjer magnetske nečistoće (magnetske nečistoće lome simetriju na vremensku inverziju).

1.1.6 Otkriveni TI

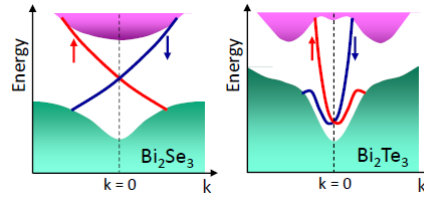
Kao što je već spomenuto prvi 2D TI bio je CdTe/HgTe/CdTe kvantna jama. Kasnije je 2D TI predviđen i potvrđen u heterostrukturi AlSb/InAs/GaSb/AlSb [25, 26, 27]. U tom sustavu vrh valentne vrpce GaAs leži iznad dna vodljive vrpce InAs, a pošto su u kontaktu i kvantno zatočeni u AlSb sendviču, dolazi do otvaranja procjepa i vrpce su efektivno invertirane.

Prvi predviđeni i eksperimentalno potvrđeni 3D TI je $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ [28, 12]. $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ posjeduje inverziju vrpce na neparnom broju TRIM-ova i energijski procjep za određenu koncentraciju Sb ($x = 0.09 - 0.23$). Međutim, pokazalo se da je u ovom materijalu teško proučavati topološka površinska stanja zbog prisustva površinskih stanja od izraženog Rashba efekta kod Bi.

Za grupu spojeva Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 i Sb_2Te_3 je predviđeno, a zatim i potvrđeno da su 3D TI [29, 30, 31, 32, 33]. Svi ovi materijali kristaliziraju u istoj slojevitoj strukturi i imaju istu $\mathbb{Z}_2$ topološku invarijantu (1; 000). Posljedica toga je Diracov stožac površinskih stanja smješten u centru površinske Brillouinove zone ($\bar{\Gamma}$ točki) (slika 1.1.12). Uz to ne postoje druga površinska stanja osim topoloških, a energijski procjep je relativno velik (~ 0.3 eV), što je idealno za eksperimentalno proučavanje svojstava topoloških površinskih stanja. Diracova točka kod Bi_2Te_3 je smještena ispod vrha valentne vrpce (slika 1.1.12 (desno)), što otežava eksperimentalnu karakterizaciju površinskih stanja bez doprinosa od volumnih stanja.

Glavni problem kod Bi_2Se_3 i Bi_2Te_3 su kristalni defekti koji se ne mogu izbjeći. Defekti unose elektronska stanja u procjep i efektivno dopiraju materijal s nosiocima koji onda zasjenjuju efekte površinskih stanja.

Otkriveno je da stehiometrijska zamjena Te sa Se u Bi_2Te_2 rezultira puno većom



Slika 1.1.12: Shematski prikaz volumnih i površinskih elektronskih vrpca za Bi_2Se_3 i Bi_2Te_3 . Površinska stanja nalaze se unutar procjepa i zaključanog su heliciteta. Preuzeto iz [4].

volumnom otpornošću (manje kristalnih defekata) u materijalu $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ [34]. Daljnje povećanje volumne otpornosti postiglo se sintezom materijala u obliku $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ [35, 36].

Nakon ovih materijala otkriveno je još primjera 3D TI baziranih na drugim elementima (Tl, Ge, Pb). Popis svih 3D TI (i drugih TI) nalazi se na slici 1.1.13.

Type	Material	Band gap	Bulk transport	Remark
2D, $\nu = 1$	CdTe/HgTe/CdTe	< 10 meV	insulating	high mobility
2D, $\nu = 1$	AlSb/InAs/GaSb/AlSb	~4 meV	weakly insulating	gap is too small
3D (1;111)	$\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$	< 30 meV	weakly insulating	complex S.S.
3D (1;111)	Sb	semimetal	metallic	complex S.S.
3D (1;000)	Bi_2Se_3	0.3 eV	metallic	simple S.S.
3D (1;000)	Bi_2Te_3	0.17 eV	metallic	distorted S.S.
3D (1;000)	Sb_2Te_3	0.3 eV	metallic	heavily <i>p</i> -type
3D (1;000)	$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$	~0.2 eV	reasonably insulating	ρ_{xx} up to 6 Ωcm
3D (1;000)	$(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$	< 0.2 eV	moderately insulating	mostly thin films
3D (1;000)	$\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$	< 0.3 eV	reasonably insulating	Dirac-cone engineering
3D (1;000)	$\text{Bi}_2\text{Te}_{1.6}\text{S}_{1.4}$	0.2 eV	metallic	<i>n</i> -type
3D (1;000)	$\text{Bi}_{1.1}\text{Sb}_{0.9}\text{Te}_2\text{S}$	0.2 eV	moderately insulating	ρ_{xx} up to 0.1 Ωcm
3D (1;000)	$\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$	?	metallic	heavily <i>p</i> -type
3D (1;000)	$\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_2(\text{Se,S})$	0.3 eV	semi-metallic	natural Kawazulite
3D (1;000)	TlBiSe_2	~0.35 eV	metallic	simple S.S., large gap
3D (1;000)	TlBiTe_2	~0.2 eV	metallic	distorted S.S.
3D (1;000)	$\text{TlBi}(\text{S,Se})_2$	< 0.35 eV	metallic	topological P.T.
3D (1;000)	PbBi_2Te_4	~0.2 eV	metallic	S.S. nearly parabolic
3D (1;000)	PbSb_2Te_4	?	metallic	<i>p</i> -type
3D (1;000)	GeBi_2Te_4	0.18 eV	metallic	<i>n</i> -type
3D (1;000)	PbBi_4Te_7	0.2 eV	metallic	heavily <i>n</i> -type
3D (1;000)	$\text{GeBi}_{4-x}\text{Sb}_x\text{Te}_7$	0.1–0.2 eV	metallic	<i>n</i> (<i>p</i>) type at $x = 0$ (1)
3D (1;000)	$(\text{PbSe})_5(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_6$	0.5 eV	metallic	natural heterostructure
3D (1;000)	$(\text{Bi}_2)(\text{Bi}_2\text{Se}_{2.6}\text{S}_{0.4})$	semimetal	metallic	$(\text{Bi}_2)_n(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_m$ series
3D (1;000)	$(\text{Bi}_2)(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_2$	?	?	no data published yet
3D TCI	SnTe	0.3 eV (4.2 K)	metallic	Mirror TCI, $n_M = -2$
3D TCI	$\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$	< 0.3 eV	metallic	Mirror TCI, $n_M = -2$
3D TCI	$\text{Pb}_{0.77}\text{Sn}_{0.23}\text{Se}$	invert with T	metallic	Mirror TCI, $n_M = -2$
2D, $\nu = 1$?	Bi bilayer	~0.1 eV	?	not stable by itself
3D (1;000)?	Ag_2Te	?	metallic	famous for linear MR
3D (1;111)?	SmB_6	20 meV	insulating	possible Kondo TI
3D (0;001)?	$\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3\text{I}_9$	0.27 eV	metallic	possible weak 3D TI
3D (1;000)?	$R\text{BiPt}$ ($R = \text{Lu, Dy, Gd}$)	zero gap	metallic	evidence negative

Slika 1.1.13: Popis eksperimentalno potvrđenih topoloških izolatora do 2013. godine. Navedena su najznačajnija svojstva pojedinih primjera. Preuzeto iz [4].

Od KTI spomenuli smo SnTe. U SnTe su u odnosu na PbTe vrpce invertirane na L točkama u Brillouinovoj zoni. U slitini $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ dolazi do inverzije vrpce u ovisnosti o koncentraciji Sn x . Za $x \approx 0.25$ $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ je KTI [37]. Pokazano je da u srodnoj slitini $\text{Pb}_{0.77}\text{Sn}_{0.23}\text{Se}$ dolazi do prijelaza iz NI u KTI u ovisnosti o temperaturi [77].

Popis TI otkrivenih do 2013. godine nalazi se na slici 1.1.13; navedene su i najvažnije karakteristike pojedinih materijala. Neki od materijala biti će još spominjani i detaljnije obrađeni u kasnijim poglavljima.

1.2 Weylovi i Diracovi polumetali

Kod 2D TI postoje Diracovi fermioni u 1D (rubna stanja), a u slučaju 3D TI u 2D (površinska stanja). Odavno je poznato da i u 3D materijalima, u 3D impulsnom prostoru, postoje stabilne točke u kojima se dodiruju elektronske vrpce⁹ [39, 40]. Disperzija vrpce oko sjecišta se uvijek može aproksimirati linearnom disperzijom i takvo sjecište vrpce onda predstavlja 3D Diracovu točku u impulsnom prostoru. Ako je moguće pomicati Fermijevu energiju tako da se nalazi na Diracovoj točki ili blizu nje i ako na toj energiji nema drugih vrpce, onda se radi o 3D Diracovom materijalu.

1.2.1 Weylovi polumetali

Diracova jednačba (1.0.3) se za slučaj bezmasenih čestica naziva Weylovom jednačbom. Kao što je već spomenuto, u 3D γ^μ matrice su dane kao $\gamma^0 = \mathbf{I} \otimes \sigma_x$, $\gamma^\mu = \sigma_\mu \otimes i\sigma_y$. U slučaju $m = 0$, rješenje Weylove jednačbe, koje je 4-komponentni spinor ψ , može se rastaviti na dvije kiralne komponente $\psi_\pm$ koje su svojstvena stanja $\gamma^5 = -\mathbf{I} \otimes \sigma_z$ matrice, $\gamma^5\psi_\pm = \pm\psi_\pm$. Tada vrijedi

$$i\partial_t\psi_\pm = H_\pm\psi_\pm \quad (1.2.1)$$

$$H_\pm = \mp \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\sigma}. \quad (1.2.2)$$

$H_\pm$ je Weylov hamiltonijan. Za oba predznaka u (1.2.2) disperzija svojstvenih vrijednosti je ista, $E = \pm p$. Plus i minus predznak u (1.2.2) predstavljaju dvije moguće vrijednosti heliciteta (kiralnosti)¹⁰, $h = \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{|\mathbf{p}|}$. Dakle, Weylovi fermioni mogu imati spin (pseudospin)

⁹Materijali u kojima se valentna i vodljiva vrpca dodiruju u diskretnim točkama nazivaju se polumetali.

¹⁰Za bezmasene čestice helicitet je jednak kiralnosti čestice pa se kod Weylovih fermiona češće koristi taj izraz. Matrica γ^5 je operator kiralnosti sa svojstvenim vrijednostima ± 1 .

paralelan ili antiparalelan impulsu i na taj način određen im je helicitet (kiralnost).

Kod Weylovi polumetala u kontekstu kondenzirane materije postoje točke u impulsnom prostoru u kojima se u blizini Fermijeve energije dodiruju dvije vrpce (dvostruka degeneracija). Razvoj hamiltonijana u Taylorov red oko takvih točaka poprima oblik Weylovog hamiltonijana s dvije moguće kiralnosti:

$$H(\mathbf{k}) = \varepsilon_0 \sigma_0 \pm \hbar v_F (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \boldsymbol{\sigma}, \quad (1.2.3)$$

gdje je $\mathbf{k}_0$ impuls u prvoj Brillouinovoj zoni u kojoj, na energiji ε_0 (ε_0 se može postaviti na nulu), postoji dodirna točka dviju vrpce. σ_0 je jedinična 2×2 matrica, a $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ su Paulijeve matrice. Za oba predznaka u (1.2.3) disperzija je linearna oko $\mathbf{k}_0$, $E = \pm \hbar v_F \delta k$. Ovo je pojednostavljeni oblik općenitijeg anizotropnog Weylovog hamiltonijana u kojemu se brzine modu razlikovati za različite smjerove impulsa. Gornji izraz je zapravo prikaz općenite 2×2 hermitske matrice u bazi Paulijevih matrica.

Za razliku od Diracovih točaka u 2D, Diracove točke u 3D su otporne na perturbacije hamiltonijana. Promotrimo općenitiji oblik hamiltonijana (1.2.3),

$$H(\mathbf{k}) = f_0(\mathbf{k}) \sigma_0 + f_1(\mathbf{k}) \sigma_x + f_2(\mathbf{k}) \sigma_y + f_3(\mathbf{k}) \sigma_z. \quad (1.2.4)$$

Za općeniti $\mathbf{k}$ i u odsustvu bilo kakvih dodatnih simetrija $f_i(\mathbf{k}) \neq 0$ za svaki i ($i = 1, 2, 3$). Da bi došlo do degeneracije u nekom $\mathbf{k}_0$ mora biti zadovoljeno

$$f_1(\mathbf{k}_0) = f_2(\mathbf{k}_0) = f_3(\mathbf{k}_0) = 0. \quad (1.2.5)$$

Jednadžba $f_i(\mathbf{k}_0) = 0$ predstavlja 2D površinu u $\mathbf{k}$ prostoru koja razdvaja pozitivne i negativne vrijednosti funkcije f_i . Uvjet (1.2.5) je zadovoljen u točki sjecišta triju površina koje nužno mora postojati. Bilo kakva perturbacija koja mijenja funkcije f_i pomaknut će točku sjecišta na neki drugi $\mathbf{k}_0$, ali je ne može uništiti. Uvjet (1.2.5) je moguće zadovoljiti zato jer imamo isti broj neovisnih komponenti impulsa i Paulijevih matrica.

Dakle, da bi došlo do pojave Weylovog polumetala sa stabilnim Weylovim točkama trebamo dvije nedegenerirane vrpce (dva stanja) za općeniti impuls $\mathbf{k}$ i tri dimenzije (za tri neovisne komponente impulsa). Drugi uvjet je trivijalan, dok prvi ne može biti zadovoljen

u materijalu koji ima simetriju na vremensku i prostornu inverziju jer su u tom slučaju dva stanja iz Kramerovog para degenerirana na svakom impulsu $\mathbf{k}$. Da bi došlo do stanja Weylovog polumetala u materijalu mora biti slomljena jedna od dviju simetrija.



Slika 1.2.1: Berryjeva zakrivljenost u impulsnom prostoru. Ekvivalentna je magnetskom monopolu s izvorom ili ponorom silnica u Weylovoj točki ovisno o helicitetu/kiralnosti Weylove točke.

Weylove točke su topološki objekt u impulsnom prostoru. Za svojstvena stanja Weylovog hamiltonijana karakterizirana vrijednošću heliciteta (u kristalu su to Blochova stanja $|u_{n,\mathbf{k}}\rangle$) može se izračunati Berryjeva konekcija

$$\mathbf{A}(\mathbf{k}) = -i \sum_{n_{occ}} \langle u_{n,\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}} | u_{n,\mathbf{k}} \rangle, \quad (1.2.6)$$

i pripadna Berryjeva zakrivljenost

$$\mathbf{B}(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{k}} \times \mathbf{A}(\mathbf{k}). \quad (1.2.7)$$

Berryjeva zakrivljenost poprima oblik [41]

$$\mathbf{B}(\mathbf{k}) = \pm \frac{\mathbf{k}}{2|\mathbf{k}|^3}, \quad (1.2.8)$$

gdje predznak odgovara helicitetu. Berryjeva zakrivljenost (1.2.8) u impulsnom prostoru ima oblik izvora ili ponora silnica u Weylovoj točki, ovisno o helicitetu (slika 1.2.1). Prema definiciji (1.2.7) $\mathbf{B}(\mathbf{k})$ možemo zamisliti kao (pseudo)magnetske monopole različitog naboja. Tok Berryjeve zakrivljenosti kroz površinu koja obuhvaća Weylovu točku je tada $\pm 2\pi$. Međutim, zbog periodičnosti Brillouinove zone, ukupni tok pseudomagnetskog polja $\mathbf{B}(\mathbf{k})$ kroz nju mora biti nula¹¹. Možemo zaključiti da ukupni naboj (helicitet) monopola

¹¹Ako zamislimo ponavljajuće Brillouinove zone na njenom rubu će se silnice od susjednih monopola poništavati.

(Weylovih točaka) unutar Brillouinove zone mora biti nula, odnosno, Weylove točke će se uvijek pojavljivati u parovima suprotnih heliciteta.

Topološki opis Weylovih točaka kao monopola razlog je njihove stabilnosti. Pošto se zbog topologije Weylove točke pojavljuju u paru, u paru moraju i nestati. Jedini način da se uništi Weylova točka je da se anihilira s drugom točkom suprotnog heliciteta. To se može desiti pomicanjem Weylove točke unutar impulsnog prostora, a to znači jaku perturbaciju hamiltonijana. Drugi način je da se slomi translacijska simetrija kristala i time omogući raspršenje između Weylovih točaka.

Weylovi polumetali sa slomljenom simetrijom na vremensku inverziju

Kao što je već rečeno, da bi došlo do pojave Weylovog polumetala mora biti slomljena simetrija na vremensku ili prostornu inverziju u kristalu. Pogledajmo sada primjer kristala u kojem je slomljena simetrija na vremensku inverziju, ali postoji simetrija na prostornu inverziju. Pretpostavimo da imamo magnetski uređeni sustav tako da nema spinske degeneracije i postoje dvije orbitale suprotnog pariteta (s i p) na svakom čvoru kubične rešetke. Za takav sustav općeniti hamiltonijan u aproksimaciji čvrste veze poprima oblik

$$H(\mathbf{k}) = t_z(2 - \cos k_x a - \cos k_y a + \gamma - \cos k_z a)\sigma_z + t_x(\sin k_x a)\sigma_x + t_y(\sin k_y a)\sigma_y, \quad (1.2.9)$$

gdje su t_i integrali preskoka, a je konstanta rešetke, a γ je bezdimenzionalni parametar. Može se pokazati da za $-1 < \gamma < 1$ postoji par Weylovih točaka na $\pm \mathbf{k}_0 = (0, 0, \pm k_0)$ gdje vrijedi $\cos k_0 a = \gamma$. Razvojem hamiltonijana oko $\pm \mathbf{k}_0$ za mali impuls $\mathbf{q}$ ($|\mathbf{q}| \ll k_0$) dobiva se oblik Weylovog hamiltonijana:

$$H_{\pm} = \sum_a v_a^{\pm} q_a \sigma_a, \quad (1.2.10)$$

gdje je su $v_a^{\pm}$ komponente vektora $\mathbf{v}^{\pm} = (t_x, t_y, t_z \sin k_0)$. Primijetimo da je na 8 TRIM-ova $(n_x, n_y, n_z) \frac{\pi}{a}$, gdje je $n_a = 0, 1$, preživljava samo prvi član u (1.2.10). Lako se pokaže da su za $\gamma > 1$ svojstvene vrijednosti pariteta na svih 8 TRIM-ova iste, odnosno da je poredak vrpce isti i one nisu invertirane. Za $\gamma < 1$ dolazi do inverzije vrpce u Γ točki i pojave Weylovih točaka. Zaključak je da su inverzija vrpce na neparnom broju TRIM-ova i pojava Weylovih točaka povezane (kao kod TI) [42, 43, 44].

Weylovi polumetali sa slomljenom simetrijom na prostornu inverziju

Ako je simetrija na vremensku inverziju sačuvana, da bi došlo do pojave Weylovog polumetala mora biti slomljena simetrija na prostornu inverziju. Glavna razlika u odnosu na slučaj sačuvane vremenske simetrije je da sada broj Weylovih točaka unutar Brillouinove zone mora biti višekratnik broja 4. Zbog simetrije na vremensku inverziju Weylova točka u $\mathbf{k}_0$ mora se preslikati i u $-\mathbf{k}_0$ s istim helicitetom. Kako ukupni helicitet unutar Brillouinove zone mora biti nula mora postojati dodatni par Weylovih točaka suprotnog heliciteta.

U slučaju Weylovih polumetala sa slomljenom simetrijom na vremensku inverziju, simetrija na prostornu inverziju osigurava da su Weylove točke suprotnog heliciteta iz para na istoj energiji. U slučaju Weylovih polumetala sa slomljenom simetrijom na prostornu inverziju, parovi Weylovih točaka istog heliciteta (vremenska inverzija ne mijenja helicitet) općenito se mogu naći na različitim energijama. Odnosno, dvije Weylove točke suprotnog heliciteta mogu biti na različitim energijama.

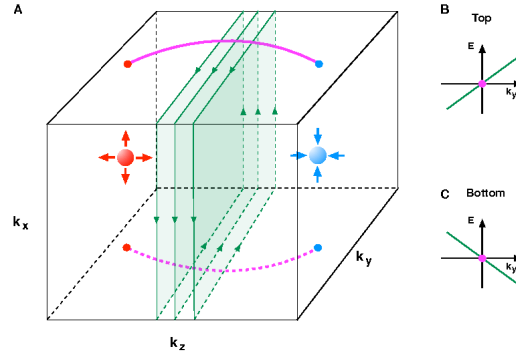
Fermijevi lukovi

Direktna posljedica Weylovih točaka u volumnom dijelu Weylovog polumetala su specifična površinska stanja u obliku Fermijevog luka.

Tok Berryjeve zakrivljenosti kroz bilo koju k_x - k_y ravninu za k_z između dviju Weylovih točaka suprotnog heliciteta, normiran sa 2π , je ± 1 (slika 1.2.2). Chernov broj (TKNN invarijanta kod kvantnog Hallovoeg efekta) za danu k_x - k_y ravninu je dan kao linijski integral Berryjeve konekcije po rubu ravnine, a to je jednako toku Berryjeve zakrivljenosti kroz tu ravninu i iznosi $C = \pm 1$. Svaka ravnina koja se ne nalazi između Weylovih točaka ima $C = 0$. Dakle, 2D k_x - k_y ravnine između Weylovih točaka posjeduju kiralna rubna stanja s disperzijom vk_y kao kod kvantnog Hallovoeg efekta.

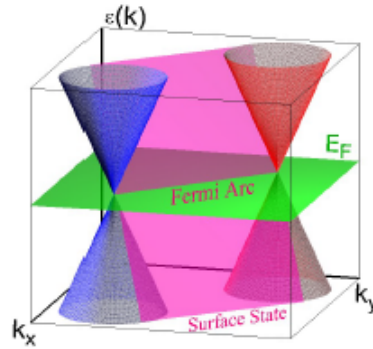
Pretpostavimo da Fermijeva energija prolazi točno kroz Weylove točke (slika 1.2.3). Linearna disperzija rubnih stanja svih k_x - k_y ravnina između Weylovih točaka prikazana je ružičastom plohom na slici 1.2.3 i presjeka Fermijevu energiju na liniji koja spaja Weylove točke suprotnog heliciteta. Ta linija se naziva Fermijevim lukom.

Površinska stanja dobro su definirana samo između projekcije Weylovih točaka na danu površinu jer u tom području impulsa ne postoje volumna stanja na Fermijevoj energiji. U projekcijama Weylovih točaka na površini to više ne vrijedi i površinska stanja poniru u



Slika 1.2.2: 3D Brillouinova zona s parom Weylovih točaka. Ravnine k_x - k_y između dviju Weylovih točaka imaju Chernov broj $C = \pm 1$ za razliku od ostalih ravnina za koje je $C = 0$. Svaka ravnina predstavlja kvantni Hallov efekt s rubnim kiralnim stanjima.

unutrašnjost. Fermijeva površina (linija) površinskih stanja u ovom slučaju nije zatvorena na površini kao što je slučaj kod ostalih oblika površinskih stanja (na primjer kod TI) nego povezuje projekcije Weylovih točaka na površini kristala. Fermijevi lukovi se mogu opažati u eksperimentu ARPES metodom [45, 46] i čvrsta su eksperimentalna potvrda Weylovih polumetala.



Slika 1.2.3: Shematski prikaz površinskih stanja u obliku Fermijevog luka. Fermijeva energija prikazana je zelenom plohom. Ružičasta ploha su linearne disperzije svih rubnih stanja sa svih k_x - k_y ravnina između Weylovih točaka. Ta ploha presjeca Fermijevu energiju po liniji koja spaja Weylove točke, a naziva se Fermijevim lukom.

Kiralna anomalija

Pretpostavimo da u svemiru, ili u slučaju kondenzirane materije u elektronskoj strukturi, postoje Weylovi elektroni samo jedne kiralnosti (u ovom poglavlju koristit ćemo naziv kiralnost umjesto heliciteta) χ . Tada jednadžba kontinuiteta za struju elektrona j_χ^μ , u

prisustvu električnog i magnetskog polja $\mathbf{E}$ i $\mathbf{B}$ glasi

$$\partial j_\chi^\mu = -\chi \frac{e^3}{4\pi^2 \hbar^2} \mathbf{E} \cdot \mathbf{B}. \quad (1.2.11)$$

Gornja jednadžba kaže da naboj u tom slučaju nije sačuvan. U fizici visokih energija taj je efekt poznat kao Alder-Bell-Jackiw anomalija [47, 48]. Međutim, ako postoje dvije Weylove točke suprotnih kiralnosti, naboj će biti sačuvan. Zahtjev očuvanja naboja u realnom materijalu je još jedno moguće objašnjenje zašto se Weylove točke uvijek moraju pojaviti u paru suprotnih kiralnosti. Weylove točke suprotnih kiralnosti možemo zamisliti kao izvore i ponore naboja tako da ukupni naboj bude očuvan. Kiralna anomalija ne narušava očuvanje naboja u jediničnoj ćeliji kristala, ali uzrokuje specifična transportna svojstva kod Weylovih polumetala. Pogledajmo kako kvalitativno dolazi do kiralne anomalije i koja mikroskopska fizika stoji iza efekta.

U magnetskom polju $\mathbf{B}$ dolazi do diskretizacije kontinuuma stanja oko Weylove točke u Landauove nivoe. Landauovi nivoi za Weylove fermione imaju sljedeći oblik:

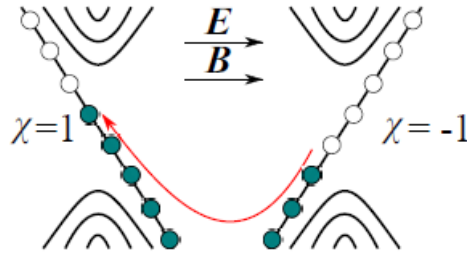
$$\varepsilon_n = v_F \text{sgn}(n) \sqrt{2\hbar |n| eB + (\hbar \mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{B}})^2}, \quad n = \pm 1, \pm 2, \dots \quad (1.2.12)$$

Prvi član pod korijenom je od kvantiziranog gibanja (kruženja) elektrona u impulsnom prostoru (i realnom) u ravnini okomitoj na smjer polja, a drugi je od slobodnog gibanja u smjeru polja. Na svakom $\mathbf{k}$ u Landauovom nivou postoji degeneracija dana s $g = \frac{eBA_\perp}{h}$, gdje je $A_\perp$ presjek materijala okomit na magnetsko polje. Posebno je zanimljiv nulti Landauov nivo za koji se može pokazati da je kiralan [49]:

$$\varepsilon_0 = -\chi \hbar v_F \mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{B}}. \quad (1.2.13)$$

Elektroni u dvije Weylove točke će se gibati u smjeru ili suprotno smjeru magnetskog polja $\mathbf{B}$ ovisno o kiralnosti Weylove točke (slika 1.2.4).

Pretpostavimo da smo na dovoljno niskoj temperaturi i da je Fermijeva energija vrlo blizu Weylove točke tako da samo elektroni iz nultog Landauovog nivoa diktiraju niskoenergetska svojstva (kvantni limit). Primijenimo sada električno polje $\mathbf{E}$ u smjeru magnetskog polja $\mathbf{B}$. Dinamiku elektrona u stanju $\mathbf{k}$ opisuje izraz $\hbar \dot{\mathbf{k}} = -e\mathbf{E}$. Zbog kiralnosti nultog Landauovog nivoa samo se elektroni iz jedne Weylove točke mogu gibati u



Slika 1.2.4: Shematski prikaz Landauove kvantizacije Weylovih točaka. Nulti Landauovi nivoi su kiralni i elektroni u njima se gibaju u smjeru ili suprotno smjeru magnetskog polja $\mathbf{B}$, ovisno o kiralnosti Weylove točke. Uz električno polje u istom smjeru, zbog kiralnosti nultih Landauovih nivoa, naboj ide iz jedne Weylove točke u drugu.

smjeru polja $\mathbf{E}$. Gibanje elektrona u smjeru polja tada znači popunjavanje novih stanja u jednoj Weylovoj točki, a pražnjenje u drugoj (slika 1.2.4). Problem se sveo na 1D kiralnu anomaliju za $\mathbf{k}$ u smjeru $\mathbf{E}$ i $\mathbf{B}$ polja. Promjena naboja u vremenu u jednoj Weylovoj točki za jedno stanje u Landauovom nivou možemo napisati kao

$$\frac{\partial Q_{\chi}^{1D}}{\partial t} = e\chi \frac{L_B}{2\pi} |\dot{\mathbf{k}}| = -e^2 \chi \frac{L_B}{h} |\mathbf{E}|, \quad (1.2.14)$$

gdje je L_B dimenzija kristala u smjeru polja $\mathbf{B}$. Ukupnu promjenu naboja u jednoj Weylovoj točki dobit ćemo množenjem sa stupnjem degeneracije na nekom $\mathbf{k}$ u smjeru $\mathbf{B}$:

$$\frac{\partial Q_{\chi}^{3D}}{\partial t} = g \frac{\partial Q_{\chi}^{1D}}{\partial t} = -V \frac{e^3}{4\pi^2 \hbar^2} \mathbf{E} \cdot \mathbf{B}, \quad (1.2.15)$$

gdje je $V = A_{\perp} L_B$ volumen sustava. Reproducirali smo izraz (1.2.11). Rezultat smo dobili s pretpostavkom da je sustav u kvantnom limitu, ali pokazuje se da isti rezultat može dobiti i iz čisto semiklasičnog pristupa [50].

Direktna posljedica kiralne anomalije je negativna magnetootpornost za paralelne $\mathbf{E}$ i $\mathbf{B}$. Kako su Weylove točke razmaknute u impulsnom prostoru, nastala neravnoteža u naboju između točaka može se relaksirati samo uz veliku promjenu impulsa, što znači da će imati veliko relaksacijsko vrijeme. Longitudinalna vodljivost u smjeru polja $\mathbf{B}$ proporcionalna je tom relaksacijskom vremenu i može biti vrlo velika [50]. Vodljivost će isto tako biti proporcionalna magnetskom polju jer porastom polja raste degeneracija Landauovih nivoa, a time i 1D stanja koja se propagiraju jedino u smjeru $\mathbf{B}$. Dakle, za $\mathbf{E} \parallel \mathbf{B}$ vodljivost će rasti s poljem $\mathbf{B}$, odnosno otpornost će padati.

1.2.2 Diracovi polumetali

Pretpostavimo da su u kristalu istovremeno prisutna simetrija na vremensku i prostornu inverziju i da se pojavila Weylova točka zadane kiralnosti na nekom $\mathbf{k}$ u Brillouinovoj zoni. Simetrija na vremensku inverziju zahtjeva da na $-\mathbf{k}$ postoji Weylova točka iste kiralnosti. Tada zbog zahtjeva da ukupna kiralnost Weylovih točaka u Brillouinovoj zoni iščezava mora postojati Weylova točka na nekom $\mathbf{k}'$ kiralnosti suprotne onoj na $\mathbf{k}$. Zbog simetrije na vremensku inverziju, na $-\mathbf{k}'$ postoji Weylova točka jednake kiralnosti onoj na $\mathbf{k}'$. S druge strane simetrija na prostornu inverziju zahtjeva da Weylove točke na $\mathbf{k}$ i $-\mathbf{k}$ imaju suprotne kiralnosti. To je moguće jedino ako je $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$ i sustav tada ima par četverostruko degeneriranih točaka (Diracovih točaka) u kojima se dodiruju dvije vrpce. Možemo to gledati kao dvije Weylove točke suprotne kiralnosti na istom impulsu $\mathbf{k}$. Takav sustav se može opisati 4×4 Diracovim hamiltonijanom koji se sastoji od dvije kopije Weylovog hamiltonijana suprotnih kiralnosti:

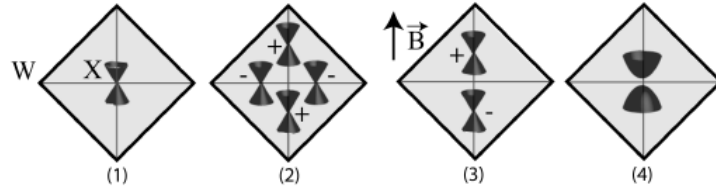
$$H = \hbar v_F \begin{pmatrix} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k} & 0 \\ 0 & -\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k} \end{pmatrix} \quad (1.2.16)$$

Materijal, čija se niskoenergetska pobuđenja mogu opisati gornjim hamiltonijanom, je 3D Diracov polumetal. Zbog simetrije na vremensku inverziju, za energijska stanja u n -toj vrpici vrijedi $E_{n,\uparrow}(\mathbf{k}) = E_{n,\downarrow}(-\mathbf{k})$. Simetrija na prostornu inverziju zahtjeva $E_{n,\sigma}(\mathbf{k}) = E_{n,\sigma}(-\mathbf{k})$. Kombiniranjem obje simetrije jasno je da će postojati dvostruka degeneracija $E_{n,\uparrow}(\mathbf{k}) = E_{n,\downarrow}(\mathbf{k})$ na svakom $\mathbf{k}$. Degeneracija dviju dvostruko degeneriranih vrpce je tada Diracova točka.

Degeneracije u obliku Diracovih točaka nisu topološki zaštićene kao Weylove jer je u njima kiralnost nula, odnosno dvije Weylove točke na istom impulsu će se anihilirati i otvorit će se procjep. Međutim, Diracova točka može biti zaštićena dodatnom kristalnom simetrijom.

Slamanjem simetrije na vremensku ili prostornu inverziju dvije degenerirane Weylove točke u Diracovom polumetalu se mogu razdvojiti u impulsnom prostoru i ponovno se uspostavlja Weylov polumetal. Ako se slomi kristalna simetrija koja čuva degeneraciju u Diracovoj točki, otvara se procjep. Opisana evolucija lomljenjem različitih simetrija prikazana je shematski na slici 1.2.5.

Diracovi polumetali se mogu generalno podijeliti u dvije skupine ovisno o mehanizmu



Slika 1.2.5: Evolucija četverostruko degeneriranih Diracovih točaka prilikom lomljenja različitih simetrija. (1) Jedna Diracova točka (zbog simetrija mora postojati još jedna). (2) Lomljenjem simetrije na prostornu inverziju pojavljuju se 4 Weylove točke. Predznaci označuju kiralnosti točaka. (3) Lomljenjem vremenske simetrije (primjenom magnetskog polja), ali u preferiranom smjeru, tako da se ne naruši kristalna simetrija koja čuva Diracovu točku, nastaje par Weylovih točaka suprotne kiralnosti. (4) Primjenom polja u bilo kojem drugom smjeru lomi se kristalna simetrija koja čuva Diracovu točku i otvara se procjep. Preuzeto iz [51].

koji dovodi do stvaranja Diracovih točaka. Diracove točke mogu se pojaviti na topološkom faznom prijelazu između NI i TI ili mogu biti intrinzična pojava za kristale specijalnih prostornih grupa, gdje otvaranje procjepa sprječava dodatna kristalna simetrija. Ukratko ćemo opisati mehanizme nastanka Diracovih točaka u te dvije skupine Diracovih polimetala

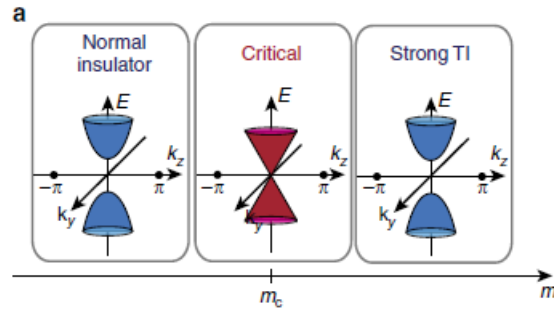
Diracov polumetal na prijelazu iz NI u TI

Topološki fazni prijelaz između NI i TI možemo promatrati kao promjenu predznaka parametra m u hamiltonijanu

$$H = \hbar v_F \begin{pmatrix} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k} & m \\ m & -\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k} \end{pmatrix}. \quad (1.2.17)$$

Neka gornji hamiltonijan opisuje dvije dvostruko degenerirane vrpce suprotnih pariteta između kojih je, na nekom TRIM-u, procjep $2|m|$. Promjena predznaka m odgovara inverziji vrpce na nekom TRIM-u i tada dolazi do topološkog faznog prijelaza između NI i TI. U točki prijelaza $m = m_c = 0$ dvije se vrpce moraju dodirivati u jednoj točki i to je slučaj Diracovog polimetala (slika 1.2.6). Kako se procjep otvara čim je $m \neq 0$, takva Diracova točka nije stabilna i jako ovisi o perturbacijama hamiltonijana.

Parametar m se uglavnom može podešavati kontrolom kompozicije materijala koja utječe na jakost spin-orbit vezanja koje je razlog inverzije vrpce kod TI.



Slika 1.2.6: Shematski prikaz nastanka Diracovog polumetala na topološkom faznom prijelazu između NI i TI. U točki prijelaza dvije dvostruko degenerirane vrpce različitog pariteta dodiruju se u jednoj točki. Preuzeto iz [52]

Simetrijski zaštićeni Diracovi polumetali

Za razliku od gornjeg primjera Diracovog polumetala postoje materijali u kojima se, zbog dodatne kristalne simetrije, intrinzično pojavljuju Diracove točke kao stabilna faza materijala.

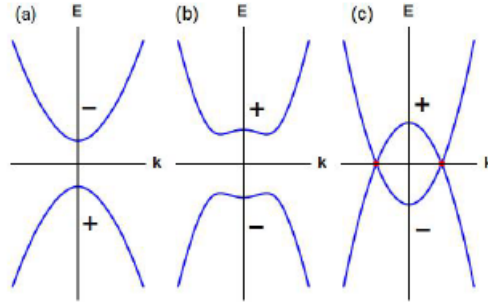
Simetrija koja znatno modificira uvjete nastanka Diracovih točaka i čuva Diracove točke je simetrija na rotaciju. Neka materijal posjeduje simetriju na vremensku i prostornu inverziju. Tada je svako stanje $\mathbf{k}$ dvostruko degenerirano, a općeniti hamiltonijan koji opisuje dvije dvostruko degenerirane vrpce ima oblik

$$H(\mathbf{k}) = \sum_{i,j} a_{ij}(\mathbf{k}) \sigma_i \tau_j = \begin{pmatrix} h_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{k}) & h_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{k}) \\ h_{\downarrow\uparrow}(\mathbf{k}) & h_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (1.2.18)$$

gdje su σ_i (τ_i) Paulijeve matrice koje opisuju spinski (orbitalni) stupanj slobode, $h_{\sigma,\sigma'}$ su 2×2 matrice, a $a_{ij}(\mathbf{k})$ su realne funkcije od $\mathbf{k}$. Invarijantnost sustava na C_n rotaciju zahtjeva $C_n H(\mathbf{k}) C_n^{-1} = H(R_n \mathbf{k})$, gdje je R_n 3×3 matrica rotacije koja definira rotaciju za $2\pi/n$. Bez gubitka općenitosti se za os C_n rotacije može odabrati os k_z . Duž osi k_z je tada $R_n \mathbf{k} = \mathbf{k}$ i $H(\mathbf{k})$ komutira s C_n , $[C_n, H(\mathbf{k})] = 0$. Dakle, moguće je odabrati bazu u kojoj su $H(k_z)|_{k_x=k_y=0}$ i C_n dijagonalni, odnosno svakom stanju na k_z možemo pridružiti svojstvenu vrijednost od C_n . U takvoj bazi hamiltonijan $H(k_z)$ se može zapisati kao

$$H(k_z)|_{k_x=k_y=0} = d_0 + d_1 \sigma_3 d_2 \tau_3 \sigma_3 + d_3 \tau_3, \quad (1.2.19)$$

gdje su $d_i(k_z, m)$ realne funkcije. Uvjet da je svako stanje dvostruko degenerirano zahtjeva da je samo jedna funkcija $d_i \neq 0$ ($i = 1, 2, 3$), a uvjet da dva degenerirana stanja imaju



Slika 1.2.7: Nastanak Diracovih točaka prilikom invertiranja vrpce u elektronskoj strukturi. (a) Izolator s procjepom i neinvertiranim poretkom vrpce. (b) U općenitom smjeru u impulsnom prostoru, na $\mathbf{k} \neq 0$ dolazi do miješanja stanja iz različitih vrpce i otvara se procjep. (c) Za $\mathbf{k}$ koji leže na osi rotacije na koju je sustav simetričan miješanje stanja je simetrijski zabranjeno i Diracove točke su očuvane. U ovom slučaju uvijek nastaje par Diracovih točaka. Preuzeto iz [49].

suprotne spinove zahtjeva $d_1 = 0$. hamiltonijan se svodi na

$$H(k_z)|_{k_x=k_y=0} = d_0 + d(k_z, m)\Gamma, \quad (1.2.20)$$

gdje je $\Gamma = \tau_3$ ili $\Gamma = \sigma_3\tau_3$. Energijski procjep za gornji hamiltonijan je dan kao $2|d(k_z, m)|$ pa za postojanje Diracove točke mora biti zadovoljeno $d(k_z, m) = 0$. Gornji uvjet se uvijek može zadovoljiti pošto imamo dvije varijable, a jednu jednadžbu.

Može se pokazati da $d(k_z)$ ima dobro definiran paritet [52] (promjena predznaka k_z). Neka je P matrična reprezentacija operatora pariteta. Ovisno o prostornoj grupi materijala P može biti dijagonalna ($P = \pm\tau_0$ ili $P = \pm\tau_z$) ili nedijagonalna matrica ($P = \pm\tau_x$). U slučaju dijagonalne matrice P , $d(k_z)$ je parna funkcija i u najnižem redu aproksimacije poprima oblik

$$d(k_z) \approx M + \frac{1}{2}t_z k_z^2, \quad (1.2.21)$$

gdje su M i t_z konstante. U tom slučaju je za $Mt_z > 0$ ($Mt_z < 0$) sustav izolator s procjepom (Diracov polumetal). Ako pretpostavimo da je $t_z < 0$ prelazak iz izolatora ($M < 0$) u Diracov polumetal ($M > 0$) odgovara inverziji vrpce (slika 1.2.7). U tom slučaju će uvijek postojati par Diracovih točaka lociranih simetrično s obzirom na centar osi rotacije na $k_z = \pm\sqrt{2M/|t_z|}$. U općenitom smjeru u impulsnom prostoru stanja nisu okarakterizirana svojstvenom vrijednošću operatora rotacije C_n i mogu hibridizirati, što dovodi do otvaranja procjepa. U smjeru osi rotacije to je miješanje zabranjeno jer su stanja okarakterizirana različitim svojstvenim vrijednostima operatora C_n .

Može se pokazati da je u slučaju kristala nesimorfne prostorne grupe matrica pariteta P nedijagonalna ($P = \pm\tau_x$) [52]. Tada je funkcija $d(k_z)$ neparna i u najnižem redu aproksimacije je dana kao

$$d(k_z) \approx vk_z, \quad (1.2.22)$$

gdje je v konstanta. Tada postoji samo jedna Diracova točka na $k_z = 0$. Općenito se Diracova točka, u tom slučaju, može naći na nekom od TRIM-ova.

Sistematični opis pojave Diracovih točaka u materijalima sa simetrijom na rotaciju C_n , za sve moguće n , dan je u [52].

Fermijevi lukovi kod Diracovih polumetala

Vidjeli smo da se na svakoj površini Weylovog polumetala, na kojoj se dvije Weylove točke projiciraju na različitim impulsima, pojavljuju površinska stanja, koja povezuju te dvije projekcije u obliku Fermijevih lukova. Takva površinska stanja posljedica su neisčezavajućeg Chernovog broja za bilo koju ravninu između dviju Weylovih točaka okomitu na pravac koji spaja Weylove točke. Diracove točke se sastoje od dvije Weylove točke suprotne kiralnosti u istom impulsu i ukupna kiralnost im je nula te ne očekujemo površinska stanja analogna onima kog Weylovih polumetala. Međutim, površinska stanja i u ovom slučaju postoje.

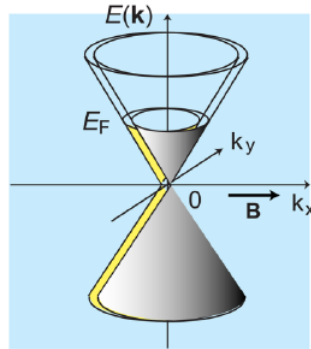
Uzmimo primjer Diracovog polumetala sa dvije simetrične Diracove točke s obzirom na $k_z = 0$. U Diracovom polumetalu postoji simetrija na vremensku i prostornu inverziju i u ravnini $k_z = 0$ može se definirati $\mathbb{Z}_2$ topološka invarijanta (kao kod 2D TI). U toj ravnini postoji inverzija vrpce (slika 1.2.7) i $\mathbb{Z}_2$ topološka invarijanta je $\neq 0$, $\nu_{2D} = 1$. Za sustave simetrične na prostornu inverziju i sa simetrijom na C_4 i C_6 rotaciju ravnina $k_z = 0$ je ujedno i zrcalna ravnina i može se definirati zrcalni Chernov broj N_M (kao kod KTI). Netrivijalne vrijednosti 2D $\mathbb{Z}_2$ topološke invarijante i zrcalnog Chernovog broja impliciraju postojanje površinskih stanja.

Očito je da je fizikalno porijeklo površinskih stanja kod Weylovih i Diracovih polumetala različito. Primijetimo kako je kiralnost Weylove točke direktna posljedica linearne disperzije oko točke dok u slučaju Diracovog polumetala vrijednost $\mathbb{Z}_2$ topološke invarijante uopće ne ovisi o disperziji oko Diracove točke, već samo o poretku vrpce na $k_z = 0$ ravnini. Zbog tih razlika razlikuju se i svojstva površinska stanja kod Weylovih i Diracovih polumetala. Detaljni opis površinskih stanja kod Diracovih polumetala dan je u [52]

i [49]. Spomenimo samo glavne razlike: kod Diracovih polumetala broj Fermijevih lukova na danoj površini može biti veći od jedan (slučaj Weylovih polumetala), Fermijevi lukovi čine zatvorene petlje na površini i ne moraju nužno počinjati i završavati u projekciji Diracove točke na danoj površini.

Kiralna anomalija kod Diracovih polumetala

Kod Weylovih polumetala efekt kiralne anomalije vidljiv je ako je vrijeme raspršenja među stanjima iz dvije različite Weylove točke puno veće od vremena raspršenja zbog svih ostalih efekata u materijalu koji određuju vodljivost. U Weylovim polumetalima su Weylove točke odvojene u impulsnom prostoru i mogu biti povezane samo velikom promjenom impulsa što osigurava dugo vrijeme raspršenja. Ako se u Diracovom polumetalu slomi simetrija na vremensku inverziju, na primjer s magnetskim poljem, ali se očuva simetrija koja čuva Diracove točke, dvije Weylove točke suprotne kiralnosti, na istom impulsu, će se razmaknuti i Diracov polumetal postaje Weylov polumetal¹² (slika 1.2.8). U tom slučaju se, načelno, može opaziti kiralna anomalija i u Diracovom polumetalu [53, 54]. Pomak Weylovih točaka u impulsnom prostoru zbog magnetskog polja je vrlo mali za standardna magnetska polja, ali je vrijeme relaksacije između stanja iz različitih Weylovih točaka dovoljno veliko jer simetrija koja čuva Diracovu točku ujedno i reducira raspršenje između Weylovih točaka [55].



Slika 1.2.8: Razdvajanje dviju Weylovih točaka na istom impulsu u Diracovom polumetalu u magnetskom polju. Preuzeto iz [53]

¹²Ako hamiltonijanu $H(\mathbf{k}) = \hbar v_F \tau_z \otimes \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\sigma}$ dodamo Zeemanov član $-g\mu_B \tau_0 \otimes \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}$ (τ_0 je jedinična 2×2 matrica, a τ_z Paulijeva matrica), dobivamo dvije Weylove točke, koje su od početnog impulsa pomaknute za $\chi \frac{g\mu_B B}{\hbar v_F}$, gdje je g žiromagnetski faktor, μ_B Bohrov magneton, a χ kiralnost Weylove točke. Primijetimo da se Weylove točke ne pomiču u energiji (to bi narušilo simetriju na prostornu inverziju).

1.2.3 Otkriveni Weylovi i Diracovi polumetali

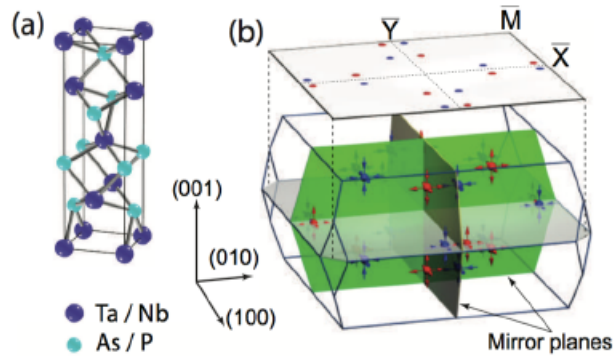
Pokazali smo da je proces inverzije vrpce, kao za TI, ključan i za pojavu Weylovih i Diracovih polumetala. Predznak i amplituda energijskog procjeka (negativni energijski procjep znači invertirane vrpce) ovise o atomskom broju Z i razlici elektronegativnosti konstituenata ΔE_n . Veći atomski broj znači jaču spin-orbit interakciju koja je glavni mehanizam inverzije vrpce. Veća ΔE_n ima tendenciju povećanja energijskog procjeka. Najbolji primjer su Na_3Sb i Na_3Bi . Oboje imaju istu elektronsku konfiguraciju i isti broj valentnih elektrona, ali Sb ima veću elektronegativnost od Bi, što Na_3Sb čini običnim poluvodičem, a Na_3Bi je Diracov polumetal. Dakle, za inverziju vrpce je poželjno da je Z velik, a ΔE_n mali, relevantni parametar za potencijalne Weylove i Diracove polumetale je tada omjer $Z/\Delta E_n$.

Najbolji alat za predviđanje novih Weylovih i Diracovih polumetala su *ab initio* proračuni elektronske strukture za materijale čija kristalna struktura zadovoljava simetrijskim zahtjevima.

Weylovi polumetali sa slomljenom simetrijom na prostornu inverziju

Najpoznatija grupa materijala za koje je predviđeno [56] i eksperimentalno potvrđeno da su Weylovi polumetali zbog loma simetrije na prostornu inverziju su TaAs, TaP, NbAs i NbP. Svi ovi materijali imaju istu kristalnu strukturu i sličnu elektronsku strukturu. Dvije zrcalne ravnine M_x i M_y , simetrija na vremensku inverziju i C_4 rotacijska simetrija uvjetuju 24 Weylove točke u Brillouinovoj zoni (slika 1.2.9). 24 Weylove točke se u tim materijalima mogu grupirati u dvije grupe, W_1 i W_2 . W_1 točaka ima 8 i leže na $k_z = 0$ ili $k_z = \pi$ ravninama, W_2 točaka ima 16 i leže na općenitom k_z između 0 i ruba Brillouinove zone. Dvije grupe Weylovih točaka se razlikuju po razmaknutosti u impulsnom prostoru i po položaju u energiji (W_2 točke su uglavnom bliže Fermijevoj energiji).

Velik broj Weylovih točaka je sa eksperimentalnog stajališta nedostatak, ali prednost je stehiometrijska kompozicija i stabilnost spomenutih materijala. Potpis Weylovih fermiona u spomenutoj grupi materijala potvrđen je mjerenjem površinskih Fermijevih lukova ARPES metodom te mjerenjem negativne magnetootpornosti koja može biti posljedica kiralne anomalije [57, 58, 59, 46, 60, 61].



Slika 1.2.9: Kristalna struktura (a) i Brillouinova zona s 12 pari Weylovih točaka u TaAs-obitelji materijala. Plave i crvene točke predstavljaju Weylove točke suprotne kiralnosti. Preuzeto iz [56].

Weylovi polumetali sa slomljenom simetrijom na vremensku inverziju

Weylovi polumetali, koji su posljedica slamanja simetrije na vremensku inverziju, češće se nazivaju magnetskim Weylovim polumetalima. U takvim materijalima dolazi do određenog spontanog magnetskog uređenja koje lomi vremensku simetriju.

Prva predložena grupa magnetskih Weylovih polumetala bili su magnetski pirokloridi $A_2Ir_2O_7$, gdje je $A=Y$ ili rijetki zemljani element Eu, Nd, Sm ili Pr [62]. Magnetsko uređenje u toj grupi materija dolazi od elektrona na Ir i ne narušava kubičnu kristalnu strukturu, ali lomi simetriju na vremensku inverziju. Iako su ovi materijali prvi predloženi Weylovi polumetali, malo je eksperimentalnih potvrda postojanja Weylovih fermiona u tim sustavima. Neki radovi na tu temu su [63, 64, 65].

Nedavno predloženi magnetski Weylovi polumetali su Heuslerovi spojevi GdPtBi i NdPtBi. Postoje i neke eksperimentalne naznake postojanja Weylovih fermiona u tim sustavima [66, 67].

Diracovi polumetali na prijelazu iz NI u TI

Vidjeli smo da se Diracov polumetal može pojaviti na topološkom faznom prijelazu između NI i TI ako dani materijal posjeduje simetriju na vremensku i prostornu inverziju. Potencijalni način za to je zamjena teškog konstituenta poznatog TI s nekim lakšim, što će reducirati spin-orbit interakciju, a time i efekt inverzije vrpce.

Efekt takvog legiranja proučavan je u slitinama $TlBiSe_{2-x}S_x$ [68, 69, 70] i $Bi_{2-x}In_xSe_3$ [71, 72]. U oba slučaja topološki fazni prijelaz se dešava kao funkcija koncentracije x .

Isti efekt zatvaranja procjepa kao funkcije koncentracije x proučavan je i u slitinama

$\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ i $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ [37, 77] u kojima s promjenom x -a dolazi do topološkog faznog prijelaza između NI i KTI.

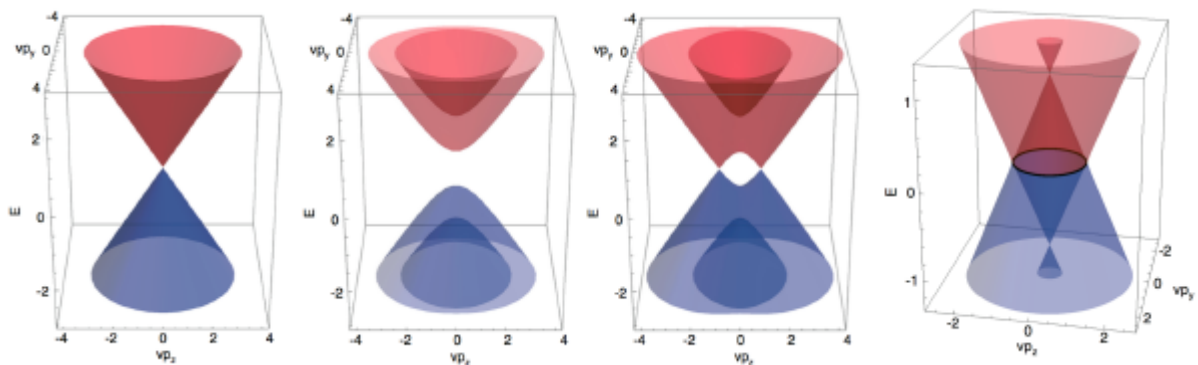
Simetrijski zaštićeni Diracovi polumetali

Predviđeno je da alkalijski pniktidi formule A_3B , gdje je $\text{A}=(\text{Na},\text{K},\text{Rb})$ i $\text{B}=(\text{As},\text{Sb},\text{Bi})$, mogu biti Diracovi polumetali s inverzijom vrpce i parom Diracovih točaka na osi rotacijske simetrije [73]. Isto je predviđeno i za materijal Cd_3As_2 [74]. U Na_3Bi i Cd_3As_2 je potvrđeno postojanje Diracovih fermiona u mnogo radova. Uglavnom se radi o transportnim, optičkim i ARPES mjerenjima [49, 75, 76].

Za drugu grupu simetrijski zaštićenih Diracovi polumetala nesimorfne kristalne strukture, u kojima se Diracova točka pojavljuje na TRIM-ovima u Brillouinovoj zoni, postoje samo teorijska predviđanja o potencijalnim kandidatima. Radi se o oksidima V grupe β -kristobalitne kristalne strukture MO_2 , gdje je $\text{M}=(\text{As}, \text{Sb}, \text{Bi})$ [51] i distorziranim spinelima [78].

1.3 Topološki linijski polumetali (TLP)

Osim Weylovih i Diracovih polumetala, u kojima degeneracije vrpce postoje u diskretnim točkama, postoje i TLP u kojima se vrpce dodiruju na linijama u 3D Brillouinovoj zoni (slika 1.3.1) (skroz desno). Na slici 1.3.1 prikazani su svi spomenuti scenariji dodirivanja vrpce.



Slika 1.3.1: Mogući oblici degeneracije vrpce u topološkim polumetalima. S lijeva na desno: Diracov polumetal s četverostrukom degeneracijom u točki; nema degeneracije nego postoji procjep; Weylov polumetal s dvostrukom degeneracijom u točkama; linijski polumetal u kojem se vrpce dodiruju duž linije u 3D Brillouinovoj zoni. Preuzeto iz [49].

Na slici 1.3.1 se kod TLP vrpce dodiruju na liniji konstantne energije što općenito ne mora biti slučaj, linija dodira ne mora biti na konstantnoj energiji. Kao i u slučaju Weylovih i Diracovih polumetala dodirne linije su zaštićene dodatnom kristalnom simetrijom, a posljedica specifične elektronske strukture je opet netrivialna topološka invarijanta. Često se to naglašava u samom nazivu istih. Ako se simetrija koja štiti liniju dodira vrpce slomi, TLP postaje izolator ili Diracov/Weylov polumetal. Na primjer, ako se izuzme spin-orbit vezanje TaAs je TLP [79]. Pogledajmo ukratko koji su simetrijski uvjeti za pojavu TLP i kako su definirane topološke invarijante koje ih klasificiraju.

1.3.1 Linije zaštićene zrcalnom simetrijom

Djelovanje operatora zrcaljenja M u realnom prostoru možemo definirati kao

$$M : (x, y, z) \rightarrow (x, y, -z). \quad (1.3.1)$$

Isti efekt ima i u impulsnom prostoru:

$$M : (k_x, k_y, k_z) \rightarrow (k_x, k_y, -k_z). \quad (1.3.2)$$

Za operator M općenito vrijedi

$$M^2 = (-1)^{2S}, \quad (1.3.3)$$

gdje je S jednočestični spin. Svojstvene vrijednosti operatora M za slučaj $S = 0$ su ± 1 , a za $S = 1/2$ slučaj $\pm i$. U svim sustavima koje mi gledamo $S = 1/2$. Međutim, ako zanemarujemo vezanje spinskih i prostornih stupnjeva slobode (spin-orbit vezanje na primjer), odnosno ako postoji simetrija na rotaciju spina, sustav možemo gledati kao da ima spin $S = 0$.

Pogledajmo sada sustav bez spin-orbit vezanja koji ima zrcalnu simetriju. Za hamiltonijan $H(k_x, k_y, k_z)$, kojim je opisan sustav, mora vrijediti

$$MH(k_x, k_y, -k_z)M^{-1} = H(k_x, k_y, k_z). \quad (1.3.4)$$

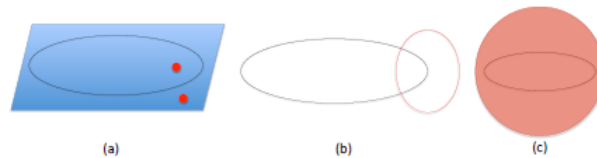
Iz gornje jednadžbe vidimo da na visoko simetričnim ravninama u Brillouinovoj zoni, $k_z = 0$ i $k_z = \pi$, operator zrcaljenja M i hamiltonijan imaju ista svojstvena stanja. U tom slučaju možemo svakoj svojstvenoj vrijednosti hamiltonijana pridružiti svojstvenu

vrijednost operatora M . Ako nema nikakvih dodatnih simetrija, stanja su općenito nede-
generirana. Dva stanja okarakterizirana različitim svojstvenim vrijednostima operatora
 M ($+1$ i -1) se tada mogu sijeći na nekom $\mathbf{k}$ jer njihova hibridizacija zabranjena. Za
impulse na kojima se sijeku vrijedi

$$E_+(\mathbf{k}) = E_-(\mathbf{k}). \quad (1.3.5)$$

Kako smo k_z fiksirali na 0 ili π imamo dva parametra (k_x i k_y) i jednu jednadžbu (1.3.5)
koju treba zadovoljiti. To znači da općenito rješenje definira liniju u danoj k_z ravnini.
Analogno vrijedi i za $S = 1/2$ slučaj. Dakle, ako postoji simetrija na zrcaljenje i stanja su
općenito nede-
generirana (nemamo istovremenu simetriju na vremensku i prostornu inver-
ziju), dva stanja će se sijeći samo na visoko simetričnim ravninama i to u linijama. Izvan
visokosimetričnih ravnina stanja mogu hibridizirati i postojat će procjep.

Za TLP se mogu definirati topološke invarijante koje ih klasificiraju i određuju svojstva
samih linija dodira. Do sad smo vidjeli da se topološke invarijante mogu definirati samo
ako postoji procjep između vrpce na području gdje se topološka invarijanta definira. Kod
TLP se topološke invarijante definiraju na geometrijskim objektima određene dimenzije
(mnogostrukostima) koji ne zahvaćaju samu liniju dodira (slika 1.3.2). To može biti 0D
mnogostrukost u obliku dvije točke od kojih je jedna unutar, a druga izvan linije dodira
vrpci, koja se nalazi na ravnini, slika 1.3.2 (a), 1D mnogostrukost u obliku petlje kroz
koju prolazi linija dodira vrpce, slika 1.3.2 (b) ili 2D mnogostrukost u obliku sfere koja
obuhvaća cijelu liniju dodira, slika 1.3.2 (c).



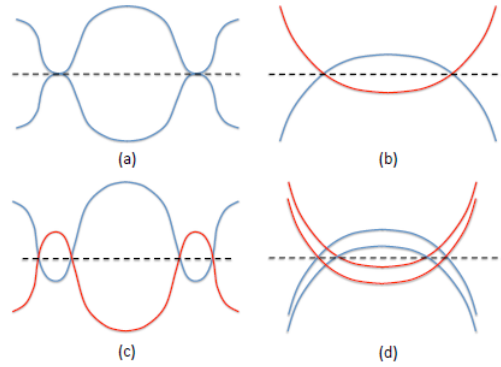
Slika 1.3.2: Mnogostrukosti na kojima se može definirati topološka invarijanta u TLP. (a) 0D mnogostrukost u obliku dvije točke od kojih je jedna unutar, a druga izvan linije dodira vrpce koja se nalazi na ravnini. (b) 1D mnogostrukost u obliku petlje kroz koju prolazi linija dodira vrpce. (c) 2D mnogostrukost u obliku sfere koja obuhvaća cijelu liniju dodira. Preuzeto iz [80].

Kako je u slučaju postojanja zrcalne simetrije linija dodira vrpce ograničena samo na
visokosimetričnu ravninu topološka invarijanta može se definirati na dvije točke p_1 i p_2

na istoj ravni, od kojih je jedna unutar, a druga izvan linije dodira (slika 1.3.2(a)). Na točkama p_1 i p_2 vrpce su odvojene procjepom te možemo pobrojati vrpce ispod Fermijeve energije kojima je pridjeljena svojstvena vrijednost operatora zrcaljenja $+1$. Ako označimo taj broj sa $N_{1,2}$, topološka invarijanta definirana je kao

$$\zeta_0 = N_1 - N_2. \quad (1.3.6)$$

Slučaj $\zeta_0 = 0$ prikazan je na slici 1.3.3(a). U tom slučaju linije dodira su slučajne i mogu biti uklonjene bez slamanja zrcalne simetrije (nisu simetrijski zaštićene). Slučaj $\zeta_0 = 1$ prikazan je na slici 1.3.3 (b), gdje se dodiruju vrpce suprotnih svojstvenih vrijednosti operatora M . Ako je $\zeta_0 = 2$, postoje dvije dodirne linije vrpce suprotnih svojstvenih vrijednosti operatora M (slika 1.3.3 (c)). Ako perturbacijom hamiltonijana dvije linije dovedemo na isti impuls $\mathbf{k}$, one će se anihilirati i otvoriti će se procjep ako imaju istu invarijantu ζ_0 , primjer na slici 1.3.3 (d). U protivnom će obje egzistirati na istom impulsu, slučaj na slici 1.3.3 (c).



Slika 1.3.3: Disperzija vrpce na presjeku linije dodira vrpce u TLP za slučajeve različitih vrijednosti topološke invarijante ζ_0 . (a) slučaj $\zeta_0 = 0$. Linije dodira su slučajne i mogu biti uklonjene bez slamanja zrcalne simetrije (nisu simetrijski zaštićene). (b) $\zeta_0 = 1$ dodiruju se vrpce suprotnih svojstvenih vrijednosti operatora M i u tom slučaju su simetrijski zaštićene. (c) Slučaj $\zeta_0 = 2$ gdje postoje dvije dodirne linije vrpce suprotnih svojstvenih vrijednosti operatora M . (d) $\zeta_0 = 2$, ali obje dodirne linije imaju iste svojstvene vrijednosti operatora M . Preuzeto iz [80].

1.3.2 Linije dodira zaštićene simetrijom na prostornu i vremen-sku inverziju i na rotaciju spina

U gornjem razmatranju zahtijevali smo da postoji samo zrcalna simetrija u sustavu. Sada ćemo pokazati da se linije dodira mogu pojaviti i ako nema zrcalne simetrije, ali postoje simetrije na prostornu u vremensku inverziju te simetrija na rotaciju impulsa što je ekvivalentno slučaju bez spin-orbit interakcije.

Može se pokazati da ako u sustavu postoje sve tri gore navedene simetrije, hamiltonijan sustava je realan za svaki $\mathbf{k}$ [80] i mora zadovoljavati uvjet

$$H(\mathbf{k}) = H^*(\mathbf{k}). \quad (1.3.7)$$

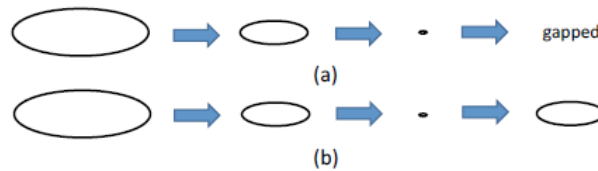
Pretpostavimo da je u sustavu došlo do degeneracije stanja duž linije u impulsnom prostoru. Promotrimo veličinu definiranu kao

$$Q(\mathbf{k}) = I - \sum_{n_{occ.}} |u_n(\mathbf{k})\rangle \langle u_n(\mathbf{k})|, \quad (1.3.8)$$

gdje su $|u_n(\mathbf{k})\rangle$ svojstvena stanja hamiltonijana sustava. Uočimo da $Q(\mathbf{k})$ i $H(\mathbf{k})$ imaju ista svojstvena stanja, a svojstvene vrijednosti $Q(\mathbf{k})$ su 0 ili 1, ovisno o tome da li je vrpca n popunjena ili prazna. To znači da se na bilo kojoj mnogostrukosti, koja ne sadrži degeneraciju vrpce, $H(\mathbf{k})$ može uvijek adijabatski deformirati u $Q(\mathbf{k})$ bez zatvaranja pro-cjepa ili slamanja neke od simetrija. Drugim riječima $H(\mathbf{k})$ i $Q(\mathbf{k})$ imaju istu topologiju. Topologija $Q(\mathbf{k})$ se može relativno jednostavno odrediti analizom koja zahtjeva korištenje homotopijskih grupa. To razmatranje može se naći u [80]. Glavni rezultat je da postoje dvije nezavisne topološke invarijante: ζ_1 definirana na prstenu kroz koji prolazi linija do-dira (slika 1.3.2 (b)) i ζ_2 definirana na sferi koja obuhvaća cijelu liniju dodira (slika 1.3.2 (c)). Svaka od njih može poprimiti vrijednosti 0 ili 1. Iz eksplicitnog izraza za ζ_1 jasno se vidi njena povezanost s Berryjevom fazom na prstenu na kojem je definirana [80]. Može se pokazati da za realni hamiltonijan Berryjeva faza na bilo kojoj zatvorenoj petlji mora biti kvantizirana kao 0 ili π . $\zeta_1 = 0$ odgovara Berryjevoj fazi 0, a $\zeta_1 = 1$ odgovara Berryjevoj fazi π . Ako je Berryjeva faza 0, prsten po kojem se računa se može stisnuti u točku, ali ako je Berryjeva faza π , to nije moguće jer Berryjeva faza točke mora biti 0. Zaključak je da unutar prstena mora postojati točka u kojoj Berryjeva faza nije definirana, a Berryjeva

faza nije definirana za singularitet u obliku degeneracije vrpce, kao u slučaju Weylovih točaka¹³. Dakle, pokazano je da se svi hamiltonijani topološki ekvivalentni $Q(\mathbf{k})$ mogu svrstati u dvije klase određene vrijednošću ζ_1 . Ako je $\zeta_1 = 0$, degeneracija vrpce (za koju smo u početku pretpostavili da postoji) je slučajna i može se maknuti bez promjene topologije i simetrije hamiltonijana, dok za slučaj $\zeta_1 = 1$ postoji simetrijski zaštićena degeneracija vrpce u obliku linije.

Ostaje pitanje uloge druge topološke invarijante ζ_2 . Eksplicitni izraz za ζ_2 nije toliko fizikalno intuitivan, a može se naći u [81]. Pogledajmo koje su fizikalne posljedice invarijante ζ_2 . $\zeta_2 = 0$ znači da se linija dodira, iako stabilna na perturbacije, može stisnuti u točku i pri tome se otvara procjep (slika 1.3.4 (a)).



Slika 1.3.4: Ponašanje linije dodira u ovisnosti o vrijednosti topološke invarijante ζ_2 . Slučaj $\zeta_2 = 0$ (a) i $\zeta_2 = 1$ (b). Preuzeto iz [80].

To se može ilustrirati pomoću hamiltonijana

$$H(\mathbf{k}) = (m - k^2)\sigma_z + k_z\sigma_x, \quad (1.3.9)$$

koji posjeduje sve spomenute simetrije i spada u klasu $\zeta_2 = 0$. Ako je parametar $m > 0$, dvije vrpce se sijeku na ravnini $k_z = 0$ u liniji koja čini kružnicu radijusa $r = \sqrt{m}$. Nakon što se m smanji na nulu i postane < 0 , otvara se procjep (r je imaginaran).

Za klasu hamiltonijana s $\zeta_2 = 1$ stiskanjem linije dodira u točku ne otvara se procjep, nego se daljnjom perturbacijom procjep ponovno otvara (slika 1.3.4 (b)). hamiltonijan

$$H(\mathbf{k}) = k_x s_x + k_y \tau_y s_y + k_z s_z + m \tau_x s_x, \quad (1.3.10)$$

gdje su s_i i τ_i Paulijeve matrice, pripada klasi $\zeta_2 = 1$ i ima svojstvene vrijednosti dane s

$$E(\mathbf{k}) = \pm \sqrt{k_z^2 + (\sqrt{k_x^2 + k_y^2} \pm m)^2}. \quad (1.3.11)$$

¹³Berryjeva zakrivljenost (1.2.7), a time i Berryjeva faza, nije dobro definirana u Weylovoj točki jer za svaki volumen koji sadrži Weylovu točku $\nabla \cdot \mathbf{B} \neq 0$, što je u kontradikciji s (1.2.7).

Za $k_z = 0$ i $\sqrt{k_x^2 + k_y^2} = |m|$ zadovoljeno je $E(\mathbf{k}) = 0$ i linija dodira vrpce čini kružnicu radijusa $|m|$ u $k_z = 0$ ravnini. Kako se m mijenja iz pozitivne u negativnu vrijednost, linija dodira se stiše u točku za $m = 0$ i zatim ponovno povećava (slika 1.3.4 (b)).

1.3.3 Dvostruke linije zaštićene simetrijom na vremensku i prostornu inverziju i simetrijom na vijčanu rotaciju

Pogledat ćemo sada kako može doći do formiranja linija dodira ako više nemamo simetriju na rotaciju spina, odnosno postoji spin-orbit interakcija.

Ako postoji simetrija na vremensku i prostornu inverziju, svako stanje je dvostruko degenerirano (čak i uz spin-orbit vezanje) tako da će dodirne linije dvostruko degeneriranih vrpce biti četverostruko degenerirane. Intuitivno je jasno da će teže doći do degeneracije degeneriranih vrpce nego nedegeneriranih jer sada trebamo uvjete koji zabranjuju hibridizaciju za 4 stanja na nekom $\mathbf{k}$, i simetrija na zrcalnu simetriju nije dovoljna. Za sustav sa spinom $S = 1/2$ vrijedi $M^2 = -1$ i svojstvena stanja operatora zrcaljenja su $+i$ i $-i$. Stanja $|\psi_n(\mathbf{k})\rangle$ i $P * T |\psi_n(\mathbf{k})\rangle$, gdje su P i T operatori prostorne i vremenske inverzije, su degenerirana. Operator $P * T$ komutira sa M pa su degenerirana stanja $|\psi_n(\mathbf{k})\rangle$ i $P * T |\psi_n(\mathbf{k})\rangle$ okarakterizirana suprotnim svojstvenim vrijednostima operatora M . Ako se dvije degenerirane vrpce, u nekom $\mathbf{k}$, nađu na istoj energiji, otvorit će se procjep jer svako od degeneriranih stanja iz vrpce može hibridizirati s jednim od stanja iz druge vrpce iste svojstvene vrijednosti operatora M . Potrebna je, dakle, dodatna simetrija takva da oba degenerirana stanja iz vrpce imaju isti kvantni broj (svojstvenu vrijednost) te simetrije. Pokazalo se da se to postiže ukoliko u sustavu postoji simetrija na vijčanu rotaciju za π [81]. U realnom sustavu operator vijčane rotacije za π djeluje kao

$$R : (x, y, z) \rightarrow (-x, -y, z - c/2), \quad (1.3.12)$$

gdje je c konstanta rešetke u z smjeru. Ako je sustav simetričan na prostornu inverziju, tada je operator $P * R$ ekvivalentan zrcalnoj simetriji

$$M' : (x, y, z) \rightarrow (x, y, c/2 - z). \quad (1.3.13)$$

Za razliku od M , zrcalna ravnina od M' se nalazi na $z = c/4$. Za kombinaciju operacija

$P * M'$ tada vrijedi

$$P * M' = T_{00\bar{1}} M' * P, \quad (1.3.14)$$

gdje je $T_{00\bar{1}}$ translacija u $-z$ smjeru za jednu jediničnu ćeliju. Za rub Brillouinove zone, na $k_z = \pi/c$, $T_{00\bar{1}} = \exp(ik_z c) = -1$. Na $k_z = \pi$ ravnini P i M' antikomutiraju, $\{P, M'\} = 0$. Kako operator vremenske inverzije ne djeluje na prostorne koordinate, vrijedit će i

$$\langle P * T, M' \rangle = 0. \quad (1.3.15)$$

Pretpostavimo da na $k_z = \pi$ ravnini jedno od degeneriranih stanja u vrpce ima svojstvenu vrijednost $M' = +i$ i označimo to stanje s $|+i\rangle$. Njegov degenerirani partner iz vrpce je $P * T |+i\rangle$, čija je svojstvena vrijednost od M' isto $+i$:

$$M'(P * T |+i\rangle) = -P * T(M |+i\rangle) = -P * T(+i |+i\rangle) = +i(P * T |+i\rangle), \quad (1.3.16)$$

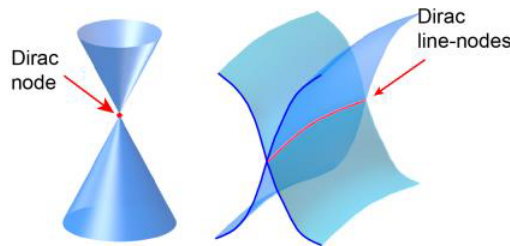
gdje smo iskoristili antikomutacijsku relaciju (1.3.15) i činjenicu da operator T djeluje kao operator konjugacije. Isto se može ponoviti i za stanje s $M' = -i$. Dakle, ako u kristalu, uz zrcalnu simetriju, postoji simetrija na vijčanu rotaciju za π , onda dva degenerirana stanja u vrpce imaju istu svojstvenu vrijednost operatora M' . Ako dođe do degeneracije dviju vrpce sa suprotnim svojstvenim vrijednostima M' , na ravnini $k_z = \pi$, ona neće moći hibridizirati.

Topološka invarijanta je u ovom slučaju definirana kao i kod linija zaštićenih samo zrcalnom simetrijom. Odaberemo dvije točke $p_{1,2}$ u ravnini u kojoj se nalazi linija dodira, jednu unutar, a drugu izvan linije i pobrojimo popunjene vrpce koje imaju svojstvenu vrijednost $M' = +i$. Topološka invarijanta je razlika tog broja za p_1 i p_2 .

Radi jednostavnosti smo uzeli da vijčana os prolazi kroz centar inverzije (ishodište). Vijčana os može biti pomaknuta na $x = a/4$ ili $y = b/4$ (a i b su konstante rešetke u x i y smjeru). U tom slučaju $M' = P * R$ nije zrcalna simetrija nego simetrija na kliznu refleksiju, ali i u tom slučaju se može pokazati da su dva degenerirana stanja iz vrpce okarakterizirana istom svojstvenom vrijednošću operatora M' . Kristali koji posjeduju klizne ili vijčane ravnine su kristali nesimorfne strukture.

1.3.4 Fizikalna svojstva TLP i otkriveni materijali

Kod TLP, kao i kod ostalih TP (Diracovi i Weylovi polumetali), disperzija okomito na liniju dodira je linearna (slika 1.3.5). Linija dodira vrpce općenito ne mora biti na konstantnoj energiji pa čak ni idealna Fermijeva površina (kada je Fermijeva energija baš na energiji dodira koju uvijek možemo staviti na 0) u TLP neće biti linija, već skup 2D površina u Brillouinovoj zoni.



Slika 1.3.5: Shematska usporedba Diracove/Weylove točke i linije dodira kod TLP. Disperzija okomito na liniju dodira vrpce je linearna. Preuzeto iz [82].

Kod TLP ne postoje topološki zaštićena površinska stanja kao posljedica topologije volumnog dijela elektronske strukture, a mjerenje takvih površinskih stanja ARPES metodom jedna je od glavnih eksperimentalnih potvrda Diracovih i Weylovih polumetala. Za potvrdu TLP potrebno je ARPES metodom mjeriti volumna stanja ili se mogu koristiti druge metode poput transportnih mjerenja.

Gustoća stanja oko Fermijeve energije je u normalnim metalima konstantna, u TLP se skalira s $|E - E_F|$, a u Diracovim/Weylovim polumetalima s $(E - E_F)^2$. Za očekivati je da će zbog toga korelacijski efekti između elektrona u tri slučaja biti znatno različiti. Zbog iščezavanja gustoće stanja na Fermijevoj energiji efekt zasjenjenja trebao bi biti puno manji u TLP nego u normalnim metalima [95] i kulonska interakcija tada ostaje dugodosežna. To znači da se u TLP može očekivati pojava raznih oblika uređenja, na primjer, supravodljivost, magnetizam, nabojna uređenja. Ti efekti još čekaju eksperimentalne potvrde.

TLP sa zrcalnom simetrijom

Prvi predviđeni TLP u kojem postoji samo zrcalna simetrija koja čuva linije dodira bio je HgCr_2Se_4 [83], u kojem, kada je magnetizacija u [001] smjeru, postoji linija dodira na $k_z = 0$ zrcalnoj ravnini. Uz liniju dodira postoje i dvostruke Weylove točke na [001] osi,

[84].

Linije dodira nađene su i u necentrosimetričnim kristalima TlTaSe_2 [85] i PbTaSe_2 [86], u kojima nema simetrije na prostornu inverziju, ali postoji simetrija na vremensku inverziju.

TLP bez spin-orbit interakcije

Kao što smo vidjeli u slučaju kada nema spin-orbit interakcije (postoji simetrija na rotaciju spina), linije dodira vrpce mogu biti zaštićene simetrijom na vremensku i prostornu inverziju.

Pokazano je da se TLP može pojaviti u 3D karbonskim strukturama: Mackay-torrones kristalu [87] i Bernal grafitu [88].

Postojanje linija dodira predviđeno je za skupinu materijala Ca_3P_2 [89], BaSn_2 [90], čiste alkalijske metale tipa Be [91] i obitelj materijala tipa CaP_3 [92]. Samo su u nekim linije eksperimentalno i potvrđene.

TLP sa spin-orbit interakcijom

Vidjeli smo da je, uz prisustvo spin-orbit interakcije, nužan uvjet za postojanje linija dodira nesimorfna kristalna struktura materijala.

Eksperimentalno najistraživaniji materijali iz ove grupe su ZrSiSe , ZrSiTe , ZrSiS i HfSiS [93, 94] o kojima će biti još riječi u sljedećim poglavljima.

Poglavlje 2

Kvantne oscilacije

U ovom poglavlju detaljno će se proći kroz teoriju dinamike elektrona u kristalu uz prisustvo magnetskog polja. U slabim magnetskim poljima dinamika elektrona se može opisati na semiklasičan način. U jakim magnetskim poljima dolazi do kvantizacije gibanja elektrona, što dovodi do efekta kvantnih oscilacija, koje se očituju u mjerljivim makroskopskim fizikalnim veličinama.

2.1 Semiklasična dinamika elektrona

Zanima nas što se događa s elektronom u materijalu kada je on izložen elektromagnetskom polju. Translacija slobodnih elektrona u kristalu uz prisustvo električnog polja $\mathbf{E}$ može se, kao i u slučaju odsustva polja, opisati valnim vektorom $\mathbf{k}$, koji je u ovom slučaju vremenski ovisan, $\mathbf{k}(t) = \mathbf{k}(0) - \frac{e}{\hbar}\mathbf{E}t$, [96]. Za slobodne elektrone $\hbar\mathbf{k}$ predstavlja impuls pa je dinamika elektrona opisana istom jednačbom kao i u klasičnom slučaju

$$\hbar\dot{\mathbf{k}}(t) = -e\mathbf{E}. \quad (2.1.1)$$

2.1.1 Jednačba gibanja za elektrone

Pitanje je kako se gornji izraz modificira u slučaju Blochovih elektrona kod kojih $\mathbf{k}$ nije pravi impuls već kristalni impuls dobiven iz zahtjeva translacijske invarijantnosti, [96], a na gibanje elektrona uz polje utječe i periodični potencijal rešetke. hamiltonijan elektrona

u periodičkom potencijalu $U(\mathbf{r})$ uz prisustvo električnog i magnetskog polja dan je izrazom

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m_e} \left[\frac{\hbar}{i} \nabla + e\mathbf{A}(\mathbf{r}) \right]^2 + U(\mathbf{r}) - e\varphi(\mathbf{r}), \quad (2.1.2)$$

gdje su $\varphi(\mathbf{r})$ i $A(\mathbf{r})$ električni i vektorski potencijal. Blochove valne funkcije nisu svojstvena stanja gornjeg hamiltonijana. Zanima nas gibanje elektrona koji je opisan valnim paketom sastavljenim od Blochovih stanja iz iste vrpce

$$\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}'} g(\mathbf{k}') \psi_{n\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon_{n\mathbf{k}'} t}. \quad (2.1.3)$$

Da bi valni paket bio dobro opisan valnim vektorom $\mathbf{k}$, suma po $\mathbf{k}'$ mora bi ograničena na valne vektore oko $\mathbf{k}$ tako da je $|\mathbf{k}' - \mathbf{k}| \ll k$. Valni paket sada opisuje elektron valnog vektora $\mathbf{k}$ lokaliziran na $\mathbf{r}$. Grupna brzina valnog paketa koji je napravljen od valnih funkcija s disperzijskom relacijom $\omega(\mathbf{k})$ dana je kao

$$v(\mathbf{k}) = \frac{\partial \omega(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}. \quad (2.1.4)$$

Energija čestice opisane valnom funkcijom čiju vremensku varijaciju opisuje frekvencija ω dana je sa $\varepsilon = \hbar\omega$. Brzina elektrona u n -toj vrpci valnog vektora $\mathbf{k}$ opisanog valnim paketom načinjenim od Blochovih stanja dana je tada kao

$$v_{n\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_{n\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}}. \quad (2.1.5)$$

Rad izvršen na elektron koji se giba brzinom $v_{n\mathbf{k}}$ u vremenu dt u uniformnom električnom polju je

$$dW = -e\mathbf{E} \cdot v_{n\mathbf{k}} dt. \quad (2.1.6)$$

To mora biti jednako promjeni jednočestične energije elektrona

$$\frac{d\varepsilon_{n\mathbf{k}}}{dt}. \quad (2.1.7)$$

Varijacija energije može, dijelom, biti posljedica promjene valnog vektora. Druga mogućnost je da elektron ne promijeni valni vektor $\mathbf{k}$, nego priđe u drugu energijsku vrpcu. Za sada

drugu mogućnost zanemarujemo. Dakle,

$$dW = \frac{\partial \varepsilon_{n\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} \frac{d\mathbf{k}}{dt} dt = \hbar v_{n\mathbf{k}} \frac{d\mathbf{k}}{dt} dt. \quad (2.1.8)$$

Relacije (2.1.6) i (2.1.7) daju jednadžbu

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = -e \mathbf{E}. \quad (2.1.9)$$

Dinamika Blochovih elektrona u električnom polju opisana je istom jednadžbom kao i u slučaju slobodnih elektrona, (2.1.1). Gornje razmatranje implicira da ako početno stanje elektrona zadovoljava Blochov teorem,

$$\psi_{n_0\mathbf{k}_0}(\mathbf{r} + \mathbf{t}_m) = e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{t}_m} \psi_{n_0\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}), \quad (2.1.10)$$

onda i za stanje nakon vremena t vrijedi

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{t}_m, t) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_m} \psi(\mathbf{r}, t), \quad (2.1.11)$$

gdje je $\mathbf{k}$ određen jednadžbom (2.1.9).

U slučaju magnetskog polja jednadžba analogna (2.1.9) se ne može dobiti variranjem energije elektrona jer je ona u uniformnom magnetskom polju konstantna. Kinetički dio hamiltonijana sada sadrži vektorski potencijal i ispada da rješenje vremenski ovisne Schrödingerove jednadžbe ne može egzaktno zadovoljiti uvjet

$$T_{\mathbf{t}_m} \psi(\mathbf{r}, dt) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_m} \psi(\mathbf{r}, dt), \quad (2.1.12)$$

gdje je $T_{\mathbf{t}_m}$ operator translacije, a $\mathbf{k}$ sada ovisi i o magnetskom polju. Može se pokazati da će, ako se u ovisnosti valnog vektora $\mathbf{k}$ o magnetskom polju B zanemare kvadratični članovi, jednadžba (2.1.12) biti zadovoljena s valnim vektorom oblika [96]

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 - \frac{e}{\hbar} \mathbf{v}_{n_0\mathbf{k}_0} \times \mathbf{B} dt. \quad (2.1.13)$$

Drugi član odgovara Lorentzovoj sili, kao što se i očekuje, jer se valni paket ponaša kao

klasična čestica impulsa $\hbar\mathbf{k}$. Pretpostavit ćemo da jednačba gibanja u k -prostoru vrijedi i za vremenski i prostorno ovisna polja te je tada njen konačni oblik

$$\hbar\dot{\mathbf{k}} = -e [\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{v}_{n\mathbf{k}} \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)] \quad (2.1.14)$$

2.1.2 Efektivna masa

Oko dna vrpce (ili vrha za šupljine) disperzijska relacija Blochovih elektrona može se aproksimirati kvadratičnom ovisnošću

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} \cong \varepsilon_{\mathbf{k}_0} + A(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2. \quad (2.1.15)$$

Efektivna masa m^* definirana je kao

$$A \equiv \frac{\hbar^2}{2m^*} = \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}^2}. \quad (2.1.16)$$

Efektivna masa elektrona je tada

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}^2}. \quad (2.1.17)$$

Do gornje relacije došlo se usporedbom $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ s energijom slobodnih elektrona. Pitanje je da li se ista efektivna masa pojavljuje i u dinamici elektrona. Akceleracija elektrona je

$$\dot{\mathbf{v}}_{\mathbf{k}} = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} \right). \quad (2.1.18)$$

Energija ovisi o vremenu samo preko $\mathbf{k}$ pa (2.1.18) postaje

$$\dot{\mathbf{v}}_{\mathbf{k}} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} \right) \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}^2} \hbar\dot{\mathbf{k}}. \quad (2.1.19)$$

$\hbar\dot{\mathbf{k}}$ je sila na elektron pa usporedbom s klasičnom jednačbom gibanja dobivamo

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}^2} \quad (2.1.20)$$

Dinamika elektrona određena je efektivnom masom, koja je ista kao i (2.1.17). Gornji izraz pokazuje da se efektivna masa može definirati za bilo koji dio Brillouinove zone, a

ne samo na dnu (vrhu) vrpce. U općenitom slučaju kada, disperzijska relacija elektrona nije izotropna, gibanje elektrona bit će opisano tenzorom efektivne mase

$$\dot{v}_\alpha = \left(\frac{1}{M^*} \right)_{\alpha\beta} F_\beta, \quad (2.1.21)$$

gdje je

$$\left(\frac{1}{M^*} \right)_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_\alpha \partial k_\beta}, \quad \alpha, \beta = x, y, z. \quad (2.1.22)$$

2.1.3 Gibanje elektrona u recipročnom i realnom prostoru.

Promotrimo sada koja je veza između trajektorije elektrona u recipročnom i realnom prostoru u uniformnom magnetskom polju. Promjena valnog vektora $\mathbf{k}$ u uniformnom magnetskom polju određena je relacijom (2.1.13)

$$\frac{d\mathbf{k}}{dt} = -\frac{e}{\hbar} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{B}, \quad (2.1.23)$$

gdje je brzina elektrona valnog vektora $\mathbf{k}$ određena preko disperzijske relacije, izraz (2.1.5). Posljedica izraza (2.1.23) je da je promjena valnog vektora uvijek okomita na $\mathbf{B}$, odnosno komponenta valnog vektora paralelna polju $\mathbf{B}$, $\mathbf{k}_{||}$, je očuvana. Očuvana je i energija elektrona $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ jer vrijedi

$$\frac{d\varepsilon_{\mathbf{k}}}{dt} = \frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} \cdot \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -e \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot (\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{B}) = 0. \quad (2.1.24)$$

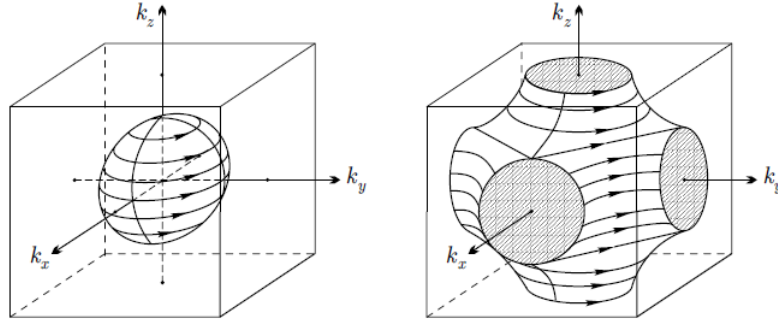
Dakle, u semiklasičnoj aproksimaciji elektron tijekom gibanja ostaje na površini konstantne energije u $\mathbf{k}$ prostoru, točnije, na presjeku površine konstantne energije i ravnine okomite na smjer magnetskog polja (slika 2.1.1).

Pokažimo da će u realnom prostoru trajektorija elektrona imati sličan oblik kao ona u $\mathbf{k}$ prostoru. Jednadžbu (2.1.23) možemo napisati kao

$$\frac{d\mathbf{k}}{dt} = -\frac{e}{\hbar} \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt} \times \mathbf{B} \right). \quad (2.1.25)$$

Integracijom gornje jednadžbe dobivamo

$$\mathbf{k}(t) - \mathbf{k}(0) = -\frac{e}{\hbar} [\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)] \times \mathbf{B}. \quad (2.1.26)$$



Slika 2.1.1: Orbite elektrona u $\mathbf{k}$ -prostoru za dvije različite površine konstantne energije (Fermijeve površine) u prisustvu uniformnog magnetskog polja u z -smjeru. Preuzeto iz [96].

Zbog vektorskog produkta, samo komponenta okomita na z -smjer od $\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)$ doprinosi na desnoj strani jednadžbe (2.1.26):

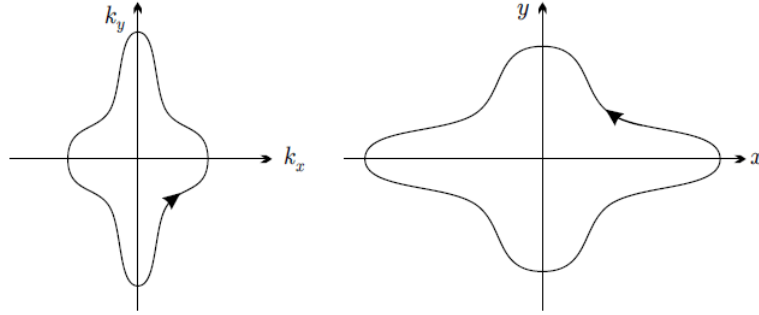
$$[\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)]_{\perp} \times \hat{z} = -\frac{\hbar}{eB}[\mathbf{k}(t) - \mathbf{k}(0)]. \quad (2.1.27)$$

Po komponentama:

$$\begin{aligned} x(t) - x(0) &= \frac{\hbar}{eB}(k_y(t) - k_y(0)), \\ y(t) - y(0) &= -\frac{\hbar}{eB}(k_x(t) - k_x(0)). \end{aligned} \quad (2.1.28)$$

Iz gornjih jednadžbi jasno je da projekcija gibanja na ravninu okomitu na polje $\mathbf{B}$ u realnom prostoru prati gibanje u $\mathbf{k}$ prostoru s time da je gibanje u realnom prostoru skalirano faktorom $l_0^2 = \hbar/eB$ u odnosu na gibanje u recipročnom prostoru i zakrenuto za $\pi/2$ ($\pi/2$ fazni pomak) (slika 2.1.2). Magnetska dužina l_0 je reda veličine 10^{-6} cm, a magnituda valnog vektora je reda veličine linearne dimenzije Brillouinove zone. Ispada da su dimenzije trajektorija u realnom prostoru puno veće od atomskih dimenzija.

Trajektorija u $\mathbf{r}$ prostoru određena je onom u $\mathbf{k}$ prostoru, a ta je određena oblikom površine konstantne $\varepsilon_{\mathbf{k}}$. Orbite elektrona ne moraju biti kružne (slučaj slobodnih elektrona). Isto tako Fermijeva površina može biti takvog oblika da trajektorija u $\mathbf{k}$ -prostoru ne čini zatvorenu orbitu.



Slika 2.1.2: Orbita elektrona u $\mathbf{k}$ -prostoru (lijevo) i projekcija orbite u realnom prostoru na ravninu okomitu na smjer magnetskog polja (desno). Preuzeto iz [96].

2.1.4 Ciklotronska frekvencija

Za zatvorenu putanju elektrona u magnetskom polju može se izračunati period T_c , koji treba valnom vektoru $\mathbf{k}$ elektrona energije $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ da okruži presjek površine konstantne energije i ravnine okomite na magnetsko polje. Polje usmjerimo u z -smjeru. Komponenta valnog vektora k_z je tada očuvana. Infinitezimalni pomak dl po putanji u k_x - k_y ravnini je dan kao

$$dl = \sqrt{(dk_x)^2 + (dk_y)^2}, \quad (2.1.29)$$

a njegova vremenska derivacija je

$$\frac{dl}{dt} = \sqrt{\left(\frac{dk_x}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dk_y}{dt}\right)^2}. \quad (2.1.30)$$

Iz (2.1.23) slijedi

$$\frac{dk_x}{dt} = -\frac{e}{\hbar}v_y B, \quad \frac{dk_y}{dt} = \frac{e}{\hbar}v_x B \quad (2.1.31)$$

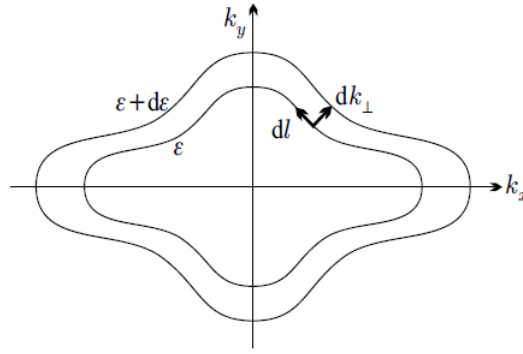
pa (2.1.30) postaje

$$\frac{dl}{dt} = \frac{eB}{\hbar} \sqrt{v_x^2 + v_y^2} = \frac{eB}{\hbar} v_{\perp}, \quad (2.1.32)$$

gdje je $v_{\perp}$ komponenta brzine okomita na magnetsko polje. Period T_c je tada

$$T_c = \oint_C dt = \frac{\hbar}{eB} \oint_C \frac{dl}{v_{\perp}}. \quad (2.1.33)$$

Gornji izraz se može povezati s površinom $\mathcal{A}$ koju zatvara orbita u $\mathbf{k}$ prostoru. Pogledajmo presjek konstantne energije ε i $\varepsilon + d\varepsilon$ za dani k_z (slika 2.1.3).



Slika 2.1.3: Presjeci konstantne energije ε i $\varepsilon + d\varepsilon$ i ravnine okomite na magnetsko polje za dani k_z .

Površina između linija konstantne energije ε i $\varepsilon + d\varepsilon$ je tada dana kao

$$d\mathcal{A} = \oint_C dl dk_{\perp} \quad (2.1.34)$$

Udaljenost između linija konstantne energije u $\mathbf{k}$ prostoru, $dk_{\perp}$, se može izraziti preko diferencijala energije $d\varepsilon$:

$$dk_{\perp} = \frac{dk_{\perp}}{d\varepsilon} d\varepsilon = \frac{d\varepsilon}{d\varepsilon/dk_{\perp}} = \frac{d\varepsilon}{\hbar v_{\perp}}. \quad (2.1.35)$$

Uvrštavanjem izraza (2.1.35) u (2.1.34) dobiva se

$$\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial \varepsilon} = \oint \frac{dl}{\hbar v_{\perp}}. \quad (2.1.36)$$

Gornji integral je isti kao i onaj u izrazu za period (2.1.33), slijedi:

$$T_c = \frac{\hbar^2}{eB} \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial \varepsilon}. \quad (2.1.37)$$

Kutna frekvencija periodičkog gibanja u $\mathbf{k}$ prostoru, ω_c , je tada

$$\omega_c = \frac{2\pi eB}{\hbar^2} \left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial \varepsilon} \right)^{-1}. \quad (2.1.38)$$

Frekvencija ω_c se naziva ciklotronska frekvencija elektrona i može biti različita za različite presjeke Fermijeve površine i ravnine okomite na magnetsko polje.

2.1.5 Ciklotronska masa

Jednočestična energija slobodnih elektrona može se pisati kao

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m_e}(k_z^2 + k_\perp^2), \quad (2.1.39)$$

gdje je k_z komponenta valnog vektora u smjeru magnetskog polja, a $k_\perp$ komponenta okomita na polje. Površina orbite u $\mathbf{k}$ prostoru za dani k_z je u slučaju slobodnih elektrona

$$\mathcal{A}(\varepsilon, k_z) = k_\perp^2 \pi = \frac{2\pi m_e}{\hbar^2} \varepsilon - k_z^2 \pi. \quad (2.1.40)$$

Njena derivacija po jednočestičnoj energiji je

$$\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial \varepsilon} = \frac{2\pi m_e}{\hbar^2}. \quad (2.1.41)$$

Ciklotronska frekvencija (2.1.38) slobodnih elektrona je tada

$$\omega_c = \frac{eB}{m_e}. \quad (2.1.42)$$

Valja primijetiti da ciklotronska frekvencija ne ovisi o položaju paralelne komponente valnog vektora k_z . Po uzoru na gornju relaciju, ciklotronska masa m_c je, za općeniti oblik jednočestičnog energijskog spektra, definirana kao

$$\omega_c = \frac{eB}{m_c}. \quad (2.1.43)$$

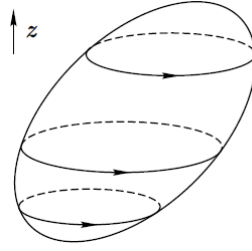
Iz relacije (2.1.38) slijedi:

$$m_c = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial \varepsilon}. \quad (2.1.44)$$

Jasno je da je za slobodne elektrone $m_c = m_e$. U slučaju da se energija Blochovih elektrona može opisati skalarnom efektivnom masom m^* , vrijedit će (kao i kod slobodnih elektrona)

$$m_c = m^*. \quad (2.1.45)$$

U sljedećem poglavlju pokazat ćemo da su za fizikalne efekte relevantni samo ekstremalni presjeci Fermijeve površine i ravnine okomite na magnetsko polje. U blizini takvih eks-



Slika 2.1.4: Eliptične orbite elektrona u $\mathbf{k}$ -prostoru na presjecištima elipsoidalne Fermijeve površine i ravnine okomite na smjer polja (z -smjer). Preuzeto iz [96].

trema disperzijska relacija se opet može opisati kvadratičnim članovima:

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} \approx \varepsilon_{\mathbf{k}_0} + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha\beta} \left(\frac{1}{M^*} \right)_{\alpha\beta} (k_\alpha - k_{0\alpha})(k_\beta - k_{0\beta}) \quad (2.1.46)$$

Gornja jednadžba predstavlja elipsoid, a presjeci Fermijeve površine i ravnine okomite na smjer polja će na tim dijelovima biti ellipse (slika 2.1.4).

Sa slike je vidljivo da će površina zatvorena ciklotronskom orbitom ovisiti o k_z , ali period i ciklotronska frekvencija gibanja elektrona ne ovise o k_z , već samo o kutu između magnetskog polja i principijelnih osi elipsoida. Rješavanjem semiklasične jedandžbe gibanja (2.1.23) za elektrone disperzijske relacije (2.1.46) u uniformnom magnetskom polju usmjerenom u z -smjeru može se pokazati da će ciklotronska masa biti dana kao prosjek komponenti tenzora efektivne mase [96]:

$$m_c = \left(\frac{\det M_{ij}^*}{M_{zz}^*} \right)^{1/2}. \quad (2.1.47)$$

2.1.6 Ograničenja semiklasičnog modela

Pogledajmo valni paket napravljen od ravnih valova

$$\phi(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}'} g(\mathbf{k}') e^{i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} - \varepsilon_{n\mathbf{k}'} t / \hbar)}. \quad (2.1.48)$$

Ako su koeficijenti $g(\mathbf{k}')$ različiti od nule unutar sfere radiusa Δk oko vektora $\mathbf{k}$, onda je stanje opisano valnim paketom u realnom prostoru lokalizirano unutar područja linearne dimenzije $\Delta r \sim 1/\Delta k$.

Valni paket napravljen od Blochovih stanja:

$$\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}'} g(\mathbf{k}') u_{n\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} - \varepsilon_{n\mathbf{k}'} t / \hbar)}. \quad (2.1.49)$$

Ako se funkcija $u_{n\mathbf{k}'}$ ne mijenja značajno sa $\mathbf{k}'$ unutar sfere radiusa Δk , onda gornji valni paket postaje

$$\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) \approx u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \sum_{\mathbf{k}'} g(\mathbf{k}') e^{i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} - \varepsilon_{n\mathbf{k}'} t / \hbar)}, \quad (2.1.50)$$

što opet odgovara valnom paketu napravljenom od ravnih valova s koeficijentima $g(\mathbf{k}') u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Stanje je u realnom prostoru opet lokalizirano u području linearne dimenzije $\Delta r \sim 1/\Delta k$. Ako želimo valnim paketom opisati stanje vektora $\mathbf{k}$ unutar Brillouinove zone, onda valni paket mora biti izgrađen od stanja $\mathbf{k}'$, za koja je Δk puno manje od dimenzija zone. Dakle, mora vrijediti $\Delta k \ll 1/a$, gdje je a konstanta rešetke, odnosno $\Delta r \gg a$. Valni paket se proteže preko puno primitivnih ćelija.

Ako se primijeni promjenjivo vanjsko polje oblika $\mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$, tada se valni paket može smatrati "točkastim" ako je promjena polja zanemarljiva na području prostiranja valnog paketa. Za valni vektor polja mora vrijediti $|\mathbf{q}| \ll \Delta k$ (polje velikih valnih dužina).

U poglavlju 2.1.1 spomenuto je da zanemarujemo mogućnost varijacije energije elektrona zbog međuvrpanih prijelaza. Semiklasični opis vrijedit će ako je to zadovoljeno. Ograničenja na snagu polja E i frekvenciju ω dobit ćemo iz zahtjeva da nema međuvrpanih prijelaza. Ako se na materijal djeluje elektromagnetskim poljem frekvencije ω , onda energija fotona koju elektron apsorbira mora biti manja od procjepa između vrpca:

$$\hbar\omega < \varepsilon_g. \quad (2.1.51)$$

Uvjet na snagu polja može se dobiti iz vremenski ovisne Schrödingerove jednadžbe koja je uz prisustvo električnog polja dana kao

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = [\mathcal{H}_0 + e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}] \psi(\mathbf{r}, t), \quad (2.1.52)$$

gdje je $\mathcal{H}_0$ operator kinetičke energije i periodičkog potencijala sa svojstvenom vrijednosti

$\varepsilon_{\mathbf{k}}$. Neka je Blochov elektron u stanju

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{-i\varepsilon_{\mathbf{k}} t / \hbar} \quad (2.1.53)$$

prije uključivanja polja. Svi efekti polja mogu se opisati promjenom valnog vektora u vremenu. Ako je stanje opisano vektorom $\mathbf{k}$ u trenutku t_0 , onda je njegova vremenska evolucija oko $t = 0$ određena sa

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = [\varepsilon_{\mathbf{k}} + e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}] \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t). \quad (2.1.54)$$

Valna funkcija (2.1.53) ima eksplicitnu ovisnost o t , ali u prisustvu polja i valni vektor eksplicitno ovisi o vremenu. Za vremensku derivaciju valne funkcije dobiva se

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= -\frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \right)_{\mathbf{k}} - \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \right)_t \cdot \frac{d\mathbf{k}}{dt} \\ &= \varepsilon_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{i} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e\mathbf{E} \cdot \left(i\mathbf{r} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \right) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{-i\varepsilon_{\mathbf{k}} t / \hbar} \\ &= \left(\varepsilon_{\mathbf{k}} + e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r} + \frac{1}{i} e\mathbf{E} \cdot \frac{\partial \ln u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{k}} \right) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (2.1.55)$$

U usporedbi s (2.1.54) u (2.1.55) se pojavljuje dodatni član. Semiklasična aproksimacija biti će valjana ako je doprinos od tog člana zanemariv u odnosu na energijski procjep. Probajmo procijeniti iznos novog člana. Poznato je da periodički potencijal otvara procjep ε_g blizu granica zone. Promjena disperzijske relacije bit će značajna u području Δk oko granice za koju vrijedi

$$\varepsilon_g \approx \frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} \Delta k. \quad (2.1.56)$$

U području Δk devijacija valne funkcije u odnosu na formu ravnog vala je najveća. To znači da će promjena funkcije $u_{\mathbf{k}}$ biti usporediva sa samom funkcijom, slijedi

$$\frac{\partial \ln u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{k}} = \frac{1}{u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})} \frac{\partial u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{k}} \approx \frac{1}{\Delta k} \approx \frac{\hbar^2 k}{m_e \varepsilon_g} \quad (2.1.57)$$

Doprinos novog člana u (2.1.55) je tada

$$eE \frac{\hbar^2 k}{m_e \varepsilon_g}, \quad (2.1.58)$$

i može se zanemariti ako je manji od ε_g :

$$eE \frac{\hbar^2 k}{m_e \varepsilon_g} \ll \varepsilon_g. \quad (2.1.59)$$

Za valne vektore blizu granice zone vrijedi

$$k \approx \frac{1}{a}, \quad \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \approx \varepsilon_F \quad (2.1.60)$$

Međuvrpčani prijelazi inducirani električnim poljem mogu, dakle, biti zanemareni za električna polja koja zadovoljavaju

$$eEa \ll \frac{\varepsilon_g^2}{\varepsilon_F}. \quad (2.1.61)$$

Analogno se može dobiti i ograničenje na magnetsko polje. U slučaju magnetskog polja mora biti zadovoljen uvjet

$$e\mathbf{v} \times \mathbf{B} \cdot \frac{\partial \ln u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{k}} \ll \varepsilon_g. \quad (2.1.62)$$

Istim postupkom dobiva se uvjet

$$\hbar\omega_c \ll \frac{\varepsilon_g^2}{\varepsilon_F} \quad (2.1.63)$$

2.1.7 Električni i magnetski proboj

Gornji uvjet za magnitudu električnog polja, (2.1.61), je uvijek zadovoljen u metalima. Za standardne vrijednosti gustoće struje i otpornosti, $j \sim 10^2$ A/cm² i $\rho \sim 100$ $\mu\Omega$ cm, električno polje iznosi $E = \rho j \sim 10^{-2}$ V/cm. Varijacija energije na atomskim udaljenostima $a \sim 10^{-8}$ cm je tada $eEa \sim 10^{-10}$ eV. Fermijeva energija ε_F je u metalima reda veličine 1 eV pa je uvjet (2.1.61) zadovoljen za procjepe veće od 10^{-5} eV (procjepi su uvijek veći od te vrijednosti). U poluvodičima i izolatorima električno polje može biti nekoliko redova veličine jače pa u njima primjenjeno električno polje može dovesti do međuvrpčanih prijelaza - *električni proboj*. Zener je taj efekt interpretirao kao tuneliranje kroz potencijalnu barijeru, koju predstavlja energijski procjep između vrpce. Stanje sa vrha donje vrpce može tunelirati u stanje na dnu više vrpce, koje je u realnom prostoru pomaknuto za x_0 . Udaljenost x_0 definirana je uvjetom $eEx_0 = \varepsilon_g$ (energija stanja je, u prisustvu električnog polja, prostorno ovisna kao $e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}$).

Procjena vjerojatnosti tuneliranja [96] u prisustvu električnog ili magnetskog polja

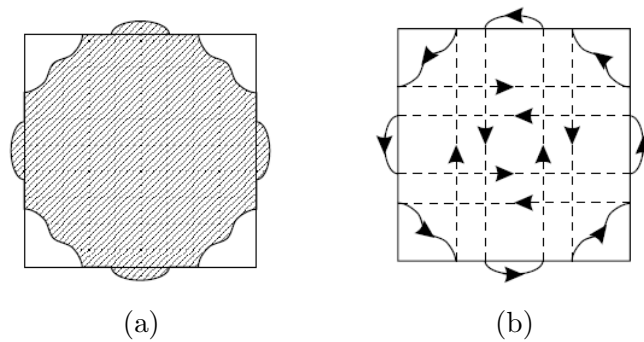
daje:

$$P \propto \exp \left[-C \frac{\varepsilon_g^2}{eEa\varepsilon_F} \right] \quad (2.1.64)$$

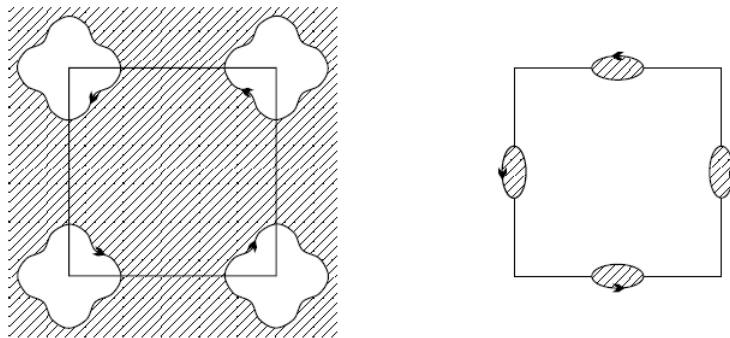
$$P \propto \exp \left[-C \frac{\varepsilon_g^2}{\hbar\omega_c\varepsilon_F} \right]. \quad (2.1.65)$$

Vidljivo je da do tuneliranja može doći jedino ako uvjet primjenjivosti semiklasične aproksimacije, (2.1.61) odnosno (2.1.63), nije zadovoljen. U magnetskom polju od ~ 1 T, $\hbar\omega_c \sim 10^{-4}$ eV. Za $\varepsilon_g \sim 10^{-2}$ eV može doći do tuneliranja elektrona u obližnje stanje u višoj vrpici (obližnje u realnom i recipročnom prostoru).

Pogledajmo kako se međuvrpčani prijelazi manifestiraju na putanju elektrona u recipročnom prostoru. Na slici 2.1.5(a) prikazana je 2D Fermijeva površina za jednostavnu kubičnu rešetku kada je broj elektrona dovoljno velik da su dijelom popunjena i stanja izvan prve Brillouinove zone (viša vrpca).



Slika 2.1.5: Fermijeva površina za 2D kubičnu rešetku kada je broj elektrona dovoljno velik da su dijelom popunjena stanja izvan Brillouinove zone (a). Trajektorija elektrona u recipročnom prostoru.



Slika 2.1.6: Fermijeva površina za 2D kubičnu rešetku u shemi ponavljajućih zona. Vide se djelovi koji pripadaju prvoj i drugoj Brillouinovoj zoni.

Na slici 2.1.5(b) prikazana je trajektorija elektrona u recipročnom prostoru. Zapravo se radi o zatvorenim putanjama elektrona i šupljina ako se putanje prikaže u shemi ponavljajućih zona (slika 2.1.6).

Iz gornjih slika vidljivo je da kada elektron dođe do ruba zone i ne nastavi semiklasičnu putanju od ekvivalentne točke na drugoj strani zone, nego preskoči u višu vrpču, njegova putanja okružit će puno veću površinu u $\mathbf{k}$ prostoru i izgledat će skoro kao ona slobodnih elektrona (malo deformirana kružnica) (slika 2.1.5(b)).

2.2 Elektroni u jakom magnetskom polju

Današnjom tehnologijom lako se mogu postići polja za koja semiklasični opis dinamike elektrona više nije valjan - postoje međuvrpčani prijelazi i elektronska stanja ne zadovoljavaju uvjet (2.1.12) pa valni vektor $\mathbf{k}$ više nije dobar kvantni broj za opis stanja. Treba, dakle, riješiti Schrödingerovu jednadžbu za dani problem. Egzaktno rješenje ne postoji za općeniti slučaj, ali je moguće u aproksimaciji slobodnih elektrona. Riješit ćemo problem za slučaj slobodnih elektrona u magnetskom polju pa onda poopćiti rezultat za Blochove elektrone.

2.2.1 Slobodni elektroni u jakom magnetskom polju

Promatramo elektronski plin u kutiji dimenzija L_x , L_y i L_z , koji se nalazi u magnetskom polju $\mathbf{B}$. Polje opisujemo vektorskim potencijalom $\mathbf{A}$ i za sada zanemarujemo spin elektrona (interakciju spina i polja). Za određivanje jednočestičnog energijskog spektra treba riješiti Schrödingerovu jednadžbu:

$$\frac{1}{2m_e} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla + e\mathbf{A} \right)^2 \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}). \quad (2.2.1)$$

U Landauovom baždarenju magnetsko polje u z -smjeru dobiva se iz vektorskog potencijala $\mathbf{A} = (0, Bx, 0)$. Uz $\mathbf{p} = \hbar/i\nabla$ hamiltonijan u Landauovom baždarenju postaje:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \frac{1}{2m_e} [p_x^2 + (p_y + eBx)^2 + p_z^2] \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial}{\partial y} + i\frac{eB}{\hbar}x \right)^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \end{aligned} \quad (2.2.2)$$

Iako magnetsko polje razbija simetriju za proizvoljnu translaciju, invarijantnost na translaciju u y i z smjeru očuvana je izborom baždarenja. To za posljedicu ima očuvani impuls u danim smjerovima. Evolucija komponenti impulsa dana je Heisenbergovom jednađbom gibanja:

$$\dot{p}_y = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, p_y] = 0, \quad \dot{p}_z = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, p_z] = 0. \quad (2.2.3)$$

Landau je pretpostavio rješenje oblika:

$$\psi(x, y, z) = u(x) e^{ik_y y} e^{ik_z z}. \quad (2.2.4)$$

Uvrštavanjem pretpostavljenog rješenja u Schrödingerovu jednađbu, gdje je hamiltonijan dan sa (2.2.2), dobiva se jednađba za $u(x)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2 u(x)}{dx^2} + \frac{1}{2} m_e \left(\frac{eB}{m_e} \right)^2 \left(x + \frac{\hbar}{eB} k_y \right)^2 u(x) = \left(\varepsilon - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_e} \right) u(x). \quad (2.2.5)$$

Omjer eB/m_e odgovara ciklotronskoj frekvenciji ω_c slobodnih elektrona. Uvođenjem oznake

$$x_0 = -\frac{\hbar}{eB} k_y = -\frac{\hbar}{m_e \omega_c} k_y, \quad (2.2.6)$$

jednađba (2.2.5) postaje

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2 u(x)}{dx^2} + \frac{1}{2} m_e \omega_c^2 (x - x_0)^2 u(x) = \left(\varepsilon - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_e} \right) u(x). \quad (2.2.7)$$

Gornja jednađba odgovara Schrödingerovoj jednađbi harmoničkog oscilatora koji oscilira frekvencijom ω_c oko x_0 . Valna funkcija kvantno mehaničkog harmoničkog oscilatora u stanju kvantnog broja n može se zapisati preko Hermiteovih polinoma H_n ; $u_n(x)$ je dan kao

$$u_n(x) = \frac{1}{\pi^{1/4} l_0^{1/2} \sqrt{2^n n!}} H_n \left(\frac{x - x_0}{l_0} \right) e^{-(x-x_0)^2/2l_0^2}, \quad (2.2.8)$$

gdje je

$$l_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m_e \omega_c}} = \sqrt{\frac{\hbar}{eB}} \quad (2.2.9)$$

karakteristična magnetska duljina, kojom je opisana prostorna varijacija valne funkcije. U semiklasičnoj slici elektron energije $\hbar\omega_c/2$ se giba po kružnici radijusa l_0 sa središtem

u x_0 . Uz numeričke vrijednosti $\hbar$ i e (2.2.9) postaje

$$l_0 = \frac{25.66 \text{ nm}}{\sqrt{B [\text{T}]}}, \quad (2.2.10)$$

Za standardna polja u eksperimentima l_0 je reda veličine 10^{-6} cm, što je puno više od međuatomskih udaljenosti.

Poznato je da su energije svojstvenih stanja kvantnog harmoničkog oscilatora ekvidistantne i kvantizirane u jedinicama $\hbar\omega_c$ uz nultu energiju $1/2\hbar\omega_c$. Ako se desna strana u jednadžbi (2.2.7) indetificira kao $Eu(x)$, energijska stanja elektronskog plina u magnetskom polju postaju

$$\varepsilon = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_c + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_e}, \quad (2.2.11)$$

gdje je n pozitivan cijeli broj. Prvi član u energiji dolazi od gibanja elektrona okomito na smjer polja i njegova kvantizacija ovisi o jakosti polja kroz ω_c . Drugi član je kinetička energija gibanja elektrona paralelno s poljem (na tu komponentu gibanja polje ne utječe). Uz periodičke rubne uvjete k_z će biti kvantiziran u jedinicama $2\pi/L_z$. Za makroskopski uzorak k_z se može smatrati kontinuiranim. Nivo stanja karakteriziranih danim n naziva se Landauov nivo. Energije unutar jednog nivoa mijenjat će se kontinuirano s k_z pa je Landauov nivo zapravo podvrpca velikog broja stanja. Elektronska stanja su opisana s tri kvantna broja (n, k_y, k_z) , od kojih se samo n i k_z pojavljuju u izrazu za energiju (2.2.11). Energija ne ovisi o valnom broju k_y pa su stanja degenerirana. Stupanj degeneracije se može odrediti brojanjem mogućih stanja valnog broja k_y za dani n i k_z . U izrazu za $u_n(x)$ se uz Hermiteov polinom pojavljuje i eksponencijalna funkcija. Eksponencijalni dio brzo trne za x oko x_0 pa rješenje fizikalno nema smisla ako je x_0 izvan dimenzija uzorka. Dakle, za x_0 mora vrijediti

$$0 < x_0 < L_x. \quad (2.2.12)$$

Uz (2.2.6) gornji uvjet postaje

$$-\frac{m_e\omega_c}{\hbar}L_x < k_y - 0. \quad (2.2.13)$$

Zbog periodičkih rubnih uvjeta, k_y će biti kvantiziran u jedinicama $2\pi/L_y$. Mogući broj

valnih vektora k_y je tada

$$N_p = \frac{m_e \omega_c}{\hbar} L_x \frac{L_y}{2\pi} = \frac{L_x L_y}{2\pi l_0^2} = \frac{eB}{2\pi\hbar} L_x L_y. \quad (2.2.14)$$

Vidi se da će stupanj degeneracije rasti s magnetskim poljem. Broj stanja N_p se može prikazati preko kvanta magnetskog toka $\Phi_0^* = h/e$:

$$N_p = \frac{B}{\Phi_0^*} L_x L_y. \quad (2.2.15)$$

$BL_x L_y$ je ukupni tok kroz uzorak pa ispada da svako stanje nosi jedan kvant magnetskog toka. Povećanjem polja rast će broj stanja N_p .

Ako se u obzir uzme i spin elektrona, energija svojstvenih stanja dobiva dodatni član:

$$\varepsilon_\sigma(n, k_z) = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_c + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_e} - \frac{1}{2} g_e \mu_B B \sigma, \quad (2.2.16)$$

gdje je $\sigma = \pm 1$ za dvije orijentacije spina, a $\mu_B = \hbar e/2m_e$ je Bohrov magneton. To će voditi na cjepanje Landauovih nivoa. Za slobodne elektrone vrijedi $g_e \approx -2$ pa su posljednji član u (2.2.16) i $\hbar\omega_c/2$ ($\hbar\omega_c/2 = \mu_B B$) jednaki. To znači da je energija elektrona spina gore u n -tom nivou jednaka energiji elektrona spina dolje u $n+1$ nivou. Za slobodne elektrone efekt spina se pojavljuje samo kao faktor 2 u broju degeneriranih stanja. Kod Blochovih elektrona to više neće biti slučaj jer energija Landauovih nivoa tada ovisi o ciklotronskoj masi ($\omega_c = eB/m_e$, dok se u μ_B pojavljuje masa slobodnog elektrona) i cijepanje zbog spina više neće biti jednako razmaku između Landauovih nivoa.

Gustoća stanja (2D)

Nađimo sada gustoću stanja za slobodne elektrone u magnetskom polju. To je ključna veličina za izračunavanje termodinamičkih varijabli.

Promotrimo najprije dvodimenzionalni elektronski plin u okomitom magnetskom polju. U tom slučaju energijski spektar nema kinetičkog doprinosa od gibanja paralelno s poljem:

$$\varepsilon_n = \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2}\right). \quad (2.2.17)$$

Ako zanemarimo spin elektrona, broj degeneriranih stanja na danom nivou dan je izrazom

(2.2.16). Gustoću stanja čine ekvidistantne Diracove delta funkcije amplitude N_p :

$$\rho_{2D}(B, \varepsilon) = \sum_n N_p \delta \left[\varepsilon - \hbar \omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right) \right]. \quad (2.2.18)$$

Pogledajmo što se desi sa stanjima 2D elektronskog plina s povećanjem polja, krenuvši od slučaja kada je $B = 0$. Ako nema polja, energija elektrona je

$$\varepsilon_{\perp}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m_e} (k_x^2 + k_y^2) = \frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m_e}. \quad (2.2.19)$$

Elektroni energije između $\varepsilon_{\perp}$ i $\varepsilon_{\perp} + d\varepsilon_{\perp}$ nalaze se u prstenu radijusa $k_{\perp}$ i širine $dk_{\perp}$ čija je površina $d\mathcal{A} = 2\pi k_{\perp} dk_{\perp}$. Diferencijal $dk_{\perp}$ zamjenimo s $d\varepsilon$:

$$d\varepsilon = \frac{d\varepsilon}{dk_{\perp}} dk_{\perp} = \frac{\hbar^2 k_{\perp}}{m_e} dk_{\perp}. \quad (2.2.20)$$

Površina $d\mathcal{A}$ je tada

$$d\mathcal{A} = \frac{2\pi m_e}{\hbar^2} d\varepsilon. \quad (2.2.21)$$

Broj stanja po jedinici površine u $\mathbf{k}$ prostoru je homogen pa dijeljenjem površine $d\mathcal{A}$ s brojem stanja po jedinici površine dobivamo broj stanja u području energije $d\varepsilon$ oko ε :

$$dN = d\mathcal{A} \frac{L_x}{2\pi} \frac{L_y}{2\pi} = \frac{m_e}{2\pi \hbar^2} L_x L_y d\varepsilon. \quad (2.2.22)$$

Gustoća stanja $dN/d\varepsilon$ 2D elektronskog plina po jedinici površine za jednu orijentaciju spina je dana sa

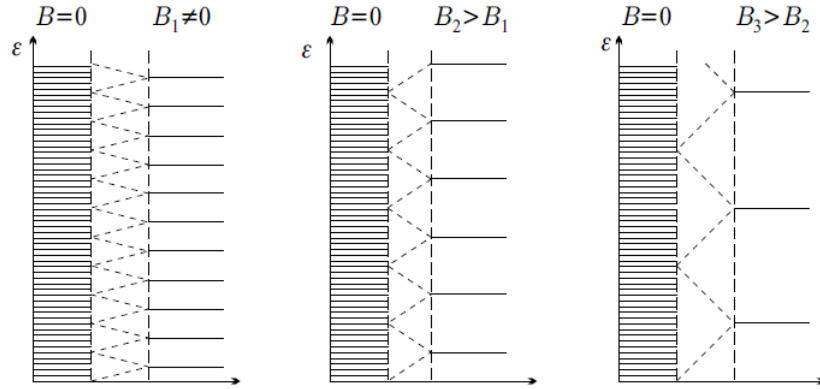
$$\rho_{2D,\sigma}(\varepsilon) = \frac{m_e}{2\pi \hbar^2}. \quad (2.2.23)$$

Broj stanja u području energije $\hbar \omega_c$ u uzorku površine $L_x L_y$,

$$\rho_{2D,\sigma(\varepsilon)} L_x L_y \hbar \omega_c = \frac{m_e}{2\pi \hbar^2} L_x L_y \hbar \omega_c = \frac{eB}{2\pi \hbar} L_x L_y, \quad (2.2.24)$$

jednak je broju degeneriranih stanja u Landauovom nivou u slučaju kada postoji okomito polje B . Ako se uključi polje B , najnižih N_p energijskih stanja, koja popunjavaju područje energije $\hbar \omega_c$, postaje degenerirano u prvom Landauovom nivou na energiji $\hbar \omega_c/2$. Sljedećih N_p stanja iz područja energije $\hbar \omega_c < \varepsilon < 2\hbar \omega_c$ grupira se u drugi Landauov nivo na energiji $3\hbar \omega_c/2$. Što je polje jače, Landauovih nivoa biti će manje, ali će degeneracija

biti veća. Proces grupiranja stanja u nivoe prikazan je shematski na slici 2.2.1.



Slika 2.2.1: Shematski prikaz grupiranja stanja 2D elektronskog plina u Landauove nivoe za različite jakosti okomitog magnetskog polja. Preuzeto iz [96].

Gustoća stanja (3D)

Proširimo sada gornji rezultat na slučaj 3D elektronskog plina. Sada osim kvantnog broja n i degeneracije u n -tom nivou u obzir moramo uzeti i valni broj k_z . Valni broj k_z je kvantiziran u jedinicama $2\pi/L_z$ pa u području dk_z ima $(L_z/2\pi)dk_z$ mogućih stanja različitog k_z . Za svaki k_z , k_y može poprimiti N_p različitih vrijednosti. Ukupan broj stanja u n -tom Landauovom nivou između k_z i $k_z + dk_z$ je

$$dN_n = 2N_p \frac{L_z}{2\pi} dk_z = \frac{2eB}{(2\pi)^2 \hbar} V dk_z. \quad (2.2.25)$$

Faktor 2 je za dvije orijentacije spina. Relacija između k_z i ε slijedi iz (2.2.11):

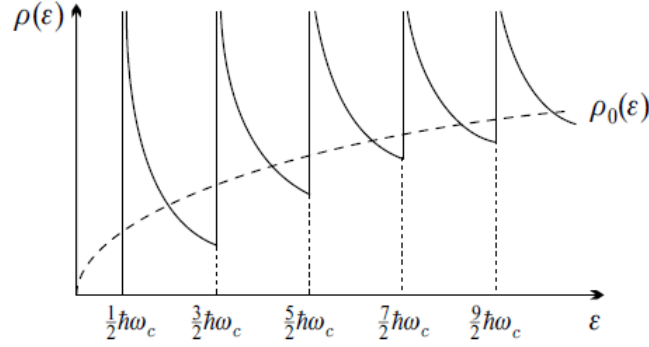
$$\hbar k_z = \pm \sqrt{2m_e \left[\varepsilon - \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c \right]}. \quad (2.2.26)$$

Diferencijal dk_z je onda

$$dk_z = \frac{dk_z}{d\varepsilon} d\varepsilon = \pm \frac{\sqrt{2m_e}}{2\hbar} \left[\varepsilon - \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c \right]^{-1/2} d\varepsilon. \quad (2.2.27)$$

Pozitivni i negativni k_z daju jednak doprinos pa je gustoća stanja po jedinici volumena za n -ti Landauov nivo dana kao

$$\rho_n(\varepsilon) = \frac{1}{V} \frac{dN_n}{d\varepsilon} = 2eB \frac{\sqrt{2m_e}}{(2\pi\hbar)^2} \left[\varepsilon - \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c \right]^{-1/2}. \quad (2.2.28)$$



Slika 2.2.2: Gustoća stanja 3D elektronskog plina u jakom magnetskom polju. Gustoća stanja u slučaju $B = 0$ prikazana je iscrtkanom linijom.

Ukupna gustoća stanja biti će suma $\rho_n(\varepsilon)$ po Landauovim nivoima:

$$\rho(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{\hbar\omega_c}{2} \sum_{n=0}^{n_{max}} \left[\varepsilon - \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_c \right]^{-1/2}, \quad (2.2.29)$$

gdje sumacija ide do najvećeg cijelog broja n_{max} , koji zadovoljava

$$\left(n_{max} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_c \leq \varepsilon. \quad (2.2.30)$$

Gustoća stanja imat će ekvidistantne singularitete na energijama $\varepsilon = (n + 1/2)\hbar\omega_c$, a između dva singulariteta gustoća stanja ima $1/\sqrt{\varepsilon - const.}$ ovisnost (slika 2.2.2). Iscrtkanom linijom prikazana je gustoća stanja u slučaju kada nema magnetskog polja. Povećanjem polja povećava se broj stanja u Landauovim nivoima, odnosno elektroni iz viših Landauovih nivoa pomiču se u stanja nižeg Landauovog nivoa.

Promotrimo gustoću stanja na fiksnoj energiji ε kao funkciju magnetskog polja. Na danoj energiji, n -ti i $n + 1$ singularitet pojavit će se za polja B_n i B_{n+1} . U tom slučaju vrijedi

$$\frac{1}{B_n} = \frac{\hbar e}{\varepsilon m_e} \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (2.2.31)$$

$$\frac{1}{B_{n+1}} = \frac{\hbar e}{\varepsilon m_e} \left(n + \frac{3}{2} \right). \quad (2.2.32)$$

Vidljivo je da će singulariteti u gustoći stanja, kao funkciji od $1/B$, biti ekvidistantno udaljeni, $1/B_{n+1} - 1/B_n = \hbar e / \varepsilon m_e$.

Za sva fizička svojstva ključno je ponašanje gustoće stanja na Fermijevoj energiji.

Postavlja se pitanje da li se i Fermijeva energija mijenja s magnetskim poljem i da li gornje razmatranje gustoće stanja na fiksnoj energiji, kao funkcije magnetskog polja, ima smisla. Usporedimo broj elektrona po jedinici volumena izračunat uz prisustvo magnetskog polja i u slučaju kada polja nema:

$$n_e = \int_0^{\mu(B)} \rho(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_F} \rho_0(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (2.2.33)$$

gdje je ρ_0 gustoća stanja kada je $B = 0$,

$$\rho_0(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}. \quad (2.2.34)$$

Uvrštavanjem izraza (2.2.29) u (2.2.33) i integracijom, uz pokrate

$$\eta = \frac{\mu(B)}{\hbar\omega_c}, \quad \eta_0 = \frac{\varepsilon_F}{\hbar\omega_c}, \quad (2.2.35)$$

dolazimo do jednadžbe

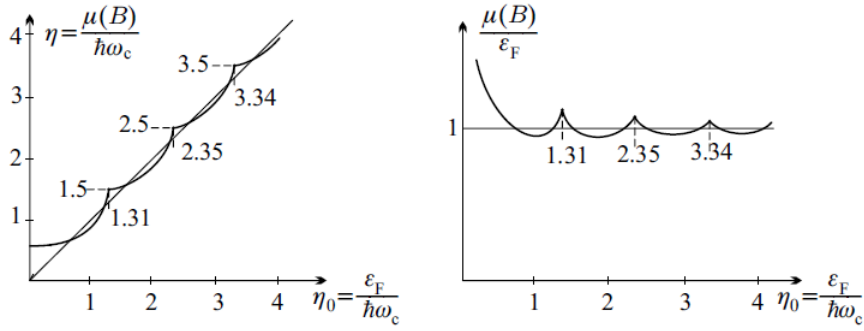
$$\sum_{n=0}^{n_{max}} \left[\eta - \left(n + \frac{1}{2} \right) \right]^{1/2} = \frac{2}{3} \eta_0^{3/2}, \quad (2.2.36)$$

gdje n_{max} mora zadovoljavati uvjet ($\mu(B)$ je između n -tog i $n + 1$ nivoaa)

$$n_{max} + \frac{1}{2} < \eta < n_{max} + \frac{3}{2}. \quad (2.2.37)$$

Na slici 2.2.3 (lijevo) prikazana je η u ovisnosti o η_0 . Vidi se da je η vrlo blizu pravcu $\eta = \eta_0$. Iz $\eta - \eta_0$ grafa može se dobiti ovisnost $\eta/\eta_0 = \mu(B)/\varepsilon_F$ o η_0 , odnosno o inverznom polju (B se nalazi u ω_c) (slika 2.2.3 (desno)). Osim u jakom magnetskom polju, omjer $\mu(B)/\varepsilon_F$ oscilira oko jedinice s vrlo malom amplitudom. Moguće je doći i do analitičkog izraza za oscilacije kemijskog potencijala oko ε_F [97]:

$$\Delta\mu(B) = -\frac{\varepsilon_F}{\pi} \left(\frac{\hbar\omega_c}{2\varepsilon_F} \right)^{3/2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^l}{l^{3/2}} \sin \left(2\pi l \frac{\varepsilon_F}{\hbar\omega_c} - \frac{\pi}{4} \right). \quad (2.2.38)$$



Slika 2.2.3: Grafičko rješenje jednadžbe (2.2.36) (lijevo). Ovisnost omjera kemijskog potencijala $\mu(B)$ i Fermijeve energije u odsustvu polja ε_F o η_0 dobivena iz grafa lijevo. Preuzeto iz [96].

Vizualizacija Landauovih nivoa

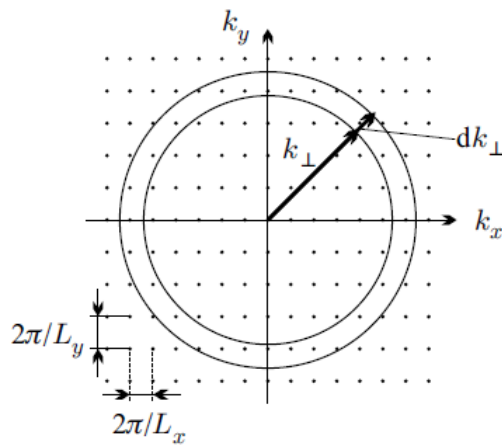
Pokazali smo, da u 2D slučaju uključivanjem polja, n -ti Landauov nivo popunjavaju stanja čija kinetička energija prije uključivanja polja,

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{\hbar^2}{2m_e}(k_x^2 + k_y^2), \quad (2.2.39)$$

zadovoljava

$$n\hbar\omega_c < \varepsilon_{\perp} < (n+1)\hbar\omega_c. \quad (2.2.40)$$

Kvantni brojevi k_x i k_y , koji zadovoljavaju gornji uvjet, čine prsten u $\mathbf{k}$ prostoru (slika 2.2.4).



Slika 2.2.4: Stanja u $\mathbf{k}$ prostoru ako nema magnetskog polja. Stanja iz prstena širine $dk_{\perp}$ popunjavaju isti Landauov nivo kada se uključi magnetsko polje. Preuzeto iz [96].

Unutarnji radijus prstena $k_{\perp}$ određen je s

$$n\hbar\omega_c = \frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m_e}, \quad (2.2.41)$$

a vanjski radijus $k_{\perp} + dk_{\perp}$ s

$$(n+1)\hbar\omega_c = \frac{\hbar^2 (k_{\perp} + dk_{\perp})^2}{2m_e}. \quad (2.2.42)$$

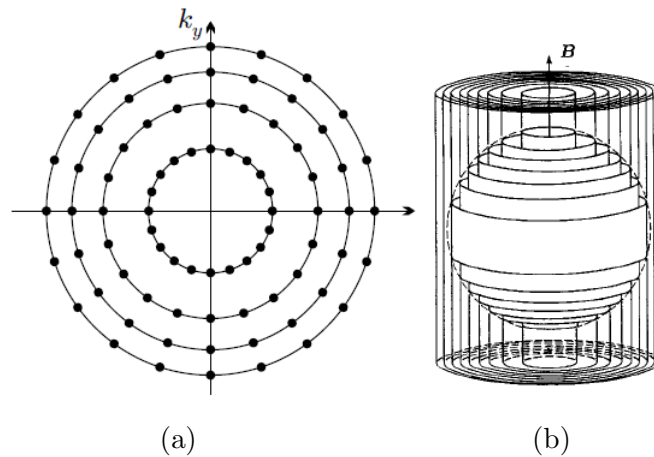
Za velike n , $dk_{\perp}$ je malen u usporedbi s $k_{\perp}$. Zanemarivanjem $(dk_{\perp})^2$ iz (2.2.42) slijedi

$$dk_{\perp} = \frac{m_e}{\hbar^2 k_{\perp}} \hbar\omega_c. \quad (2.2.43)$$

Landauove nivoe možemo prikazati kao kružnice u $\mathbf{k}$ prostoru na kojima imamo isti broj degeneriranih stanja (slika 2.2.5 (a)). To znači da prstenovi, iz kojih su stanja grupirana u Landauove nivoe, moraju imati istu površinu:

$$\delta\mathcal{A} = 2\pi k_{\perp} dk_{\perp} = \frac{2\pi m_e}{\hbar} \omega_c = \frac{2\pi eB}{\hbar} = \frac{2\pi}{l_0^2}. \quad (2.2.44)$$

Na slici su stanja prikazana točkama, ali ta stanja zapravo rotiraju u $\mathbf{k}$ prostoru frekvencijom ω_c .



Slika 2.2.5: a) Vizualizacija Landauovih nivoe u slučaju 2D elektronskog plina. b) Vizualizacija Landauovih nivoe u slučaju 3D elektronskog plina. Magnetsko polje je u z -smjeru. Preuzeto iz [96].

Za 3D slučaj dodajemo i varijablu k_z . Stanja istih, dozvoljenih, k_y i k_x , a različitog k_z činit će koaksijalne cilindre (slika 2.2.5 (b)). Popunjena stanja unutar Fermijeve kugle se

uključivanjem polja grupiraju u koaksijalne cilindre. Stanja unutar istog cilindra imaju isti kvantni broj n , a različiti k_z .

2.2.2 Blochovi elektroni u jakom magnetskom polju

Energijski spektar Blochovih elektrona u periodičkom potencijalu, uz prisutnost magnetskog polja, ne može se egzaktno analitički izračunati. Međutim, analogno razmatranjima u prijašnjim poglavljima, pokazat ćemo da se pojava Landauovih nivoa u magnetskom polju može generalizirati na slučaj kada Fermijeva površina nije sfera, već elipsoid ili neka složenija površina.

Rješavanje Schrödingerove jednadžbe za Blochove elektrone, čiji je energijski spektar karakteriziran tenzorom efektivne mase, a magnetsko polje je u smjeru glavne osi tenzora, može se svesti na rješavanje Schrödingerove jednadžbe (2.2.2) za slobodne elektrone koja sadrži masu elektrona m_e . Svojstvene energije problema poprimaju isti oblik kao i (2.2.11):

$$\varepsilon = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_c + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_{\parallel}^*}, \quad (2.2.45)$$

gdje je u $\omega_c = eB/m_c$ ciklotronska masa $m_c = \sqrt{m_1^* m_2^*}$, a $m_{\parallel}^* = m_3^*$. m_i^* su elementi tenzora efektivne mase prikazanog u koordinatnom sustavu glavnih osi (dijagonaliziran). Može se pokazati da je stupanj degeneracije nivoa isti kao i u slučaju slobodnih elektrona i dan je relacijom (2.2.16). Isti oblik energijskog spektra dobit će se i u slučaju kada je polje u proizvoljnom smjeru u odnosu na glavne osi tenzora efektivne mase, [96].

2.2.3 Semiklasična kvantizacija

Kao što je već spomenuto, energijski spektar u magnetskom polju se ne može egzaktno odrediti za općeniti oblik disperzijske relacije pa je potrebno koristiti određene aproksimacije. Za slučaj metala ε_F je reda veličine 1 eV, $\hbar\omega_c/\varepsilon_F \sim 10^{-4}$. Broj popunjenih Landauovih nivoa je tada velik, oko 10^4 . U tom slučaju opravdano je koristiti Bohr-Sommerfedov uvjet kvantizacije [98]. Razlika u energiji između dva susjedna nivoa se može povezati s frekvencijom ν gibanja u klasičnoj orbiti:

$$\varepsilon(n+1) - \varepsilon(n) = h\nu. \quad (2.2.46)$$

Frekvencija ν se može povezati s frekvencijom određenom periodom koji treba elektronu da okruži presjek konstantne energije izračunatim u poglavlju 2.1.4 ((2.1.37)):

$$\nu_c = \frac{1}{T_c} = \frac{eB}{\hbar^2} \left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial \varepsilon} \right)^{-1} \quad (2.2.47)$$

Razmak između dva stanja istog k_z u susjednim Landauovim nivoima je tada

$$\varepsilon(n+1, k_z) - \varepsilon(n, k_z) = \frac{2\pi eB}{\hbar} \left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial \varepsilon} \right)^{-1}. \quad (2.2.48)$$

Za velike kvantne brojeve

$$\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial \varepsilon} = \frac{\mathcal{A}[\varepsilon(n+1, k_z)] - \mathcal{A}[\varepsilon(n, k_z)]}{\varepsilon(n+1, k_z) - \varepsilon(n, k_z)}, \quad (2.2.49)$$

odnosno

$$\mathcal{A}[\varepsilon(n+1, k_z)] - \mathcal{A}[\varepsilon(n, k_z)] = \frac{2\pi eB}{\hbar}. \quad (2.2.50)$$

Tada površina $\mathcal{A}$ mora biti oblika¹

$$\mathcal{A}[\varepsilon(n, k_z)] = (n + \gamma) \frac{2\pi eB}{\hbar}, \quad (2.2.51)$$

gdje je $\gamma < 1$ i ne može se, u ovom trenutku, odrediti egzaktno jer je posljedica aproksimacije². Gornje razmatranje ne ovisi o obliku površine orbite elektrona u (k_x, k_y) ravnini, $\mathcal{A}$, odnosno obliku disperzijske relacije pa vrijedi za općeniti $\varepsilon(\mathbf{k})$. Landauovi nivoi za slučaj općenite Fermijeve površine bit će koncentrične tube oblika određenog Fermijevom površinom takve da je površina konture između dvije tube jednaka $2\pi eB/\hbar$ (slika 2.2.6).

Pošto gibanje u realnom prostoru prati gibanje u $\mathbf{k}$ prostoru (zakrenuto je za $\pi/2$ i skalirano faktorom $\hbar/eB$) i ono će biti kvantizirano. Dozvoljene površine orbita u realnom prostoru dane su s

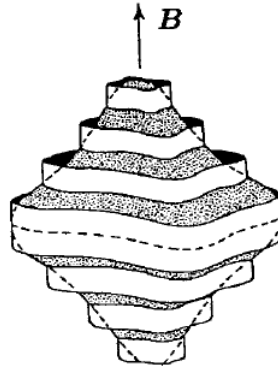
$$F_n = \left(\frac{\hbar}{eB} \right)^2 \frac{2\pi eB}{\hbar} (n + \gamma) = 2\pi l_0^2 (n + \gamma). \quad (2.2.52)$$

¹Može se pokazati da će ovaj oblik vrijediti za sve kvantne brojeve (ne samo velike) u slučaju bilo kakve paraboličke disperzije [97]

²Pokazuje se da je $\gamma = 1/2$ za paraboličnu disperziju (slobodne elektrone) i da je odstupanje od te vrijednosti vrlo malo za općeniti oblik disperzije [99].

Tok magnetskog polja kroz tu površinu je isto kvantiziran:

$$\Phi_n = (n + \gamma) \frac{2\pi\hbar}{e} = (n + \gamma)\Phi_0^*. \quad (2.2.53)$$



Slika 2.2.6: Vizualizacija Landauovih nivoa za slučaj općenite Fermijeve površine.

2.3 Kvantne oscilacije u magnetskom polju

Razmak između Landauovih nivoa i degeneracija unutar nivoa proporcionalni su magnetskom polju. Gustoća stanja na Fermijevoj površini imat će singularitet za svako polje za koje Landauov nivo prelazi preko Fermijeve energije. Većina makroskopskih fizikalnih veličina sustava određena je gustoćom stanja na Fermijevoj energiji pa će singulariteti u gustoći stanja uzrokovati skokove i oscilacije u raznim makroskopskim veličinama u ovisnosti o magnetskom polju. Takve oscilacije bit će vidljive samo na dovoljno niskim temperaturama i za dovoljno jaka polja kada je termalna energija $k_B T$ manja od razmaka između nivoa $\hbar\omega_c$.

2.3.1 Oscilacije u 2D elektronskom plinu

Promotrimo 2D elektronski plin dimenzija L_x i L_y s poljem okomitim na ravninu. Pretpostavimo da je iznos magnetskog polja takav da su popunjeni svi Landauovi nivoi, do i uključujući nivo kvantnog broja n ($n+1$ nivo), a svi nivoi iznad su prazni. U $n+1$ nivoa može stati

$$N_e = (n+1)N_p = (n+1) \frac{B}{\Phi_0^*} L_x L_y \quad (2.3.1)$$

elektrona. Ako kažemo da je broj elektrona N_e zadan, onda je nivo kvantnog broja n potpuno pun, a sljedeći potpuno prazan za polje B_n koje zadovoljava

$$B_n = \frac{1}{n+1} B_0, \quad B_0 = N_e \frac{\Phi_0^*}{L_x L_y}, \quad (2.3.2)$$

gdje je B_0 polje za koje je samo najniži nivo ($n = 0$) popunjen, a svi ostali prazni.

Energija Landauovog nivoa nalazi se u sredini područja iz kojeg stanja prelaze u isti nivo. Za 2D elektronski plin gustoća stanja ne ovisi o energiji pa je broj elektrona, koji prelaskom u isti nivo uključivanjem polja gube energiju, isti onom koji dobivaju na energiji. To znači da će energija osnovnog stanja na poljima koja zadovoljavaju uvjet (2.3.2) biti jednaka onoj kada nema polja:

$$E_0(B_n) = E_0(B = 0). \quad (2.3.3)$$

Za polja $B_n > B > B_{n-1}$ broj dozvoljenih stanja u svakom nivou raste (razmak između nivoa raste) i elektroni iz zadnjeg potpuno popunjenog nivoa (kvantni broj n) prelaze u niži nivo i potpuno ga popunjavaju. Dokle god je $B < B_{n-1}$, nivoi do kvantnog broja n su potpuno popunjeni, a nivo n samo djelomično. Ukupna energija osnovnog stanja sustava je tada

$$E_0(B) = N_p \sum_{l=0}^{n-1} \hbar \omega_c \left(l + \frac{1}{2} \right) + (N_e - n N_p) \hbar \omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (2.3.4)$$

Prvi član je energija elektrona u potpuno popunjenim nivoima, a drugi je energija ostatka elektrona u zadnjem nivou. Sumacijom se dolazi do

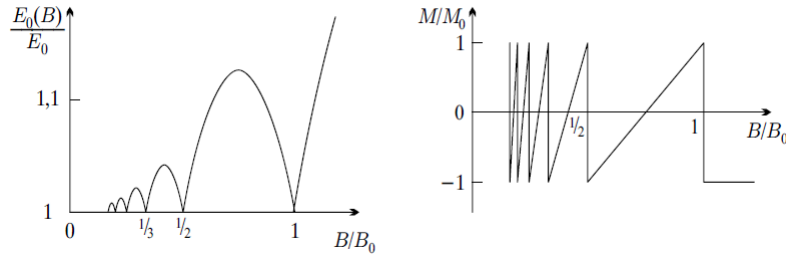
$$E_0(B) = N_e \hbar \omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2} N_p \hbar \omega_c n(n+1). \quad (2.3.5)$$

Korištenjem izraza (2.3.1), (2.3.2) i (2.1.42) gornji izraz postaje

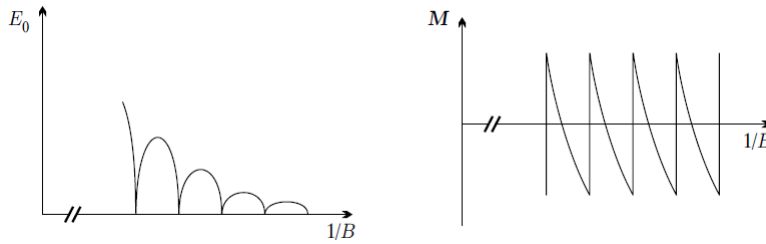
$$E_0(B) = N_e \hbar \frac{eB}{m_e} \left[n + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} n(n+1) \frac{B}{B_0} \right]. \quad (2.3.6)$$

Treba spomenuti da gornja formula vrijedi samo za $B_n > B > B_{n-1}$. Dakle, svaki put kada je $B/B_0 = 1/(n+1)$, $E_0(B)/E_0 = 1$ (E_0 je energija (2.3.3)), a za polja između nivoa ima paraboličnu ovisnost (slika 2.3.1 (lijevo)). Magnetizacija sustava je $-\partial E_0(B)/\partial B$ i prikazana je na slici 2.3.1 (desno).

Iz (2.3.2) je jasno da će $E_0(B)$ i $M(B)$ biti periodičke funkcije u $1/B$ (slika 2.3.2).



Slika 2.3.1: Energija i magnetizacija 2D elektronskog plina kao funkcije magnetskog polja. Preuzeto iz [96].



Slika 2.3.2: Energija i magnetizacija 2D elektronskog plina kao funkcije inverznog polja $1/B$. Preuzeto iz [96].

2.3.2 Energija 3D elektronskog plina u magnetskom polju

U 3D slučaju u energiju treba uključiti i doprinos od gibanja u z -smjeru. Gustoća stanja sada nisu više delta funkcije, već razmazani vrhovi (slika 2.2.2).

Promotrimo elektrone valnih brojeva čija je z -komponenta valnog broja između k_z i $k_z + dk_z$. Ti elektroni predstavljaju kvazi 2D elektronski plin efektivne Fermijeve energije koja ovisi o k_z :

$$\varepsilon'_F(k_z) = \varepsilon_F - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_e} \quad (2.3.7)$$

Na danom k_z bit će popunjena stanja u različitim Landauovim nivoima kvantnog broja n za koji vrijedi

$$n \leq \frac{\varepsilon'_F(k_z)}{\hbar\omega_c} - \frac{1}{2}. \quad (2.3.8)$$

Postoji bitna razlika u odnosu na 2D elektronski plin. Ako gledamo stanja na danom k_z u području dk_z u različitim nivoima, ona su sada ili potpuno puna ili potpuno prazna jer mijenjanjem polja elektroni mogu prelaziti u nova stanja drugačijeg k_z . Broj okupiranih stanja i energija u ravnini k_z imat će skokove za polja $B'_n(k_z)$ za koja je energija stanja

u danom nivou jednaka efektivnoj Fermijevoj energiji, odnosno kada Landauov nivo, koji je cilindar, prelazi izvan Fermijeve energije na danoj visini k_z :

$$\varepsilon'_F(k_z) = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_c = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \frac{eB'_n(k_z)}{m_e}, \quad (2.3.9)$$

$$\frac{1}{B'_n(k_z)} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{e\hbar}{m_e} \frac{1}{\varepsilon'_F(k_z)}. \quad (2.3.10)$$

Iz gornjeg izraza vidljivo je da će takvi skokovi biti ekvidistantno udaljeni u $1/B$, a razmak je dan kao

$$\Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{e\hbar}{m_e} \frac{1}{\varepsilon'_F(k_z)}. \quad (2.3.11)$$

Gornji izrazi mogu se prikazati i preko površine presjeka Fermijeve površine na danom k_z :

$$\mathcal{A}(k_z) = k_\perp^2 \pi = \frac{2m_e}{\hbar^2} \varepsilon'_F(k_z) \pi. \quad (2.3.12)$$

Razmak između skokova u energiji u $1/B$ postaje

$$\Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{2\pi e}{\hbar} \frac{1}{\mathcal{A}(k_z)}. \quad (2.3.13)$$

Pretpostavimo da je polje takvo da su sva stanja u nivoima na danom k_z popunjena do i uključujući nivo kvantnog broja n ; ostala stanja u višim nivoima su prazna. Dakle,

$$B'_{n+1}(k_z) < B < B'_n(k_z). \quad (2.3.14)$$

Nadimo broj elektrona u $(n+1)$ nivoa na danom k_z u području dk_z koji će sada ovisiti o B :

$$N_e(B, k_z) dk_z = N_p(n+1) \frac{L_z}{2\pi} dk_z = (n+1) \frac{eBV}{(2\pi)^2 \hbar} dk_z. \quad (2.3.15)$$

Gornji izraz definira gustoću stanja po debljini ravnine dk_z :

$$\rho(B) = (n+1) \frac{eB}{(2\pi)^2 \hbar} = \frac{m_e}{(2\pi \hbar)^2} (n+1) \hbar \omega_c. \quad (2.3.16)$$

Ukupna energija elektrona iz ravnine k_z debljine dk_z je

$$E_0(B, k_z) dk_z = N_p \frac{L_z}{2\pi} dk_z \sum_{l=0}^n \hbar \omega_c \left(l + \frac{1}{2}\right) + N_p(n+1) \frac{L_z}{2\pi} dk_z \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_e}. \quad (2.3.17)$$

Prvi član je energija elektrona iz potpuno popunjenih nivoa, a drugi je kinetička energija elektrona od gibanja u z -smjeru, koja je ista za sve elektrone na danom k_z . Kao što je već rečeno u 3D slučaju, stanja u nivoima na nekom k_z su sva ili popunjena ili prazna. Energija $E_0(B, k_z)$ može se prikazati preko definirane gustoće stanja (2.3.16):

$$E_0(B, k_z)dk_z = \left[\frac{(2\pi\hbar)^2}{2m_e} \rho(B)^2 + \rho(B) \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_e} \right] V dk_z. \quad (2.3.18)$$

Iz gornjeg izraza vidljivo je da energija ovisi kvadratično o polju između dva skoka.

Uvedimo sada još jedno karakteristično polje $B_n(k_z)$, koje je definirano uvjetom da je broj stanja u ravnini k_z debljine dk_z , uz prisutnost magnetskog polja, jednak onom kada polja nema. Kada nema polja broj stanja je

$$N_e(k_z)dk_z = \mathcal{A}(k_z) \frac{L_x}{2\pi} \frac{L_y}{2\pi} \frac{L_z}{2\pi} dk_z = m_e \frac{V}{(2\pi\hbar)^2} \varepsilon'_F(k_z) dk_z. \quad (2.3.19)$$

Broj stanja u prisustvu magnetskog polja, kada su popunjeni svi nivoi do i uključujući onaj kvantnog broja n , je

$$N_e(k_z)dk_z = N_p(n+1) \frac{L_z}{2\pi} dk_z = (n+1) \frac{eB_n(k_z)}{(2\pi)^2\hbar} V dk_z. \quad (2.3.20)$$

Usporedbom dva izraza dobivamo $B_n(k_z)$:

$$B_n(k_z) = \frac{1}{n+1} \frac{m_e \varepsilon'_F(k_z)}{\hbar e}. \quad (2.3.21)$$

Može se pokazati da za takva polja ukupna energija ne ovisi o broju popunjenih nivoa na danom k_z . Uvrštavanjem polja (2.3.21) u izraz za ukupnu energiju (2.3.18) dobiva se

$$E_0(B_n, k_z)dk_z = \left[\frac{(2\pi\hbar)^2}{2m_e} \rho_0^2 + \rho_0 \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_e} \right] V dk_z, \quad (2.3.22)$$

gdje je ρ_0 gustoća elektrona u području jedinične debljine na k_z , $\rho_0 = N_e(k_z)/V = (n+1)eB_n(k_z)/(2\pi)^2\hbar$. Usporedbom polja (2.3.21) i (2.3.10) jasno je da vrijedi

$$B'_{n+1}(k_z) < B_n(k_z) < B'_n(k_z). \quad (2.3.23)$$

Usporedbom izraza (2.3.18) i (2.3.22) i gustoća ρ_0 i $\rho(B)$ vidi se da će energija imati

minimum (iznosa neovisnog o polju) na polju $B_n(k_z)$, odnosno gustoći stanja ρ_0 . Krenuvši od polja B_n , povećanjem polja nastaje sve više stanja u Landauovim tubama sve dok se ne postigne polje B'_n . Pritom u ravninu k_z dolazi sve više elektrona sa drugih k_z na kojima Landauovi nivoi presjecaju Fermijevu površinu. Promjena broja popunjenih stanja u ravnini k_z je dana kao

$$\delta N_e = (\rho - \rho_0)V dk_z. \quad (2.3.24)$$

Elektroni će u ravninu k_z dolaziti s Fermijeve površine pa će energija ostalih ravnina s kojih dolaze elektroni biti umanjena za

$$-\varepsilon_F \delta N_e = -(\rho - \rho_0)\varepsilon_F V dk_z. \quad (2.3.25)$$

Gornji izraz možemo rukom dodati u energiju (2.3.18) jer će on iščeznuti prilikom integracije, a pojednostavljuje izraz. Razlika energije elektrona u ravnini k_z , u odnosu na onu kod polja B_n , tada postaje

$$\Delta E_0(B, k_z) = [E_0(B, k_z) - E_0(B_n, k_z)]dk_z = \frac{(2\pi\hbar)^2}{2m_e}(\rho - \rho_0)^2 V dk_z. \quad (2.3.26)$$

2.3.3 De Haas-van Alphen efekt

De Haas-van Alphen efekt predstavlja kvantne oscilacije u magnetizaciji. Magnetizacija se može dobiti kao negativna derivacija energije po magnetskom polju. Doprinos magnetizaciji od elektrona iz ravnine k_z je

$$\delta M(B, k_z) = -\frac{1}{V} \frac{\partial E_0(B, k_z)}{\partial B} = -\frac{(2\pi\hbar)^2}{m_e}(\rho - \rho_0) \frac{d\rho}{dB} dk_z. \quad (2.3.27)$$

Deriviranjem izraza za gustoću stanja (2.3.16) dobiva se

$$\delta M(B, k_z) = -(n+1)^2 \frac{e^2}{(2\pi)^2 m_e} [B - B_n(k_z)] dk_z. \quad (2.3.28)$$

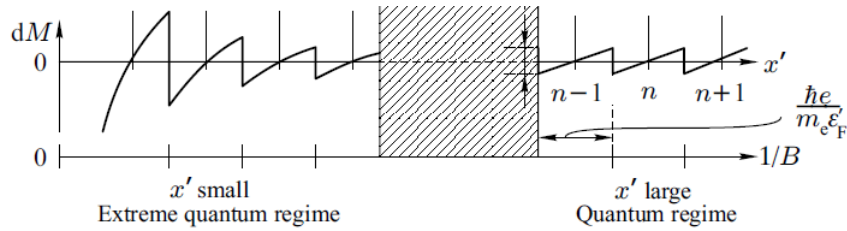
Doprinos magnetizaciji δM bit će maksimalan kada je $B = B'_n$. Za velike n vrijedi

$$B'_n(k_z) - B_n(k_z) = \frac{m_e \varepsilon'_F(k_z)}{e\hbar} \left(\frac{1}{n + \frac{1}{2}} - \frac{1}{n+1} \right) \approx \frac{1}{2} \frac{m_e \varepsilon'_F(k_z)}{e\hbar} \frac{1}{(n+1)^2}. \quad (2.3.29)$$

Magnetizacija će varirati između maksimalne (minimalne) vrijednosti δM , $\pm\delta M_{max}$:

$$\delta M_{max} = \frac{1}{2} \frac{e\varepsilon'_F}{(2\pi)^2 \hbar} dk_z. \quad (2.3.30)$$

Iz (2.3.21) je jasno da će magnetizacija elektrona iz ravnine k_z biti periodička u $1/B$, a prema (2.3.28), za polja između dva uzastopna B'_n , imat će linearnu ovisnost o polju (slika 2.3.3).



Slika 2.3.3: Varijacija doprinosa magnetizaciji od elektrona iz ravnine k_z s inverznim poljem ($x' = m_e \varepsilon'_F(k_z)/e\hbar B$). Preuzeto iz [96].

Uvedimo varijablu

$$x = \frac{2\pi}{B} \frac{m_e}{e\hbar} \varepsilon'_F = 2\pi \frac{\varepsilon'_F}{\hbar\omega_c}. \quad (2.3.31)$$

Periodička funkcija $\delta M(x, k_z)$ može se razviti u Fourierov red:

$$\delta M(x, k_z) = dk_z \sum_{l=1}^{\infty} A_l \sin lx. \quad (2.3.32)$$

Za funkciju oblika pile, kao što je magnetizacija, koeficijenti razvoja A_l dani su kao [96]

$$A_l = \frac{e}{4\pi^3 \hbar} \varepsilon'_F \frac{(-1)^l}{l}. \quad (2.3.33)$$

Ukupna magnetizacija svih elektrona dobiva se integracijom po k_z unutar Fermijeve sfere:

$$M_{osc} = \frac{e}{4\pi^2 \hbar} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^l}{l} \int_{-k_F}^{k_F} \left(\varepsilon_F - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_e} \right) \sin \left[2\pi l \frac{m_e}{e\hbar B} \left(\varepsilon_F - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_e} \right) \right] dk_z. \quad (2.3.34)$$

Brzo oscilirajući doprinos integralu od $k_z \neq 0$ će propasti tako da dominantno doprinosi samo k_z oko nule. Faktor ispred sinus funkcije u integralu može se aproksimirati samo s ε_F , a raspisivanjem sinusa zbroja te uz

$$\int_0^{\infty} \sin \frac{\pi}{2} x^2 dx = \int_0^{\infty} \cos \frac{\pi}{2} x^2 dx = \frac{1}{2}, \quad (2.3.35)$$

magnetizacija postaje

$$M_{osc} = \frac{e}{4\pi^3\hbar}\varepsilon_F \left(\frac{eB}{\hbar}\right)^{1/2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^l}{l^{3/2}} \sin\left(2\pi l \frac{m_e}{e\hbar B} \varepsilon_F - \frac{\pi}{4}\right). \quad (2.3.36)$$

Ako se faktori izraze preko Bohrovog magnetona $\mu_B = e\hbar/2m_e$ i gustoće elektrona n_e dobiva se

$$M_{osc} = \frac{3n_e\mu_B^2 B}{4\pi\varepsilon_F} \left(\frac{2\varepsilon_F}{\hbar\omega_c}\right)^{1/2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^l}{l^{3/2}} \sin\left(2\pi l \frac{m_e}{e\hbar B} \varepsilon_F - \frac{\pi}{4}\right). \quad (2.3.37)$$

Gornji izraz je samo oscilirajući doprinos magnetizaciji. Slobodni elektroni imat će dijamagnetski odgovor (Landauov dijamagnetizam) M_0 . Omjer tih dvaju doprinosa je

$$\frac{M_{osc}}{M_0} \sim \left(\frac{\varepsilon_F}{\hbar\omega_c}\right)^{1/2} \quad (2.3.38)$$

Taj omjer je u standardnim poljima, koja se koriste u eksperimentima, dovoljno velik tako se kvantne oscilacije stvarno mogu opažati. Naravno, mogu postojati i drugi doprinosi magnetizaciji u uzorku, koji često dominiraju i nad Landauovim dijamagnetizmom.

Utjecaj spina na oscilacije

U svim gornjim razmatranjima zanemaren je spin elektrona. Osim što će stvarati paramagnetski doprinos (Paulijev paramagnetizam), Landauovi nivoi će se rascijepiti zbog spina. To znači da Landauovi nivoi prelaze preko Fermijeve površine na nešto višim, odnosno nižim poljima. U računu se efekt spina može uzeti tako da se efektivna Fermijeva površina zamjeni sa spinski ovisnom efektivnom Fermijevom površinom:

$$\varepsilon_{F\sigma}(k_z) = \varepsilon_F - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_e} + \frac{1}{2}g_e\mu_B B\sigma, \quad (2.3.39)$$

gdje je g_e žiromagnetski faktor elektrona. Istim postupkom kao u prijašnjem poglavlju dolazi se do

$$\begin{aligned} M_{osc} &= \frac{e}{4\pi^3\hbar}\varepsilon_F \left(\frac{eB}{\hbar}\right)^{1/2} \sum_{\sigma} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^l}{l^{3/2}} \sin\left[2\pi l \frac{m_e}{e\hbar B} \left(\varepsilon_F + \frac{1}{2}g_e\mu_B B\sigma\right) - \frac{\pi}{4}\right] \\ &= \frac{3n_e\mu_B^2 B}{2\pi\varepsilon_F} \left(\frac{2\varepsilon_F}{\hbar\omega_c}\right)^{1/2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^l}{l^{3/2}} \cos\left(\frac{1}{2}\pi l g_e\right) \sin\left(2\pi l \frac{m_e}{e\hbar B} \varepsilon_F - \frac{\pi}{4}\right). \end{aligned} \quad (2.3.40)$$

Gornji izraz vrijedi za slobodne elektrone. U slučaju da se efektivna masa Blochovih elektrona m^* razlikuje od m_e , onda u (2.3.36) m_e mora biti zamjenjena s m^* (u μ_B ulazi m_e). Oscilatorni dio magnetizacije je u tom slučaju

$$M_{osc} = \frac{3n_e\mu_B^2 B}{2\pi\varepsilon_F} \left(\frac{2\varepsilon_F}{\hbar\omega_c} \right)^{1/2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^l}{l^{3/2}} \cos\left(\frac{1}{2}\pi l g_e \frac{m^*}{m_e}\right) \sin\left(2\pi l \frac{m_e}{e\hbar B} \varepsilon_F - \frac{\pi}{4}\right). \quad (2.3.41)$$

Oscilacije magnetizacije na konačnim temperaturama

Gornji račun moguće je provesti i u slučaju konačnih temperatura. Za $T \neq 0$ umjesto energije treba promatrati slobodnu energiju F . Sustav na konačnoj temperaturi možemo opisati tako da fiksiramo kemijski potencijal μ , ali dopuštamo promjenu broja čestica N . Dakle, radimo u velekanonskom ansamblu. Slobodna energija je dana kao

$$F = \Omega + \mu N, \quad (2.3.42)$$

gdje je Ω velekanonski potencijal. Za neinteragirajući fermionski plin

$$\Omega = -k_B T \sum_i \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}), \quad (2.3.43)$$

gdje su ε_i jednočestične energije u sustavu. U sumaciji jednočestičnih energija moramo uzeti u obzir spinsku degeneraciju (za sada ne uključujemo spin), degeneraciju stanja u Landauovom nivou, različite k_z i same Landauove nivoe:

$$F = N_e \mu - 2k_B T N_p \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k_z} \ln(1 + e^{-\beta[\varepsilon(n, k_z) - \mu]}). \quad (2.3.44)$$

Sumaciju po k_z možemo zamijeniti integralom:

$$F = N_e \mu - k_B T \frac{2eB}{\hbar} \frac{V}{(2\pi)^2} \sum_{n=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \ln(1 + e^{-\beta[\varepsilon(n, k_z) - \mu]}) dk_z. \quad (2.3.45)$$

Iskoristimo formulu za Poissonovu sumaciju:

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} f\left(n + \frac{1}{2}\right) &= \int_0^{\infty} f(x) dx + 2 \sum_{l=1}^{\infty} \int_0^{\infty} f(x) \cos\left[2\pi l \left(x - \frac{1}{2}\right)\right] dx \\ &= \int_0^{\infty} f(x) dx + 2 \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^l \int_0^{\infty} f(x) \cos(2\pi l x) dx. \end{aligned} \quad (2.3.46)$$

U našem slučaju $x = n + 1/2$, a $\varepsilon(x, k_z) = \hbar\omega_c x + \hbar^2 k_z^2 / 2m_e$. Primjenom identiteta (2.3.46) na Ω iz (2.3.45) dobivamo

$$\begin{aligned} \Omega = & -2k_B T \frac{eB}{\hbar} \frac{V}{(2\pi)^2} \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty \ln(1 + e^{-\beta[\varepsilon(x, k_z) - \mu]}) dk_z dx \\ & - 4k_B T \frac{eB}{\hbar} \frac{V}{(2\pi)^2} \sum_{l=1}^\infty (-1)^l \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty \ln(1 + e^{-\beta[\varepsilon(x, k_z) - \mu]}) \cos(2\pi l x) dk_z dx \end{aligned} \quad (2.3.47)$$

Označimo s $I_l(k_z)$ integral po dx u sumi po l :

$$I_l(k_z) = \int_0^\infty \ln(1 + e^{-\beta[\varepsilon(x, k_z) - \mu]}) \cos(2\pi l x) dx, \quad (2.3.48)$$

a s $f_0(\varepsilon)$:

$$f_0(\varepsilon) = -k_B T \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \ln(1 + e^{-\beta[\varepsilon(x, k_z) - \mu]}). \quad (2.3.49)$$

Nakon dvostruke parcijalne integracije po k_z , dolazimo do

$$I_l(k_z) = \frac{1}{4\pi^2 l^2 k_B T} f_0(\varepsilon) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \Big|_{x=0} + \int_0^\infty \frac{\cos(2\pi l x)}{4\pi^2 l^2 k_B T} \left[f_0(\varepsilon) \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2} + \frac{\partial f_0(\varepsilon)}{\partial x} \right] dx. \quad (2.3.50)$$

Prvi član se može zanemariti jer neće davati oscilatorni doprinos. Prvi član u zagradi je nula jer je ε linearna u x . Derivacija $\partial f_0 / \partial x$ je neiščezavajuća samo oko $\varepsilon \approx \mu$ pa se integral može proširiti na $-\infty$. Slijedi

$$I_l(k_z) = \frac{\hbar\omega_c}{4\pi^2 l^2 k_B T} \int_{-\infty}^\infty \cos(2\pi l x) \frac{\partial f_0(\varepsilon(x))}{\partial x} dx. \quad (2.3.51)$$

Kao što je rečeno zanima nas samo područje oko $\varepsilon \approx \mu$. Definirajmo X :

$$\varepsilon(X, k_z) = \hbar\omega_c X + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_e} = \mu = \varepsilon_F, \quad (2.3.52)$$

gdje smo pretpostavili da je μ neovisan o polju B , to znači jednak ε_F . X se može prikazati preko površine presjeka Fermijeve površine $\mathcal{A}(k_z)$

$$X = \frac{\varepsilon'_F}{\hbar\omega_c} = \frac{1}{\hbar\omega_c} \frac{\hbar^2}{2\pi m_e} \mathcal{A}(k_z) = \frac{\hbar}{2\pi e B} \mathcal{A}(k_z). \quad (2.3.53)$$

Prelaskom na varijablu $\eta = \hbar\omega_c(x - X)/k_B T$ integral (2.3.51) postaje

$$I_l(k_z) = \frac{\hbar\omega_c}{4\pi^2 l^2 k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} \cos \left[2\pi l \left(X + \frac{k_B T}{\hbar\omega_c} \eta \right) \right] \frac{df_0}{d\eta} d\eta \quad (2.3.54)$$

$df_0/d\eta$ je parna funkcija pa raspisom kosinusa zbroja (2.3.54) postaje

$$I_l(k_z) = \frac{\hbar\omega_c}{4\pi^2 l^2 k_B T} \cos(2\pi l X) \int_{-\infty}^{\infty} \cos \left(\frac{2\pi l k_B T}{\hbar\omega_c} \eta \right) \frac{df_0}{d\eta} d\eta. \quad (2.3.55)$$

Gornji integral se može egzaktno riješiti pomoću

$$\int_0^{\infty} \frac{\cos ax}{\cosh^2 \beta x} dx = \frac{a\pi}{2\beta^2 \sinh(\frac{a\pi}{2\beta})}, \quad (2.3.56)$$

što vodi na

$$I_l(k_z) = -\frac{1}{2l} \frac{1}{\sinh \left(\frac{2\pi^2 l k_B T}{\hbar\omega_c} \right)} \cos \left(\frac{l\hbar\mathcal{A}(\mu, k_z)}{eB} \right). \quad (2.3.57)$$

Oscilatorni dio velekanonskog potencijala sada glasi

$$\Omega_{osc} = k_B T \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^l \int_{-\infty}^{\infty} \frac{eB}{2\pi^2 \hbar} g(l) \cos \left(\frac{l\hbar\mathcal{A}(\mu, k_z)}{eB} \right) dk_z, \quad (2.3.58)$$

gdje je

$$g(l) = \frac{1}{l} \frac{1}{\sinh \left(\frac{2\pi^2 l k_B T}{\hbar\omega_c} \right)}. \quad (2.3.59)$$

Vidimo da je periodičnost u $1/B$ i dalje prisutna kroz kosinus funkciju. Jedini značajni doprinos integralu (2.3.58) dolazi od područja k_z , gdje kosinus funkcija oscilira najsporije s k_z , a to je za slučaj stacionarne (ekstremalne) površine $\mathcal{A}(\mu, k_z)$. Dakle, za k_z za koji vrijedi

$$\frac{\partial \mathcal{A}(\mu, k_z)}{\partial k_z} = 0. \quad (2.3.60)$$

Pretpostavimo da je to zadovoljeno za $k_z = k_0$ i razvijemo $\mathcal{A}$ oko k_0 :

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_0 - \frac{1}{2} k'^2 \mathcal{A}_0'' + \dots, \quad (2.3.61)$$

gdje je $k' = k_z - k_0$, a $\mathcal{A}_0''$ je < 0 ako površina $\mathcal{A}$ ima lokalni minimum u k_0 , odnosno > 0 ako $\mathcal{A}$ ima lokalni maksimum. U slučaju slobodnih elektrona Fermijeva površina je sfera i $k_0 = 0$, a $\mathcal{A}_0'' = 2\pi$. Uvrštavanjem (2.3.61) u (2.3.58), raspisivanjem kosinusa zbroja te

uz (2.3.35) oscilatorni dio velekanonskog potencijala postaje

$$\Omega_{osc} = 2k_B T |\mathcal{A}_0''|^{-1/2} \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^l \left(\frac{eB}{2\pi l \hbar} \right)^{3/2} \frac{1}{\sinh \left(\frac{2\pi^2 l k_B T}{\hbar \omega_c} \right)} \cos \left(\frac{l \hbar \mathcal{A}_0}{eB} - \frac{\pi}{4} \right). \quad (2.3.62)$$

Negativna derivacija gornjeg izraza po magnetskom polju dat će nam magnetizaciju. Dominantni doprinos magnetizaciji dolazit će od derivacije kosinus funkcije (član od derivacije ostatka ima puno manji prefaktor). Oscilatorni doprinos magnetizacije je tada

$$M_{osc} = k_B T |\mathcal{A}_0|^{-1/2} \frac{e \mathcal{A}_0}{2\pi^2 \hbar} \left(\frac{eB}{2\pi \hbar} \right)^{-1/2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^l}{l^{3/2}} \frac{1}{\sinh \left(\frac{2\pi^2 l k_B T}{\hbar \omega_c} \right)} \sin \left(\frac{l \hbar \mathcal{A}_0}{eB} - \frac{\pi}{4} \right). \quad (2.3.63)$$

Gornji izraz poznat je kao Lifshitz-Kosevich formula [100]. Uzimanje u obzir spina opet rezultira dodatnim faktorom

$$\cos \left(\frac{1}{2} \pi l g_e \frac{m^*}{m_e} \right). \quad (2.3.64)$$

Oscilatorni doprinos magnetizacije (2.3.63) sastoji se od superpozicije beskonačnog broja viših harmonika (l) osnovne frekvencije $\hbar \mathcal{A}_0 / e$. Amplituda viših harmonika brzo pada pa se uglavnom u mjerenjima dominantno vidi samo prvi harmonik ($l = 1$).

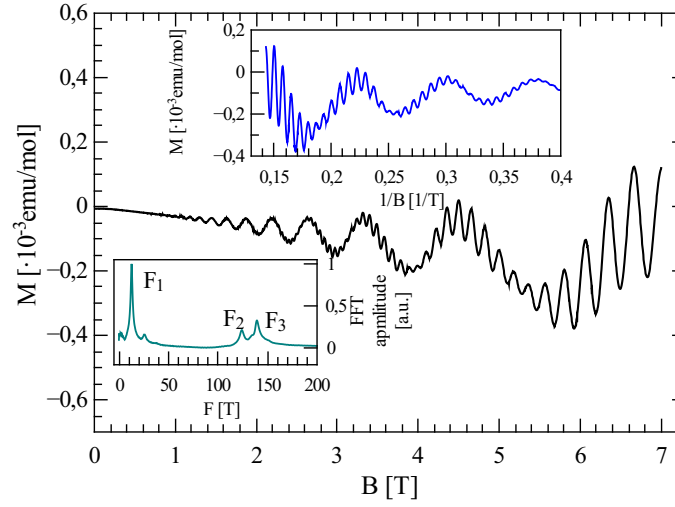
Oscilacije za općeniti oblik Fermijeve površine

Sva gornja razmatranja napravljena su za slobodne elektrone čija je Fermijeva površina sfera. Jednostavno je poopćiti stvar za Blochove elektrone, čiji se spektar može opisati efektivnom masom. Međutim, cijela procedura se može primijeniti i na Fermijevu površinu proizvoljnog oblika. Za proizvoljni oblik Fermijeve površine (isto vrijedi i za sferu), ravnine različitog k_z davat će doprinose različitih frekvencija koji interferiraju i poništavaju se prilikom integracije po k_z ; ostaje samo doprinos elektrona iz presjeka ekstremalnih površina. Oscilatorni dio magnetizacije je definiran sinus funkcijom, (2.3.63):

$$\sin \left(\frac{l \hbar \mathcal{A}_0}{eB} - \frac{\pi}{4} \right) \quad (2.3.65)$$

$\mathcal{A}_0$ je ekstremalna površina presjeka Fermijeve površine i ravnine okomite na magnetsko polje. Ta površina određuje period oscilacija. Ako postoji više ekstremalnih površina u danom smjeru magnetskog polja, postojat će superpozicija više oscilatornih doprinosa različitih frekvencija. Jedan eksperimentalni primjer takve situacije prikazan je na slici

2.3.4. Dakle, mjerenjem magnetizacije za različite smjerove polja moguće je rekonstruirati oblik Fermijeve površine u nekom materijalu.



Slika 2.3.4: De Haas-van Alphen oscilacije u HfSiS. Magnetizacija u ovisnosti o $1/B$ prikazana je na gornjem umetku. Jasno je da postoji superpozicija više oscilatornih doprinosa različitih frekvencija. Na donjem umetku prikazan je Fourierov transformat magnetizacije u ovisnosti $1/B$ iz kojeg se vidi da postoje tri oscilatorna doprinosa.

U ciklotronsku frekvenciju, koja se nalazi u temperaturno ovisnom dijelu oscilatornog doprinosa magnetizacije, (2.3.63), ulazi efektivna masa elektrona pa se m^* može odrediti iz temperaturne ovisnosti amplitude oscilacija.

Osim temperature, koja će smanjiti amplitudu oscilacija, na amplitudu će utjecati i raspršenje elektrona na nečistoćama ili fononima u kristalu. Taj dio do sada nismo uzimali u obzir. Raspršenje znači da postoji konačno relaksacijsko vrijeme τ pa dolazi do razmazivanja Landauovih nivoa. Utjecaj raspršenja elektrona na nečistoćama na amplitudu oscilacija može se opisati dodatnim faktorom

$$e^{-\frac{2\pi}{\omega_c \tau}} \quad (2.3.66)$$

u (2.3.63), koji se naziva Dingleovim faktorom [101]. Dingleov faktor se može zapisati tako da se definira Dingleova temperatura T_D :

$$e^{-\frac{2\pi^2 k_B T_D}{\hbar \omega_c}}. \quad (2.3.67)$$

Termalna energija, koja odgovara Dingleovoj temperaturi, mora biti mala u usporedbi s magnetskom energijom $\hbar\omega_c$ da bi se oscilacije vidjele.

Zapišimo na kraju praktičniji oblik oscilatornog dijela magnetizacije sa dodatnim Dingleovim faktorom, a u kojem smo uzeli samo doprinos osnovne frekvencije ($l = 1$) i izvrili jednili fizikalne konstante:

$$M_{osc} = -90.7318 \cdot 10^{-7} \cos \left(\frac{\pi}{2} g_e \frac{m^*}{m_e} \right) \frac{TF}{\sqrt{B}} \frac{e^{-\alpha T_D/B}}{\sinh(\alpha T/B)} \sin \left[2\pi \left(\frac{F}{B} - \frac{1}{2} \pm \frac{1}{8} \right) \right], \quad (2.3.68)$$

gdje je $F = \hbar\mathcal{A}_0/2\pi e$ frekvencija oscilacija, a $\alpha = 14.69m^*/m_e \text{ K}^{-1}\text{T}$. Argument sinus funkcije napisan je s dodatnim članom $-\pi$, za koji se može pokazati da odgovara konstanti $\gamma = 1/2$, spomenutoj u izrazu (2.2.51). Lako se može pokazati da član $-\pi/4$, u argumentu sinus funkcije u (2.3.63), dolazi sa suprotnim predznakom ako površina $\mathcal{A}$ ima lokalni minimum na danom k_0 . To je razlog $\pm$ predznaka u (2.3.68).

2.3.4 Shubnikov-de Haas efekt

Shubnikov-de Haas efekt predstavlja oscilacije u vodljivosti periodične s $1/B$ (slika 4.2.10). Oscilacije u vodljivosti direktna su posljedica oscilatornog ponašanja gustoće stanja na Fermijevoj energiji, a gustoća stanja se može jednostavno povezati s termodinamičkim potencijalom Ω , a time i magnetizacijom.

Ukupni broj elektrona (očekivani) može se dobiti kao derivacija velekanonskog potencijala po kemijskom potencijalu:

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_B, \quad (2.3.69)$$

ali i kao

$$N_{T=0} = \int_{-\infty}^{\mu} \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (2.3.70)$$

gdje smo s $\mathcal{D}(\varepsilon)$ označili gustoću stanja. Kombinacijom (2.3.69) i (2.3.70) te još jednim deriviranjem jednadžbe dolazimo do relacije

$$\mathcal{D}(\mu) = - \frac{\partial^2 \Omega(\mu, T=0)}{\partial \mu^2}. \quad (2.3.71)$$

Kada smo derivirali Ω_{osc} ((2.3.62)) po B da bi dobili magnetizaciju, derivirali smo samo

kosinus funkciju (taj član je dominantan). Sada ćemo isto promatrati samo derivaciju periodičnog dijela velekanonsko potencijala $\cos(2\pi F/B + \pi/4) = \cos(2\pi X + \pi/4)$. Pomoću relacija (2.2.21) i (2.3.53) možemo povezati derivacije po X i po μ :

$$\frac{\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial \mu}}{\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial X}} = \frac{\partial X}{\partial \mu} = \frac{m_e}{\hbar e B}, \quad \frac{\partial}{\partial \mu} = \frac{m_e}{\hbar e B} \frac{\partial}{\partial X}. \quad (2.3.72)$$

Usporedbom dvostrukih derivacija periodičkog dijela velekanonskog ansambla po μ , odnosno X i po B , dolazimo do

$$\mathcal{D}_{osc}(\mu) = \left(\frac{m_e}{\hbar e X} \right)^2 \frac{\partial^2 \Omega_{osc}}{\partial B^2} = \left(\frac{m_e}{\hbar e X} \right)^2 \frac{\partial M_{osc}}{\partial B}. \quad (2.3.73)$$

Oscilatorni dio gustoće stanja $\mathcal{D}_{osc}(\mu)$ je u fazi s derivacijom oscilatornog dijela magnetizacije po B .

Vjerojatnost raspršenja elektrona je direktno proporcionalna gustoći stanja u koja se elektron može raspršiti. Ta vjerojatnost određuje relaksacijsko vrijeme i otpornost. Možemo očekivati da će za $T = 0$ K vrijediti

$$|\sigma_{osc}|/\sigma \approx |\mathcal{D}_{osc}(\mu)|/\mathcal{D}_0(\mu), \quad (2.3.74)$$

gdje je $\mathcal{D}_0(\mu)$ ukupna gustoća stanja cijele Fermijeve površine. Na konačnim temperaturama amplituda oscilacija bit će reducirana za isti faktor kao i magnetizacija, $T/\sinh(\alpha T/B)$, a dodatno će biti reducirana i Dingleovim faktorom (2.3.67). Dakle, iz (2.3.73) slijedi da je

$$\sigma_{osc} \propto \frac{\partial M_{osc}}{\partial B}. \quad (2.3.75)$$

Valja imati na umu da je ovo samo kvalitativno razmatranje. Detaljniji teorijski pristup dan je u [102], ali je kvalitativni zaključak isti.

U sljedećim poglavljima biti će izložen eksperimentalni dio rada. Istraživani materijali biti će obrađeni u zasebnim poglavljima.

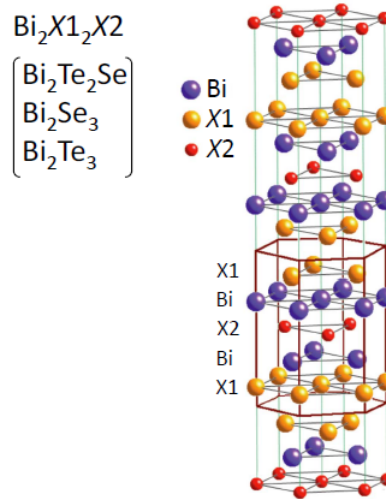
Poglavlje 3

$\text{Bi}_{1.1}\text{Sb}_{0.9}\text{Te}_2\text{S}$

U poglavlju o TI pokazali smo da kod 3D TI postoje površinska vodljiva stanja linearne disperzije i zaključanog heliciteta. Diracovi fermioni u takvim površinskim stanjima zanimljivi su u pogledu fundamentalne fizike, ali i primjene. Naizgled se čini da su površinska stanja lako dostupna u eksperimentu. Volumni dio materijala je izolator te daje zanemarljivi odgovor na pobude koje djeluju na vodljiva stanja (na primjer transportna mjerenja). Međutim, u stvarnosti je situacija znatno drugačija. Volumni dio uzorka je, u praksi, daleko od savršenog izolatora. Dostupnost površinskih stanja u eksperimentu ovisi o položaju Fermijeve energije u materijalu i Diracove točke površinskih stanja u odnosu na energijski procjep. Diracova točka površinskih stanja može se nalaziti ispod vrha valentne vrpce, slika 1.1.12, pa na istoj energiji, uz površinska, uvijek postoje i volumna stanja. Razni defekti u kristalnoj strukturi mogu uvesti nova stanja unutar procjepa i pomaknuti Fermijevu energiju u vodljivu vrpcu (povećati koncentraciju volumnih nosioca). U tom slučaju, čak i ako je Diracova točka dobro izolirana unutar energijskog procjepa, imat ćemo interferenciju površinskih i volumnih stanja. Dakle, za uspješno proučavanje površinskih stanja 3D TI ključno je naći 3D TI sa što manjom koncentracijom volumnih nosioca i Diracovom točkom površinskih stanja koja je energijski dobro izolirana od vodljive i valentne vrpce.

Prvi 3D TI, Bi_2Se_3 i Bi_2Te_3 , imaju energijske procjepe od ~ 300 meV i ~ 150 meV, ali je u Bi_2Te_3 Diracova točka površinskih stanja ispod vrha valentne vrpce, slika 1.1.12, dok je Bi_2Se_3 snažno dopiran nosiocima koji dolaze od defekata u kristalnoj strukturi i Fermijeva energija nalazi mu se u vodljivoj vrpci [103, 31, 104]. Bi_2Se_3 i Bi_2Te_3 pripadaju obitelji

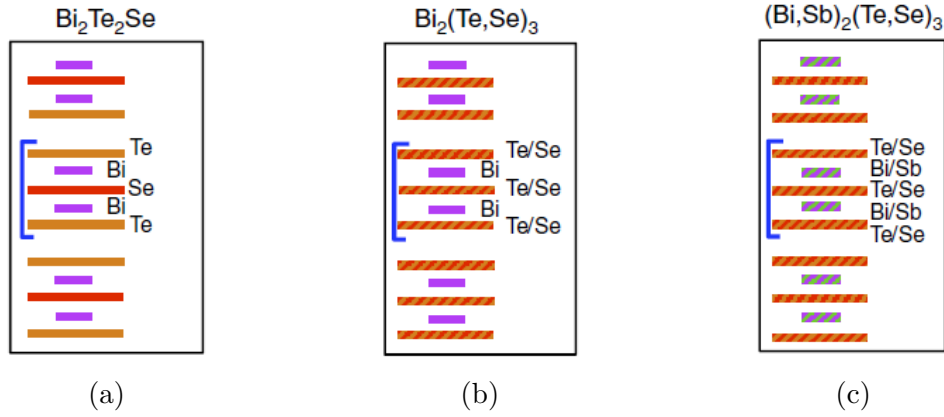
tetradimitnih halkogenida kemijske formule Bi₂X₁X₂ čija je struktura prikazana na slici 3.0.1. Glavnu gradivnu jedinicu kristalne strukture čini 5 atomskih slojeva istaknutih na slici 3.0.1 (jediničnu ćeliju čine tri takva peterosloja).



Slika 3.0.1: Kristalna struktura tetradimitnih halkogenida kemijske formule Bi₂X₁X₂. Za Bi₂Se₃ je X1 = X2 = Se, a za Bi₂Te₃ je X1 = X2 = Te. Smeđom linijom je istaknuta glavna gradivna jedinica strukture, koju čini 5 atomskih slojeva (jedinična ćelija sastoji se od 3 takva peterosloja). Preuzeto iz [4].

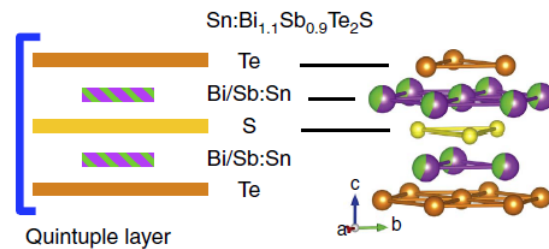
Određenim intervencijama u sastavu Bi₂Se₃ i Bi₂Te₃ može se značajno smanjiti dopiranje defektima i izolirati Diracovu točku površinskih stanja što bliže sredini energijskog procjeka, a da se pri tom ne promijeni kristalna simetrija i topologija elektronske strukture. Prvi pokušaji poboljšanja svojstava bili su zamjena dijela Se sa Te u Bi₂Se₃. Rezultat je spoj Bi₂Te₂Se. Sloj Se se slojevima Te zarobi u sredinu peterosloja, što smanjuje broj Se-šupljina koje su elektronski donori (slika 3.0.2 (a)). Ista stvar pokušala se napraviti i nestehimoetrijskom i nasumičnom zamjenom Se sa Te u Bi₂(Se_{1-x}Te_x)₃ (slika 3.0.2 (b)). Sljedeći korak je bio zamjena dijela Bi sa Sb u (Bi_{1-x}Sb_x)₂(Se_{1-y}Te_y)₃ (slika 3.0.2 (c)). Na taj način se Diracova točka površinskih stanja dobro izolira od volumnih stanja u valentnoj i vodljivoj vrpici. Problem tog materijala je kontrola kompozicije (za određeni x i y dobiva se maksimalna volumna otpornost) i sinteza dovoljno dobrih monokristala.

Drugi pristup poboljšanju svojstava tetradimitnih halkogenida je umetanje S, umjesto Se, između dva sloja Te u Bi₂Te₂Se (slika 3.0.2 (a)). Time se, zbog veće elektronegativnosti S, smanjuje apsolutna energija valentne vrpce što dodatno povećava procjep i odvaja Diracovu točku od volumnih stanja [106]. Međutim, zbog velike razlike između veličine slojeva S i Bi, nemoguće je dobiti termodinamički stabilan spoj Bi₂Te₂S. Potrebno je,



Slika 3.0.2: Shematski prikaz rasporeda pojedinih elemenata u kristalnoj strukturi: (a) Bi_2Te_2Se , (b) $Bi_2(Se_{1-x}Te_x)_3$ i (c) $(Bi_{1-x}Sb_x)_2(Se_{1-y}Te_y)_3$. Preuzeto iz [105].

dakle, nekako smanjiti slojeve Bi. To se opet može napraviti zamjenom dijela Bi sa Sb (atom Sb je manji). Nađeno je da je kompozicija $Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te_2S$ stabilna [105]. Taj materijal je značajnije manje dopiran stanjima defekata. Dopiranje se može dodatno smanjiti substitucijom vrlo malog udjela Sn na mjesto Bi. U tom procesu Sn predstavlja akceptor koji kompenzira intrinzično n -dopiranje i time se efektivna gustoća nosioca dodatno smanjuje [107]. Konačni materijal je $Bi_{1.08}Sn_{0.02}Sb_{0.9}Te_2S$. Dopiranje sa Sn se ponekad označava i kao $Sn:Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te_2S$. Kristalna struktura materijala je i dalje ista kao i kod Bi_2Se_3 i Bi_2Te_3 , a osnovna gradivna jedinica materijala je sada modificirani peterosloj (slika 3.0.3).



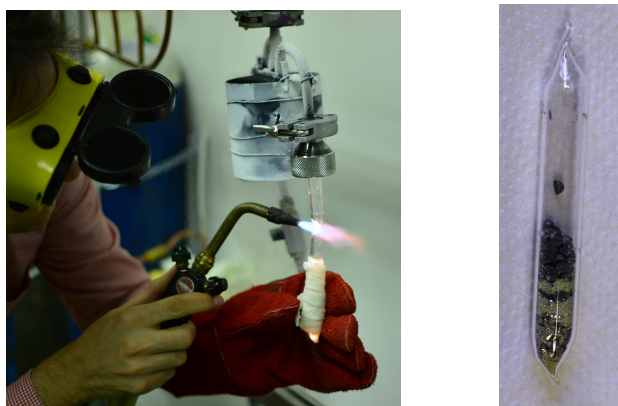
Slika 3.0.3: Prikaz strukture materijala $Sn:Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te_2S$. Osnovna gradivna jedinica sastoji se od 5 atomskih slojeva. Sloj S "usendvičen" je između slojeva Bi/Sb, dopiranih sa Sn, i slojeva Te. Preuzeto iz [105].

U sklopu ovog rada usavršena je metoda sinteze materijala $Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te_2S$, koja se razlikuje od one korištene u [105]. Napravljena je osnovna karakterizacija uzoraka XRD mjerenjem. Mjerena je temperaturna ovisnost otpora i magnetootpora (MR) čime su procijenjeni osnovni parametri elektronske strukture i potvrđeno postojanje vodljivih površinskih stanja.

3.1 Sinteza $Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te_2S$

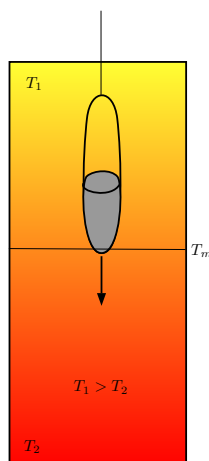
Monokristal $Sn:Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te_2S$ sintetiziran je metodom kristalizacije iz taljevine. U toj metodi svi su elementi pomiješani zajedno i zatvoreni u vakuumiranoj kvarcnoj ampuli. Grijanjem svi elementi reagiraju i rezultat je taljevina $Sn:Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te_2S$. Kontroliranim hlađenjem taljevine započinje kristalizacija.

Korišteni su elementi visoke čistoće ($> 99.99\%$) u obliku granula (granulacija cca 2-3 mm) i praha (S je u prahu). Elementi se u danom omjeru stavljaju u kvarcnu cijev sa zatvorenim dnom. Drugi kraj cijevi se zataljuje uz istovremeno ispumpavanje difuznom pumpom (vakuum od $\sim 10^{-6}$ mbar) (slika 3.1.1). Za zataljivanje se koristi plamen mješavine vodika i kisika.



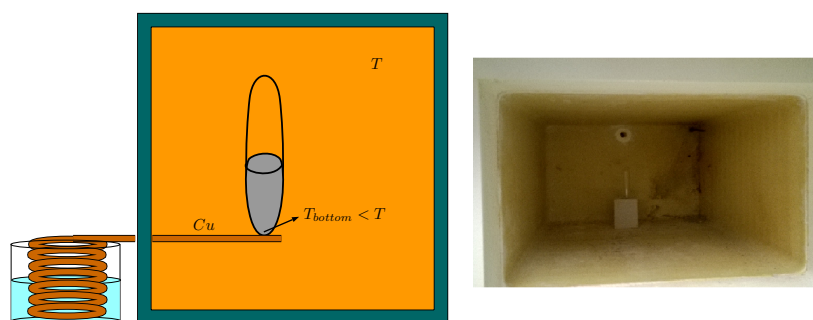
Slika 3.1.1: Zataljivanje kvarcne cijevi u ampulu (lijevo). Ampula s elementima u kojoj je vakuum od $\sim 10^{-6}$ mbar (desno).

Kvarcna ampula se zatim stavlja u peć i ugrijava na $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ da bi elementi reagirali. Na toj temperaturi su sigurno svi pojedinačni elementi u tekućoj i plinovitoj fazi (tališta elemenata su: Sb- $630\text{ }^{\circ}\text{C}$, Te- $449\text{ }^{\circ}\text{C}$, Bi- $271\text{ }^{\circ}\text{C}$, Sn- $232\text{ }^{\circ}\text{C}$, Se- $221\text{ }^{\circ}\text{C}$, S- $115\text{ }^{\circ}\text{C}$), a i za nastalu slitinu se očekuje da je ta temperatura iznad temperature njenog tališta. Ampula se na $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ drži 48 h. Nakon toga se ampula kontrolirano hladi kroz otprilike 4 dana. Glavna ideja kristalizacije iz taljevine je da se početak kristalizacije inducira u što manjem području unutar ampule. Kristal onda dalje raste iz tog mjesta. U [105] monokristal $SnBi_{1.1}Sb_{0.9}Te_2S$ je sintetiziran korištenjem Bridgmanove metode. U toj metodi se ampula s materijalom jako sporo (nekoliko mm/h), vertikalno, spušta u peći s temperaturnim gradijentom (slika 3.1.2). Prelaskom u područje temperature ispod temperature tališta započinje kristalizacija na samom dnu ampule, slika 3.1.2, i kristal raste daljnjim spuštanjem ampule.



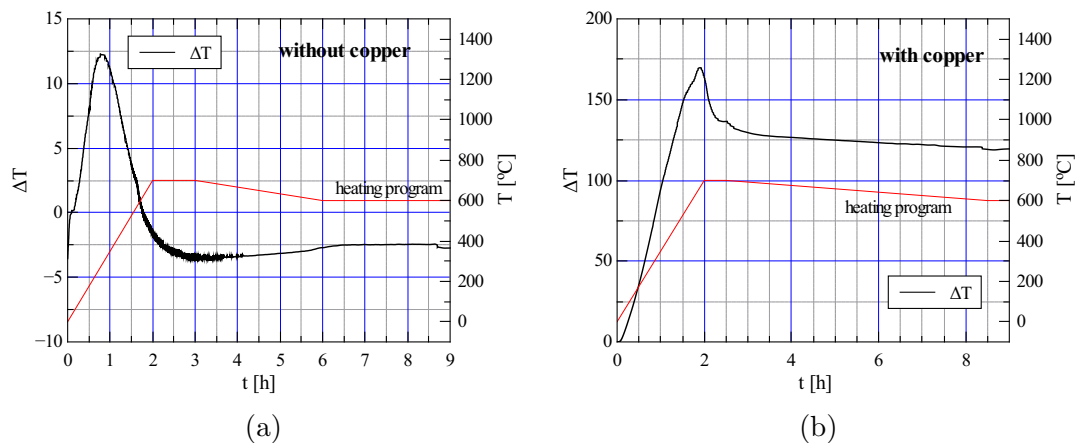
Slika 3.1.2: Shematski prikaz Bridgmanove metode rasta kristala. Ampula s taljevinom se sporo (nekoliko mm/h) spušta u gradijentu temperature. Ulaskom u područje ispod temperature taljenja materijala započinje kristalizacija na samom dnu ampule.

Sinteza Sn:Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te₂S u ovom radu napravljena je na sljedeći način: Dno ampule s taljevinom, koja se nalazi u peći i cijela je na istoj temperaturi, u kontaktu je s bakrenim štapom čiji se veći dio nalazi izvan peći (slika 3.1.3). Temperatura u peći se zatim polako smanjuje (kroz cca 4 dana). Bakreni štap odvodi toplinu i prilikom hlađenja dno ampule ima najnižu temperaturu. Na taj način inducira se početak kristalizacije na samom dnu ampule, slično kao kod Bridgmanove metode. Bakreni štap ulazi u peć kroz rupu u zidu peći i dodatno se može hladiti vodom izvan peći.



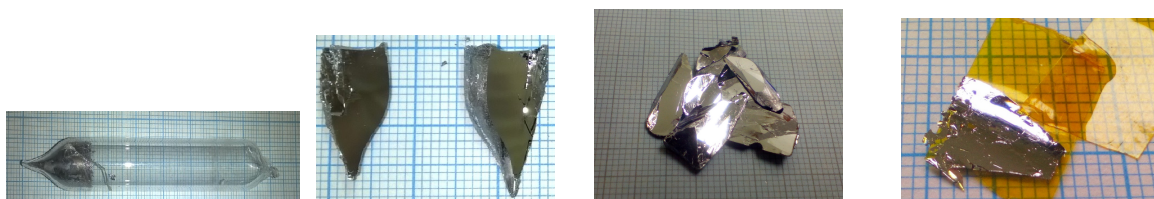
Slika 3.1.3: Shematski prikaz sinteze Sn:Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te₂S (lijevo). Dno ampule unutar peći je u kontaktu s bakrenim štapom čiji se veći dio nalazi izvan peći i dodatno hladi. Prilikom spuštanja temperature peći dno ampule je na najnižoj temperaturi i tu započinje kristalizacija. Ampula u peći (desno).

Prije same sinteze napravljeno je testno mjerenje da se vidi postoji li, i ako da, kolika je razlika temperature na nekoliko cm iznad bakrenog štapa i na bakrenom štapu za vrijeme grijanja i hlađenja peći. Mjerenje je uspoređeno sa slučajem kada nema bakrenog štapa, a temperature se mjere na istim mjestima (slika 3.1.4). Crvenom linijom je pri-



Slika 3.1.4: Razlika temperature na nekoliko centimetara iznad bakrenog štapa i na bakrenom štapu (b) i razlika temperatura na istim mjestima kada nema bakrenog štapa (a). Crvena linija prikazuje program peći prilikom mjerenja.

kazan program peći tijekom kojeg se mjerila razlika temperatura. Razlika temperatura mjerena je termočlancima u konfiguraciji za mjerenje razlike temperature. U području stabilne temperature peći, kada nema bakrenog štapa, dno ampule (bliže dnu peći) ima oko 2 stupnja višu temperaturu od točke nekoliko cm iznad nje (grijači su smješteni u stijenkama peći) (slika 3.1.4 (a)). U slučaju kada se umetne bakreni štap, temperatura na njemu je za oko 120 stupnjeva niža od temperature na točki iznad njega (slika 3.1.4 (b)). Efekt odvođenja topline bakrenim štapom je očito značajan. Razlika temperature u unutrašnjosti ampule je sigurno manja od 120 stupnjeva jer kvarc nije toliko dobar vodič topline (razlika temperatura je mjerena bez ampule), ali je za očekivati da i dalje postoji značajna razlika temperature.



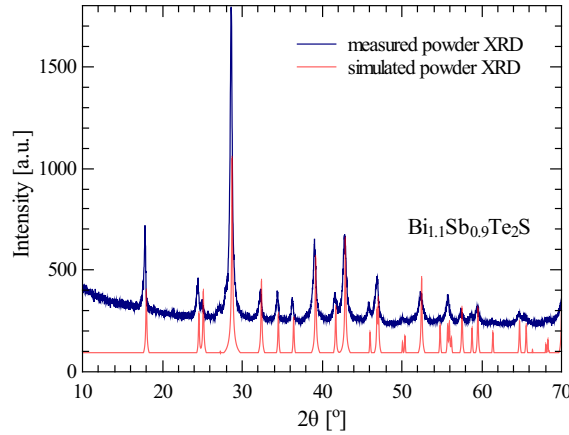
Slika 3.1.5: Kristalni uzorak Sn:Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te₂S. Kristalizirani materijal u ampuli (lijevo). Materijal se, zbog slojevite strukture vrlo dobro kala. Cijeli grumen otkalan na pola (sredina). Materijal otkalan na više djelova (sredina). Materijal na ljepljivoj traki (desno).

Na slici 3.1.5 prikazan je dobiveni kristalni Sn:Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te₂S. Zbog slojevite strukture Sn:Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te₂S se dobro kala. Velike otkalane i sjajne površine ukazuju da se stvarno radi o jednom ili nekoliko velikih sraslih kristala. Kalanjem se mogu oblikovati dobri uzorci za transportna mjerenja. Vrlo tanki uzorci mogu se dobiti i korištenjem ljepljive

trake. Laganim povlačenjem skida se vrlo tanki sloj materijala (slika 3.1.5).

3.2 Rendgenska difrakcija (XRD)

Napravljena je XRD snimka praha sintetiziranog Sn:Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te₂S, slika 3.2.1 (plava linija).



Slika 3.2.1: Izmjereni XRD praha Sn:Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te₂S (plava linija). Simulirani XRD praha za poznatu kristalnu strukturu Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te₂S određenu u [105].

Sistemičnom promjenom sastava polaznog Bi₂Se₃ i Bi₂Te₃ ne mijenja se njihova kristalna struktura tako da se i za Sn:Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te₂S očekuje da ima tetradimitnu strukturu prostorne grupe $R\bar{3}m$ [105]. Autori rada [105] su prilagodbom poznatog XRD difraktograma za slitinu Bi₂Te_{1.6}S_{1.4} [108] na XRD praha Sn:Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te₂S odredili parametre rešetke i položaje atoma u Sn:Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te₂S, tablica 3.1.

Crvenom linijom na slici 3.2.1 prikazana je simulacija XRD praha (napravljena u programu Mercury) za Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te₂S teradimitne kristalne strukture, prostorne grupe $R\bar{3}m$, s parametrima danim u tablici 3.1. Vidimo da je slaganje izvrsno. Svaki vrh

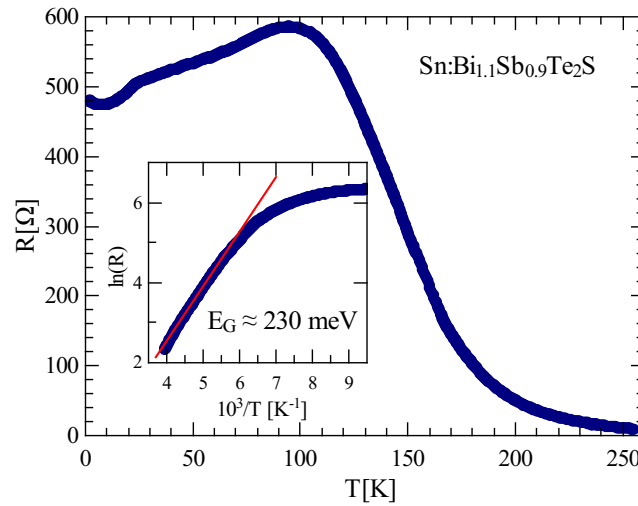
Tablica 3.1: Parametri rešetke i položaji atoma u Sn:Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te₂S određeni prilagodbom poznatog XRD difraktograma na izmjereni XRD praha u [105].

$a = 4.21053(5) \text{ \AA}$			$c = 29.55453(25) \text{ \AA}$
Atom	x	y	z
Bi	0	0	0.39173
Sb	0	0	0.39173
Te	0	0	0.21509
S	0	0	0

u izmjerenom XRD (plava linija) može se identificirati s vrhom iz simuliranog XRD, što potvrđuje da je sintetizirani Sn:Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te₂S jednofazni sistem. Prilagodbom simuliranog XRD (crvena linija) na mjereni XRD (plava linija) možemo odrediti konstante rešetke u sintetiziranom Sn:Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te₂S, $a = 4.2043(5)$ Å, $c = 29.570(5)$ Å. Kao što se i očekuje, konstante rešetke su vrlo slične onima iz tablice 3.1.

3.3 Temperaturna ovisnost otpora

Mjerena je temperaturna ovisnost otpora sintetiziranog Sn:Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te₂S, slika 3.3.1. Otpor je mjeran metodom četiri kontakta, na uzorku dimenzija $\approx 4 \times 2$ mm, dobivenom ekstraolacijom pomoću ljepljive trake (debljina uzorka ≈ 50 μm). Kontakti su napravljeni srebrnom pastom. Otpor je mjeran DC metodom u kriostatu u rasponu od 250 – 2 K.



Slika 3.3.1: Izmjerena temperaturna ovisnost otpora sintetiziranog uzorka Sn:Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te₂S. Smanjivanje otpora s temperaturom za temperature ispod ~ 100 K posljedica je vodljivih površinskih stanja. Linearnom prilagodbom na $\ln(R) - 1/T$ ovisnost za visoke temperature može se procijeniti iznos energijskog procjeka (umetak).

Na višim temperaturama otpor eksponencijalno raste s padom temperature što ukazuje na postojanje energijskog procjeka E_G u elektronskoj strukturi. U tom području otpor je obrnuto proporcionalan broju nosioca u vodljivoj vrpici i zadovoljava [109]

$$R \propto e^{\frac{E_G}{2k_B T}}. \quad (3.3.1)$$

Linearnom prilagodbom na $\ln(R) - 1/T$ ovisnost za visoke temperature može se procijeniti iznos energijskog procjepa u materijalu, umetak na slici 3.3.1. Procijenjeni energijski procjep je

$$E_G \approx 230 \text{ meV}. \quad (3.3.2)$$

Energijski procjep je nešto manji nego u materijalu prikazanom u [105], gdje je nađeno da je $E_G \approx 350 \text{ meV}$.

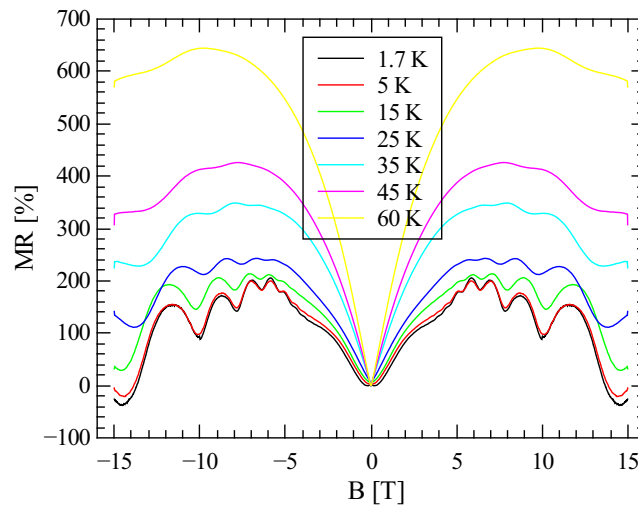
Na temperaturama ispod cca 100 K otpor počinje opadati s temperaturom. Taj efekt se može povezati s dominacijom vodljivih površinskih stanja na nižim temperaturama. Efekt je opažen i u ostalim 3D TI članovima tetradimitnih halkogenida [34, 35, 110].

3.4 Kvantne oscilacije u magnetootporu (MR)

MR u uzorku Sn:Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te₂S je mjereno u magnetskom polju od -15 T do 15 T za nekoliko različitih temperatura. Na uzorak su postavljena četiri naponska kontakta u konfiguraciji za mjerenje longitudinalnog MR i Hallovo napona, slika 3.4.1.

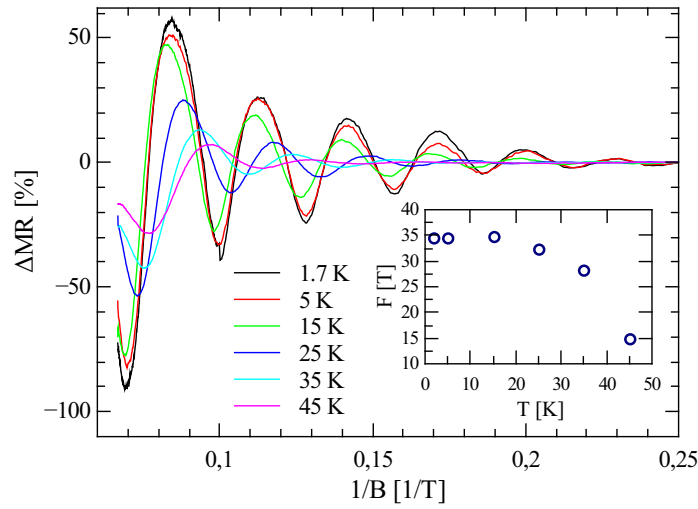


Slika 3.4.1: Fotografija uzorka Sn:Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te₂S na nosaču. Kontakti su napravljeni srebrnom pastom u konfiguraciji za mjerenje longitudinalnog MR i Hallovo napona.



Slika 3.4.2: Izmjereni MR u uzorku Sn:Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te₂S na različitim temperaturama.

Izmjereni MR na različitim temperaturama prikazan je na slici 3.4.2. Jasno su vidljive kvantne oscilacije u MR (Shubnikov de Haas oscilacije - SdH oscilacije). U ovom slučaju magnetsko polje okomito je na ravninu uzorka (uzorak je oblika tanke pločice tako da je ravnina uzorka okomita na c kristalnu os). Mjerenje je napravljeno i u konfiguraciji u kojoj je magnetsko polje u ravnini uzorka. U tom slučaju kvantne oscilacije nisu opažene. To je pokazatelj da se radi o kvantnim oscilacijama površinskih vodljivih elektrona, a ne elektrona iz volumnog dijela uzorka. Čisti oscilatorni dio MR, u $1/B$ ovisnosti, prikazan je na slici 3.4.3. Oscilatorni dio dobiven je oduzimanjem pozadinskog signala na koji su superponirane oscilacije.



Slika 3.4.3: Čisti oscilatorni dio MR u SnBi_{1.1}Sb_{0.9}Te₂S u ovisnosti $1/B$ za različite temperature.

Može se primijetiti da se frekvencija SdH oscilacija smanjuje s temperaturom, umetak na slici 3.4.3. Frekvencija kvantnih oscilacija, F , određena je površinom presjeka Fermijeve površine i normale na magnetsko polje, $\mathcal{A}_0$, $F = \hbar \mathcal{A}_0 / 2\pi e$ (izraz (2.3.63)). Ako je presjek kružnica radiusa k_F (ili se može aproksimirati kao kružnica s efektivnim k_F) onda je $F = \hbar k_F^2 / 2e$. Dakle, smanjenje frekvencije oscilacija znači da se smanjuje k_F odnosno snižava Fermijeva energija. Poznato je da se Fermijeva energija mijenja s temperaturom. Koristeći Sommerfeldov razvoj može se doći do relacije koja opisuje promjenu Fermijeve energije (kemijskog potencijala μ) s temperaturom za slučaj 2D linearne disperzije, $E(k) = \hbar v k$, kakvu imaju vodljiva površinska stanja u TI:

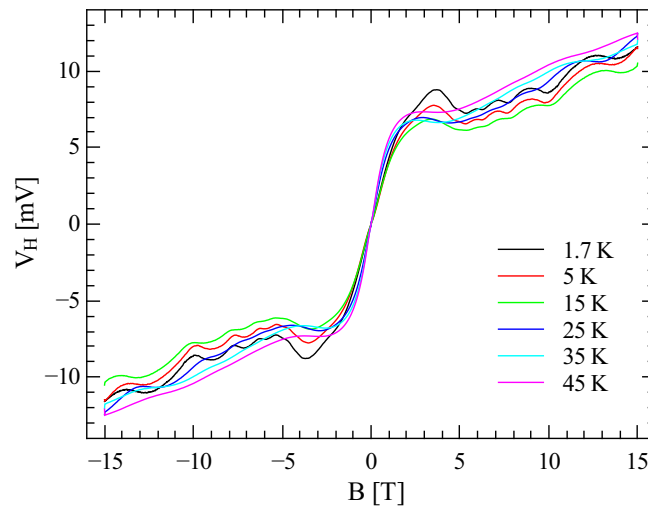
$$\mu(T) \approx E_F^2 - \frac{4\pi^3 k_B^2}{3\hbar^2 v^2} T^2. \quad (3.4.1)$$

Ako se iskoristi relacija $F = \hbar k_F^2 / 2e = \mu^2 / 2\hbar v^2$ dolazi se do ovisnosti frekvencije kvantnih oscilacija s temperaturom:

$$F(T) = F(T = 0) - \frac{2\pi^3 k_B^2}{3e\hbar^3 v^4} T^2. \quad (3.4.2)$$

Ako se na izmjerenu ovisnost frekvencije o temperaturi prilagodi gornja relacija sa brzinom v kao parametrom, za v se dobiva potpuno nefizikalni rezultat, $v \sim 10^{19}$ m/s. Fermijeva brzina se u površinskim stanjima TI kreće oko $10^4 - 10^6$ m/s. Dakle, možemo zaključiti da tako značajna promjena frekvencije kvantnih oscilacija s temperaturom nije posljedica temperaturne ovisnosti Fermijeve energije. Dana promjena frekvencije odgovara promjeni Fermijeve energije od ≈ 40 meV. Koji je točno mehanizam zaslužan za toliko smanjenje Fermijeve energije nije poznato.

Na Slici 3.4.4 prikazan je izmjereni Hallov napon u uzorku Sn:Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te₂S.



Slika 3.4.4: Izmjereni Hallov napon u uzorku Sn:Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te₂S na različitim temperaturama.

Iz izgleda Hallovog napona može se zaključiti da se radi o viševrpčanom sustavu (dva ili više kanala transporta naboja). Dva kanala su sigurno volumna i površinska stanja. Međutim, ne može se isključiti postojanja dodatnih vrpca od nečistoća i defekata. Da bi se napravila prilagodba Hallove otpornosti za viševrpčani sustav i odredilo gustoću pojedinih nosioca potrebno je znati mobilnosti svakog kanala za što su potrebna detaljnija mjerenja.

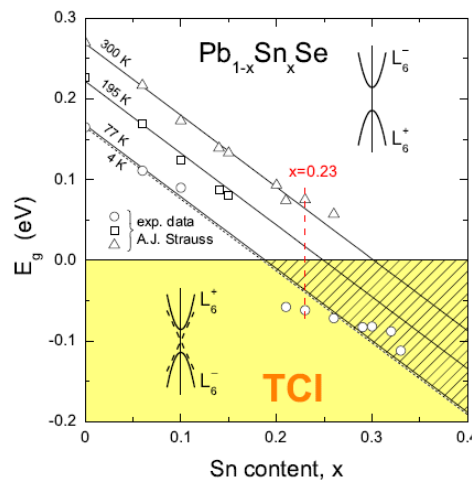
3.5 Zaključak - $Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te_2S$

Ideja ovih mjerenja bila je samo osnovna karakterizacija sintetiziranih uzoraka. Zaključak je da se radi o kvalitetnim monokristalnim uzorcima i jasno je pokazano da postoje indikacije vodljivih površinskih stanja. Međutim, situacija u $Sn:Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te_2S$ još uvijek nije potpuno jasna. Za pronađeno značajno smanjenje frekvencije SdH oscilacija s povećanjem temperature trenutno nema konkretnog objašnjenja. Moguće da postoje dodatna stanja unutar energetskog procjepa u koja, povećanjem temperature, ulazi veliki broj elektrona, što značajno snižava nivo Fermijeve energije. Očito se radi o vrlo zanimljivim fizikalnim efektima tako da su detaljnija mjerenja, na više različitih uzoraka, planirana u skoroj budućnosti.

Poglavlje 4

$\text{Pb}_{0.83}\text{Sn}_{0.17}\text{Se}$

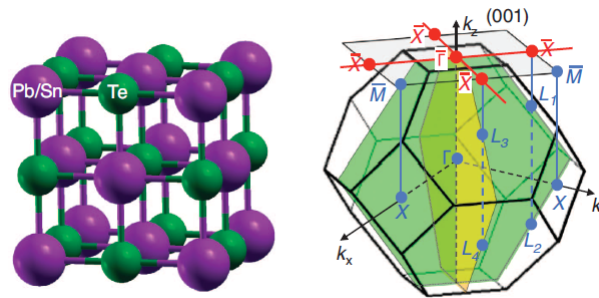
Slitine $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ i $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ poznate su još od 60-tih godina prošlog stoljeća. Radi se o poluvodičima u kojima se energijski procjep mijenja s koncentracijom Sn, x , i temperaturom [111, 112, 113, 114]. Zamjena Pb sa Sn u $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ i $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ mijenja jakost spin-orbit vezanja, što utječe na elektronsku strukturu. Evolucija energetskog procjepa s koncentracijom x u $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ prikazana je na slici 4.0.1. Povećanje koncentracije Sn uzrokuje zatvaranje energijskog procjepa na specifičnoj koncentraciji x_c . Daljnjim povećanjem koncentracije x energijski procjep se ponovno otvara, ali s invertiranim poretkom vrpce (pariteti stanja na vrhu, odnosno dnu vrpce, koje su odvojene procjepom, mijenjaju predznake). Energijski procjep ovisi i o temperaturi pa se za svaku temperaturu inverzija vrpce u ovisnosti o koncentraciji Sn dešava na drugom x_c (slika 4.0.1).



Slika 4.0.1: Ovisnost energijskog procjepa u slitini $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ o koncentraciji Sn i temperaturi. Na kritičnoj koncentraciji x_c energijski procjep mijenja predznak, odnosno dolazi do inverzije vrpce. Faza s invertiranim vrpcama, u kojoj je $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ KTI, označena je žutom bojom. Preuzeto iz [77].

Tek je kasnije pokazano da faza s invertiranim vrpca u $Pb_{1-x}Sn_xSe$ i $Pb_{1-x}Sn_xTe$ odgovara KTI [77, 115], područje označeno žutom bojom na slici 4.0.1. $Pb_{1-x}Sn_xSe$ i $Pb_{1-x}Sn_xTe$ su uglavnom proučavani kao KTI za koncentracije $x = 0.23$ u $Pb_{1-x}Sn_xSe$ [77] i $x = 0.6$ u $Pb_{1-x}Sn_xTe$ [115], u kojima se eksperimentalno potvrdilo postojanje površinskih stanja.

$Pb_{1-x}Sn_xSe$ i $Pb_{1-x}Sn_xTe$ kristaliziraju u istoj kristalnoj strukturi kamenih soli (struktura NaCl, prostorne grupe $Fm\bar{3}m$) kao i SnTe (slika 4.0.2). $Pb_{1-x}Sn_xSe$ posjeduje direktni energijski procjep na 4 ekvivalentne L točke u Brillouinovoj zoni (slika 4.0.2). Inverzija vrpce s promjenom koncentracije Sn dešava se na sve četiri L točke. Impulsi na ravnini $\Gamma L_1 L_2$ ili $\Gamma L_3 L_4$ (slika 4.0.2) su invarijantni na refleksiju s obzirom na (110) zrcalne ravnine u realnom prostoru. U poglavlju o KTI pokazano je kako se na takvim ravninama u Brillouinovoj zoni može definirati zrcalni Chernov broj N_M koji predstavlja topološku invarijantu. Inverzijom vrpce na dvije točke u $\Gamma L_1 L_2$ ($\Gamma L_3 L_4$) N_M poprima netrivialnu vrijednost.



Slika 4.0.2: Kristalna struktura i Brillouinova zona za $Pb_{1-x}Sn_xSe$ i $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Preuzeto iz [115].

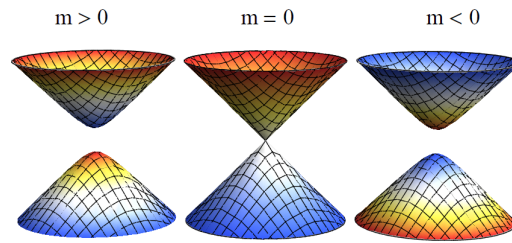
Osim KTI faze i površinskih stanja, zanimljiva je i sama disperzija volumnih stanja oko procjepa u $Pb_{1-x}Sn_xSe$. U $Pb_{1-x}Sn_xSe$ se valentna i vodljiva vrpca, odvojene procjepom, mogu opisati masenim Diracovim hamiltonijanom:

$$H(\mathbf{k}) = m\Gamma_0 + v \sum_i k_i \Gamma_i, \quad (4.0.1)$$

gdje su Γ_i Diracove gamma matrice. Valentna i vodljiva vrpca imaju simetričnu disperziju,

$$E_{c,v}(k) = \pm \sqrt{m^2 + v^2 k^2}, \quad (4.0.2)$$

i odvojene su procjepom $E_g = 2|m|$ (slika 4.0.3). Parametar mase u (4.0.2) određen je spin-orbit interakcijom, a promjena njegovog predznaka odgovara inverziji vrpce (poglavlje 1.1) i prelasku u fazu KTI (slika 4.0.3). Na samom prijelazu, kada je $m = 0$, valentna i vodljiva vrpca dodiruju se u četiri L točke i to je situacija Diracovog polumetala opisanog u poglavlju 1.2.2 (Diracov polumetal na prijelazu iz NI u TI). Prema rezultatima prikazanim na slici 4.0.1, za temperature oko 4 K, zatvaranje energijskog procjepa dešava se za koncentraciju $x = 0.17 - 0.18$.



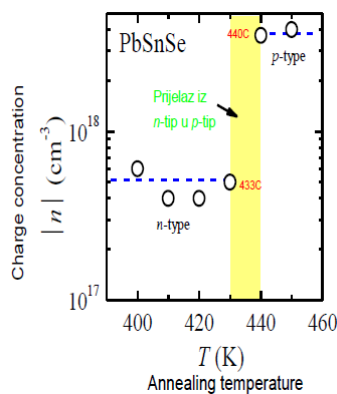
Slika 4.0.3: Vrpce opisane masenim Diracovim hamiltonijanom. Promjena predznaka parametra m odgovara inverziji vrpce, a za $m = 0$ imamo slučaj Diracovog polumetala.

Naša ideja bila je proučiti fazu Diracovog polumetala u Pb_{1-x}Sn_xSe na prijelazu iz NI u KTI. U tu svrhu sintetizirani su uzorci Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se i napravljena su mjerenja otpornosti, magnetootpora i magnetizacije na nekoliko različitih uzorka Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se.

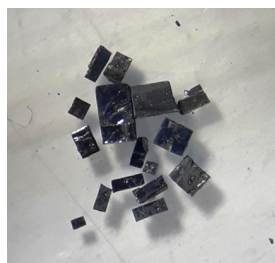
4.1 Sinteza i termičko napuštanje uzoraka

Sinteza Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se napravljena je metodom kristalizacije iz taljevine. Elementi visoke čistoće pomješani su u danim omjerima i stavljeni u kvarcnu ampulu vakumiranu na tlak $< 10^{-5}$ mbar (proces zataljivanja ampule opisan je u poglavlju 3.1, slika 3.1.1). Materijal je zagrijan na 1100 °C i držan na toj temperaturi nekoliko dana uz povremeno mućkanje taljevine. Temperatura se zatim lagano spušta na 900 °C pri čemu dolazi do kristalizacije. Pri završetku hlađenja ampula s materijalom se trenutno hladi stavljanjem u vodu. Na taj se način sprječava prelazak u druge niskotemperaturne faze materijala. Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se vrlo dobro kristalizira tako da prilikom hlađenja nije bilo potrebno koristiti dodatno hlađenje dna ampule bakrenom šipkom, kao u sintezi Sn:Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te₂S. Otkalani komadi dobivenog kristalnog materijala su zatim termički napušteni¹ 48 h u parama Sn

¹Termičko napuštanje je držanje uzoraka na povišenoj temperaturi u inertoj atmosferi tako da se iducira dodatno preslagivanje konstituenata u kristalnoj strukturi i tako smanji broj defekata. Ako se



Slika 4.1.1: Koncentracija nosioca naboja u ovisnosti o temperaturi napuštanja u uzorcima Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se. U uzorcima napuštanim na temperaturama od 433 °C do 440 °C dolazi do prelaska između *n* i *p* tipa vodljivosti, što znači da je u tim uzorcima Fermijeva energija blizu Diracove točke.



Slika 4.1.2: Sintetizirani monokristalni uzorci Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se.

na temperaturama od 400 °C do 450 °C. Termičkim napuštanjem u parama Sn smanjuje se broj Sn-šupljina, a time se reducira broj nosioca naboja koji dolaze od elektronskih stanja defekata. Na slici 4.1.1 prikazana je ovisnost gustoće nosioca o temperaturi termičkog napuštanja. Vidimo da se napuštanjem u području temperatura od 433 °C do 440 °C izmjenjuju *n* i *p* tip vodljivosti. To znači da se u uzorcima napuštanim na spomenutim temperaturama Fermijeva energija nalazi blizu Diracove točke. Tip i gustoća nosioca na slici 4.1.1 određeni su mjerenjem Hallovo napona.

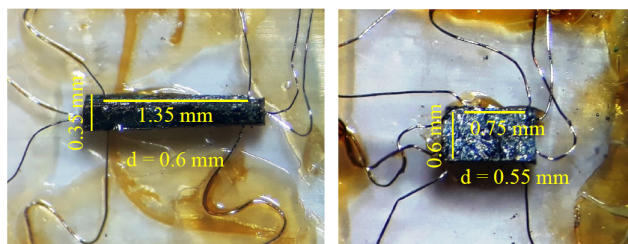
Otkalani monikristalni uzorci Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se prikazani su na slici 4.1.2.

4.2 Magnetizacija i transport

U uzorcima Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se napravljena su mjerenja magnetizacije i transporta.

Magnetizacija je mjerena SQUID magnetometrom (Quantum Design) u Cambridgeu. Uzorci masa 30 – 70 mg učvršćeni su u slamci tako da je mjerena magnetizacija u [001] radi o amorfnoj strukturi na isti način može se inducirati kristalizacija u materijalu.

smjeru, u polju do 5 T. Provjera prisustva mogućih fermagnetskih nečistoća u uzorcima napravljena je mjerenjem magnetizacije na višim temperaturama (300 K, 110 K). U uzorcima nije nađen nikakav feromagnetski odziv. Magnetizacija je mjerena u 4 različita uzorka napuštana na različitim temperaturama između 433 °C i 438 °C, na različitim temperaturama od 5–20 K tako da su uzorci najprije ohlađeni na 5 K. U tekstu ćemo različite uzorke razlikovati temperaturom na kojoj su napušteni iako pretpostavljamo da su u tom području napuštanja uzorci otprilike iste koncentracije nosioca naboja (slika 4.1.1).



Slika 4.2.1: Uzorci $Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se$ s kontaktima za transportna mjerenja. Uzorak napuštan na 435 °C (lijevo). Uzorak napuštan na 436 °C (desno).

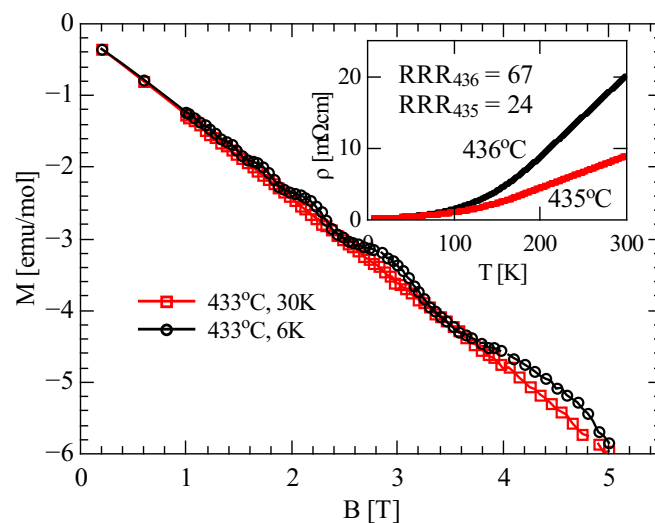
Transportna mjerenja napravljena su u Zagrebu u poljima od -16 T do 16 T i na različitim temperaturama između 1.7 K i 85 K. Šest kontakata, u konfiguraciji za mjerenje magnetootpora i Hallovo napona, slika 4.2.1 (struja je puštana kroz dvije žice tako da zapravo ima 8 kontakata na slici), napravljeno je kontaktnim varenjem². Transportna mjerenja rađena su na dva različita uzorka koja su dobivena kalanjem većih uzoraka napuštenih na 436 °C i 435 °C kojima je mjerena magnetizacija (slika 4.2.1).

Na slici 4.2.2 prikazana je izmjerena magnetizacija na uzorku napuštanom na 433 °C za temperature 6 K i 30 K. Vidimo da $Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se$ ima dijamagnetski odziv sa superponiranim kvantnim oscilacijama vidljivim na niskim temperaturama na poljima već od 1 T. Ostali uzorci imaju jednaku ovisnost magnetizacije pa zbog preglednosti nisu prikazani na slici. Dijamagnetska susceptibilnost za mjerenje prikazano na slici 4.2.2 iznosi $-1.1 \cdot 10^{-4}$ emu/T. To je puno jači dijamagnetski odgovor od Langevinovog dijamagne-

²Kod kontaktnog varenja tanka platinska (ili zlatna) žica ($25 \mu m$) vari se direktno na uzorak tako da se kroz žicu i uzorak (koji su u kontaktu) pusti kratki puls struje. Struja zagrijava žicu na kontaktu s uzorkom i ona se vari na sam uzorak. Zagrijavanje žice je vrlo kratko i lokalizirano tako da samo varenje ne povećava temperaturu cijelog uzorka. Puls struje dobiva se tako da je u seriju s uzorkom i žicom, preko pinceta, spojen kondenzator. Kada se žica namjesti na željeno mjesto na uzorku, kondenzator se isprazni zatvaranjem sklopke (nogom). Jakost struje podešava se naponom kojim se nabija kondenzator. Kontakti napravljeni kontaktnim varenjem su praktički idealni kontakti, s najmanjim kontaktnim otporom ($< 0.5 \Omega$). Da li će se platinska žica zavariti s uzorkom ovisi o sastavu uzorka. Uzorci materijala visoke temperature taljenja se u pravilu puno teže kontaktno vare.

tizma elemenata u $Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se$, koji iznosi $-7.5 \cdot 10^{-5}$ emu/T. To je karakteristično za polumetale i poluvodiče malog energetskog procjepa u kojima, zbog vrlo male efektivne mase elektrona i velikog žiromagnetskog faktora g , Landauov dijamagnetizam nadjačava ostale magnetske odzive.

Umetak na slici 4.2.2 prikazuje temperaturnu ovisnost otpornosti uzoraka napuštanih na $435^\circ C$ i $436^\circ C$. Uzorci pokazuju metalno ponašanje. Omjer otpornosti na 300 K i 2 K (RRR, eng. *residual resistivity ratio*), koji je pokazatelj kvalitete uzorka³, istaknut je u umetku.

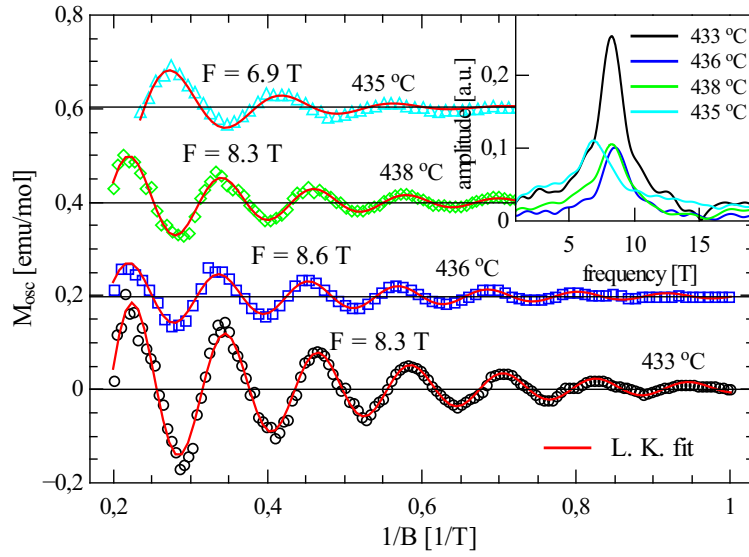


Slika 4.2.2: Izmjerena magnetizacija u uzorku $Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se$ napuštanom na $433^\circ C$ na 6 K i 30 K. Umetak prikazuje temperaturnu ovisnost otpornosti uzoraka $Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se$ napuštanih na $435^\circ C$ i $436^\circ C$.

Izolirane kvantne oscilacije u magnetizaciji (de Haas van Alphen - dHvA, oscilacije) u $1/B$ ovisnosti, na niskim temperaturama, za 4 različita uzorka, prikazane su na slici 4.2.3. Umetak na slici 4.2.3 prikazuje Fourierov transformat (FFT) dHvA oscilacija iz kojega je određena frekvencija oscilacija. Frekvencija oscilacija se od uzorka do uzorka ne razlikuje značajno.

Na slici 4.2.4 prikazane su izolirane dHvA oscilacije za uzorke napuštane na $433^\circ C$ i $435^\circ C$ na različitim temperaturama. Kao što se i očekuje, amplituda oscilacija se smanjuje s porastom temperature. Oscilatorni dio magnetizacije se može opisati Lifshitz-Kosevich

³RRR se u metalnim materijalima često koristi kao mjera kvalitete uzorka. Otpornost na niskoj temperaturi (temperature na kojima otpornost počne saturirati), na kojoj su svi fononski modovi ugašeni, određena je samo defektima u kristalu. Što je ta otpornost manja defekata ima manje i RRR je veći.



Slika 4.2.3: Izolirani oscilatorni doprinos (dHvA oscilacije) u magnetizaciji različitih uzoraka $Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se$ na niskim temperaturama u $1/B$ ovisnosti. FFT oscilacija prikazan je u umetku. Crvena linija je prilagodba LK formule na mjerenja.

(LK) formulom (poglavlje 2, izraz (2.3.63)):

$$\Delta M = A_0 A_T A_D B^{1/2} \sin \left[2\pi \left(\frac{F}{B} + \beta - \frac{1}{8} \right) \right], \quad (4.2.1)$$

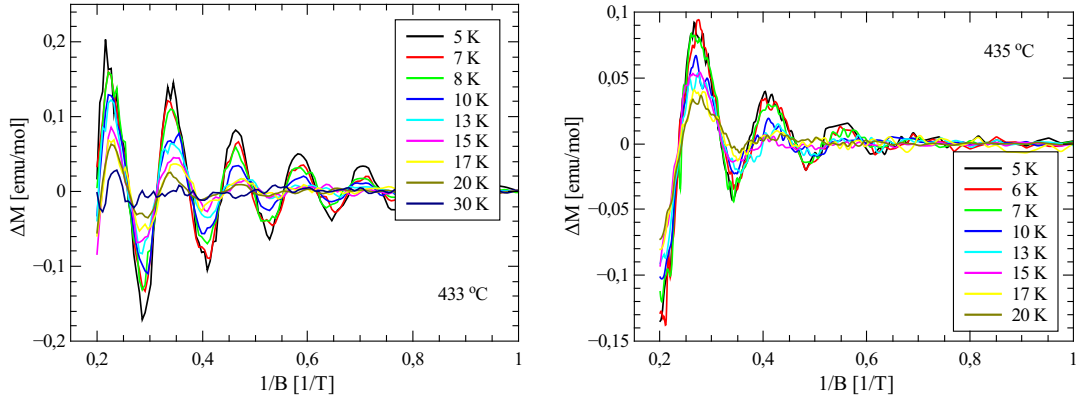
gdje je A_0 dimenzionalna konstanta (u koju smo uključili i spinski faktor $\cos(\frac{\pi}{2} g_e \frac{m^*}{m_e})$ iz (2.3.68)),

$$A_T = \frac{\alpha T/B}{\sinh(\alpha T/B)}, \quad (4.2.2)$$

a

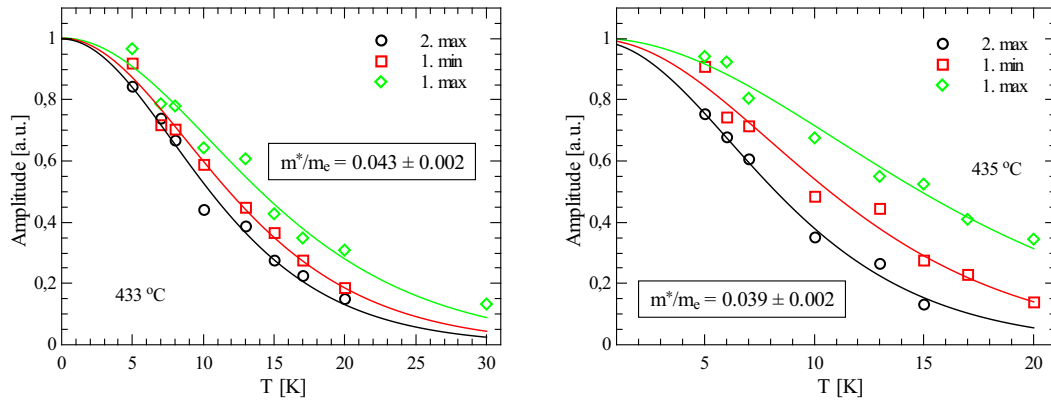
$$A_D = e^{-\alpha T_D/B}. \quad (4.2.3)$$

Faktor α je definiran u izrazu (2.3.68), $\alpha = 14.69 m_c^*/m_e \text{ K}^{-1}T$, kao i Dingleova temperatura T_D . Faza $2\pi\beta$ u (4.2.1) je jednaka Berryjevoj fazi. Može se pokazati da je za Diracove elektrone Berryjeva faza π , dok je za Schrödingerove elektrone 0 [4]. Prema svojoj definiciji Berryjeva faza ulazi direktno u oscilatorni dio kvantnih oscilacija kao faza koju elektron dobiva prilikom zatvaranja putanje u impulsnom i realnom prostoru u magnetskom polju. Fermijeva površina u $Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se$ je bliska sfernom obliku [77] tako da je ekstremalni presjek normale na magnetsko polje i Fermijeve površine maksimum pa faktor $1/8$ u (4.2.1) dolazi s minus predznakom. Crvena linija na slici 4.2.3 je prilagodba LK formule na izmjerene dHvA oscilacije. Prilagodbom izraza (4.2.2) na temperaturnu



Slika 4.2.4: Izolirane dHvA oscilacije na različitim temperaturama za uzorke $Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se$ napuštane na 433 °C i 435 °C.

ovisnost amplitude oscilacija (α je parametar prilagodbe) može se odrediti omjer ciklotronske efektivne mase i mase elektrona m_c^*/m_e . Na slici 4.2.5 je prikazana temperaturna ovisnost amplitude oscilacija na 1. maksimumu, 1. minimumu i 2. maksimumu za uzorke napuštane na 433 °C i 435 °C. Punom linijom prikazana je prilagodba izraza (4.2.2). Određena ciklotronska efektivna masa elektrona za dva uzorka je $m_c^* = (0.043 \pm 0.002)m_e$ (433 °C) i $m_c^* = (0.039 \pm 0.002)m_e$ (435 °C).



Slika 4.2.5: Temperaturna ovisnost amplitude oscilacija u magnetizaciji za uzorke $Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se$ napuštane na 433 °C i 435 °C na 1. maksimumu, 1. minimumu i 2. maksimumu. Punom linijom označena je prilagodba na izraz (4.2.2) iz koje je određena ciklotronska efektivna masa elektrona.

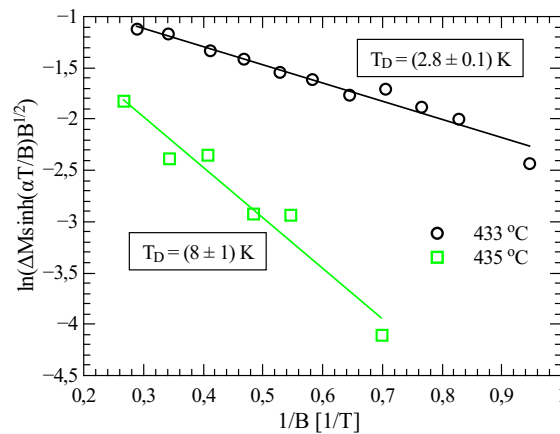
Iz ovisnosti amplitude o inverznom magnetskom polju može se odrediti Dingleova temperatura T_D , koja je povezana s kvantnim vremenom raspršenja τ_Q ⁴ relacijom $T_D = \hbar/k_B\tau_Q$. Za inverzna polja na kojima su maksimumi oscilacija, relaciju (4.2.1) možemo

⁴Vrijeme raspršenja elektrona koji kruže po zatvorenim orbitama u magnetskom polju.

linearizirati kao

$$\ln \left[\Delta M B^{1/2} \sinh \left(\frac{\alpha T}{B} \right) \right] = -\frac{\alpha T_D}{B} + \ln(const.). \quad (4.2.4)$$

Na slici 4.2.6 prikazana je linearizacija jednadžbe (4.2.4) i određene Dingleove temperature iz koeficijenta pravca za uzorke napuštane na 433 °C i 435 °C. Dingleove temperature od 2.8 K i 8 K odgovaraju vremenima raspršenja: $\tau_Q = 4.3 \cdot 10^{-13}$ s (433 °C) i $\tau_Q = 1.5 \cdot 10^{-13}$ s (435 °C). Dobivene vrijednosti Dingleovih temperatura objašnjavaju puno izraženije dHvA oscilacije u uzorku napuštanom na 433 °C (slika 4.2.3). Uzorak napuštan na 435 °C očito ima više nečistoća pa elektroni naprave manje kružnih orbita prije nego se rasprše. Nakon raspršenja elektron više nije u dobro definiranom Landauovom nivou i to smanjuje amplitudu kvantnih oscilacija.



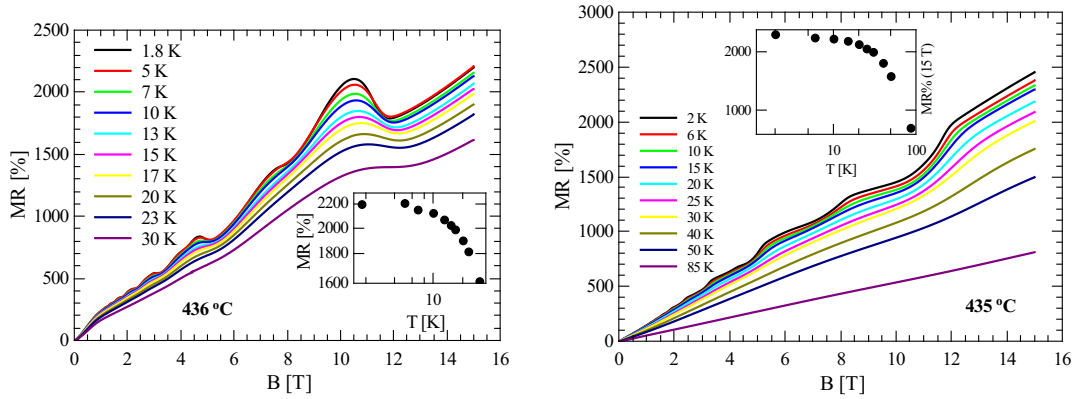
Slika 4.2.6: Linearizacija jednadžbe (4.2.4) za uzorke $Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se$ napuštane na 433 °C i 435 °C. Iz koeficijenta pravca može se odrediti Dingleova temperatura.

Uzorci za transportna mjerenja dobiveni su kalanjem većih uzoraka napuštanih na 436 °C i 435 °C kojima je mjerena magnetizacija. Transportna mjerenja napravljena su DC metodom. Kroz uzorak je puštena konstantna struja od 10 mA u smjeru [001] ravnine s magnetskim poljem okomitim na nju. Napon je mjeran nanovoltmetrom unutrašnjeg otpora od 10 GΩ na konstantnoj temperaturi kriostata. Magnetsko polje kontinuirano je mijenjano konstantnom brzinom od −15 T do 15 T. Na slici 4.2.7 prikazan je izmjereni MR,

$$MR = \frac{\rho_{xx}(B) - \rho_{xx}(0)}{\rho_{xx}(0)} \cdot 100\%, \quad (4.2.5)$$

gdje je ρ_{xx} longitudinalna komponenta otpornosti, koja je dobivena simetrizacijom sirovog

signala⁵, na spomenutim uzorcima i na temperaturama od 1.7 K do 30 K odnosno 85 K.



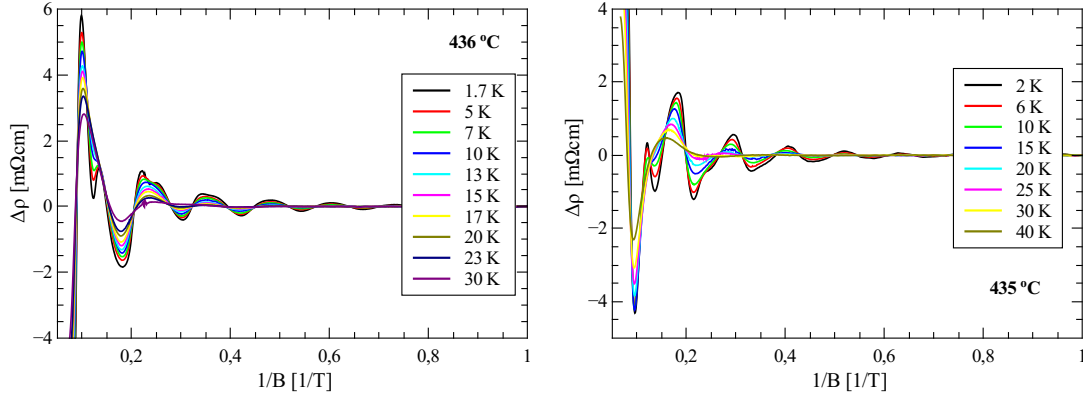
Slika 4.2.7: Izmjereni MR na uzorcima $Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se$ napuštanim na 436 °C i 435 °C za različite temperature. U umetku je prikazana temperaturna ovisnost MR na 15 T.

MR se sastoji od jake linearne pozadine (povećanje od $\sim 2500\%$ za polje od 15 T na 1.7 K) sa superponiranim kvantnim oscilacijama. Unatoč jakom pozadinskom signalu kvantne oscilacije se, na 1.7 K, počinju uočavati već na ~ 1 T. Niska frekvencija kvantnih oscilacija omogućuje ulazak sustava u kvantni limit na poljima do 15 T⁶. Na Slici 4.2.7 se može uočiti da MR, nakon zadnje oscilacije, ulazi u linearni režim u kojem više nema naznaka oscilatorne komponente.

Izolirane kvantne oscilacije u otpornosti, za dva uzorka, prikazane su na slici 4.2.8. Ze-emanovo cijepanje Landauovih nivoa će se u kvantnim oscilacijama očitovati kao cijepanje maksimuma ili minimuma. Na slici 4.2.8 možemo uočiti takvo cijepanje u oscilacijama otpornosti na velikim poljima i niskim temperaturama. Međutim, za uzorak napuštan na 436 °C se cijepa maksimum dok se u uzorku napuštanom na 435 °C cijepa minimum (za očekivati je da će se u oba slučaja cijepati maksimum ili minimum). Razlog tome je što kvantne oscilacije u otpornosti, za općeniti slučaj, nisu opisane LK formulom. LK formula dobivena je razmatranjem ponašanja magnetizacije sustava u jakom magnetskom polju, a pokazali smo da je longitudinalna vodljivost (ali ne i otpornost) proporcionalna derivaciji

⁵Zbog nesavršene geometrije samog uzorka i stavljenih kontakata na uzorak, sirovi signal (napon koji se mjeri) uvijek se sastoji od doprinosa longitudinalnog otpora i Hallovo doprinosa. Longitudinalna komponenta je simetrična na promjenu predznaka magnetskog polja dok je Hallova komponenta anti-simetrična. Zbrajanjem (simetrizacijom) ukupnog signala za $+B$ i $-B$ eliminira se Hallov doprinos, a oduzimanjem (antisimetrizacijom) eliminira se longitudinalna komponenta.

⁶Kvantni limit postiže se kada je samo jedan Landauov nivo popunjen, odnosno svi elektroni su u prvom Landauovom nivou ($n = 0$). Minimumi gustoće stanja i energije sustava javljaju se na poljima $B_n(k_z) = \frac{1}{n+1} \frac{m_e \varepsilon'_F(k_z)}{\hbar e}$, ((2.3.22)). Ako efektivnu Fermijevu površinu ε'_F prikažemo preko površine $\mathcal{A}$, ((2.3.12)), i stavimo $n = 0$ (zadnji minimum), polje $B_0(k_z) = \frac{\mathcal{A}\hbar}{2\pi e} = F$. Dakle, oko polja koja odgovaraju frekvenciji oscilacija sustav ulazi u kvantni limit.



Slika 4.2.8: Oscilatorna komponenta otpornosti u ovisnosti o inverznom polju za uzorke Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se napuštane na 436 °C i 435 °C za različite temperature.

magnetizacije po magnetskom polju (SdH oscilacije), izraz (2.3.75). Vodljivost je tenzor i njena longitudinalna komponenta σ_{xx} (vodljivost u x smjeru kada je električno polje u x smjeru) povezana je s komponentama tenzora otpornosti na sljedeći način:

$$\sigma_{xx} = \frac{\rho_{xx}}{\rho_{xx}^2 + \rho_{yx}^2}, \quad (4.2.6)$$

gdje su ρ_{xx} i ρ_{yx} longitudinalna i transverzalna (Hallova) komponenta otpornosti. Dakle, ako se istovremeno mjeri ρ_{xx} i ρ_{yx} moguće je odrediti tenzor vodljivosti. Odnos oscilatornih komponenti otpornosti i vodljivosti određuje odnos komponenti ρ_{xx} i ρ_{yx} . Ako je $\rho_{yx} \gg \rho_{xx}$, što je uglavnom slučaj kod materijala male koncentracije nosioca (poluvodiči), onda vrijedi

$$\sigma_{xx} \approx \frac{\rho_{xx}}{\rho_{yx}^2}. \quad (4.2.7)$$

Ako zapišemo ρ_{xx} kao zbroj oscilatorne komponente $\Delta\rho_{xx}$ i pozadinskog signala ρ_{xx}^0 , σ_{xx} postaje

$$\sigma_{xx} \approx \frac{1}{\rho_{yx}^2}(\Delta\rho_{xx} + \rho_{xx}^0). \quad (4.2.8)$$

Iz gornjeg izraza je jasno da je oscilatorni dio otpornosti tada proporcionalan oscilatornom dijelu vodljivosti $\Delta\sigma_{xx}$:

$$\Delta\rho_{xx} \propto \Delta\sigma_{xx}. \quad (4.2.9)$$

U slučaju uobičajenom za metale, kada je $\rho_{yx} \ll \rho_{xx}$, σ_{xx} postaje

$$\sigma_{xx} \approx \frac{1}{\rho_{xx}} = \frac{1}{\rho_{xx}^0} \frac{1}{1 + \frac{\Delta\rho_{xx}}{\rho_{xx}^0}}. \quad (4.2.10)$$

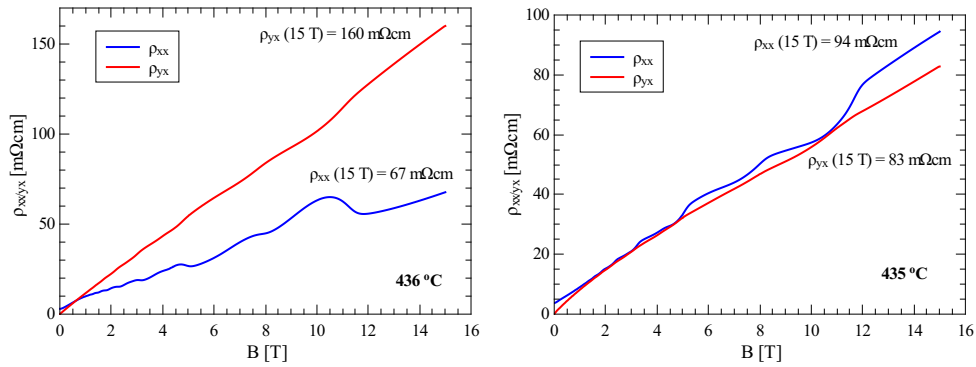
U većini slučajeva je oscilatorna komponenta puno manja od neoscilatorne pa se gornji izraz može dodatno aproksimirati kao

$$\sigma_{xx} \approx \frac{1}{\rho_{xx}^0} \left(1 - \frac{\Delta \rho_{xx}}{\rho_{xx}^0} \right). \quad (4.2.11)$$

Vidimo da je u ovom slučaju oscilatorna komponenta otpornosti u protufazi s oscilatornom komponentom vodljivosti:

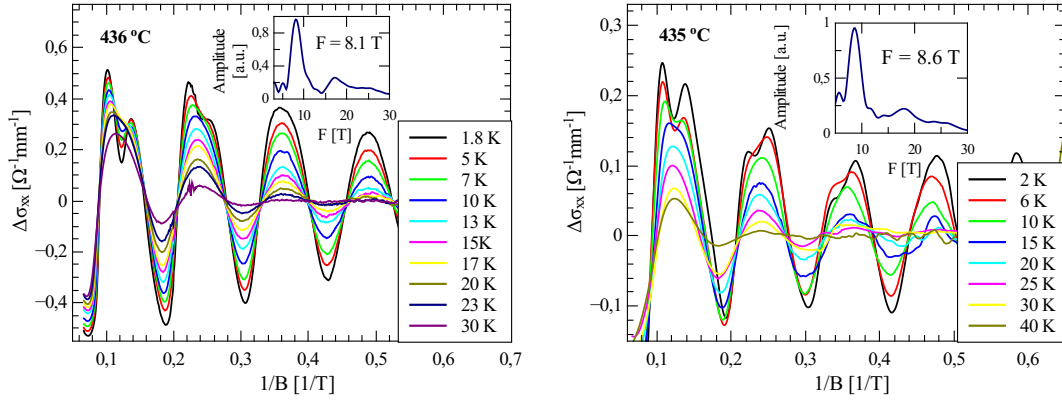
$$\Delta \rho_{xx} \propto -\Delta \sigma_{xx}. \quad (4.2.12)$$

Na slici 4.2.9 uspoređene su otpornosti $\rho_{xx}(B)$ i $\rho_{yx}(B)$ za uzorke napuštane na 436 °C i 435 °C. U uzorku napuštanom na 436 °C je otpornost $\rho_{yx}(15T) = 160 \text{ m}\Omega\text{cm}$, više nego dvostruko veća od $\rho_{xx}(15T) = 67 \text{ m}\Omega\text{cm}$, dok su u uzorku napuštanom na 435 °C, $\rho_{yx}(15T)$ i $\rho_{xx}(15T)$ usporedivih vrijednosti (slika 4.2.9).



Slika 4.2.9: Usporedba otpornosti ρ_{xx} i ρ_{yx} na 1.7 K odnosno 2 K za uzorke napuštane na 436 °C i 435 °C. U uzorku napuštanom na 436 °C $\rho_{yx}(15T) > \rho_{xx}(15T)$ dok su u uzorku napuštanom na 435 °C $\rho_{yx}(15T)$ i $\rho_{xx}(15T)$ usporedive.

Razlika u odnosu otpornosti ρ_{xx} i ρ_{yx} u dva uzorka objašnjava pojavu Zeemanovog cijepanja u maksimumu odnosno minimumu oscilacija u dva različita uzorka. Pošto su istovremeno mjereni ρ_{xx} i ρ_{yx} moguće je izračunati longitudinalnu vodljivost σ_{xx} , izraz (4.2.6), i izolirati samo oscilatorni dio. Na slici 4.2.10 prikazana je oscilatorna komponenta longitudinalne vodljivosti na različitim temperaturama za uzorke napuštane na 436 °C i 435 °C. Vidimo da se sada u oba uzorka, zbog Zeemanove interakcije, cijepaju maksimumi, kao što se i očekuje. Intuitivno je jasno da do maksimuma u longitudinalnoj vodljivosti dolazi kada Landauov nivo prelazi preko Fermijeve energije jer tada, na Fermijevoj energiji, postoje stanja koja mogu davati vodljivost u x smjeru (magnetsko polje ne utječe na gibanje elektrona u z smjeru, a električno polje je u x smjeru).



Slika 4.2.10: Oscilatorna komponenta longitudinalne vodljivosti na različitim temperaturama za uzorke $Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se$ napuštane na 436 °C i 435 °C. Na prva dva maksimuma može se uočiti Zeemanovo cijepanje Landauovih nivoa. Umetci prikazuju FFT oscilacija.

Iz Zeemanovog cijepanja maksimuma u vodljivosti možemo procijeniti žiromagnetski faktor g_e elektrona u $Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se$. Položaji Landauovih nivoa su ekvidistantni na skali F/B i periodički prelaze preko Fermijeve površine. Uz dodatno Zeemanovo cijepanje, koje na skali F/B ima oblik (poglavlje 2.3.3)

$$S = \frac{1}{2}g_e \frac{m^*}{m_e}, \quad (4.2.13)$$

varijabla F/B , za koju Landauov nivo prelazi preko Fermijeve površine, može se zapisati kao (slijedi iz uvjeta semiklasične kvantizacije, izraz (2.2.51))

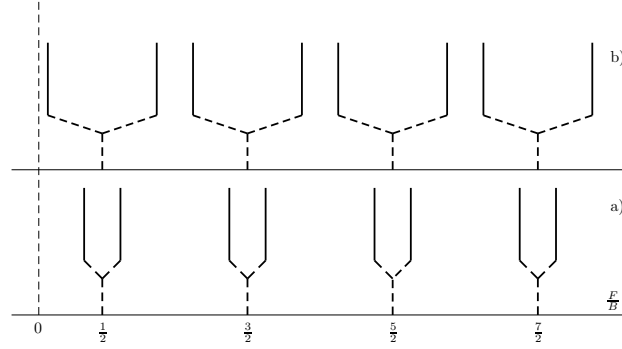
$$\frac{F}{B} = n + \gamma \pm \frac{1}{2}S, \quad (4.2.14)$$

gdje je γ konstanta iz izraza (2.2.51) ($\gamma \approx 1/2$). Ako pretpostavimo da je Zeemanovo cijepanje manje od pola razmaka između Landauovih nivoa, slučaj a) na slici 4.2.11, žiromagnetski faktor možemo procijeniti iz izraza

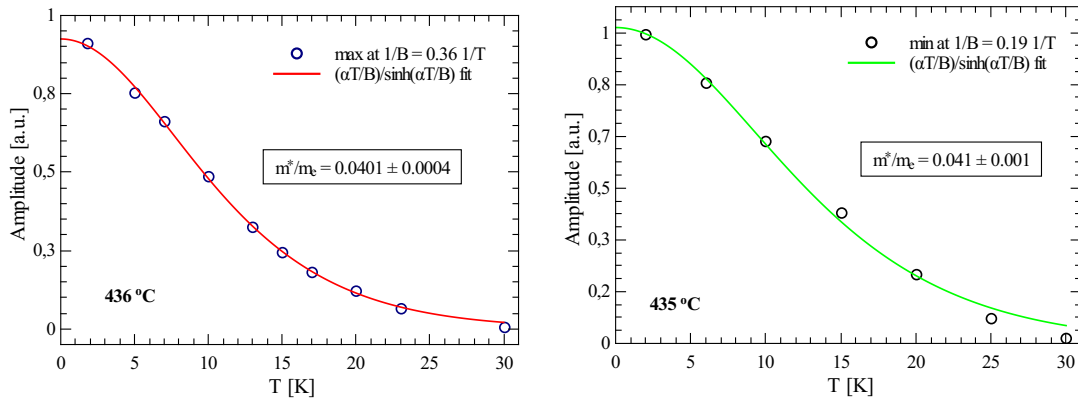
$$F\Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{1}{2}g\frac{m^*}{m_e}, \quad (4.2.15)$$

gdje je $\Delta\left(\frac{1}{B}\right)$ cijepanje maksimuma u $1/B$. U slučajevima a) i b) na slici 4.2.11 cijepanje nivoa je efektivno isto, ali se radi o različitim g_e faktorima. To predstavlja glavni problem u određivanju g_e direktno iz opaženog cijepanja u kvantnim oscilacijama [97]. U slučaju $Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se$, maksimum u vodljivosti na inverznom polju od $\approx 0.1 \text{ T}^{-1}$ trebao bi biti

prvi maksimum, pošto kvantni limit započinje oko 8 T. Prvi se maksimum cijepa, što ne bi bio slučaj da se radi o situaciji b) na slici 4.2.11. Procijenjeni g_e iz izraza (4.2.15) iznosi $g_e \sim 14$. To je očekivana vrijednost za slučaj jake spin-orbit interakcije kakvu imamo u $Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se$.



Slika 4.2.11: Shematski prikaz Zeemanovog cijepanja Landauovih nivoa. U slučajevima a) i b) imamo isto efektivno cijepanje, ali se radi o različitim žiromagnetskim faktorima g_e



Slika 4.2.12: Prilagodba ovisnosti (4.2.2) na temperaturnu ovisnost amplitude oscilacija u σ_{xx} i određene ciklotronske efektivne mase za uzorke $Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se$ napuštane na 436 °C i 435 °C.

Temperaturna ovisnost amplitude oscilacija u vodljivosti σ_{xx} je, kao i u slučaju magnetizacije, dana izrazom (4.2.2). Na slici 4.2.12 je prikazana prilagodba ovisnosti (4.2.2) na temperaturnu ovisnost amplitude oscilacija u σ_{xx} i određene ciklotronske efektivne mase za dva uzorka. Vrijednosti ciklotronske efektivne mase odgovaraju onima dobivenim iz dHvA oscilacija (slika 4.2.5).

Primijetimo da se frekvencija SdH oscilacija i dHvA oscilacija razlikuje za uzorak napuštan na 435 °C (slike 4.2.3 i 4.2.10). Kao što je spomenuto, uzorci za transportna

mjerenja napravljeni su kalanjem većih uzoraka na kojima je mjerena magnetizacija. Postoji mogućnost da uzorci nisu potpuno homogeni. S vremenom je primijećeno izlučivanje određenog materijala na površini uzorka, postoji mogućnost da je to Se. S obzirom na to moguće je da se kalanjem većeg uzorka dobije manji uzorak malo drugačijih svojstava.

4.2.1 Berryjeva faza

Iz kvantnih oscilacija moguće je odrediti i Berryjevu fazu elektrona. Berryjeva faza elektrona linearne disperzije je π (za elektrone parabolične disperzije Berryjeva faza je 0). Minimumi u oscilacijama vodljivosti dešavaju se kada je Fermijeva energija točno na polovici između dva Landauova nivoa. Tada je cijeli broj Landauovih nivoa ispod E_F popunjen, a ostali su prazni. Svakom minimumu u oscilatornom dijelu vodljivosti može se pridijeliti cijeli broj N koji označava broj popunjenih Landauovih nivoa. U poglavlju 2.3.4 pokazali smo da je oscilatorni dio vodljivosti proporcionalan derivaciji oscilatornog dijela magnetizacije:

$$\sigma_{osc} \propto \frac{\partial M_{osc}}{\partial B}. \quad (4.2.16)$$

Dominantni dio oscilatornog doprinosa u vodljivosti je tada

$$\sigma_{osc} \propto -\cos \left[2\pi \left(\frac{F}{B} + \beta - \frac{1}{8} \right) \right] = \cos \left[2\pi \left(\frac{F}{B} + \beta - \frac{1}{8} - \frac{1}{2} \right) \right]. \quad (4.2.17)$$

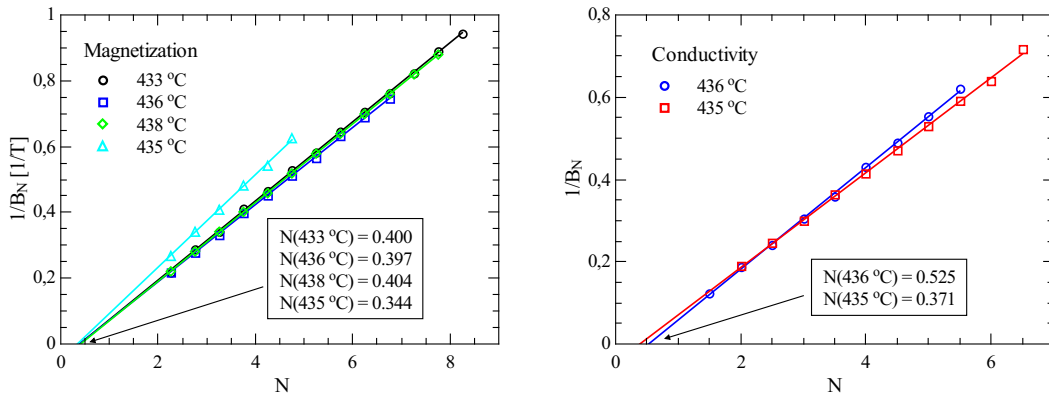
Da bi kosinus funkcija imala minimum, njen argument mora zadovoljavati

$$2\pi \left(\frac{F}{B} + \beta - \frac{1}{8} - \frac{1}{2} \right) = (2N - 1)\pi. \quad (4.2.18)$$

Ako pravilno indeksiramo minimume cijelim brojem N i nacrtamo pravac $1/B_N - N$, gdje je $1/B_N$ inverzno polje na kojem se nalaze minimumi i maksimumi oscilacija, on će, za $1/B_N = 0$, sijeći N os na $N = \beta - 1/8$. Dakle, ako se radi o Diracovim elektronima ($\beta = 1/2$), pravac $1/B_N - N$ sijeći će N os na ≈ 0.375 , dok će za Schrödingerove elektrone taj odsječak biti ≈ 0.125 . Ako minimume u oscilacijama vodljivosti indeksiramo s cijelim brojevima N , maksimumima onda možemo pridijeliti indekse $N + 1/2$ da bi točke legle na isti pravac.

Na isti način možemo odrediti Berryjevu fazu i iz oscilacija magnetizacije. Lako se može pokazati da ako, za slučajeve Diracovih i Schrödingerovih elektrona, želimo dobiti

odsječke na N osi (N za $1/B_N = 0$) identične onima kod vodljivosti, minimume oscilacija magnetizacije moramo indeksirati s $N - 1/4$, a maksimume s $N + 1/4$. Ako se radi o velikim Fermijevim površinama, odnosno visokim frekvencijama oscilacija, popunjen je veliki broj Landauovih nivoa i teško je odrediti točni N koji pridjeljujemo pojedinom minimumu oscilacija. N se tada može odrediti tako da se pravac $1/B_N$ - N ekstrapolira do $1/B_N = 0$ i podesi N tako da odsječak na N osi bude između 0 i 1. Na slici 4.2.13 prikazani su pravci $1/B_N$ - N za oscilacije u magnetizaciji (lijevo) i vodljivosti (desno) s određenim odsječcima na N osi za $1/B_N = 0$ za sve mjerene uzorke. Određeni odsječci iz oscilacija u magnetizaciji su za sve uzorke sličnih vrijednosti, dok je u slučaju vodljivosti njihova razlika nešto veća, ali su i dalje vrijednosti odsječaka puno bliže onima za Diracove elektrone. Dakle, iz priloženih vrijednosti odsječaka možemo zaključiti da elektroni u Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se imaju Diracovu disperziju.

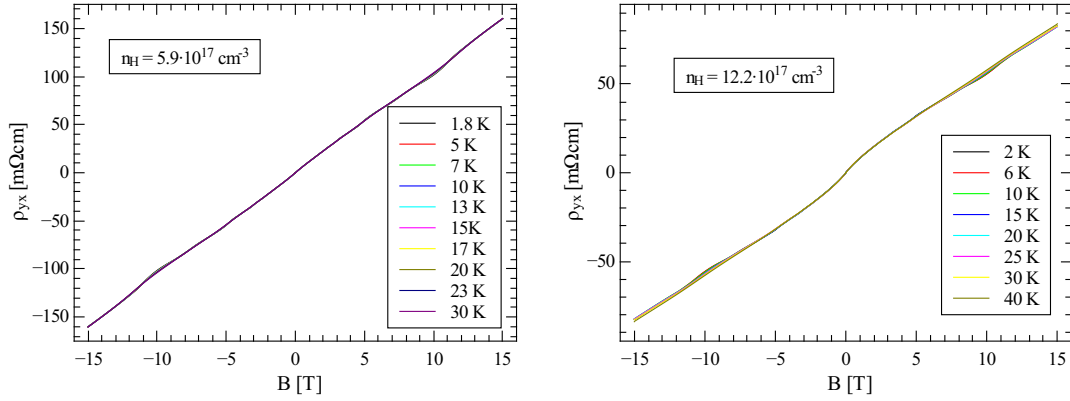


Slika 4.2.13: $1/B_N$ - N pravci dobiveni iz oscilacija u magnetizaciji (lijevo) i vodljivosti (desno) za sve mjerene uzorke Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se. Naznačeni su dobiveni odsječci na N osi za $1/B_N = 0$, kojima se potvrđuje Diracova priroda elektrona u Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se.

4.2.2 Gustoća nosioca

Ako je ekstremalni presjek Fermijeve površine i normale na smjer magnetskog polja kružnica radijusa k_F onda je frekvencija kvantnih oscilacija $F = \hbar k_F^2/2e$. Uz pretpostavku sferične Fermijeve površine gustoća elektrona koji doprinose kvantnim oscilacijama je $n_{SDH} = k_F^3/3\pi^2 = \left(\frac{2eF}{\hbar}\right)^{3/2} \frac{1}{3\pi^2}$. Za uzorke Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se, na kojima su rađena transportna mjerenja, gustoće nosioca n_{SDH} iznose: $n_{SDH}(436^\circ\text{C}) = 1.3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ i $n_{SDH}(435^\circ\text{C}) = 1.4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Gustoća nosioca može se odrediti i iz izmjerenog Hallovo napona. Ta gustoća nosioca



Slika 4.2.14: Hallova otpornost za uzorke Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se napuštane na 436 °C i 435 °C na različitim temperaturama.

može se razlikovati od one dobivene iz kvantnih oscilacija jer u transportu mogu sudjelovati i nosioci koji ne doprinose kvantnim oscilacijama. Na Fermijevoj energiji mogu postojati stanja veće efektivne mase i manje mobilnosti (na primjer stanja od defekata) koja neće doprinositi u kvantnim oscilacijama, ali hoće u transportu. Na slici 4.2.14 prikazana je Hallova otpornost ρ_{yx} ⁷ za uzorke napuštane na 436 °C i 435 °C za različite temperature. Hallova otpornost, a time i gustoća nosioca, se s temperaturom ne mijenja. Iz položaja uzoraka na nosaču i smjera magnetskog polja znamo da su nosioci elektroni, a gustoće istih iznose $n_H(436^\circ\text{C}) = 5.9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ i $n_H(435^\circ\text{C}) = 12.2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Zatvaranje energijskog procjepa u Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se se dešava na 4 L točke u Brillouinovoj zoni. Fermijeva površina na svakoj od 4 L točke, u kvantnim oscilacijama, će doprinositi istom frekvencijom. Ako gustoću nosioca n_{sdH} za uzorak napuštan na 436 °C pomnožimo s 4 ona se dobro slaže s gustoćom nosioca n_H dobivenom iz Hallove otpornosti. Možemo zaključiti da su u uzorku napuštanom na 436 °C, na Fermijevoj energiji, prisutni samo Diracovi elektroni koji doprinose u kvantnim oscilacijama. S druge strane, u uzorku napuštanom na 435 °C je $n_H \gg 4n_{sdH}$. Taj rezultat upućuje na postojanje dodatnih stanja na Fermijevoj energiji koja ne doprinose u kvantnim oscilacijama. To je vidljivo i iz oblika Hallove otpornosti na niskim magnetskim poljima, koja u tom dijelu ima nelinearni oblik. Takav oblik je karakterističan za sustave u kojima postoji više različitih nosioca naboja. To se može povezati i s činjenicom da je Dingleova temperatura u uzorku napuštanom na 435 °C znatno viša nego u ostalim uzorcima, što znači da je u tom uzorku prisutno više defekata.

⁷Hallova otpornost ρ_{yx} definirana je kao $\frac{V_H}{I} d$, gdje je V_H Hallov napon, a d je debljina uzorka. Vrijedi $\rho_{yx} = -\frac{1}{n_H e} B$, gdje je n_H gustoća nosioca.

4.2.3 Ostali parametri nosioca

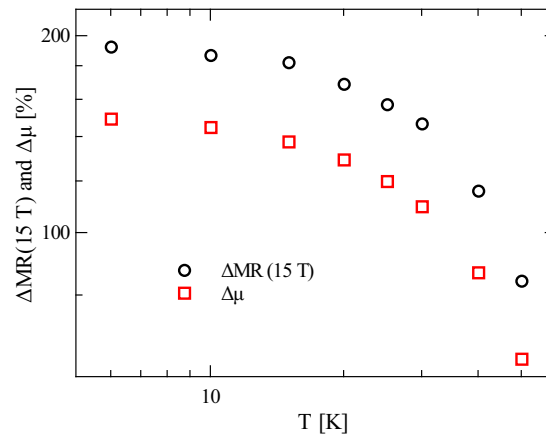
Odredit ćemo ostale parametre Fermijeve površine za uzorak Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se napuštanjem na 436 °C. Istim postupkom linearizacije jednadžbe (4.2.1) (izraz (4.2.4) i slika 4.2.6), za uzorak napuštanjem na 436 °C se dobiva $T_D = 5.4$ K. To odgovara kvantnom vremenu raspršenja $\tau_Q = \hbar/(2\pi k_B T_D) = 2.2 \cdot 10^{-13}$ s. Kvantna mobilnost (određena kvantnim vremenom raspršenja τ_Q) $\mu_Q = e\tau_Q/m_c^* = 9.7 \cdot 10^3$ cm²/Vs. Drudeova mobilnost, određena vodljivošću (otpornošću) na niskim temperaturama, je $\mu_D = 1/(en_H \rho_{xx}(1.8\text{K})) = 3.5 \cdot 10^4$ cm²/Vs. Razlog razlike vrijednosti kvantne i Drudeove mobilnosti su različiti relevantni mehanizmi raspršenja. Kod Drudeove mobilnosti relevantnija su raspršenja pod velikim kutevima dok su kod kvantne mobilnosti relevantna sva raspršenja koja izbacuju elektron iz danog Landauovog nivoa.

Ako znamo k_F ($k_F = (2eF/\hbar)^{1/2} = 1.6 \cdot 10^{-2}$ Å⁻¹) i m_c^* možemo odrediti Fermijevu brzinu $v_F = \hbar k_F/m_c^* = 4.5 \cdot 10^5$ m/s. To je nešto manja brzina nego u Diracovom polumetalu Cd₃As₂ ($\sim 1 \cdot 10^5$ m/s), a usporediva je s brzinama u TI. Drudeovo vrijeme raspršenja τ_D možemo odrediti iz Drudeove mobilnosti, $\tau_D = m_c^* \mu_D/e = 8 \cdot 10^{-13}$ s. Srednji slobodni put elektrona je $l = v_F \tau_D = 360$ nm. Uz pretpostavku linearne disperzije Fermijeva energija je $E_F = \hbar v_F k_F = 47$ meV iznad pretpostavljene Diracove točke.

4.2.4 Linearni magnetootpor (MR)

Sa slike 4.2.7 vidi se da je MR linearan s magnetskim poljem i do 15 T ne pokazuje nikakve znakove saturacije (MR kod običnih metala zatvorene Fermijeve površine saturira na velikim poljima). Linearno ponašanje počinje na vrlo malim poljima (≈ 0.3 T) čak i na temperaturi od 85 K. U umetcima na slici 4.2.7 prikazana je ovisnost MR na 15 T o temperaturi. Smanjenjem temperature MR naglo raste i dostiže vrijednost $\sim 2500\%$ na 10 K i nakon toga ulazi u saturaciju. Pojava linearnog MR česta je kod Diracovih polumetala, ali i dalje nema potpuno teorijsko objašnjenje. Za sada postoje dvije teorije objašnjenja linearnog magnetootpora: (i) klasični model objašnjava linearni MR kao posljedicu velike nehomogenosti gustoće nosioca, time i mobilnosti, na malim skalama (materijal se modelira kao mreža) [116], (ii) u kvantnom modelu, predloženom od Abrikosova [117, 118], linearni MR u Diracovim sustavima je posljedica linearne disperzije oko dodirne točke vrpce, male efektivne mase nosioca i vrlo male gustoće naboja i temelji se na postojanju dobro formiranih Landauovih nivoa. U slučaju Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se teško je

isključiti jedan od mogućih uzroka linearnog MR, ali iz eksperimentalnih podataka može se pokazati da promjena MR na 15 T s temperaturom prati promjenu mobilnosti s temperaturom. Iz mjerenja Hallove otpornosti, slika 4.2.14, možemo zaključiti da se gustoća nosioca s temperaturom ne mijenja (nagib pravca se ne mijenja). U tom slučaju mobilnost na različitim temperaturama možemo izračunati kao $\mu(T) = 1/en_H\rho_{xx}(T)$. Na slici 4.2.15 prikazana je relativna promjena MR na 15 T s temperaturom s obzirom na MR na 85 K, $\Delta\text{MR}(15\text{T}) = (\text{MR}(T) - \text{MR}(85\text{K}))/\text{MR}(85\text{K}) \cdot 100\%$, i, na isti način dobivena, relativna promjena mobilnosti $\Delta(\mu)$ za uzorak Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se napuštan na 435 °C.



Slika 4.2.15: Relativna promjena MR na 15 T s temperaturom s obzirom na MR na 85 K, $\Delta\text{MR}(15\text{T}) = (\text{MR}(T) - \text{MR}(85\text{K}))/\text{MR}(85\text{K}) \cdot 100\%$, i, na isti način dobivena, relativna promjena mobilnosti $\Delta(\mu)$ za uzorak Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se napuštan na 435 °C.

4.3 Zaključak - Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se

Uspješno su sintetizirani monokristalni uzorci Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se. Napuštanjem uzoraka na temperaturama od oko 435 °C u parama Sn dodatno je smanjena koncentracija nosioca i Fermijeva energija približena je Diracovoj točki.

Izmjerena je magnetizacija za nekoliko različitih uzoraka. Iz dva velika uzorka napuštana na 436 °C i 435 °C, kojima je mjerena magnetizacija, napravljena su dva manja uzorka za transportna mjerenja.

Opazene su dHvA i SdH oscilacije u magnetizaciji i MR jedne frekvencije od približno 8 T. To potvrđuje prisustvo samo jedne Fermijeve površine koja doprinosi kvantnim oscilacijama. Analizom kvantnih oscilacija određeni su osnovni parametri Fermijeve površine i nosioca u Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se: gustoća naboja $n_H = 5.9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $E_F = 47 \text{ meV}$ i drugi.

Određena je Berryjeva faza elektrona i na taj način potvrđena Diracova disperzija elektrona u $Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se$.

Uzorak napuštan na 435 °C pokazao se kao manje kvalitetan. Ima veći stupanj nehomogenosti, a time i veću gustoću nosioca koja dolazi od stanja defekata. Posljedica toga je usporediv iznos longitudinalne otpornosti ρ_{xx} i Hallove otpornosti ρ_{yx} . To nam je poslužilo da pokažemo kako se kvantne oscilacije u otpornosti mogu opisati LK formulom samo u slučaju kada je $\rho_{xx} \ll \rho_{yx}$ ili $\rho_{xx} \gg \rho_{yx}$. Inače treba izračunati vodljivost čije oscilacije jesu opisane LK formulom.

U $Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se$ je izmjeren jaki linearni MR. Točan razlog linearnog MR nije poznat, ali je nedvojbeno pokazano da promjena MR s temperaturom prati promjenu mobilnosti s temperaturom.

Poglavlje 5

Cd_3As_2

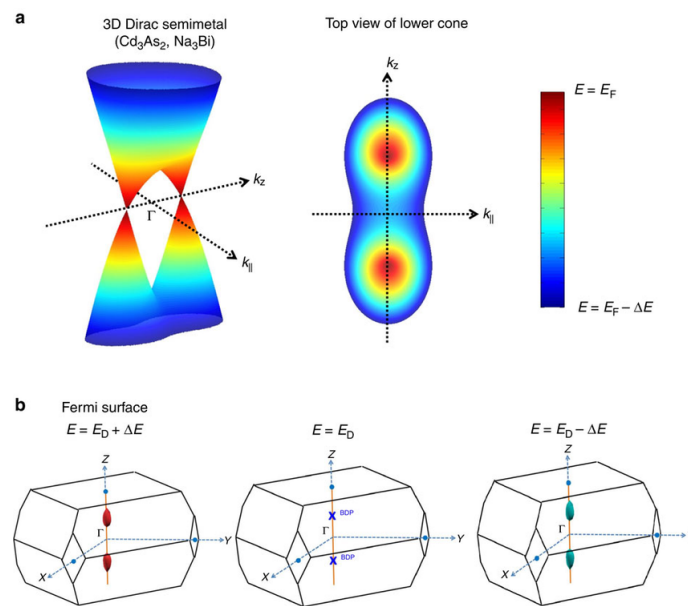
Cd_3As_2 je simetrijski zaštićen Diracov polumetal i daleko je najistraživaniji član Diracovih polumetala [119, 120, 76, 74]. Mehanizam pojave para stabilnih Diracovih točaka, koji je zaštićen rotacijskom simetrijom (u Cd_3As_2 je to C_{4v} simetrija) u takvim Diracovim polumetalima, opisan je u poglavlju 1.2.2. Na slici 5.0.1 (a) prikazan je par Diracovih točaka u Brillouinovoj zoni koje se nalaze na osi rotacijske simetrije (simetrično s obzirom na Γ točku), koja je zaslužna za stabilnost istih (os simetrije se uvijek može odabrati kao k_z smjer). Prema teorijskim izračunima elektronske strukture, Fermijeva površina u Cd_3As_2 u blizini Diracove točke je elipsoid (slika 5.0.1 (b)) [120]. Najdirektnija eksperimentalna potvrda postojanja Diracovih točaka u Cd_3As_2 su ARPES mjerenja u kojima se, pomicanjem Fermijeve energije na površini materijala, one nedvojbeno vide [76].

Cd_3As_2 se pojavljuje u dva tipa kristalne strukture vrlo velike elementarne ćelije. U oba slučaja elementarnu ćeliju određuju uređene vakancije atoma Cd. Prvi tip je tetragonalna struktura $P4_2/nmc$ simetrije s 40 atoma u elementarnoj ćeliji. Dodatnim uređenjem vakancija Cd, Cd_3As_2 prelazi u, energetski povoljniju, volumno centriranu tetragonalnu strukturu $I4_1acd$ simetrije sa 80 atoma u elementarnoj ćeliji. Ta je struktura stabilna na sobnoj temperaturi. Obje strukture imaju simetriju na prostornu inverziju¹ i posjeduju par stabilnih Diracovih točaka u elektronskoj strukturi.

U sklopu ovog rada usavršena je sinteza monokristalnih uzoraka Cd_3As_2 različitih gustoća nosioca (položaja Fermijeve energije). Na uzorcima su napravljena mjerenja magnetizacije, magnetotransportna mjerenja te mjerenje magnetskog momenta sile u poljima

¹U literaturi se spominje i struktura $I4_1cd$ simetrije, koja nema simetriju na prostornu inverziju. Eksperimentalno je vrlo teško razlikovati $I4_1acd$ i $I4_1cd$ strukturu [49].

do 35 T.

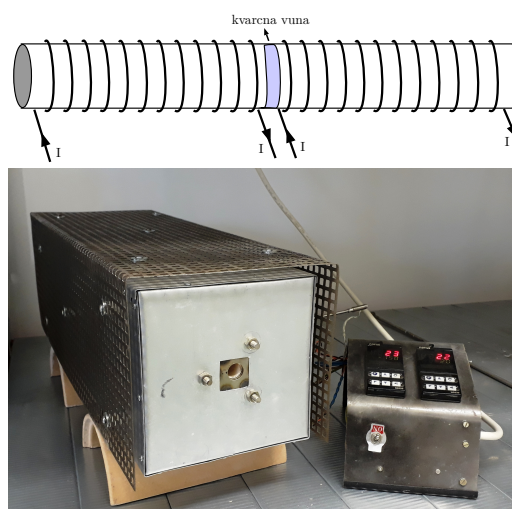


Slika 5.0.1: Shematski prikaz para Diracovih točaka u Brillouinovoj zoni Cd₃As₂. Diracove točke nalaze se na k_z osi simetrično s obzirom na Γ točku (a). Teorijski je predviđeno da je Fermijeva površina elipsoid za Fermijeve energije ispod ili iznad Diracove točke (b). Preuzeto iz [120].

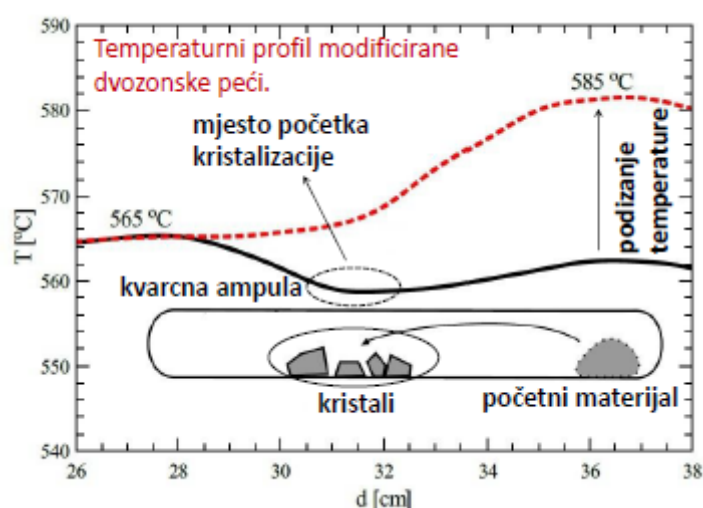
5.1 Sinteza Cd₃As₂

Kristali Cd₃As₂ sintetizirani su metodom kristalizacije iz plinovite faze [121]. Najprije se nekoliko grama Cd i As velike čistoće zatvara u kvarcnu ampulu u kojoj je visoki vakuum. Ampula s materijalom se zatim stavlja u peć na 850 °C kroz 48 h tako da Cd i As izreagiraju. Rezultat je polikristalni Cd₃As₂ koji služi kao polazni materijal u sintezi. Otprilike 0.5 do 1 g polikristalnog materijala se ponovno zatvara u ampulu vanjskog promjera 16 mm, dužine oko 12 cm. Ampula se stavlja u cijevnu dvozonu peć tako da na dužini ampule postoji gradijent temperature od otprilike dvadesetak stupnjeva. Topliji kraj ampule je na 585 °C. To je dovoljno visoka temperatura da kruti polikristalni Cd₃As₂ sublimira (sublimiraju molekule Cd₃As₂, ne pojedinačni atomi). Molekule Cd₃As₂ se kondenziraju na hladnijem kraju ampule, koji je na 565 °C. Gradijent temperature se održava otprilike 48 h. Pokazalo se da Cd₃As₂ dovoljno lako sublimira i putuje do drugog kraja ampule i bez dodatnog transportnog plina (za to se inače koristi jod, koji se dodaje u ampulu). Pokazalo se da je veliki problem kod ovakve sinteze to što se sav početni materijal iz toplijeg kraja ampule nabije skroz u drugi, hladniji kraj ampule. Na taj

način nisu mogli nastati izolirani kristali.



Slika 5.1.1: Shematski prikaz cijevne dvozonske peći, u kojoj su dvije zone fizički odvojene kvarcnom vunom (gore). Temperature dviju zona kontroliraju se nezavisnim termokontrolerima. Fotografija izrađene peći s termokontrolerima (dolje).



Slika 5.1.2: Temperaturni profil cijevne dvozonske peći u kojoj su dvije zone fizički odvojene kvarcnom vunom. Shematski je prikazana i glavna ideja sinteze.

Tom se problemu doskočilo tako da je izrađena cijevna dvozonska peć u kojoj su dvije zone fizički odvojene kvarcnom vunom (slika 5.1.1). Temperature dviju zona kontroliraju se nezavisnim termokontrolerima tako da se kroz grijaću žicu (kanthal A) u pulsevima propušta struja. Temperaturni profil peći i glavna ideja sinteze u tako modificiranoj peći prikazani su na slici 5.1.2. Ako su obje zone na istoj temperaturi, na spoju između njih dešava se pad temperature od nekoliko stupnjeva. Sinteza se odvija tako da je u početku prazan kraj ampule na konačnoj temperaturi od 565 $^{\circ}C$, a drugi kraj ampule, s početnim

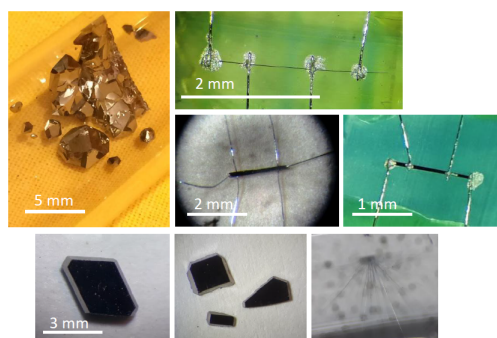


Slika 5.1.3: Fotografija ampule s Cd_3As_2 nakon završene sinteze. Izrasli kristali su izolirani i koncentrirani su oko sredine ampule, gdje je u trenutku početka sublimacije početnog materijala temperatura bila najniža.



Slika 5.1.4: Fotografija ampula s početnim materijalom prije sinteze. U ampule je nakon ispumpavanja dodan argon.

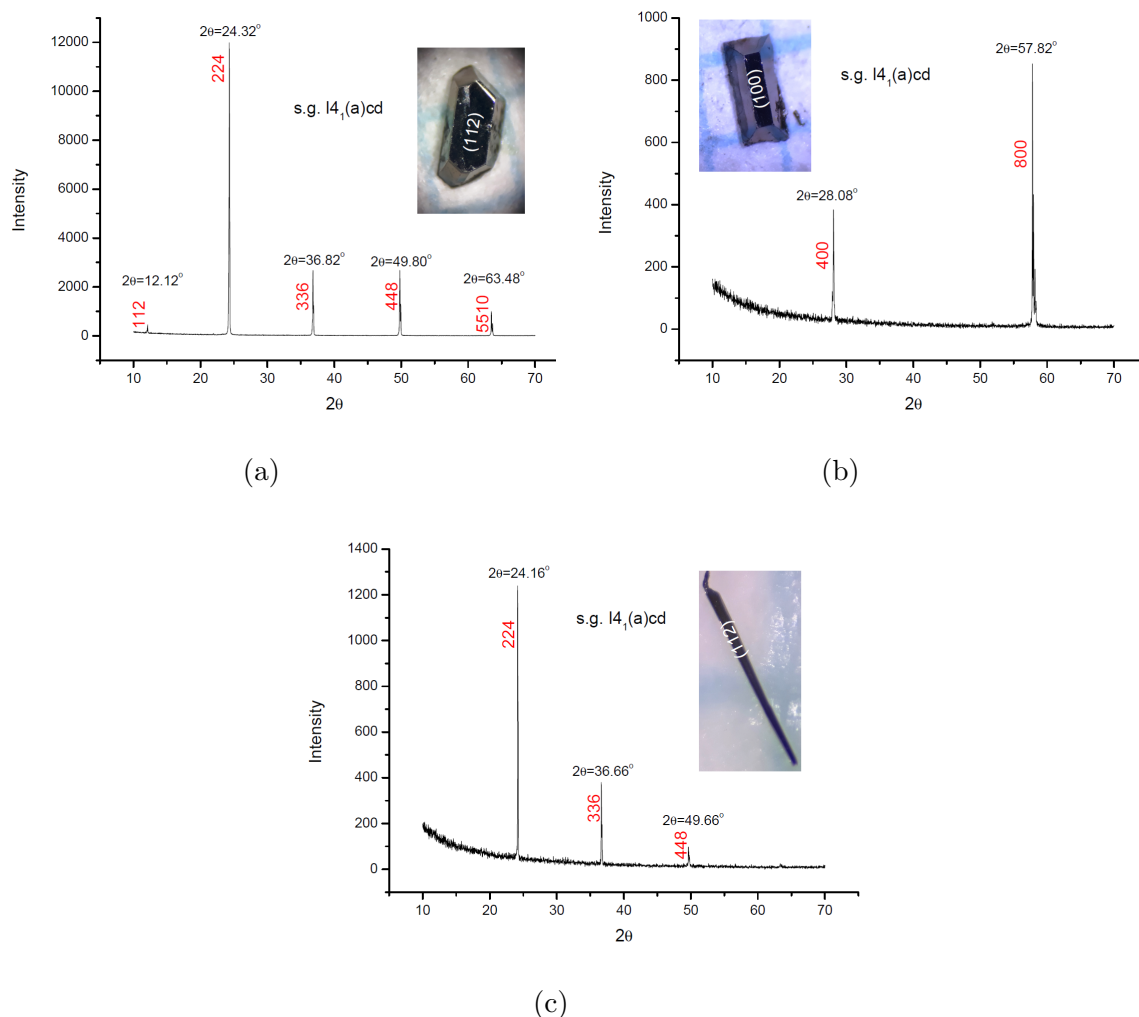
materijalom, je na nešto nižoj temperaturi. Temperatura kraja s početnim materijalom se zatim lagano podiže. U jednom trenutku materijal počne sublimirati i prelaziti u hladniji dio ampule. Zbog specifičnog dizajna peći u početku će najhladniji dio ampule biti u sredini, na spoju dviju zona peći. Na taj način je početak kristalizacije lokaliziran u sredini ampule. Održavanjem uspostavljenog gradijenta, sublimira sve više materijala i kristalizira u sredini ampule, gdje već postoje mali kristali.



Slika 5.1.5: Fotografije monokristala Cd_3As_2 . Sintetizirani kristali pojavljuju se u obliku granula, pločica, štapića ili vrlo tankih niti. Kontakti su na uzorke stavljeni srebrnom pastom i kontaktnim varenjem.

Ovakvom metodom je spriječeno nabijanje čitavog početnog materijala u drugi hladniji

kraj ampule i dobiveni su izolirani kristali Cd₃As₂. Fotografija ampule s materijalom nakon sinteze prikazana je na slici 5.1.3.



Slika 5.1.6: XRD difraktogrami dobiveni snimanjem karakterističnih ravnina uzoraka Cd₃As₂ difraktometrom za praškaste uzorke. Na fotografijama uzoraka označene su snimljene ravnine. Na difraktogramima se pojavljuju samo vrhovi čiji (h, k, l) indeksi odgovaraju danoj ravnini.

Uočeno je da na ishod sinteze, osim temperature rasta, gradijenta i vremena, utječu i drugi parametri kao što su oblik i količina početnog materijala te dužina i promjer ampule. Idealni parametri sinteze određeni su metodom pokušaja i pogreške. Cd₃As₂ ima strukturalni fazni prijelaz iz kubične u tetragonalnu strukturu na 595 °C [122]. Taj je prijelaz uočen i u sintezi. Ako je temperatura na kojoj rastu kristali Cd₃As₂ prelazila 595 °C, kristali koji su se zalijepili na stijenku ampule uzrokovali bi, zbog promjene dimenzija, pucanje ampule prilikom hlađenja. Zbog toga su sve sinteze rađene na temperaturama ispod 595 °C.

U prvoj fazi su sve sinteze rađene tako da je u ampuli bio visoki vakuum ($\sim 10^{-6}$ mbar). U drugoj fazi isprobana je sinteza u kojoj se u ampulu, nakon ispumpavanja, dodaje argon (0.1-0.8 bar) (slika 5.1.4). Uočeno je da su tada, osim kristala u obliku granula i pločica (kakvi su uglavnom rasli u sintezi bez argona), rasli i kristali u obliku štapića i vrlo tankih niti (slika 5.1.5).

Na površini većine kristala pojavljuju se dva oblika karakterističnih ravnina. Orientacija tih ravnina određena je XRD mjerenjem. Uzorci s izraženim karakterističnim ravninama površine $\sim 2 \times 2$ mm snimljeni su XRD difraktometrom za prah. Ako se XRD difraktometrom za prah snimi samo pravilna kristalna ravnina, u difraktogramu se moraju pojaviti samo vrhovi koji odgovaraju toj ravnini. Na slici 5.1.6 prikazani su difraktogrami karakterističnih ravnina za uzorke Cd₃As₂. Usporedbom s poznatim difraktogramom, mogu se indentificirati izmjereni vrhovi. Pojavljuju se samo vrhovi čiji (h, k, l) indeksi odgovaraju određenoj ravnini, što potvrđuje pravilnost snimane ravnine i kvalitetu uzoraka.

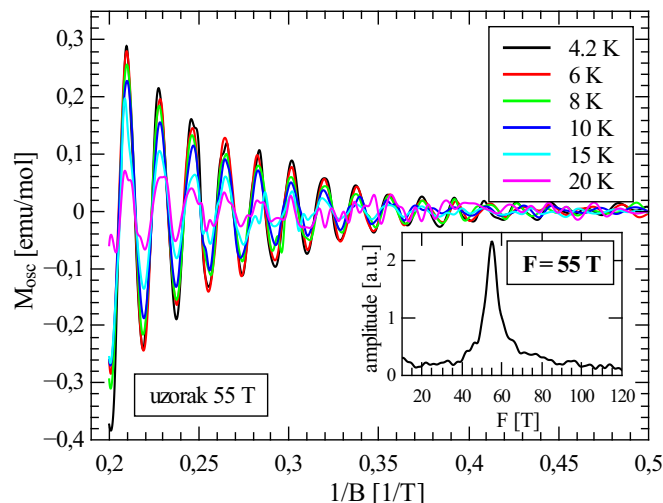
5.2 Magnetizacija i transport

Velik broj uzoraka Cd₃As₂ karakteriziran je mjerenjem magnetizacije i transporta. Opažene su kvantne oscilacije u svim uzorcima (to je jedan od pokazatelja kvalitete uzoraka). U nastavku su prikazana mjerenja kvantnih oscilacija u magnetizaciji i MR za nekoliko uzoraka Cd₃As₂ čije se frekvencije kvantnih oscilacija razlikuju. Uzorke ćemo nazivati prema frekvenciji kvantnih oscilacija.

5.2.1 Uzorak 55 T

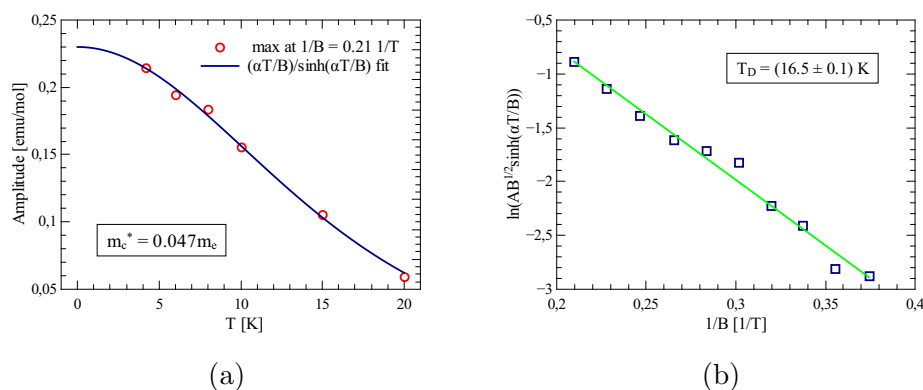
Magnetizacija je mjerena SQUID magnetometrom u poljima do 5 T na različitim temperaturama od 4.2 K do 20 K u uzorku Cd₃As₂ mase $m = 82$ mg. Zbog oblika i položaja uzorka prilikom mjerenja, teško je odrediti u smjeru koje kristalne osi je bilo usmjereno magnetsko polje. Uzorak je pokazao linearni dijamagnetski odziv (nema feromagnetskih nečistoća), što se za Cd₃As₂ i očekuje, sa superponiranim kvantnim oscilacijama. U nastavku je prikazan samo oscilatorni dio magnetizacije. Na slici 5.2.1 nalazi se oscilatorni dio magnetizacije uzorka Cd₃As₂ mase $m = 82$ mg na različitim temperaturama.

Umetak na slici 5.2.1 prikazuje FFT kvantnih oscilacija. Vidi se da postoji doprinos



Slika 5.2.1: Oscilatorni dio magnetizacije za uzorak Cd₃As₂ mase $m = 82$ mg na različitim temperaturama. Umetak prikazuje FFT kvantnih oscilacija. Vidi se da postoji doprinos samo jedne frekvencije iznosa 55 T.

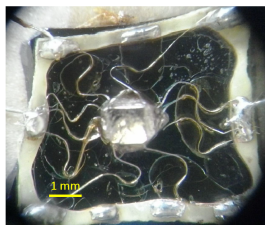
samo jedne frekvencije od 55 T. Prilagodbom izraza (4.2.2) na temperaturnu ovisnosti amplitude i linearizacijom ovisnosti amplitude o $1/B$ ((4.2.4)) određena je efektivna ciklotronska masa m_c^* i Dingleova temperatura T_D (slika 5.2.2 (a) i (b)). Ciklotronska efektivna masa za uzorak 55 T iznosi $m_c^* = (0.047 \pm 0.002)m_e$, a Dingleova temperatura od $T_D = 16.5$ K odgovara kvantnom vremenu raspršenja $\tau_Q = 7.4 \cdot 10^{-14}$ s.



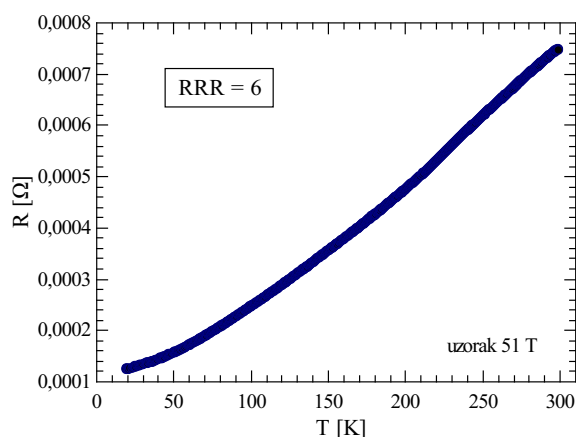
Slika 5.2.2: (a) Određivanje efektivne mase iz temperaturne ovisnosti amplitude kvantnih oscilacija u magnetizaciji za uzorak Cd₃As₂ frekvencije 55 T. (b) Određivanje Dingleove temperature iz ovisnosti amplitude kvantnih oscilacija u magnetizaciji o $1/B$ za uzorak Cd₃As₂ frekvencije 55 T.

5.2.2 Uzorak 51 T

U uzorku Cd₃As₂ mase $m = 22$ mg, slika 5.2.3, iz iste sinteze kao i uzorak 55 T, mjereno je magnetotransport u magnetskom polju do 15 T na temperaturama od 10 K do 120 K. Kontakti su napravljeni kontaktnim varenjem platinske žice debljine $20\ \mu\text{m}$ na uzorak. Izmjerena je i temperaturna ovisnost otpora uzorka (slika 5.2.4). Uzorak ima metalno ponašanje, a omjer $RRR = 6$. Kvalitetni monokristalni uzorci inače imaju puno veći RRR , međutim, u slučaju Cd₃As₂ omjer $RRR \approx 6$ se pojavljuje i u većini radova drugih grupa [123, 124, 125, 127, 128]. Ispitano je utječe li dodatno napuštanje uzorka Cd₃As₂ utječe na promjenu RRR . Uzorak s $RRR = 5$ prije napuštanja, napuštan je u vakuumu na $300\ ^\circ\text{C}$ u trajanju od 7 dana. Nakon napuštanja RRR je bio 7, što nije značajnija promjena.



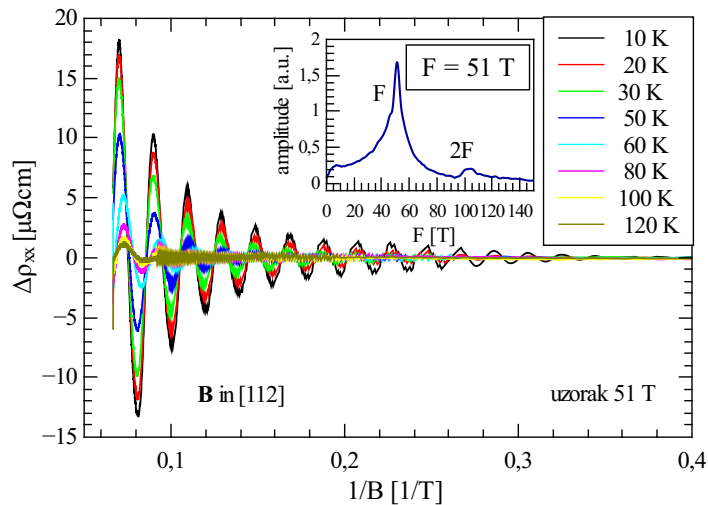
Slika 5.2.3: Fotografija uzorka Cd₃As₂ frekvencije kvantnih oscilacija 51 T. Kontakti su stavljeni kontaktnim varenjem.



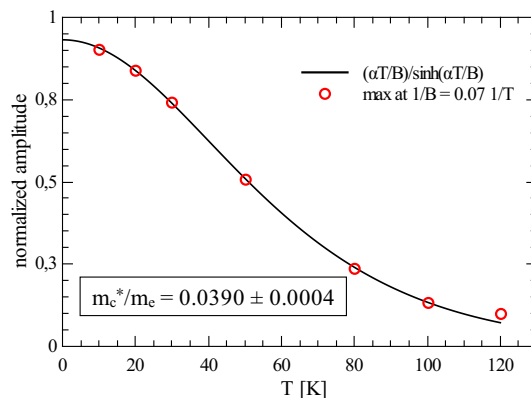
Slika 5.2.4: Temperaturna ovisnost otpora uzorka Cd₃As₂ frekvencije kvantnih oscilacija 51 T. Uzorak ima metalno ponašanje, s omjerom $RRR = 6$.

Geometrija uzorka na slici 5.2.3 nije prikladna za transportna mjerenja u kojima se želi proučavati sam MR jer smjer struje nije dobro definiran. Kvantne oscilacije su superponirane na pozadinski signal, koji se oduzima tako da, ako se želi mjeriti kvantne

oscilacije, geometrija uzorka nije bitna.



Slika 5.2.5: Oscilatorni dio u otpornosti uzorka Cd₃As₂ frekvencije 51 T za različite temperature. Umetak prikazuje FFT oscilacija, u kojem se može opaziti i prvi harmonik glavne frekvencije.



Slika 5.2.6: Određivanje efektivne mase iz temperaturne ovisnosti amplitude kvantnih oscilacija u otpornosti uzorka Cd₃As₂ frekvencije 51 T.

Na slici 5.2.5 prikazan je oscilatorni dio otpornosti uzorka Cd₃As₂ sa slike 5.2.3 za različite temperature. Smjer magnetskog polja okomit je na (112) ravninu. Za dani smjer magnetskog polja postoji doprinos samo jedne frekvencije, a kvantne oscilacije su prisutne skroz do temperature od 120 K, što upućuje na veliku mobilnost elektrona u Cd₃As₂. Umetak na slici 5.2.5 prikazuje FFT oscilacija, u kojem se može uočiti i prvi harmonik glavne frekvencije² U mjerenom uzorku je, na 10 K i polju od 15 T, $\rho_{xx} = 0.004 \text{ }\Omega\text{mm}$, a

²Analitički opis kvantnih oscilacija je superpozicija beskonačnog broja viših harmonika osnovne frekvencije, izraz (2.3.63). Amplituda viših harmonika brzo opada.

$\rho_{yx} = 0.02 \text{ } \Omega\text{mm}$. Vrijedi da je $\rho_{yx} \gg \rho_{xx}$ pa je oscilatorni dio otpornosti proporcionalan oscilatornom dijelu vodljivosti, $\Delta\rho_{xx} \propto \Delta\sigma_{xx}$.

Prilagodбом izraza (4.2.2) na temperaturnu ovisnost amplitude oscilacija, određena je ciklotronska efektivna masa $m_c^* = (0.0390 \pm 0.0004)m_e$ (slika 5.2.6). Na isti način, kao i kod uzorka 55 T, može se odrediti Dingleova temperatura, koja za uzorak 51 T iznosi $T_D = 37 \text{ K}$.

5.2.3 Uzorak 43 T

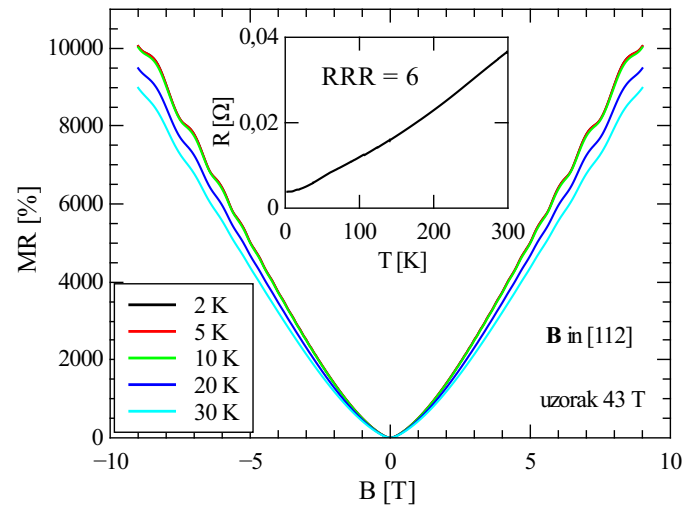
U uzorku Cd₃As₂ prikazanom na slici 5.2.7, mjereno je MR u magnetskom polju do 9 T na različitim temperaturama. Naponski kontakti su napravljeni kontaktnim varenjem zlatne žice debljine 20 μm na uzorak, dok su strujni zaljepljeni srebrnom pastom (slika 5.2.7). Zbog dobre termalizacije uzorci se, u većini slučajeva GE ljepilom, lijepe na safirnu pločicu (slika 5.2.7). Temperaturna ovisnost otpora uzorka prikazana je u umetku na slici 5.2.8. I ovaj uzorak ima $RRR = 6$.



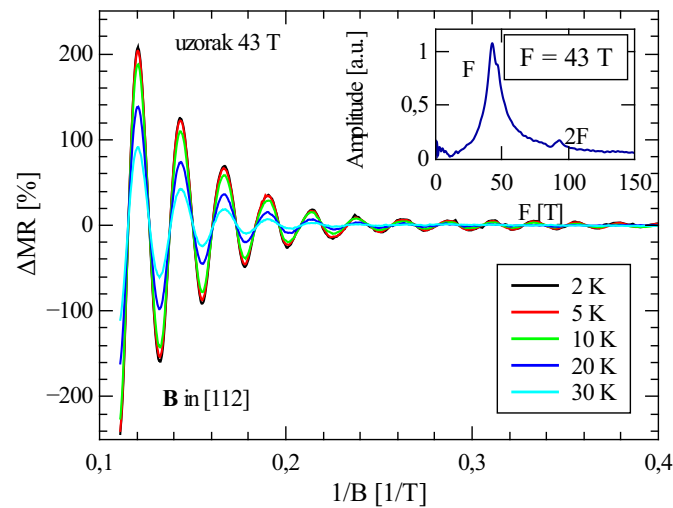
Slika 5.2.7: Fotografija uzorka Cd₃As₂ frekvencije kvantnih oscilacija 43 T. Kontakti su napravljeni kontaktnim varenjem i srebrnom pastom.

Izmjereni MR na različitim temperaturama u uzorku Cd₃As₂ frekvencije 43 T, za magnetsko polje okomito na (112) kristalnu ravninu (struja je u (112) ravnini), prikazan je na slici 5.2.8. Možemo uočiti izrazito veliki MR od 10000 % na polju od 9 T, koji je za mala polja proporcionalan s B^2 , a zatim prelazi u linearni režim.

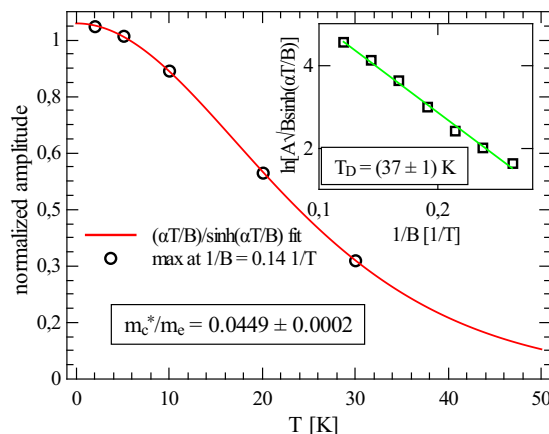
Čisti oscilatorni dio MR prikazan je na slici 5.2.9. Za dani smjer magnetskog polja postoji doprinos samo jedne frekvencije od 43 T, umetak na slici 5.2.9. Na isti način, kao i u prijašnjim uzorcima, može se odrediti efektivna ciklotronska masa m_c^* i Dingleova temperatura T_D (slika 5.2.10), koje iznose: $m_c^* = (0.0449 \pm 0.0002)m_e$ i $T_D = 37 \text{ K}$.



Slika 5.2.8: MR u uzorku Cd₃As₂ frekvencije 43 T za različite temperature i magnetsko polje okomito na (112) ravninu (struja u ravnini (112)). Izmjeren je vrlo jaki MR, 10000 % na polju od 9 T. Umetak prikazuje temperaturnu ovisnost otpora uzorka, $RRR = 6$.



Slika 5.2.9: Kvantne oscilacije u MR uzorka Cd₃As₂ frekvencije 43 T za različite temperature. Za dani smjer magnetskog polja postoji doprinos samo jedne frekvencije od 43 T; FFT oscilacija prikazan u umetku.



Slika 5.2.10: Određivanje efektivne ciklotronske mase i Dingleove temperature (umetak) iz temperaturne ovisnosti amplitude kvantnih oscilacija i ovisnosti amplitude o $1/B$ za uzorak Cd₃As₂ frekvencije 43 T.

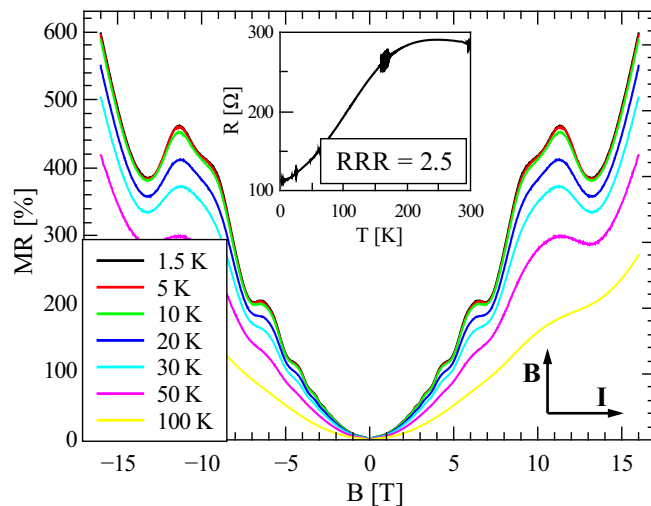
5.2.4 Uzorak 15 T

Sintezom Cd₃As₂ tako da je u ampuli argon, dobivena je serija uzoraka u obliku niti ili izduženih pločica (slika 5.1.5). XRD mjerenjem potvrđeno je da je izražena ravnina kod izduženih pločica (112) ravnina (slika 5.1.6 (c)). Na nekoliko takvih uzoraka mjerena je temperaturna ovisnost otpora i MR do polja od 16 T. Svi spomenuti uzorci pokazali su otprilike jednako ponašanje. U nastavku su prikazani rezultati za uzorak prikazan na slici 5.2.11.

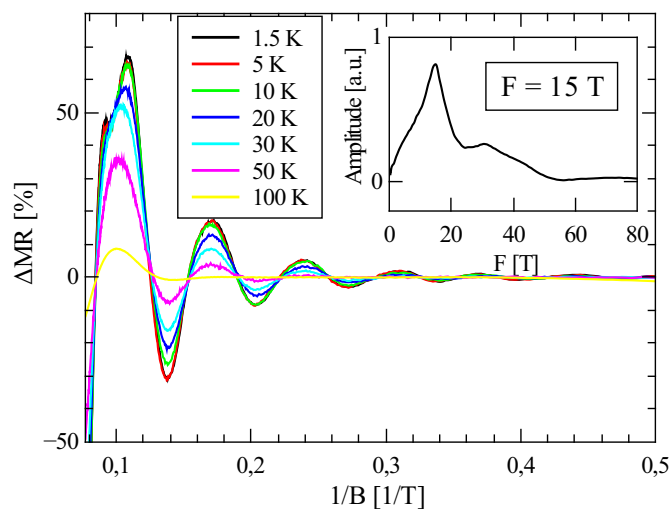


Slika 5.2.11: Fotografija uzorka Cd₃As₂ frekvencije 15 T. Kontakti su na uzorak stavljeni srebrnom pastom. Debljina i širina uzorka su približno 5 μm .

Na slici 5.2.12 prikazan je izmjereni MR za uzorak Cd₃As₂ sa slike 5.2.11, na različitim temperaturama. MR je mjereno tako da je magnetsko polje bilo okomito na uzorak, a time i na struju. MR je znatno manji nego u uzorku 43 T. Na pozadinski MR superponirane su jake kvantne oscilacije. Umetak na slici 5.2.12 prikazuje temperaturnu ovisnost otpora uzorka. Vidimo da se temperaturna ovisnost otpora znatno razlikuje od one u prethodno opisanim uzorcima. Uzorak ima tendenciju poluvodičkog ponašanja na višim temperaturama, a time je i RRR znatno manji od 6.



Slika 5.2.12: Izmjereni MR za uzorak Cd₃As₂ frekvencije 15 T, na različitim temperaturama, za magnetsko polje okomito na struju. Umetak prikazuje temperaturnu ovisnost otpora uzorka. Ponašanje otpora s temperaturom nije metalno kao kod prijašnjih uzoraka i RRR je manji.

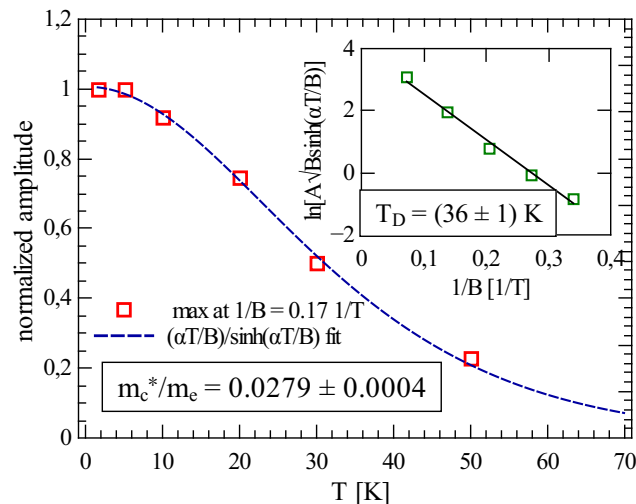


Slika 5.2.13: Kvantne oscilacije u otpornosti uzorka Cd₃As₂ frekvencije 15 T za različite temperature. Umetak prikazuje FFT oscilacija, frekvencija oscilacija iznosi 15 T.

Na slici 5.2.13 prikazan je čisti oscilatorni dio MR u uzorku prikazanom na slici 5.2.11. Zbog vrlo male širine i debljine uzorka, teško je sa sigurnošću tvrditi u kojem je smjeru bilo magnetsko polje, ali se vrlo vjerojatno radi o smjeru [112] kao i kod ostalih uzoraka. Vidimo da za dani smjer magnetskog polja u kvantnim oscilacijama doprinosi samo jedna frekvencija, $F = 15$ T. To je znatno niža frekvencija od onih u svim ostalim uzorcima. U literaturi se pojavljuju samo dva članka u kojima uzorci Cd₃As₂ imaju sličnu frekvenciju

kvantnih oscilacija [125, 126], u svim drugim slučajevima frekvencije kvantnih oscilacija u Cd₃As₂ su između 40 T i 60 T.

U spomenutom uzorku je $\rho_{xx}(16\text{T}) = 8 \mu\Omega\text{m}$, a $\rho_{yx}(16\text{T}) = 147 \mu\Omega\text{m}$; uvjet $\rho_{yx} \gg \rho_{xx}$ je zadovoljen i $\Delta\rho_{xx} \propto \Delta\sigma_{xx}$. Određivanje ciklotronske efektivne mase i Dingleove temperature iz temperaturne ovisnosti amplitude oscilacija te ovisnosti amplitude oscilacija o $1/B$ za uzorak Cd₃As₂ frekvencije 15 T, prikazano je na slici 5.2.14.

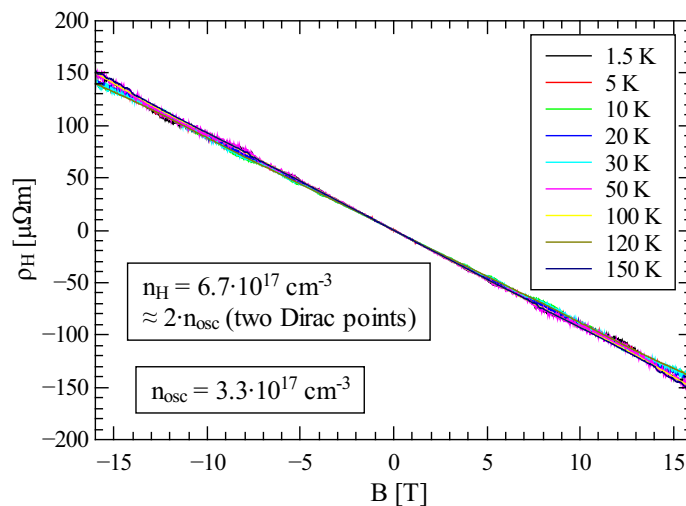


Slika 5.2.14: Određivanje ciklotronske efektivne mase i Dingleove temperature iz temperaturne ovisnosti amplitude oscilacija te ovisnosti amplitude oscilacija o $1/B$ za uzorak Cd₃As₂ frekvencije 15 T.

Gustoća nosioca

Zbog vrlo malih dimenzija uzorka Cd₃As₂ sa slike 5.2.11, nije bilo moguće staviti dodatne kontakte za mjerenje Hallovo napona. Međutim, iako je uzorak savršenih dimenzija za mjerenje MR, sirovi MR signal nije savršeno simetričan obzirom na magnetsko polje. To znači da u signalu ima i Hallovo doprinosa koji se može izdvojiti antisimetrizacijom sirovog signala. Na slici 5.2.15 prikazana je Hallova otpornost za uzorak Cd₃As₂ na različitim temperaturama. Hallova otpornost je linearna, što upućuje na samo jednu vrstu nosioca u Cd₃As₂, i ne mijenja se s temperaturom. Iz poznatog smjera struje i magnetskog polja te nagiba Hallove otpornosti, znamo da su nosioci u uzorku elektroni gustoće $n_H = 6.7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Uz pretpostavku da je presjek Fermijeve površine i normale na magnetsko polje kružnica radijusa k_F , iz poznate frekvencije kvantnih oscilacija (15 T) dobiva se gustoća elektrona $n_{osc} = 3.3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Ako znamo da u kvantnim oscilacijama doprinose dvije

iste Fermijeve površine (od dvije Diracove točke u Cd₃As₂), gustoće elektrona dobivene iz kvantnih oscilacija i Hallove otpornosti se vrlo dobro podudaraju, $n_H \approx 2n_{osc}$. Možemo zaključiti da na Fermijevoj energiji nema drugih nosioca osim onih koji doprinose u kvantnim oscilacijama.



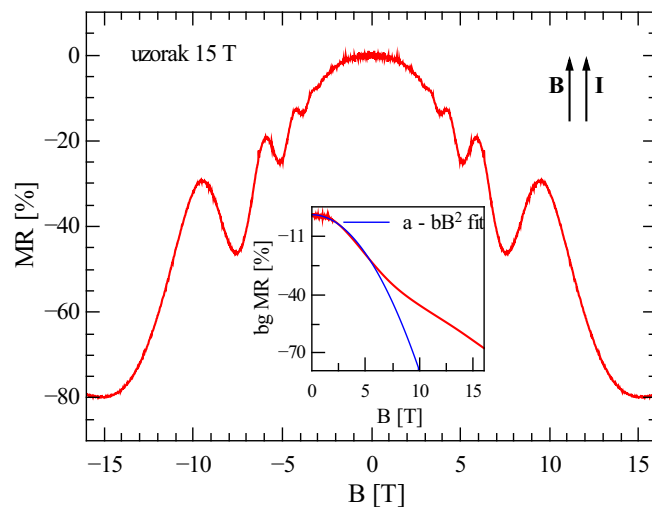
Slika 5.2.15: Hallova otpornost uzorka Cd₃As₂ frekvencije 15 T za različite temperature. Hallova otpornost se s temperaturom ne mijenja značajno. Iz poznatog smjera struje i magnetskog polja znamo da su nosioci u uzorku elektroni gustoće $n_H = 6.7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Frekvencija kvantnih oscilacija od 15 T odgovara gustoći nosioca $n_{osc} = 3.3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Ako pretpostavimo da u oscilacijama doprinose dvije Fermijeve površine (dvije Diracove točke), dobivene vrijednosti gustoće nosioca se podudaraju.

Negativni magnetootpor (MR)

U uzorku Cd₃As₂ sa slike 5.2.11, mjereno je i MR na 10 K tako da je magnetsko polje bilo usmjereno u smjeru uzorka, odnosno paralelno sa strujom, slika 5.2.16. MR je znatno manji nego u slučaju kada su magnetsko polje i struja okomiti te negativan s izraženim kvantnim oscilacijama. Pozadinski MR, bez oscilatornog doprinosa, prikazan je u umetku na slici 5.2.16.

Savršeni oblik za transportna mjerenja uzorka sa slike 5.2.11 eliminira geometrijske efekte koji mogu dovesti do pojave negativnog MR (smjer struje se u dijelovima uzorka može okrenuti u jakom magnetskom polju). Jedno moguće objašnjenje negativnog MR može biti efekt kiralne anomalije (poglavlje 1.2.1), u kojem se negativni MR pojavljuje kod Weylovih polumetala ako su električno i magnetsko polje paralelni. Magnetsko polje slama simetriju na vremensku inverziju, što u Diracovom polumetalu može dovesti do raz-

dvajanja dviju degeneriranih Diracovih točaka u impulsnom prostoru i prelazak u Weylov polumetal (polje mora biti u smjeru osi simetrije koja čuva Diracove točke).



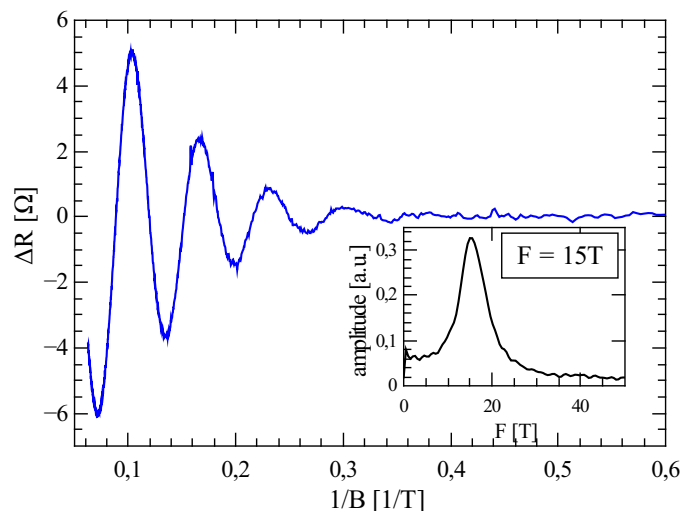
Slika 5.2.16: MR u uzorku Cd₃As₂ frekvencije 15 T za magnetsko polje paralelno sa strujom. Uočavamo pojavu negativnog MR. Pozadinski MR, bez oscilatornog doprinosa, s prilagodbom kvadratične ovisnosti za mala polja (do ~ 5 T), prikazan je u umetku.

Iz vremena početka istraživanja TP, mogu se naći članci u kojima se pojava negativnog MR u Weylovim i Diracovim polumetalima direktno povezuje s kiralnom anomalijom [129, 53]. U novije vrijeme, pojava negativnog MR, se u TP uzima s puno većim oprezom; razmatraju se i drugi mehanizmi koji mogu dovesti do tog efekta [130] te se provode sistematičniji eksperimenti kojima se sa većom sigurnošću može tvrditi da negativni MR dolazi zbog kiralne anomalije. U radu [131] pokazano je da u tankim filmovima Cd₃As₂ do negativnog MR-a dolazi zbog fluktuacija u vodljivosti i neuniformne raspodjele struje kada su električno i magnetsko polje paralelni. S druge strane, pokazano je da se u (Cd_(1-x)Zn_x)₃As₂ tankim filmovima negativni MR gubi s povećanjem koncentracije Zn, koja dovodi do topološkog faznog prijelaza u kojem nestaju Diracove točke [132].

U našem slučaju ne možemo tvrditi da negativni MR, u slučaju paralelnog električnog i magnetskog polja dolazi, od kiralne anomalije, ali ta mogućnost postoji. Primijetimo još da za mala polja, do ~ 5 T, MR ima kvadratičnu ovisnost o magnetskom polju, umetak na slici 5.2.16, a na većim poljima MR značajno odstupa od kvadratične ovisnosti.

Na slici 5.2.17 prikazan je čisti oscilatorni dio otpora u ovisnosti o $1/B$ s pripadnim FFT. Vidimo da, i u ovom slučaju, u kvantnim oscilacijama postoji doprinos samo jedne frekvencije iznosa $F = 15$ T. Pošto je frekvencija kvantnih oscilacija u uzorku od 15 T

ista za dva okomita smjera magnetskog polja, možemo zaključiti da je Fermijeva površina sfera. Očekuje se da je neposredno oko Diracove točke Fermijeva površina sfernog oblika.

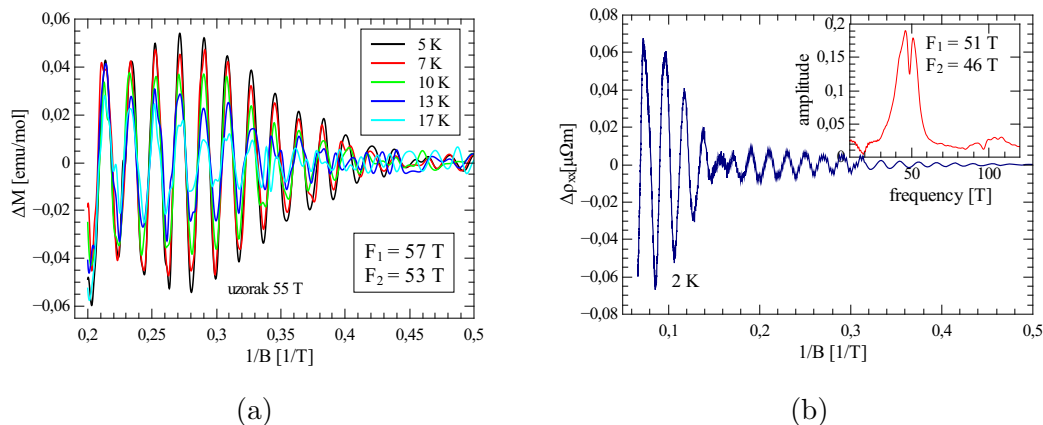


Slika 5.2.17: Kvantne oscilacije u otporu uzorka Cd₃As₂ frekvencije 15 T na temperaturi od 10 K. Umetak prikazuje FFT kvantnih oscilacija.

5.2.5 Višefrekventni doprinosi u kvantnim oscilacijama

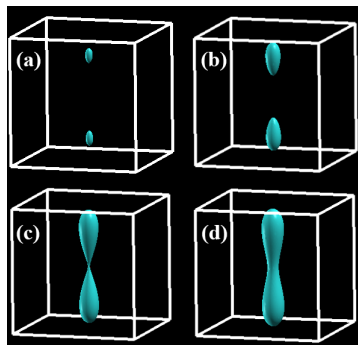
U svim je uzorcima Cd₃As₂, osim onih frekvencije 15 T, za smjer magnetskog polja različitog od smjera [112], opažen doprinos dviju različitih, ali bliskih, frekvencija u kvantnim oscilacijama. Isto je opaženo i u mjerenjima mnogih drugih grupa [123, 124, 125, 127, 128]. Doprinos dviju bliskih frekvencija se u kvantnim oscilacijama jasno vidi u obliku udara (slika 5.2.18). Na slici 5.2.18 (a) prikazane su kvantne oscilacije u magnetizaciji u uzorku frekvencije 55 T za magnetsko polje u (112) ravnini. Na slici 5.2.18 (b) prikazane su kvantne oscilacije u otpornosti uzorka frekvencije 51 T za polje zakrenuto za 45 ° u odnosu na smjer [112].

Dvije frekvencije se razlikuju za ≈ 5 T: 57 T i 53 T u uzorku 55 T te 51 T i 46 T u uzorku 51 T. Jedno od mogućih objašnjenja pojave dviju frekvencija dano je u [126]. Teorijski izračuni pokazuju da se Lifshitzeva sedlena točka (energija na kojoj se dva Diracova konusa spajaju u jedan, slika 5.0.1 i slika 5.2.19 (c)) u Cd₃As₂ nalazi na energiji ≈ 130 meV. Poznavajući frekvenciju kvantnih oscilacija (time i k_F i v_F) i efektivnu ciklotronsku masu, možemo procijeniti Fermijevu energiju $E_F = \hbar v_F k_F = m_c^* v_F^2$. Za frekvenciju od 55 T $E_F \approx 270$ meV, a to je znatno iznad Lifshitzeve sedlene točke. U tom slučaju Fermijeva površina je kruškastog oblika (slika 5.2.19). Tada za određene smjerove



Slika 5.2.18: Kvantne oscilacije u magnetizaciji (a) i otpornosti (b) za uzorke Cd₃As₂ frekvencija 55 T i 51 T za smjer magnetskog polja različitog od smjera [112]. Kod uzorka frekvencije 55 T magnetsko polje bilo je u (112) ravnini, a u uzorku frekvencije 51 T polje je bilo za 45° pomaknuto od [112] smjera. U kvantnim oscilacijama su jasno vidljivi udari koji su posljedica doprinosa dviju bliskih frekvencija.

magnetskog polja mogu postojati dva ekstremalna presjeka Fermijeve površine i normale na magnetsko polje, a time i dva doprinosa u frekvenciji. Detaljnije objašnjenje pojave dviju frekvencija u kvantnim oscilacijama u Cd₃As₂ s kvantitativnom analizom može se naći u [128].

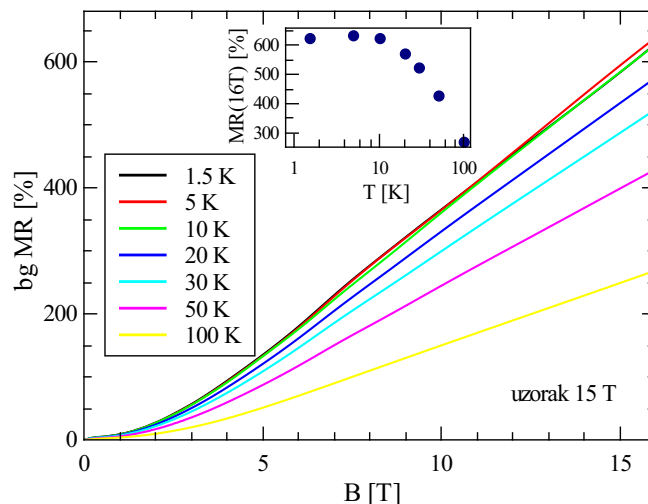


Slika 5.2.19: Izračunata Fermijeve površina za različite Fermijeve energije u Cd₃As₂: 50 meV (a), 100 meV (b), 133 meV (c) i 150 meV (d). Preuzeto iz [126].

Za uzorak Cd₃As₂ od 15 T nisu nađeni doprinosi dviju frekvencija (mjerene su kvantne oscilacije za dva okomita smjera polja); nađena je samo jedna frekvencija od 15 T. $F = 15$ T odgovara Fermijevoj energiji $E_F \approx 120$ meV, što je prema [126] ispod Lifshitzove sedlene točke. Iako je teorijski predviđeno da se Fermijeve površine na toj energiji sastoje od dva elipsoida, u našem slučaju mjerenja pokazuju da se radi o dvije sfere.

5.2.6 Linearni magnetootpor

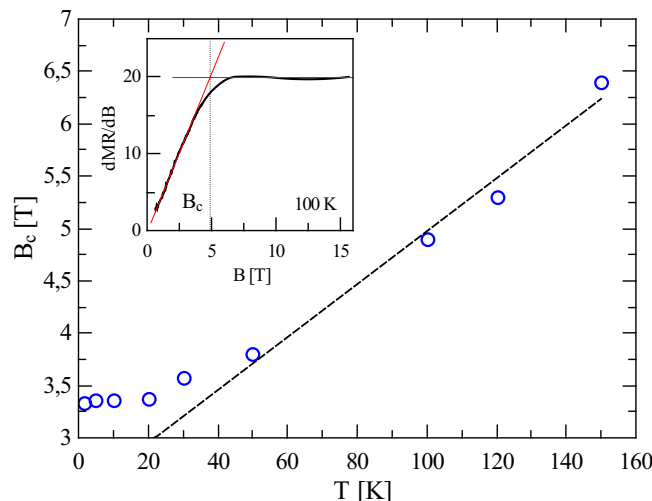
U uzorku Cd₃As₂ frekvencije 43 T, jasno je vidljivo da je MR linearan za polja iznad ~ 3 T. Ako se od ukupnog signala MR oduzme oscilatorni dio, linearni MR se jasno vidi i u uzorku od 15 T (slika 5.2.20). Umetak prikazuje ovisnost MR na 16 T o temperaturi. Primjećujemo vrlo slično ponašanje MR s temperaturom kao i kod uzorka Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se (slika 4.2.7).



Slika 5.2.20: Pozadinski MR (s oduzetim oscilatornim dijelom) u uzorku Cd₃As₂ frekvencije 15 T, za različite temperature. Umetak prikazuje ovisnost MR na 16 T o temperaturi.

Za polja manja od B_c , MR ima standardnu kvadratičnu ovisnost o polju. Polje B_c može se odrediti tako da se napravi derivacija MR-a, umetak na slici 5.2.21. Ovisnost polja B_c o temperaturi prikazana je na slici 5.2.21.

U radu [126] opaženo je vrlo slično ponašanje polja B_c s temperaturom (vrijednosti polja B_c su u njihovom slučaju manje, ali je ovisnost vrlo slična). Iznad 50 K ovisnost je približno linearna. Ta je činjenica navela autore rada da pretpostave da se linearna ovisnost B_c o temperaturi pojavljuje kao posljedica kompeticije termalne energije $k_B T/2$ i Zeemanove energije $g^* \mu_B B_c$, gdje je g^* efektivni žiromagnetski faktor elektrona u Cd₃As₂. Ta pretpostavka je u slaganju s kvantnim modelom linearnog MR [117, 118], gdje u slučaju velikog efektivnog žiromagnetskog faktora linearni MR preživljava i na višim temperaturama, na kojima su Landauovi nivoi razmazani [133]. U tom slučaju se iz nagiba pravca $B_c \approx (k_B/2g^* \mu_B)T$ (slika 5.2.21) može procijeniti efektivni žiromagnetski faktor $g^* \approx 30$. Ta je vrijednost u slaganju s procjenjenom vrijednosti g^* u Cd₃As₂ iz 1979. godine [134] ($g^* \approx 30$).



Slika 5.2.21: Ovisnost polja B_c , definiranog u umetku, o temperaturi za uzorak Cd₃As₂ frekvencije 15 T.

S druge strane, u radu [135], se linearni MR u Cd₃As₂ objašnjava kao posljedica fluktuacija mobilnosti, što je u skladu s klasičnim objašnjenjem linearnog MR [116]. U tom je radu mjeren MR u uzorcima Cd₃As₂ do magnetskog polja od 65 T, što je iznad kvantnog limita za Cd₃As₂ (čak i za uzorke frekvencije > 50 T). Nije uočena promjena linearnosti MR za cijelo područje magnetskog polja. Iz opaženog Zeemanovog cijepanja, u kvantnim oscilacijama na visokim poljima, autori rada [135] procijenili su efektivni žiromagnetski faktor na $g^* \approx 16$. Zeemanovo cijepanje vidljivo je i u našim mjerenjima u uzorku frekvencije 15 T u prvom maksimumu kvantnih oscilacija (slika 5.2.13). Procjena žiromagnetskog faktora korištenjem izraza (4.2.15), u uzorku Cd₃As₂ frekvencije 15 T, je $g^* \approx 18$, što se dobro slaže s vrijednosti dobivenom u [135].

Zaključak je da iz dobivenih rezultata ne možemo potvrditi koje je točno porijeklo linearnog MR-a u Cd₃As₂. To je pitanje otvoreno i za ostale materijale u kojima se linearni MR pojavljuje te, kao što vidimo, vrlo istraživano u široj znanstvenoj zajednici.

5.3 Magnetski moment sile (MMS)

U uzorku Cd₃As₂ sintetiziranog s argonom u ampuli, frekvencije 15 T, mjeren je magnetski moment sile (MMS) metodom piezopoluge. U MMS, u poljima oko kvantnog limita materijala, moguće je razlikovati Weylove i Diracove fermione. Cd₃As₂ je Diracov polumetal, koji u magnetskom polju, ovisno o njegovom smjeru, može prijeći u Weylov polumetal

ili obični maseni Diracov polumetal s procjepom. Ideja mjerenja bila je vidjeti može li se u MMS Cd₃As₂ uočiti prijelaz između Weylovog polumetala i masenog Diracovog polumetala.

U sljedeća tri potpoglavlja ukratko ćemo teorijski objasniti ponašanje MMS-a u Weylovim i Diracovim polumetalima, ponoviti općenitu teoriju MMS-a te opisati metodu mjerenja MMS-a.

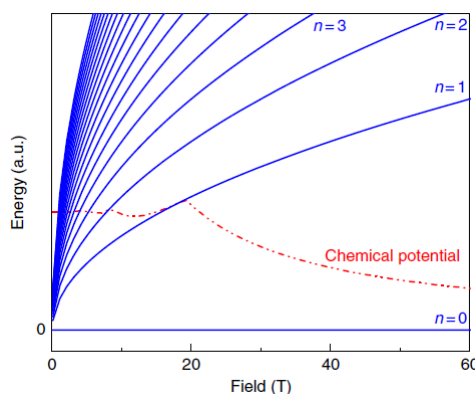
5.3.1 MMS u Weylovim i Diracovim polumetalima

U jakom magnetskom polju i na niskim temperaturama, gibanje elektrona je kvantizirano, a time i njihove energije, koje su raspoređene po Landauovim nivoima. Energije Landauovih nivoa razlikuju se u slučaju običnog metala, Weylovog polumetala i Diracovog polumetala i dane su kao

$$\varepsilon_{n,k} = \begin{cases} \frac{\hbar e B}{m_c^*} (n + \gamma) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_c^*} & \text{trivial metal } (\gamma = \frac{1}{2}) \\ \hbar v_F \sqrt{2B(n + \gamma) + k_z^2} & \text{Weyl } (\gamma = 0) \\ \hbar v_F \sqrt{2B(n + \gamma + C^2 \sin^2 \theta) + k_z^2} & \text{Dirac } (\gamma = 0), \end{cases} \quad (5.3.1)$$

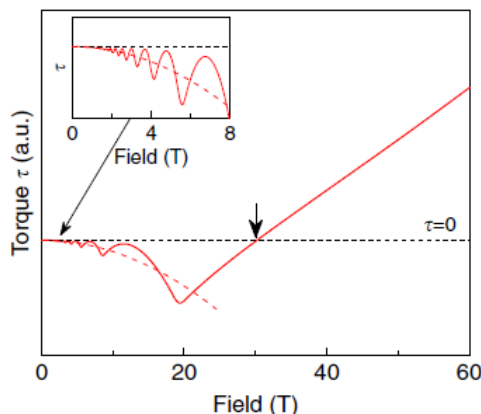
gdje je n indeks Landauovog nivoa, k_z komponenta impulsa u smjeru magnetskog polja, θ kut između smjera polja i pravca koji spaja Diracove točke u Diracovom polumetalu, a C parametar ovisan o spin-orbit interakciji i elektronskoj strukturi Diracovog polumetala. Parametar γ ovisi samo o topologiji sustava, odnosno o Berryjevoj fazi, i za običan (trivijalni) metal je $\gamma = 1/2$, a za Weylov i Diracov polumetal $\gamma = 0$. Primijetimo da u Weylovim i Diracovim polumetalima postoji Landauov nivo $n = 0$ na nultoj energiji (kod Diracovog polumetala je to slučaj samo za kut $\theta = 0$). Kod trivijalnih metala, energija nultog Landauovog nivoa linearno raste s poljem B , dok kod Weylovih polumetala energija nultog Landauovog nivoa ostaje neovisna za bilo koji smjer polja (Weylove točke su topološki zaštićene, ne simetrijski); kod Diracovog polumetala ponašanje nultog Landauovog nivoa ovisi o smjeru polja B . Polje u smjeru koji se ne poklapa s osi rotacijske simetrije, koja čuva Diracove točke (smjer pravca koji spaja Diracove točke u impulsnom prostoru), lomi tu simetriju i omogućava hibridizaciju stanja iz degeneriranih Weylovih točaka (dvije Weylove točke na istom impulsu koje čine Diracovu točku), a to znači otvaranje procjepa i prelazak iz Diracovog polumetala u maseni Diracov polumetal

s procjepom. U kvantnom limitu svi su elektroni u nultom Landauovom nivou ($n = 0$). Mjerenjem MMS $\tau = M(B) \times B$, koji ovisi o magnetizaciji $M(B)$, u kvantnom limitu, moguće je direktno provjeriti ovisnost energije nultog Landauovog nivoa o magnetskom polju. Doprinos vodljivih elektrona, koji su u kvantnom limitu u nultom Landauovom nivou, magnetizaciji dan je kao $M_{n=0} = -\partial\varepsilon_{0,k}/\partial B$. Magnetizacija po elektronu, za $T = 0$, u trivijalnom metalu saturira u konstantnu vrijednost $M_{n=0} = -(\hbar e/m_c^*)\gamma$, kod Diracovih polumetala je kutno ovisna, $M_{n=0} = -(\hbar v_F/\sqrt{2B})C\sin\theta$, a kod Weylovog polumetala iščezava, $M_{n=0} = 0$. Saturacija magnetizacije u kvantnom limitu često se opaža u poluvodičima niske koncentracije naboja u kojima je moguće dostići kvantni limit, na primjer InSb i InAs [136]. Iščezavanje magnetizacije vodljivih elektrona u Weylovom polumetalu dovodi do pojave magnetske anomalije. Porast degeneracije nultog Landauovog nivoa približavanjem kvantnom limitu pomiče kemijski potencijal prema nuli, slika 5.3.1, što rezultira paramagnetskim odgovorom $-(dE_0/dB) > 0$.



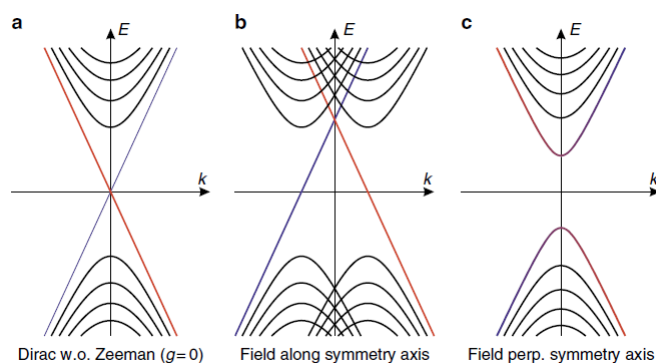
Slika 5.3.1: Ovisnost energije Landauovih nivoa i kemijskog potencijala u Weylovom polumetalu. Porastom degeneracije nultog nivoa približavanjem kvantnom limitu kemijski potencijal se približava nuli, što dovodi do paramagnetskog odgovora. Preuzeto iz [137].

Može se pokazati da valentni elektroni, koji se nalaze u Landauovim nivoima s $n < 0$, u Weylovom polumetalu imaju dijamagnetski odgovor; izvod se može naći u [137]. Paramagnetski doprinos vodljivih elektrona nestaje ulaskom svih elektrona u nulti nivo, dok dijamagnetski doprinos valentnih elektrona ostaje. To će dovesti do promjene trenda u magnetizaciji na polju oko kvantnog limita (anomaliju), a time i do anomalnog ponašanja MMS-a oko kvantnog limita. U stvarnosti, u Weylovim polumetalima, mogu postojati i drugi doprinosi magnetskom odgovoru, na primjer: obični Schrödingerovi elektroni na Fermijevoj energiji, atomski dijamagnetizam ili određeno magnetsko uređenje. Međutim, ako postoji dovoljan udio Weylovih elektrona na Fermijevoj energiji, magnetska anomalija



Slika 5.3.2: Teorijska simulacija anomalije u MMS u Weylovom polumetalu, koji ima kvantni limit na 20 T. Na poljima ispod kvantnog limita postoji oscilatorni doprinos superponiran na monotono padajućim MMS (iscrtkana linija), a ulaskom u kvantni limit MMS mijenja trend, a kvantnih oscilacija više nema. Preuzeto iz [137].

će, zbog iščezavanja magnetskog doprinosa Weylovih fermiona na poljima iznad kvantnog limita, i dalje biti vidljiva. Kvantitativna analiza paramagnetskog i dijamagnetskog odziva vodljivih i valentnih elektrona u Weylovom polumetalu može se naći u [137]. Slika 5.3.2 prikazuje teorijsku simulaciju anomalije u MMS za Weylov polumetal, koji ima kvantni limit na 20 T. Na poljima ispod kvantnog limita postoji oscilatorni doprinos superponiran na monotono padajućim MMS (iscrtkana linija), ulaskom u kvantni limit MMS mijenja trend, a kvantnih oscilacija više nema.



Slika 5.3.3: Shematski prikaz strukture Landauovih nivoa u Diracovom polumetalu ovisno o smjeru magnetskog polja. Struktura Landauovih nivoa kada nema polja (a). Polje u smjeru osi rotacijske simetrije razdvaja Diracovu točku u dvije Weylove točke (prilikom formiranja Landauovih nivoa samo nulti nivo zadržava kiralnost Weylove točke) (b). Ako je polje okomito na os simetrije, otvara se procjep (c). Preuzeto iz [137].

U Diracovom polumetalu će anomalija u MMS snažno ovisiti o smjeru magnetskog polja. Ako je polje usmjereno duž osi rotacijske simetrije koja čuva Diracove točke, one će se razmaknuti u impulsnom prostoru i imat će situaciju kao u Weylovom polumetalu.

tal (slika 5.3.3 (b)). Ako je polje okomito na smjer rotacijske simetrije, ona se lomi i otvara se procjep (nestaju Weylove točke), slika 5.3.3 (c), te imamo slučaj običnog masenog Diracovog polumetala, u kojem ne očekujemo anomalno ponašanje MMS. Dakle, očekujemo da će se u Diracovom polumetalu približavanjem smjera polja osi rotacijske simetrije pojačavati anomalno ponašanje u MMS.

U sljedećem poglavlju napravljeno je općenito teorijsko razmatranje MMS-a u kristalu s linearnim magnetskim odzivom.

5.3.2 MMS u kristalu s linearnim magnetskim odzivom

Napravit ćemo kratki teorijski uvod za MMS kako bi vidjeli s kojim je fizikalnim svojstvima on direktno povezan.

Ako se na materijal linearnog odziva narine magnetsko polje, u njemu će se inducirati magnetizacija $\mathbf{M}$:

$$\mathbf{M} = \hat{\chi} \mathbf{B}, \quad (5.3.2)$$

gdje je $\hat{\chi}$ tenzor magnetske susceptibilnosti. Materijal odgovara na ukupno magnetsko polje $\mathbf{B}$, koje se od vanjskog polja $\mathbf{H}$ razlikuje zbog inducirane magnetizacije, $\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}$. Za dijamagnete i paramagnete vrijedi $\mathbf{M} \ll \mathbf{H}$ pa se $\mathbf{B}$ može zamjeniti s vanjskim poljem $\mathbf{H}$ u (5.3.2). Inducirana magnetizacija ne mora biti paralelna s vanjskim poljem. Općeniti oblik tenzora $\hat{\chi}$ je

$$\hat{\chi} = \begin{bmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & \chi_{xz} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} & \chi_{yz} \\ \chi_{zx} & \chi_{zy} & \chi_{zz} \end{bmatrix}. \quad (5.3.3)$$

$\hat{\chi}$ je simetričan tenzor i vrijedi $\chi_{ij} = \chi_{ji}$. Narine li se polje u z smjeru, vektor inducirane magnetizacije bit će

$$\mathbf{M} = \chi_{xz} H_z \hat{x} + \chi_{yz} H_z \hat{y} + \chi_{zz} H_z \hat{z}. \quad (5.3.4)$$

Elementi tenzora susceptibilnosti ovise o tome kako je uzorak zarotiran u odnosu na neki referentni koordinatni sustav u kojem ga promatramo. Neka je $\hat{\chi}$ u sustavu x, y, z dan s izrazom (5.3.3). U sustavu x', y', z' zarotiranom u odnosu na x, y, z , tenzor susceptibilnost bit će dan s

$$\hat{\chi}' = \mathbf{R} \hat{\chi} \mathbf{R}^T, \quad (5.3.5)$$

gdje je $\mathbf{R}$ matrica rotacije kojom je definirana transformacija sustava. Uvijek možemo

naći koordinatni sustav u kojem je tenzor susceptibilnosti dijagonalan (općenito je to različit sustav od onog razapetog kristalnim osima):

$$\hat{\chi} = \begin{bmatrix} \chi_x & 0 & 0 \\ 0 & \chi_y & 0 \\ 0 & 0 & \chi_z \end{bmatrix}, \quad (5.3.6)$$

gdje općenito $\chi_i \neq \chi_{ii}$. Osi sustava u kojem $\hat{\chi}$ poprima dijagonalan oblik nazivaju se principijalne osi magnetske susceptibilnosti (ili magnetske osi). Ako se polje usmjeri u neku od principijalnih osi, magnetizacija će biti paralelna s poljem.

Magnetska susceptibilnost se uobičajeno mjeri s poljem narinutim u smjeru kristalnih osi. Tenzor magnetske susceptibilnosti je također uobičajeno izraziti u koordinatnom sustavu razapetom kristalnim osima. Za različite kristalne sustave, zbog njihovih simetrija, tenzor magnetske susceptibilnosti (5.3.3) dodatno se pojednostavljuje (neki matrični elementi isčezavaju, [138]). Jedino triklinski sustavi imaju općenit oblik magnetske susceptibilnosti dan izrazom (5.3.3).

Ako u uzorku volumena V postoji magnetizacija, on će u magnetskom polju osjećati moment sile

$$\boldsymbol{\tau} = V\mathbf{M} \times \mathbf{H}. \quad (5.3.7)$$

Promotrimo konkretni primjer kakav imamo u eksperimentu. Neka koordinatni sustav čine kristalne osi sustava $a(x)$, $b(y)$, $c(z)$. Magnetsko polje rotiramo u $z - y$ ravnini (u stvarnosti rotiramo uzorak) i mjeri se samo x komponenta MMS. Magnetsko polje je tada dano izrazom

$$\mathbf{H} = (0, H\sin\theta, H\cos\theta), \quad (5.3.8)$$

gdje je θ kut između magnetskog polja i z osi. Koristeći (5.3.2), (5.3.3) i (5.3.7), za τ_x se dobiva

$$\tau_x = \frac{m}{M} \left[\frac{1}{2} (\chi_{yy} - \chi_{zz}) \sin 2\theta + \chi_{yz} \cos 2\theta \right] H^2, \quad (5.3.9)$$

gdje je m masa, a M molarna masa uzorka. Rotacijom koordinatnog sustava možemo se, u (5.3.9), riješiti drugog člana s kosinusnom ovisnošću. Napravimo li transformaciju $\theta = \theta' - \theta_0$, (5.3.9) postaje

$$\tau_x = \frac{m}{2M} H^2 (\chi'_y - \chi'_z) \sin (2\theta' - 2\theta_0), \quad (5.3.10)$$

gdje su χ'_y i χ'_z vrijednosti susceptibilnosti u smjerovima novih koordinatnih osi y' i z' . Veza među $(\chi'_y - \chi'_z)$, θ_0 i komponenti tenzora susceptibilnosti, u koordinatnom sustavu definiranom kristalnim osima, dana je izrazima

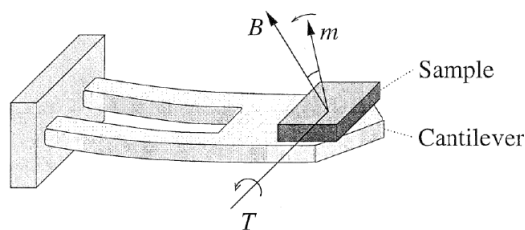
$$\begin{aligned}\chi_{yy} - \chi_{zz} &= (\chi'_y - \chi'_z) \cos 2\theta_0 \\ \chi_{yz} &= \frac{1}{2} (\chi'_y - \chi'_z) \sin 2\theta_0. \\ \theta_0 &= \frac{1}{2} \arctg \frac{2\chi_{yz}}{\chi_{yy} - \chi_{zz}}\end{aligned}\tag{5.3.11}$$

Iz jednadžbe (5.3.10) može se uočiti sljedeće: 1) u linearnom odzivu mjereni MMS proporcionalan je kvadratu vanjskog magnetskog polja, 2) kutna ovisnost MMS je sinusoida perioda π . Član $(\chi'_y - \chi'_z)$ predstavlja anizotropiju magnetske susceptibilnosti u ravnini mjerenja (ravnina u kojoj je magnetsko polje). θ_0 definira smjer magnetskih (principijalnih) osi u ravnini mjerenja ako iste stvarno leže u danoj ravnini ili njihove projekcije na danu ravninu ako ne leže u istoj. Jasno je da će, u slučaju kada se magnetske osi, odnosno njihove projekcije na ravninu mjerenja (y' i z'), poklapaju s kristalnim osima (slučaj $\theta_0 = 0$), mjereni magnetski moment sile iščezavati za kut $\theta' = 0$ te ponovno za kut $\theta' = \pi/2$.

U sljedećem poglavlju opisana je metoda mjerenja MMS piezopolugom.

5.3.3 Mjerenje MMS metodom piezopoluge

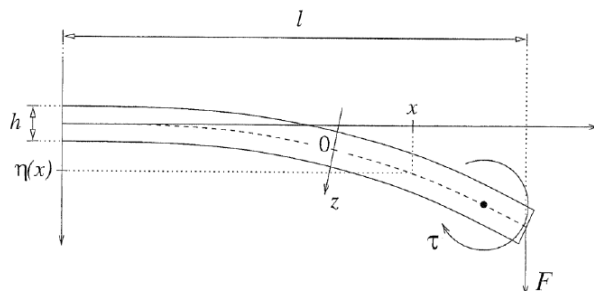
MMS se vrlo precizno može mjeriti piezopolugom, koja radi na istom principu kao poluga s atomskim vrhom kod AFM (eng. *atomic force microscopy*) mikroskopa. Ako je uzorak zalijepljen na polugu magnetski anizotropan on će u magnetskom polju stvarati moment sile na polugu (slika 5.3.4). Deformacija poluge, uslijed djelovanja momenta sile, detektira se promjenom otpora piezosenzora.



Slika 5.3.4: Princip mjerenja MMS metodom piezopoluge. Preuzeto iz [139].

Piezopoluga

Zamislimo polugu duljine l , širine w i debljine h na koju djeluje sila $\mathcal{F}(x)$ i stvara moment $\mathcal{T}(x)$ po jedinici duljine (slika 5.3.5). Djelovanje sile uzrokuje otklon poluge $\eta(x)$. Deformacija ovisi i o položaju unutar šipke na kojem se nalazimo (koliko smo udaljeni od gornje, odnosno donje površine), što predstavlja koordinata z na slici 5.3.5.



Slika 5.3.5: Shematski prikaz poluge na koju djeluje sila i stvara moment sile. Preuzeto iz [139].

Može se pokazati da je naprezanje u_{xx} (naprezanje je definirano kao $(l + \Delta l)/l$), za danu geometriju, na danom x , dano kao $u_{xx}(x) = -h\eta''(x)$. Napetost σ_{xx} je tada

$$\sigma_{xx}(x) = -Yh\eta''(x), \quad (5.3.12)$$

gdje je Y efektivni Youngov modul duž poluge. Ukupna energija po duljini poluge otklona $\eta(x)$ sastoji se od energije naprezanja $\int \sigma du$, rada kojeg vrši sila $-\eta\mathcal{F}$ i rada kojeg vrši moment sile $-\eta'\mathcal{T}$. Traženjem minimuma energije varijacijom po $\eta(x)$, može se dobiti ravnotežni otklon $\eta(x)$. Otklon poluge $\eta(x)$, maksimalni otklon $\eta(l)$, napetost $\sigma_{xx}(x, z)$ i maksimalna napetost (u bazi i na površini poluge) $\sigma_{xx}(0, h)$ za točkastu silu koja djeluje na kraju opruge, $\mathcal{F}(x) = F\delta(l)$, ili moment sile $\mathcal{T}(x) = \tau\delta(l)$ prikazani su u tablici 5.1.

Tablica 5.1: Izrazi za otklon poluge $\eta(x)$, maksimalni otklon $\eta(l)$, napetost $\sigma_{xx}(x, z)$ i maksimalnu napetost (u bazi poluge) $\sigma_{xx}(0, h)$ za točkastu silu koja djeluje na kraju opruge $\mathcal{F}(x) = F\delta(l)$ ili moment sile $\mathcal{T}(x) = \tau\delta(l)$.

	$\eta(x)$	η_{max}	$\sigma_{xx}(x, z)$	$ \sigma_{xx}^{max} $
$\mathcal{F}(x) = F\delta(l)$	$\frac{2F}{Ywh^3}(3lx^2 - x^3)$	$\frac{4Fl^3}{Ywh^3}$	$\frac{12F}{wh^3}z(x - l)$	$\frac{6Fl}{wh^2}$
$\mathcal{T}(x) = \tau\delta(l)$	$\frac{6T}{Ywh^3}x^2$	$\frac{6Tl^2}{Ywh^3}$	$-\frac{12T}{wh^3}z$	$\frac{6T}{wh^2}$

Piezosenzor nalazi se na površini poluge blizu njene baze i reagira na napetost pro-

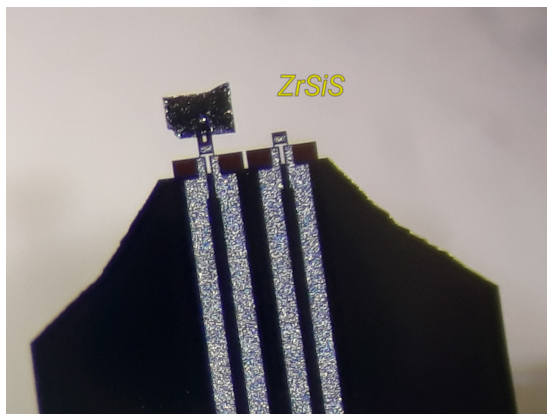
mjenom otpora koji se mjeri. Promjena u otpornosti proporcionalna je napetosti σ_{xx} :

$$\frac{\Delta\rho_{xx}}{\rho_{xx}} = \pi_L \sigma_{xx}. \quad (5.3.13)$$

Konstanta proporcionalnosti π_L je koeficijent piezootpornosti, odnosno element tenzora piezootpornosti, koji opisuje promjenu longitudinalne otpornosti s napetošću u smjeru dane kristalne osi, kojom teče struja. Uvrštavanjem maksimalne napetosti iz tablice 5.1 (piezosenzor se nalazi na površini poluge u njenoj bazi), relativna promjena otpora piezosenzora može se povezati s momentom sile τ :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{6\pi_L \tau}{wh^2}. \quad (5.3.14)$$

Komercijalne piezopoluge za mjerenje magnetskog momenta sile izrađuju se uglavnom od silicija tako da je poluga u smjeru [110]. Na površini u bazi poluge napravljena je p-dopirana zakrpa, koja predstavlja piezootporni senzor. Koeficijent piezootpornosti za p-dopirani silicij u smjeru [110] iznosi $71.8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$. Piezopoluga je dimenzija $170 \times 50 \times 5 \text{ }\mu\text{m}^3$. Širina poluge nije ista po debljini jer je poluga oblika slova U pa je efektivna širina oko $30 \text{ }\mu\text{m}$. Piezopoluga se nalazi na većem silicijskom čipu na kojem su kontakti spojeni sa piezosenzorom. Na istom čipu nalazi se i drugi piezosenzor (bez cijele poluge) na kojem, prilikom mjerenja, nema uzorka i on se s polugom, na kojoj je uzorak, spaja u Wheatstonov most. Na taj se način mjeri razlika signala dva piezosenzora i tako se reducira pozadinski signal koji može dolaziti od magnetootpora samog senzora, termonapona i slično. Čip sa piezopolugom, na kojoj je uzorak, i kompenzacijskim piezosenzorom prikazan je na slici 5.3.6.



Slika 5.3.6: Čip sa piezopolugom na kojoj je uzorak i kompenzacijskim piezosenzorom.

Minimalna vrijednost momenta sile, koji se može mjeriti ovom metodom, je

$$\tau_{min} \sim 2 \cdot 10^{-13} \text{ Nm}, \quad (5.3.15)$$

a magnetskog momenta

$$m_{min} \sim 2 \cdot 10^{-14} \text{ Am}^2 \quad (5.3.16)$$

u magnetskom polju od 10 T.

Montiranje uzorka na piezopolugu

Dimenzije uzorka, koji se montira na piezopolugu, moraju biti vrlo male, oko 100–200 μm . Prednost tako malog uzorka je njegova homogenost, ali je veliki izazov montiranje istog na još manju polugu. Piezopoluga je izrazito krhka i jako lako puca prilikom najmanjeg naprezanja.

Uzorak se na polugu lijepi dvokomponentnim brzосуšećim epoksidom (*Bison Epoxy 5 minutes*), koji nema magnetska svojstva, i drži na kriogenim temperaturama. Proces lijepljenja je sljedeći:

- 1) Odabrani se uzorak teflonskim štapićem (elektrostatski privlači uzorak) postavlja što bliže ruba stakalca obloženog teflonskom trakom.
- 2) Čip s piezopolugom se, s malo GE - ljepila, pričvrsti na XYZ - manipulator, koji omogućuje precizno pomicanje čipa u sva tri smjera mikrometarskim vijcima.
- 3) Na stakalce na kojem je uzorak se, do uzorka, žicom promjera 20 μm , nanosi mala kapljica zamješanog dvokomponentnog epoksida.
- 4) Manipulatorom se zatim vrh piezopoluge približi kapljici ljepila tako da vrlo malo ljepila prijeđe na vrh piezopoluge.
- 5) Vrh piezopoluge se manipulatorom postavi iznad uzorka i lagano spušta dok ljepilo ne dodakne uzorak i privuče ga na polugu.

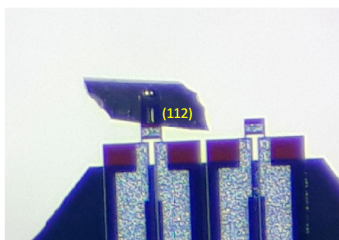
Ako se radi o uzorcima velike magnetske susceptibilnosti i anizotropije ili ako se mjeri materijal oko točke supravodljivog prijelaza, važno je da uzorak nema preveliku masu jer u jakom magnetskom polju moment sile uzorka može postati dovoljno velik da slomi polugu.

Kod umetanja nosača s piezopolugom u kriostat važno je da je hlađenje sporo jer

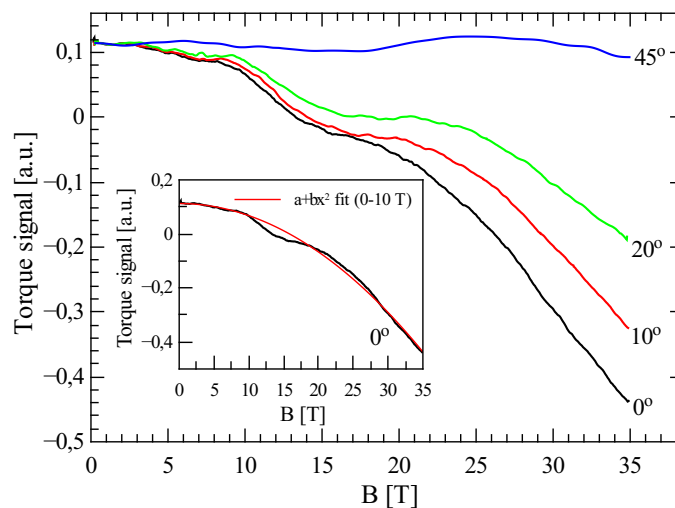
brze promjene temperature i veliki protok plina helija isto tako mogu dovesti do pucanja piezopoluge.

5.3.4 MMS u Cd₃As₂

MMS je mjereno u uzorku Cd₃As₂ sintetiziranom tako da je u ampuli bio argon. Uzorak je na piezopolugu zalijepljen na (112) ravninu (slika 5.3.7). MMS je mjereno za različite kutove θ između normale na ravninu lijepljenja i magnetskog polja ($\theta = 0$ kada je polje u smjeru normale na ravninu lijepljenja).



Slika 5.3.7: Fotografija uzorka Cd₃As₂ zalijepljenog na piezopolugu u kojem je mjereno MMS. Uzorak je zalijepljen na 112 ravninu.



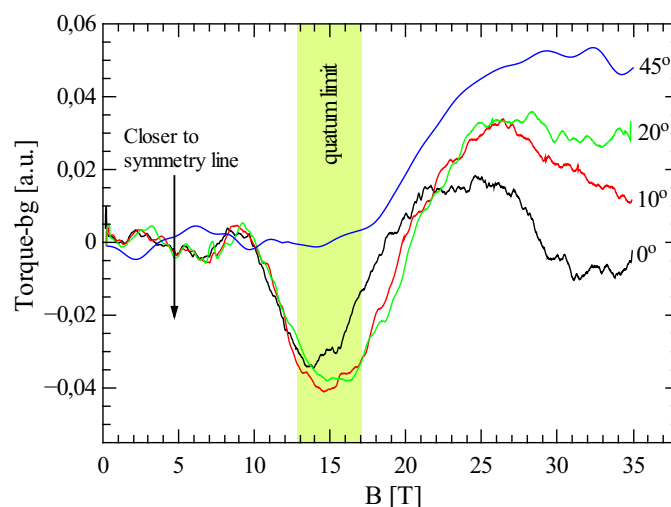
Slika 5.3.8: Sirovi signal MMS u uzorku Cd₃As₂ za različite kutove između normale na ravninu lijepljenja i magnetskog polja θ . Signal se sastoji od pozadine s B^2 ovisnošću i vidljive anomalije na polju od oko 15 T. Umetak prikazuje prilagodbu kvadratične ovisnosti na signal MMS za polja do 10 T (slaganje sa signalom je dobro i za polja iznad 15 T).

Sirovi signal MMS³, za različite kuteve θ , prikazan je na slici 5.3.8. Signal se sastoji od pozadine s B^2 ovisnošću i vidljive anomalije na polju od oko 15 T. Prilagodba ovisnosti

³Prikazan je signal mjerenja razlike otpora piezopoluge s uzorkom i one bez uzorka koje su spojene

$a + bB^2$ na izmjereni signal prikazana je u umetku na slici 5.3.8. Prilagodba je napravljena za područje polja prije anomalije (0-10 T) i ekstrapolirana do polja od 35 T. Vidimo da je pozadinski doprinos isti za polja prije i nakon kvantnog limita.

Spomenimo kako je signal MMS u Cd₃As₂ vrlo mali, a nisu opažene ni kvantne oscilacije. Razlog tomu je gotovo sferična Fermijeva površina⁴. Idealno sferična Fermijeva površina je izotropna i elektroni s Fermijeve površine ne doprinose anizotropiji magnetizacije koja dovodi do MMS. Na slici 5.3.9 prikazan je signal magnetskog momenta sile s oduzetom kvadratičnom pozadinom za različite kuteve θ . Jasno je vidljivo da je intenzitet anomalije u MMS kutno ovisan. Anomalija bi trebala biti najveća kada je magnetsko polje u smjeru osi rotacijske simetrije u Cd₃As₂. Možemo zaključiti da se, krenuvši od kuta $\theta = 45^\circ$ prema kutu $\theta = 0^\circ$, približavamo osi rotacijske simetrije u Cd₃As₂ jer se u tom smjeru anomalija povećava. Primijetimo da se, povećanjem kuta θ , minimum u anomaliji lagano pomiče prema većim poljima, što možemo objasniti vrlo malim odstupanjem oblika Fermijeve površine od savršene sfere (Fermijeva površina je elipsoid bliskih glavnih osi).



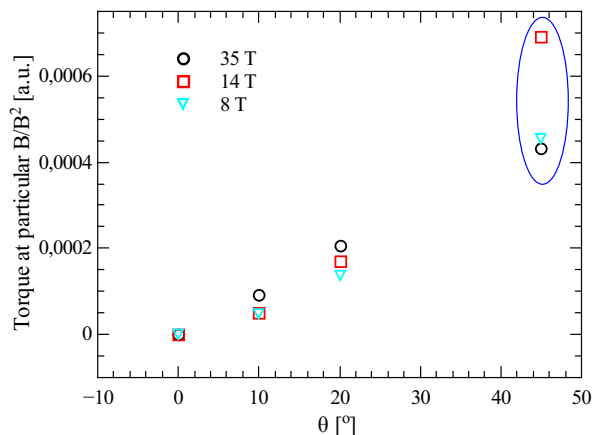
Slika 5.3.9: Signal MMS s oduzetom pozadinom kvadratične ovisnosti o polju. Anomalija u signalu pojavljuje se na polju od oko 15 T, što odgovara kvantnom limitu uzorka.

Na slici 5.3.10 je prikazana ovisnost signala MMS (slika 5.3.8), podijeljenog s B^2 , o kutu θ za polja ispod kvantnog limita (8 T), oko kvantnog limita (14 T) i iznad kvantnog limita (35 T). Očekujemo da je MMS skaliran s B^2 za polja ispod i iznad kvantnog limita,

u Wheatsonov most. Prema izrazu (5.3.14), taj je signal direktno proporcionalan MMS. Poznavanjem dimenzija piezopoluge može se, iz izraza (5.3.14), dobiti čisti MMS. Međutim, to u našem slučaju nije relevantno.

⁴Pokazano je da je frekvencija kvantnih oscilacija u uzorcima iz iste sinteze kao i uzorak kojem je mjeran MMS ista za dva okomita smjera magnetskog polja i iznosi 15 T.

prema relaciji (5.3.10), proporcionalan sa $\sin 2\theta$ (možemo pretpostaviti da se kristalne i magnetske osi ne razlikuju značajno, odnosno $\theta_0 \approx 0$ u izrazu (5.3.10), što je za većinu materijala slučaj), dok bi za polja oko kvantnog limita, zbog anomalnog ponašanja MMS, trebalo doći do odstupanja od te ovisnosti. Takvo ponašanje možemo uočiti na slici 5.3.10.



Slika 5.3.10: Ovisnost signala MMS Cd₃As₂ (slika 5.3.8), podijeljenog s B^2 , o kutu θ za polja ispod kvantnog limita (8 T), oko kvantnog limita (14 T) i iznad kvantnog limita (35 T). Za polja ispod i iznad kvantnog limita ovisnost je jednaka, dok za polja oko kvantnog limita dolazi do odstupanja.

5.4 Zaključak - Cd₃As₂

Specijalnom metodom sinteze dobiveni su monokristalni uzorci Cd₃As₂ različite gustoće naboja i oblika Fermijeve površine. Pokazano je da uzorci viših frekvencija kvantnih oscilacija (55 T, 51 T i 43 T) imaju metalno ponašanje otpora s temperaturom uz $RRR \approx 6$, dok je otpor u uzorcima Cd₃As₂ frekvencije kvantnih oscilacija 15 T pokazao tendenciju poluvodičkog ponašanja na visokim temperaturama.

Iz izmjerenih kvantnih oscilacija u svim uzorcima Cd₃As₂ određeni su osnovni parametri Fermijeve površine. Rezultati su sažeti u tablici 5.2. Efektivna ciklotronska masa je očekivano najmanja za uzorak najmanje frekvencije. Dingleove temperature i pripadno kvantno vrijeme raspršenja u svim su uzorcima otprilike iste i, u usporedbi s uzorcima Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se, dosta velike, što upućuje na veliki broj defekata u uzorcima (moguće da su uzrok Cd vakancije koje su, u stabilnoj fazi Cd₃As₂ uređene). Kvantna mobilnost se u Cd₃As₂ kreće oko $1 - 2 \cdot 10^4$ cm/Vs. Očekujemo da je Drudeova mobilnost veća, kao i u slučaju Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se. Uzorak Cd₃As₂ od 15 T ima najbolje definiranu geometriju i

u njemu je Drudeova mobilnost na 2 K $\mu_D = 1/(en_H\rho_{xx}(2K)) = 7.7 \cdot 10^4$ cm²/Vs. Fermijev valni vektor ovisi samo o frekvenciji i smanjuje se proporcionalno s $\sqrt{F}$. Fermijeva brzina iznosi oko $1 \cdot 10^6$ m/s u svim uzorcima. Fermijeva energija i gustoća nosioca su očekivano najmanje u uzorku najmanje frekvencije. Kako se u uzorku Cd₃As₂ frekvencije 15 T ne pojavljuju višefrekventni doprinosi u kvantnim oscilacijama, možemo zaključiti da je Fermijeva energija u tom uzorku ispod Lifshitzeve sedlene točke.

Tablica 5.2: Tablica s parametrima Fermijeve površine za različite uzorke Cd₃As₂. Za sve uzorka nađen je omjer efektivne ciklotronske mase i mase elektrona m_c^*/m_e , Dingleova temperatura T_D , kvantno vrijeme raspršenja τ_Q , mobilnost μ_Q (povezana s τ_Q), Fermijev valni vektor k_F , Fermijeva brzina v_F , Fermijeva energija E_F i gustoća nosioca iz kvantnih oscilacija pomnožena s 2, n_{osc} , (dvije Diracove točke u Cd₃As₂).

F [T]	m_c^*/m_e	T_D [K]	$\tau_Q \cdot 10^{-13}$ [s]	$\mu_Q \cdot 10^4$ [cm ² /Vs]	k_F [Å ⁻¹]	$v_F \cdot 10^6$ [m/s]	E_F [meV]	$n_{osc} \times 2 \cdot 10^{18}$ [cm ⁻³]
55 T	0.047	16.5	4.6	1.7	0.041	1.0	273	4.6
51 T	0.039	37	2.1	1.0	0.039	1.2	297	4.0
43 T	0.045	37	2.1	0.8	0.036	0.9	220	3.1
15 T	0.028	36	2.1	1.3	0.021	0.9	120	0.7

Pokazano je da se gustoće nosioca dobivene iz kvantnih oscilacija i Hallovog napona u Cd₃As₂ dobro slažu, što upućuje da na Fermijevoj energiji nema drugih nosioca osim Diracovih fermiona koji doprinose kvantnim oscilacijama.

U uzorku Cd₃As₂ frekvencije 15 T izmjeren je negativni MR za magnetsko polje paralelno sa strujom (električnim poljem). Moguće objašnjenje negativnog MR može biti kiralna anomalija. Veza negativnog MR i kiralne anomalije se u znanstvenoj zajednici još uvijek uzima s velikim oprezom. Za potvrdu te teze u Cd₃As₂ potrebno je provesti više različitih mjerenja kojima bi se eliminirali ostali mogući efekti koji mogu dovesti do pojave negativnog MR u Cd₃As₂.

Za uzorke Cd₃As₂ viših frekvencija, nađeno je da se, za određene smjerove magnet-skog polja, pojavljuju doprinosi dviju bliskih frekvencija u kvantnim oscilacijama. Jedno moguće objašnjenje je da se u tim uzorcima Fermijeva energija nalazi iznad Lifshitzeve sedlene točke i da je Fermijeva površina kruškolikog oblika, sa središtem u Γ točki Brillouinove zone.

Kao i u Pb_{0.83}Sn_{0.17}Se, i u Cd₃As₂ je opažen jaki linearni MR. Analizirana je ovisnost kritičnog polja B_c (na kojem MR prelazi u linearni režim) o temperaturi. Pokazano je da

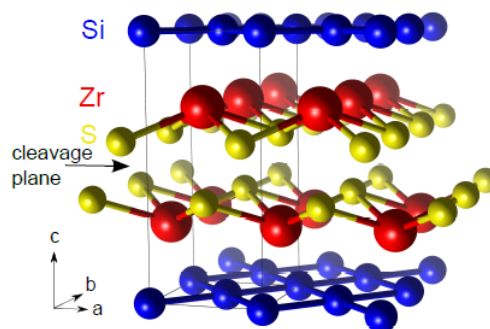
se dobiveni rezultati slažu s kvantnim i klasičnim objašnjenjem linearnog MR u Cd_3As_2 tako da točan razlog pojave linearnog MR u Cd_3As_2 i dalje ostaje nepoznat.

Uspješna sinteza uzoraka Cd_3As_2 male gustoće nosioca (15 T) omogućila je proučavanje ponašanja MMS u Cd_3As_2 na poljima oko kvantnog limita. Nađeno je da MMS u Cd_3As_2 ima kutno ovisno anomalno ponašanje na magnetskim poljima oko kvantnog limita. To se može objasniti prelaskom iz Diracovog u Weylov polumetal, ovisno o smjeru magnetskog polja s obzirom na os rotacijske simetrije koja čuva Diracove točke u Cd_3As_2 . Isti efekt potvrđen je još samo u Weylovom polumetalu NbAs [137].

Poglavlje 6

ZrSiS i HfSiS

ZrSiS i HfSiS pripadaju obitelji materijala općenite kemijske formule WHM, gdje su W prijelazni metali (Zr, Hf), a H i M elementi iz glavnih grupa¹ (Si, S). Postoji više od 200 članova u toj obitelji spojeva. Kristalnu strukturu takvih spojeva čine jednoatomni slojevi u konfiguraciji [... M-W-H-W-M ...], naslagani u smjeru c osi (slika 6.0.1). M-W vezanje je relativno slabo pa se takvi materijali po toj ravnini lako kalaju (slika 6.0.1). U slučaju ZrSiS i HfSiS radi se o tetragonalnoj strukturi nesimorfne (postoje klizne i vijčane ravnine) prostorne grupe $P4/nmm$, u kojoj postoji simetrija na prostornu inverziju.

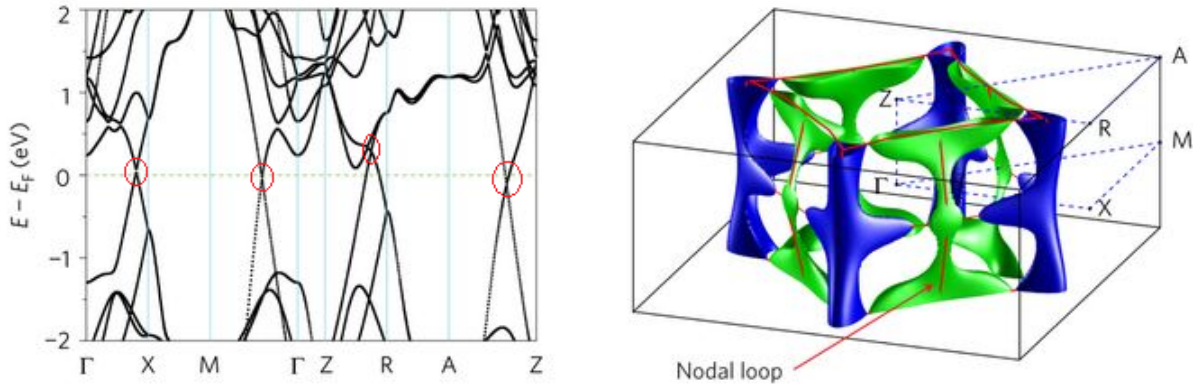


Slika 6.0.1: Kristalna struktura ZrSiS. Struktura je kvazi dvodimenzionalna s izraženim jednoatomnim Si, Zr i S slojevima. Zbog slabije kemijske veze između Zr i S slojeva, materijal se dobro kala na dodiru dva sloja sumpora. Preuzeto iz [140].

ZrSiS i HfSiS primjeri su TLP u kojima postoji simetrija na vremensku i prostornu inverziju te spin-orbit interakcija, a linije dodira zaštićene su postojanjem dodatnih vijčanih i kliznih ravnina (uz zrcalne ravnine). Pojava zaštićenih linija dodira vrpce s linearnom disperzijom (u smjeru okomitom na liniju dodira) u ovakvim materijalima opisana je u poglavlju 1.3.3. Kod ZrSiS i HfSiS sjecišta vrpce čine zatvorene konture u $k_z = 0$

¹Grupe čiji su najlakši elementi: He, Li, Be, B, C, N, O ili F.

($\Gamma - X - M - \Gamma$ ravnina) i $k_z = \pi$ ($Z - R - A - Z$ ravnina) ravnini te linije u $X - R$ i $M - A$ smjerovima u Brillouinovoj zoni. Na slici 6.0.2 (desno) prikazana je izračunata Fermijeva površina za ZrSiS. Crvenom linijom označene su linije dodira vrpce. Na slici 6.0.2 (lijevo) prikazana je elektronska struktura ZrSiS. Vidimo da na Fermijevoj energiji postoje samo vrpce koje se sijeku (zaokružena sjecišta su linije ako se pogleda cijela Brillouinova zona) i imaju linearnu disperziju u području energije od 0 do 2 eV. Zbog toga su ZrSiS i HfSiS idealni kandidati za proučavanje Diracovih fermiona u TLP. Pokazuje se da na nekim dodirnim linijama u $k_z = 0$ i $k_z = \pi$ ravninama zapravo postoji mali energijski procjep (u ZrSiS ~ 10 meV u $\Gamma - X$ smjeru) [141]. Zbog kvazi dvodimenzionalnosti ZrSiS u realnom prostoru, i elektronska struktura ima jasna obilježja kvazi dvodimenzionalnosti: blaga disperzija vrpce u k_z smjeru, a jaka u $k_x - k_y$ ravninama (za $k_z = 0$ i $k_z = \pi$) te otvorena Fermijeva površina (slika 6.0.2). Fermijeva površina je općenito dosta komplicirana i sastoji se od različitih džepova. Iz elektronske strukture na slici 6.0.2 (lijevo) jasno je da plava područja Fermijeve površine čine šupljine, a zelena elektrone (slika 6.0.2 (desno)).



Slika 6.0.2: Elektronska struktura ZrSiS (lijevo). Na Fermijevoj energiji postoje samo vrpce koje se sijeku i imaju linearnu disperziju, što ZrSiS i HfSiS čini idealnim kandidatima za proučavanje fizike Diracovih fermiona u TLP. Na desnoj slici prikazana je izračunata Fermijeva površina u Brillouinovoj zoni. Crvenom linijom označena su sjecišta vrpce. Preuzeto iz [142].

Izračuni elektronske strukture i Fermijeve površine za HfSiS su vrlo slični kao i za ZrSiS, [82]. Jedina razlika je jača spin-orbit interakcija zbog većeg atomskog broja Hf.

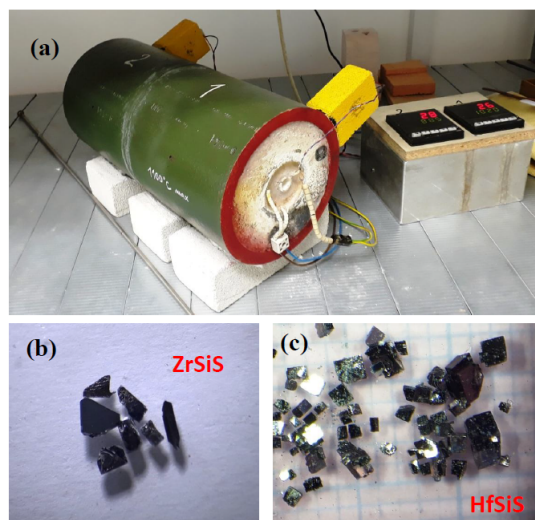
Postojanje linija dodira vrpce s linearnom disperzijom je, u ZrSiS i HfSiS, eksperimentalno potvrđeno ARPES mjerenjima. Vrlo sistematično ARPES mjerenje elektronske strukture napravljeno je u [82].

U sklopu rada sintetizirani su monokristalni uzorci ZrSiS i HfSiS. Na uzorcima je mjerena magnetizacija u kojoj su opažene kvantne oscilacije, iz kojih su određeni osnovni

parametri Fermijeve površine. U uzorcima ZrSiS i HfSiS mjereno je i MMS u poljima do 35 T.

6.1 Sinteza ZrSiS i HfSiS

Monokristali ZrSiS i HfSiS su sintetizirani standardnom tehnikom depozicije iz plinovite faze (eng. *chemical vapour deposition*, CVD).



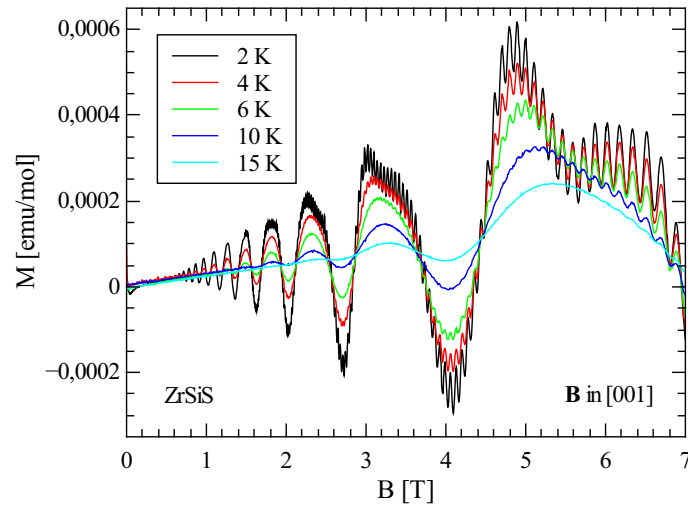
Slika 6.1.1: (a) Dvozonnska peć u kojoj su sintetizirani ZrSiS i HfSiS. (b) i (c) Fotografije monokristala ZrSiS i HfSiS.

Nekoliko grama pomiješanih elemenata (u obliku praha i granula) visoke čistoće zatvoreno je u kvarcnu ampulu s vakuumom (10^{-6} mbar). Ampula je zatim držana na 1000 °C nekoliko dana kako bi elementi izreagirali. Kao produkt dobiva se polikristalni ZrSiS i HfSiS, čija je kvaliteta provjerena XRD mjerenjem. Dobiveni polikristalni materijal služi kao početni materijal u CVD metodi. U ampulu se stavlja oko 1 g polikristalnog materijala i oko 0.2 g joda. Kvarcna ampula se zatim zataljuje uz istovremeno pumpanje difuznom pumpom. Za razliku od Cd_3As_2 , ZrSiS i HfSiS puno teže sublimiraju pa se dodaje jod koji služi kao transportni plin². Ampula se stavlja u dvozonnsku cijevnu peć u gradijent temperature tako da je topliji kraj ampule na 1030 °C, a hladniji na 930 °C na 20 dana. Dvozonnska peć je samostalno izrađena (slika 6.1.1 (a)). Fotografije sintetiziranih uzoraka ZrSiS i HfSiS su na Slici 6.1.1 (b) i (c).

²Jod je na temperaturama sinteze u plinovitom stanju i veže se s atomom metala (Zr ili Hf) te na taj način prenosi čitavu molekulu ZrSiS ili HfSiS u hladniji dio ampule. Ako tamo već postoji molekula ZrSiS i HfSiS, dopremljena molekula se radije veže s istoimenom molekulom tako da jod ne ulazi u sam materijal koji se sintetizira.

6.2 Magnetizacija u ZrSiS

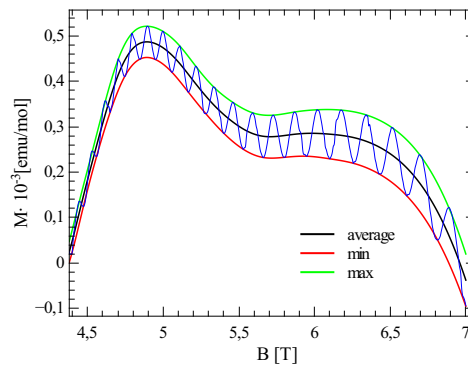
Na slici 6.2.2 prikazana je magnetizacija uzoraka ZrSiS, mase 7 mg, izmjerena SQUID tehnikom na različitim temperaturama u polju do 7 T, za magnetsko polje u [001] smjeru (smjer kristalne osi c). Kvantne oscilacije su u magnetizaciji vrlo izražene i vidimo da postoji doprinos najmanje dviju vrlo različitih frekvencija (niska i visoka). Za analizu kvantnih oscilacija potrebno je izolirati doprinosa različitih frekvencija³



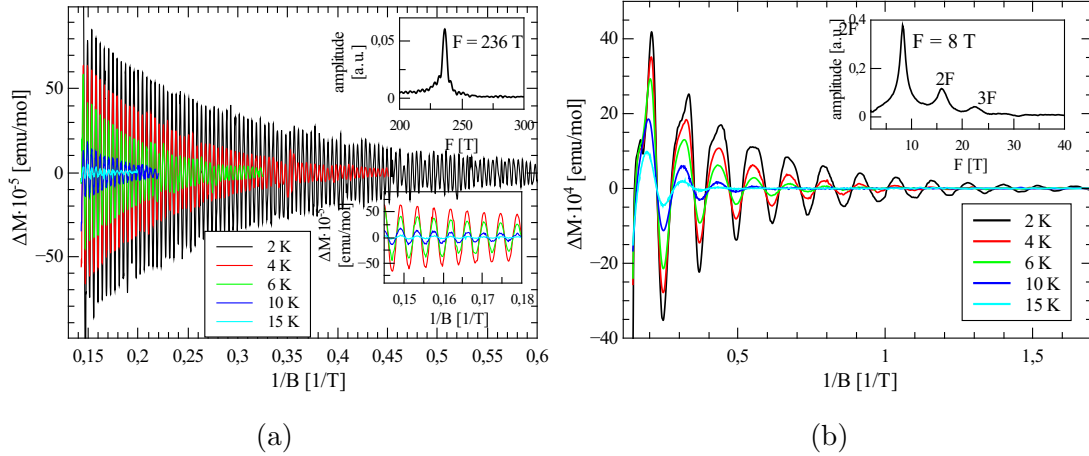
Slika 6.2.2: Magnetizacija u uzorku ZrSiS na različitim temperaturama.

Na slici 6.2.3 prikazan je samo oscilatorni doprinos niske i visoke frekvencije u magnetizaciji ZrSiS, s pripadnim FFT. Frekvencija $F = 236$ T, u kvantnim oscilacijama, za

³U većini slučajeva može se nedvojbeno znati koji minimumi i maksimumi pripadaju određenim kvantnim oscilacijama. Tada se od ukupnog signala može oduzeti srednja vrijednost anvelope maksimuma i minimuma određene frekvencije (slika 6.2.1), koja predstavlja pozadinu za kvantne oscilacije dane frekvencije.

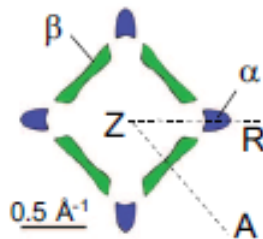


Slika 6.2.1: Proces izoliranja pojedinih oscilatornih doprinosa iz ukupnog signala.



Slika 6.2.3: Kvantne oscilacije u magnetizaciji ZrSiS. (a) Visokfrekventni doprinosi frekvencije $F = 236$ T (gornji umetak s FFT). Donji umetak prikazuje uvećani prikaz dijela oscilacija. (b) Niskofrekventni doprinosi frekvencije $F = 8$ T (umetak s FFT). Na FFT se vide i dva viša harmonika frekvencije 8 T.

magnetsko polje u $[001]$ smjeru, može se objasniti Fermijevom površinom u $k_z = \pi$ ravnini (Z – R – A ravnina), koja je prikazana na slici 6.2.4. Fermijeva površina u $k_z = \pi$ ravnini sastoji se od simetrično raspoređenih α (šupljine) i β (elektroni) džepova. Površine α i β džepova odgovaraju određenoj frekvenciji u kvantnim oscilacijama. Teorijski je predviđeno da je $F_\alpha = 235$ T, a $F_\beta = 596$ T [142]. Viša frekvencija oscilacija od 236 T (slika 6.2.3(a)) odgovara frekvenciji F_α . Niska frekvencija od 8 T opažena je i u mnogim drugim radovima o ZrSiS [142, 143, 144], ali nije poznato od kojeg točno dijela Fermijeve površine dolazi. Moguće da se radi o malom, gotovo sferičnom, džepu između ravnina $k_z = 0$ i $k_z = \pi$ u Brillouinovoj zoni. Takav džep pojavljuje se u teorijskim izračunima Fermijeve površine u HfSiS [145]. Frekvencija od β džepa ne pojavljuje se u kvantnim oscilacijama u magnetizaciji u poljima do 7 T.



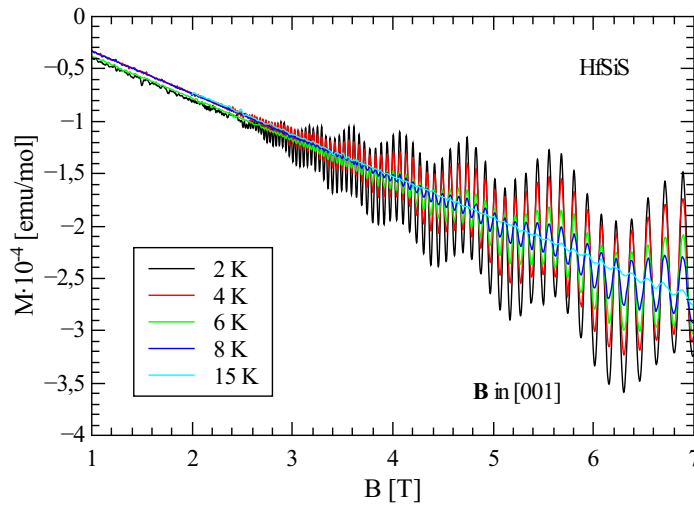
Slika 6.2.4: Teorijski izračunata Fermijeva površina za ZrSiS u $k_z = \pi$ ravnini. Preuzeto iz [142].

Efektivne ciklotronske mase, određene iz temperaturne ovisnosti amplitude oscilacija

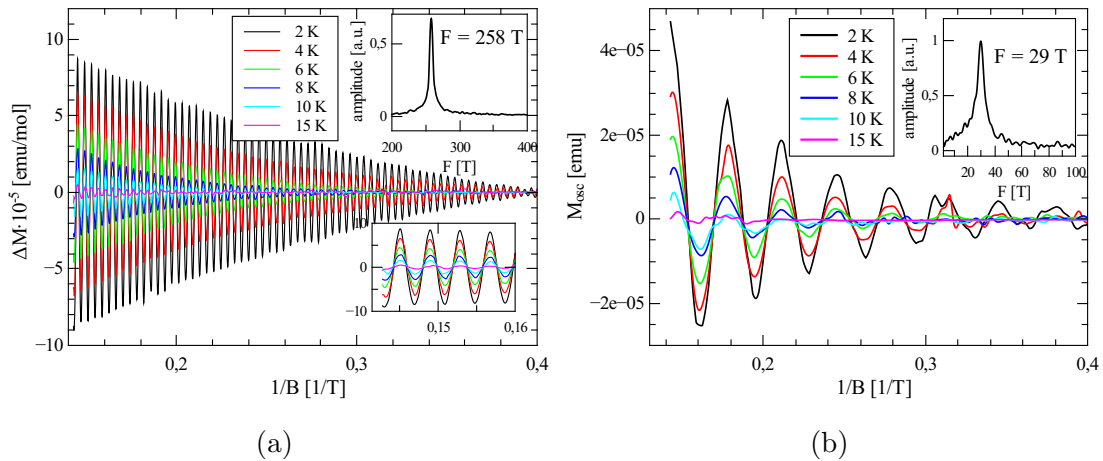
frekvencija $F_\alpha = 236$ T i $F = 8$ T su: $m_\alpha = (0.166 \pm 0.004)m_e$ i $m(8\text{T}) = (0.083 \pm 0.003)m_e$.

6.3 Magnetizacija u HfSiS

Magnetizacija je, istom tehnikom i postupkom, izmjerena i u uzorku HfSiS mase 9 mg (slika 6.3.1). Kao i kod ZrSiS, i u uzorku HfSiS su kvantne oscilacije u magnetizaciji vrlo izražene i jasno se vidi doprinos najmanje dvije frekvencije.



Slika 6.3.1: Magnetizacija uzorka HfSiS na različitim temperaturama.



Slika 6.3.2: Kvantne oscilacije u magnetizaciji HfSiS. (a) Visokofrekventni doprinos frekvencije $F = 258$ T (umetak s FFT). Drugi umetak prikazuje uvećani prikaz dijela oscilacija. (b) Niskofrekventni doprinos frekvencije $F = 29$ T (umetak s FFT).

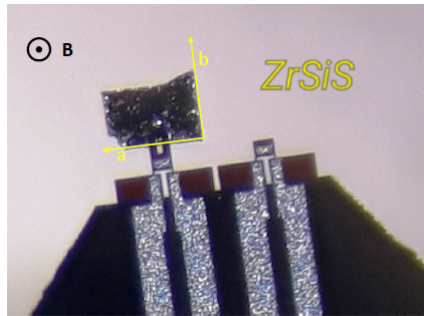
Čisti oscilatorni dio visoke i niske frekvencije i propadni FFT prikazan je na slici 6.3.2. Visoku frekvenciju od 258 T se također može povezati s oblikom Fermijeve površine u

ravnini $k_z = \pi$ u HfSiS, koja je istog oblika kao i kod ZrSiS (slika 6.2.4). Razlika je u procjepu između α i β džepova u impulsnom prostoru, koji je posljedica spin-orbit interakcije i veći je kod HfSiS. Teorijska predviđanja za frekvencije F_α i F_β za HfSiS su $F_\alpha = 294$ T i $F_\beta = 631$ T [145]. Niska frekvencija od 29 T može se povezati s džepom Fermijeve površine između $k_z = 0$ i $k_z = \pi$ ravnine, koji je teorijski predviđen u [145]. Vrlo slična frekvencija (31 T) nađena je i u radu [145].

Pripadne efektivne ciklotronske mase elektrona iz dva frekvenzijska doprinosa su: $m_\alpha = (0.176 \pm 0.002)m_e$ i $m(29\text{T}) = (0.169 \pm 0.001)m_e$. Efektivna ciklotronska masa elektrona iz α džepa je vrlo slična kao i kod ZrSiS, dok je efektivna ciklotronska masa elektrona koji doprinose niskom frekvencijom dvostruko veća nego kod ZrSiS.

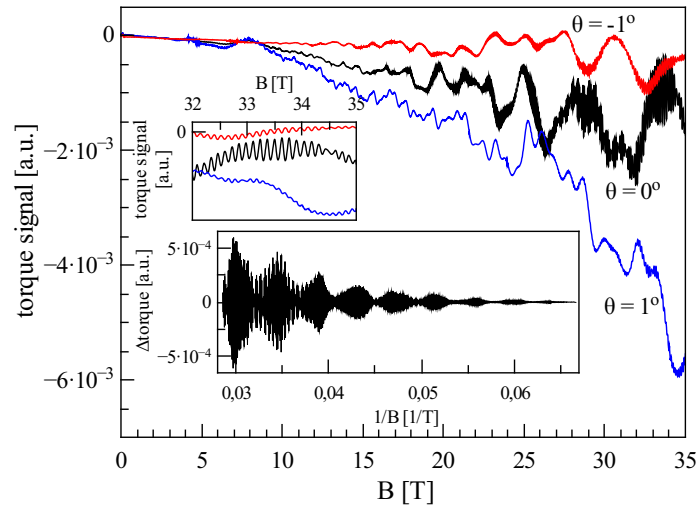
6.4 MMS u ZrSiS

U ZrSiS MMS je mjeren metodom piezopoluge u magnetskim poljima do 35 T i na temperaturi od 2 K. Uzorak ZrSiS, na piezopolugi, prikazan je na slici 6.4.1. MMS je mjeren za kut $\theta = 0^\circ$ između magnetskog polja i kristalne osi c te za mala polja oko te konfiguracije, $\theta = \pm 1^\circ$.



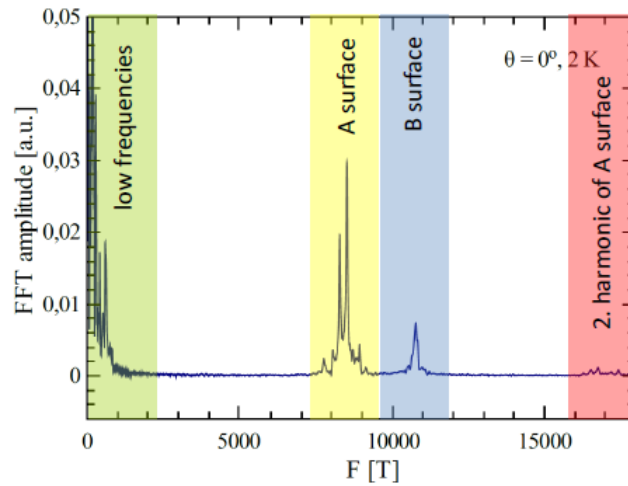
Slika 6.4.1: Fotografija uzorka ZrSiS zalijepljenog na piezopolugu. Označene su kristalne osi uzorka i smjer magnetskog polja.

Rezultati MMS mjerenja u ZrSiS prikazani su na slici 6.4.2. MMS signal sastoji se od kvadratične pozadine i oscilatornog doprinosa. Jasno je da postoje oscilatorni doprinosi različitih frekvencija. Može se vidjeti doprinos vrlo visoke frekvencije čija je amplituda najveća za kut $\theta = 0^\circ$, gornji umetak na slici 6.4.2, a počinje se pojavljivati tek na poljima od oko 13 T. Izolirani oscilatorni doprinos visokih frekvencija za $\theta = 0^\circ$, u ovisnosti o $1/B$, prikazan je u donjem umetku na slici 6.4.2. U ovom slučaju, u kvantnim oscilacijama, postoji doprinos puno većeg broja frekvencija i nije moguće izolirati svaku od njih na



Slika 6.4.2: Signal MMS u uzorku ZrSiS za kuteve $\theta = 0, 1, -1^\circ$ između magnetskog polja i kristalne osi c na 2 K. Gornji umetak prikazuje uvećani prikaz signala na velikim poljima, gdje su izražene kvantne oscilacije vrlo visokih frekvencija. Donji umetak prikazuje izolirane kvantne oscilacije visokih frekvencija.

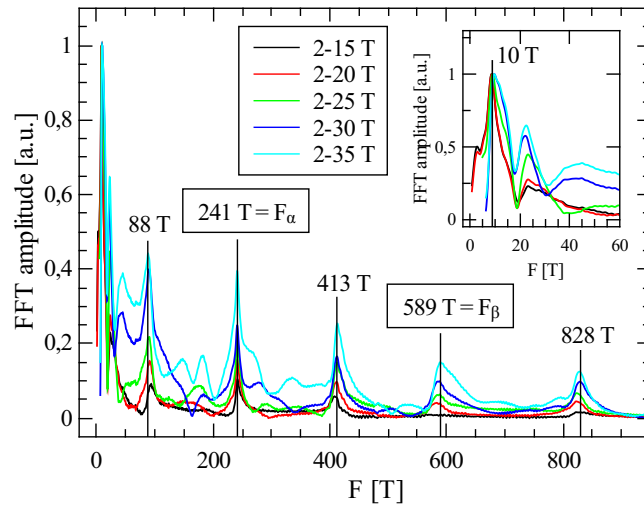
ranije objašnjen način (slika 6.2.1). Na slici 6.4.3 prikazan je FFT ukupnog signala MMS u ovisnosti o $1/B$, od kojeg je oduzeta kvadratična pozadina. Vidimo da se FFT sastoji od nekoliko grupa frekvencija: niskih frekvencija do 1000 T i tri grupe visokih frekvencija u području od 7-20 kT.



Slika 6.4.3: FFT ukupnog signala MMS ZrSiS u ovisnosti o $1/B$ za $\theta = 0^\circ$, od kojeg je oduzeta kvadratična pozadina. Pojavljuje se grupa niskih frekvencija do 1000 T i tri grupe visokih frekvencija u području od 7 do 20 kT.

6.4.1 Niske frekvencije - ZrSiS

Na slici 6.4.4 prikazan je samo niskofrekventni dio FFT (slika 6.4.3) oscilatornog dijela MMS u ZrSiS za $\theta = 0^\circ$. FFT je rađen za različita područja magnetskog polja. U svim područjima polja vidljive su frekvencije od 10 T, 88 T, 241 T, 413 T i 828 T. Frekvencija od 589 T počinje se pojavljivati tek u poljima do 20 T. Daljnjim povećanjem polja pojavljuje se nekoliko novih frekvencija ispod 500 T. Frekvencija od 10 T odgovara niskoj frekvenciji izmjerenoj u magnetizaciji, u poljima do 7 T (slika 6.2.3 (b)). Za frekvenciju od 88 T nije poznato od kojeg dijela Fermijeve površine dolazi, ali se u usporedbi sa F_α i F_β radi o vrlo malom presjeku Fermijeve površine. Frekvencija 241 T je frekvencija F_α , koja dolazi od α džepa Fermijeve površine u $k_z = \pi$ ravnini (slika 6.2.4), a opažena je i u magnetizaciji (slika 6.2.3 (a)). Frekvencija 413 T vrlo se dobro vidi u svim područjima polja i mora odgovarati vrlo velikom presjeku Fermijeve površine, ali za sada nije poznato kojem dijelu Fermijeve površine pripada. Frekvenciju 589 T možemo povezati s frekvencijom F_β , koja dolazi od β džepa Fermijeve površine u ravnini $k_z = \pi$ (slika 6.2.4). Frekvencija 828 T se slaže sa vrijednosti prvog harmonika frekvencije 413 T (2×413 T).

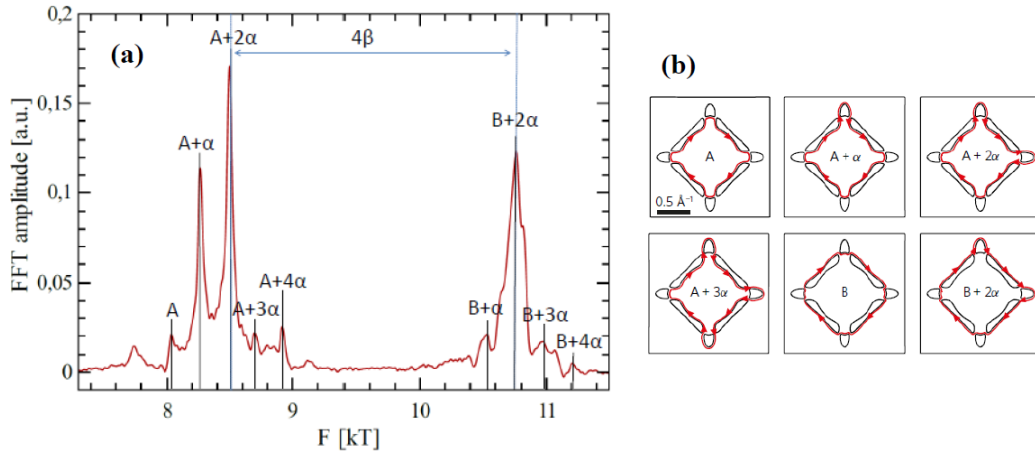


Slika 6.4.4: Dio FFT oscilatornog dijela MMS u ZrSiS s niskim frekvencijama, za različita područja magnetskog polja. Označene su dominantne frekvencije.

6.4.2 Visoke frekvencije - ZrSiS

Iznosi frekvencija visokofrekventnog doprinosa u kvantnim oscilacijama u ZrSiS su tolike da se sigurno ne mogu povezati s određenim dijelom Fermijeve površine. Visoke

frekvencije mogu se vrlo lijepo objasniti efektom magnetskog proboja u kojem elektroni, na dovoljno velikim magnetskim poljima, imaju dovoljno energije da tuneliraju između odvojenih dijelova Fermijeve površine u Brillouinovoj zoni. U tom slučaju, elektroni efektivno zatvaraju puno veću putanju u impulsnom prostoru, a to znači da doprinose većom frekvencijom u kvantnim oscilacijama. α i β džepovi na slici 6.2.4 odvojeni su malim procjepom od ≈ 10 meV [142], koji je posljedica spin-orbit interakcije, a na dovoljno jakom magnetskom polju elektroni mogu tunelirati kroz taj procjep.

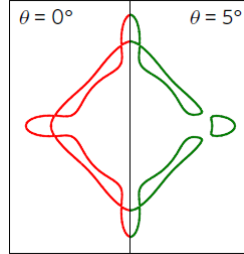


Slika 6.4.5: (a) visokofrekventni dio FFT oscilatornog dijela MMS u ZrSiS (A i B površina na Slici 6.4.3). Vrhovi u FFT povezani su s putanjama elektrona na Fermijevoj površini u režimu magnetskog proboja (b). (b) slika je preuzeta iz [142].

Na slici 6.4.5 (a) prikazan je visokofrekventni dio FFT oscilatornog dijela MMS u ZrSiS (A i B površine sa slike 6.4.3). Vrhovi unutar dvije skupine vrhova (A i B površina) u FFT su ekvidistantni s pomakom ≈ 240 T i mogu se povezati s putanjama elektrona na Fermijevoj površini u režimu magnetskog proboja, koje su prikazane na slici 6.4.5 (b). A površina odgovara putanji elektrona koji tunelira kroz 8 procjepa između α i β džepa Fermijeve površine, tako da obilazi β džep s unutarnje strane (slika 6.4.5). Teorijski je pronađeno da to odgovara frekvenciji $F_A \approx 7730$ T [142]. S istim brojem tuneliranja elektron može obuhvatiti i jedan ili više α džepova, što rezultira oscilatornim doprinosima frekvencija $F_A + nF_\alpha$ (slika 6.4.5). Isto vrijedi i ako elektron zaobilazi β džep s vanjske strane, što rezultira B površinama putanje elektrona, koje odgovaraju frekvencijama oscilacija $F_B = F_A + 4F_\beta + nF_\alpha$ (slika 6.4.5). Takvo razmatranje ne objašnjava razliku u intenzitetima pojedinih vrhova. Razlika u intenzitetima upućuje na to da procjep između α i β džepa na Fermijevoj površini ovisi o tome kako se pojedini džep obilazi.

Procjep između α i β džepova na Fermijevoj površini jako ovisi o kutu θ . Procjep

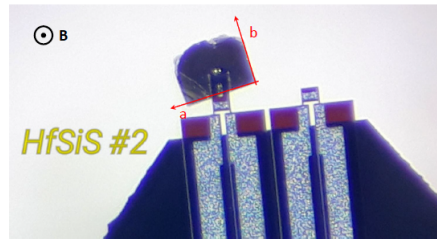
je najmanji za $\theta = 0^\circ$ i brzo raste s pomakom kuta [142] (slika 6.4.6). To objašnjava opaženo smanjivanje amplitude oscilacija visokih frekvencija s malom promjenom kuta θ , gornji umetak na slici 6.4.2.



Slika 6.4.6: Ovisnost procjepa između α i β džepa u Fermijevoj površini ZrSiS o kutu θ . Preuzeto iz [142].

6.4.3 MMS u HfSiS

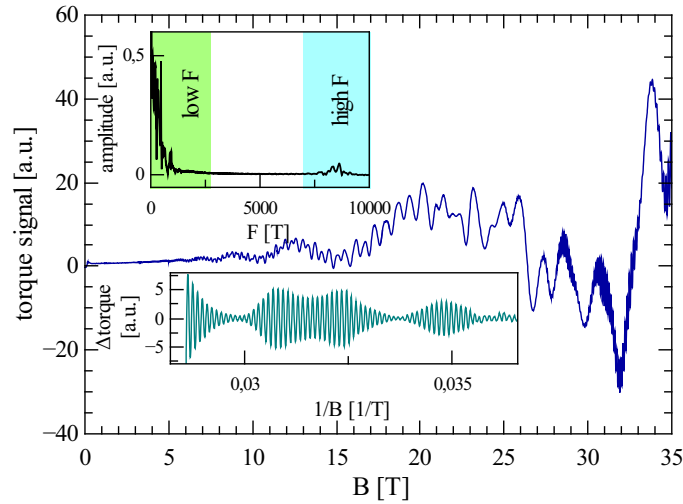
Metodom piezopoluge mjeren je i MMS u HfSiS na 2 K i za magnetsko polje u smjeru kristalne c osi ($\theta = 0^\circ$). Uzorak HfSiS na piezopolugi prikazan je na slici 6.4.7.



Slika 6.4.7: Fotografija piezopoluge s zalijepljenim uzorkom HfSiS. Označene su kristalne osi uzorka i smjer magnetskog polja.

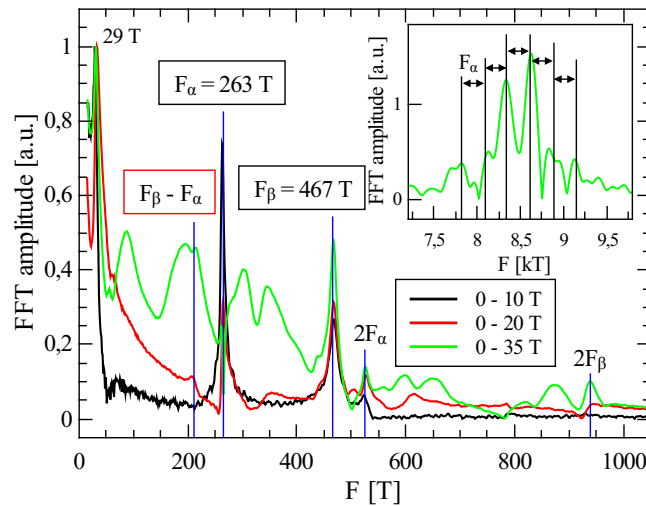
Izmjereni signal MMS u HfSiS prikazan je na slici 6.4.8. Možemo primijetiti da se signal, kao i kod ZrSiS, sastoji od velikog broja oscilatornih doprinosa. Na višim poljima opet se pojavljuju oscilacije vrlo visokih frekvencija. Izolirane kvantne oscilacije visokih frekvencija prikazane su u donjem umetku na slici 6.4.8. Na gornjem umetku je FFT kvantnih oscilacija u HfSiS. Pojavljuju se dvije grupe frekvencija: niske frekvencije do 1000 T i jedna grupa visokih frekvencija od 7-10 kT. Za razliku od ZrSiS, gdje se visokofrekventni doprinosi počinju pojavljivati na ≈ 13 T, u HfSiS oni se počinju pojavljivati na ≈ 25 T.

Na slici 6.4.9 prikazan je niskofrekventni dio FFT kvantnih oscilacija u HfSiS za različita područja jakosti magnetskog polja. Dominantne frekvencije, koje se vide na



Slika 6.4.8: Izmjereni signal MMS u HfSiS na 2 K, za kut $\theta = 0^\circ$. Gornji umetak prikazuje FFT kvantnih oscilacija u signalu MMS. U donjem umetku je prikazan izolirani visokofrekventni dio kvantnih oscilacija.

svim područjima polja, su 263 T i 467 T. Za HfSiS je teorijski predviđeno da α džep Fermijeve površine u kvantnim oscilacijama doprinosi frekvencijom $F_\alpha = 294$ T, a β džep s frekvencijom $F_\beta = 631$ T. Frekvencija od 263 T trebala bi odgovarati frekvenciji F_α . Frekvencija od 467 T trebala bi odgovarati frekvenciji F_β , iako se značajno razlikuje od teorijskog predviđanja. Jasno se vidi i niska frekvencija od 29 T. Porastom polja pojavljuju se novi vrhovi u FFT.

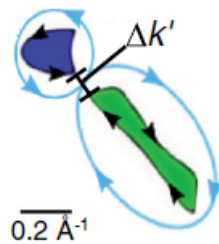


Slika 6.4.9: Niskofrekventni dio FFT kvantnih oscilacija u HfSiS za različita područja jakosti magnetskog polja. Umetak prikazuje visokofrekventni dio FFT. Vrhovi su ekvidistantno razmaknuti za F_α .

Umetak na slici 6.4.9 prikazuje visokofrekventni dio FFT kvantnih oscilacija u MMS HfSiS. Za razliku od ZrSiS, gdje se u visokofrekventnom dijelu FFT jasno može razlikovati grupa frekvencija od A i B površine tunelirajućih elektrona (slika 6.4.5 (b)), kod HfSiS se pojavljuje samo jedna grupa frekvencija. Vrhovi su ekvidistantno razmaknuti za frekvenciju F_α pa se pojava te grupe frekvencija opet može objasniti efektom magnetskog proboja (slika 6.4.5 (b)).

6.4.4 $F_\beta - F_\alpha$ frekvencija

Za očekivati je da elektroni mogu tunelirati između različitih džepova Fermijeve površine i tako da ne zatvaraju cijelu A površinu, kao na slici 6.4.5 (b). U tom slučaju moraju tunelirati kroz manji broj procjepa pa se očekuje da se takvo tuneliranje počinje dešavati na poljima < 25 T. Doprinos takvih putanja elektrona u kvantnim oscilacijama trebao bi se pojaviti u niskofrekventnom području FFT. Na slici 6.4.9 vidljivo je da se novi vrhovi u niskofrekventnom području FFT počinju pojavljivati na poljima do 20 T. Jedan od vrhova u niskofrekventnom dijelu FFT, za područje polja od 0 – 20 T, se može identificirati sa frekvencijom $F_\beta - F_\alpha = 204$ T (slika 6.4.9). Takva putanja elektrona odgovara obliku osmice u kojoj elektron odvojene džepove obilazi u suprotnim smjerovima (zbog toga takva putanja u kvantnim oscilacijama doprinosi razlikom frekvencija $F_\beta - F_\alpha$) (slika 6.4.10). Primijetimo da u slučaju putanje u obliku osmice ne dolazi do promjene smjera valnog vektora elektrona $\mathbf{k}$ prilikom tuneliranja.



Slika 6.4.10: Putanja elektrona u obliku osmice u kojoj elektron odvojene džepove Fermijeve površine obilazi u suprotnim smjerovima. Takva putanja u kvantnim oscilacijama doprinosi s frekvencijom $F_\beta - F_\alpha$. Preuzeto iz [145].

Frekvencija $F_\beta - F_\alpha$ u HfSiS opažena je i u radu [145] u kvantnim oscilacijama u MR.

Konkretni slučaj magnetskog proboja između α (šupljine) i β (elektroni) džepa u HfSiS (i ZrSiS) može se promatrati kao analogon Kleinovog tuneliranja u impulsnom

prostoru⁴. Kleinovo tuneliranje nije još nikada eksperimentalno opaženo. Ono se događa jedino između elektronskog i šupljinskog džepa odvojenih energetskim procjepom, što je u slučaju HfSiS i ZrSiS zadovoljeno. Autori rada [145] uspjeli su odrediti efektivnu masu elektrona iz putanje $F_\beta - F_\alpha$, $m_{\beta-\alpha}^*$, i potvrdili su da je ona $\approx m_\beta^* + m_\alpha^*$ te zaključili da je vrh frekvencije $F_\beta - F_\alpha$ eksperimentalni primjer Kleinovog tuneliranja.

6.5 Zaključak - ZrSiS i HfSiS

ZrSiS i HfSiS su TLP iz iste obitelji spojeva te imaju istu kvazidvodimenzionalnu kristalnu strukturu i vrlo sličnu elektronsku strukturu. U elektronskoj strukturi pojavljuju se linije dodira vrpce koje, okomito na liniju dodira, posjeduju Diracovu disperziju. Kod ZrSiS i HfSiS određene linije dodira nisu simetrijski zaštićene od spin-orbit interakcije i na njima postoji mali energijski procjep. Fermijeva površina u ZrSiS i HfSiS ima izraženu kvazidvodimenzionalnost (otvorena je) i sastoji se od različitih elektronskih i šupljinskih džepova odvojenih procjepom u impulsnom prostoru (slika 6.0.2). Taj je procjep također posljedica spin-orbit interakcije.

Standardnom CVD metodom uspješno su sintetizirani kvalitetni monokristalni uzorci ZrSiS i HfSiS. Mjerenjem kvantnih oscilacija u magnetizaciji ZrSiS i HfSiS napravljena je osnovna karakterizacija njihove Fermijeve površine. Magnetizacija je mjerena tako da je magnetsko polje bilo usmjereno u smjeru c kristalne osi. Pokazano je da u tom slučaju, u kvantnim oscilacijama, dominantno doprinose elektroni iz $k_z = \pi$ ($Z - R - A$) ravnine u Brilluoinovoj zoni. Nađena su dva dominantna frekvencijska doprinosa u kvantnim oscilacijama u magnetizaciji: $F_\alpha = 236$ T i $F = 8$ T u ZrSiS te $F_\alpha = 258$ T i $F = 29$ T u HfSiS. Frekvencija F_α odgovara α džepu Fermijeve površine u $k_z = \pi$ ravnini (slika 6.2.4). Elektroni iz β džepa ne doprinose kvantnim oscilacijama u magnetizaciji ZrSiS i HfSiS u poljima do 7 T.

⁴Kleinovo tuneliranje je tuneliranje u realnom prostoru na $p - n$ spoju. Dakle, ključno je da se tuneliranje dešava između područja s elektronima i šupljinama. Posebno je zanimljiv takozvani Kleinov paradoks u kojem se pokazuje da relativistički elektroni energije niže od barijere mogu imati vjerojatnost transmisije 1 za određene kutove upada [146]. Iako i dalje nosi naziv paradoksa, Kleinov paradoks je fizikalno sasvim jasan. Predloženo je da bi se Kleinov paradoks mogao opaziti u grafenu, ali takav eksperiment do sada nije uspio [146]. Nedavno je predloženo da bi se Kleinovo tuneliranje moglo opaziti u Weylovim polumetalima tipa II [147]. Spomenimo kako je efektivna ciklotronska masa elektrona kod Kleinovog tuneliranja dana kao zbroj efektivnih masa elektrona u pojedinim džepovima, $|m_{\beta-\alpha}^*| = |\frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{d}{dE} |\mathcal{A}_\beta - \mathcal{A}_\alpha|| = |\frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{d}{dE} \mathcal{A}_\beta - \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{d}{dE} \mathcal{A}_\alpha| = |m_\beta^*| + |m_\alpha^*|$, gdje je $\mathcal{A}$ površina presjeka džepa Fermijeve površine i normale na magnetsko polje. Zadnja jednakost slijedi iz činjenice da je $\frac{d\mathcal{A}}{dE}$ za šupljine < 0 , a za elektrone > 0 .

U MMS ZrSiS i HfSiS, koji je mjeran u poljima do 35 T, opažen je veliki broj frekvencijskih doprinosa u kvantnim oscilacijama, koje se može razdvojiti na niskofrekventni doprinos (do 1000 T) i visokofrekventni doprinos (od 7-20 kT). Kod ZrSiS se u visokofrekventnom dijelu FFT mogu razlikovati tri grupe frekvencija (slika 6.4.3). Prve dvije grupe (A i B površina, slika 6.4.5) objašnjene su efektom magnetskog proboja, u kojem elektroni na visokim poljima čine zatvorene putanje tunelirajući između sva četiri α i β džepa u Fermijevoj površini. Takav efekt opažen je i u radu [142], gdje su mjerene kvantne oscilacije u MR u poljima do 33 T. U kvantnim oscilacijama u MMS ZrSiS uočili smo i prvi harmonik A površine, što u [142] nije opaženo. Nađeno je da je polje, na kojem se počinju pojavljivati visokofrekventni doprinosi u HfSiS, približno dva puta veće nego u ZrSiS, što se može objasniti jačom spin-orbit interakcijom u HfSiS, čija je posljedica veći procjep između α i β džepa u Fermijevoj površini.

U niskofrekventnom dijelu FFT kvantnih oscilacija u MMS u HfSiS nedvojbeno je opažen vrh na frekvenciji 204 T, koja odgovara razlici frekvencija $F_\beta - F_\alpha$. Takav doprinos u frekvenciji dolazi od elektrona koji tuneliraju samo između α i β džepa tako da čine orbitu u obliku osmice (slika 6.4.10). Ta je frekvencija opažena i u radu [145], u kvantnim oscilacijama MR-a, i proglašena prvim eksperimentalno opaženim primjerom Kleinovog tuneliranja.

Ostaje još puno neodgovorenih pitanja oko MMS u ZrSiS i HfSiS i točnog izgleda Fermijeve površine. Veliko neodgovoreno pitanje je frekvencija od 413 T u MMS ZrSiS. Nije poznato ni točno porijeklo cijelog niza niskih frekvencija koje se pojavljuju na visokim poljima u MMS u ZrSiS i HfSiS (slike 6.4.4 i 6.4.9). Vrlo vjerojatno se radi o frekvencijama koje su isto posljedica magnetskog proboja, a odgovaraju raznim kombinacijama tuneliranja između pojedinih α i β džepova. β džep Fermijeve površine sužen je u središnjem dijelu pa postoji mogućnost da elektroni tuneliraju unutar džepa i rade orbite koje okružuju samo pola džepa (takvi su slučajevi razmatrani kod Fermijevih površina visokotemperaturnih supravodiča [148]). Za frekvenciju od 467 T u MMS u HfSiS pretpostavljeno je da odgovara frekvenciji F_β , iako se značajno razlikuje od teorijski predviđene vrijednosti. Tu pretpostavku se svakako planira detaljnije proučiti. U skoroj budućnosti je u planu, pomoću DFT računa, provjeriti kako se Fermijeva površina mijenja varijacijom pojedinih parametara interakcije u ZrSiS i HfSiS te napraviti dodatna transportna mjerenja i mjerenja MMS u ZrSiS i HfSiS s variranjem kuta θ .

Poglavlje 7

Zaključak

U sklopu doktorskog rada uspješno su sintetizirani monokristalni uzorci odabranih TI i TP. Osnovnom karakterizacijom uzoraka XRD, transportnim i magnetskim mjerenjima potvrđena je njihova kvaliteta. Utjecaj Diracovih fermiona na fizikalna svojstva danih materijala proćavan je detaljnim magnetotransportnim i magnetskim mjerenjima. Najznaćajniji eksperimentalni rezultati i doprinosi su sljedeći:

- Razvijena je specijalna verzija kristalizacije iz taljevine kojom je sintetiziran visokokvalitetan monokristal 3D TI $\text{Bi}_{1.1}\text{Sb}_{0.9}\text{Te}_2\text{S}$. U temperaturnoj ovisnosti otpora $\text{Bi}_{1.1}\text{Sb}_{0.9}\text{Te}_2\text{S}$ je uoćen prelazak iz poluvodićkog u metalno ponašanje ispod temperature od 100 K. Takvo ponašanje otpora može se objasniti dominacijom vodljivih površinskih stanja na niskim temperaturama. U MR su opažene kvantne oscilacije koje nestaju u slučaju kada je magnetsko polje u ravnini uzorka. To može biti indikacija da kvantnim oscilacijama doprinose samo elektroni iz površinskih vodljivih stanja. Opaženo je da se frekvencija kvantnih oscilacija znaćajno smanjuje porastom temperature (za 50% od 1.7 – 45 K). Taj efekt, za sada, ostaje otvoreno pitanje.
- Sintetizirani su monokristalni uzorci slitine $\text{Pb}_{0.83}\text{Sn}_{0.17}\text{Se}$. Za danu koncentraciju x u $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ dolazi do topološkog faznog prijelaza iz NI u KTI, što odgovara Diracovom polumetalu. Mjerenjem kvantnih oscilacija u magnetizaciji i MR određeni su osnovni parametri nosioca. Analizom faze kvantnih oscilacija potvrđeno je postojanje Diracovih elektrona u $\text{Pb}_{0.83}\text{Sn}_{0.17}\text{Se}$. U uzorcima $\text{Pb}_{0.83}\text{Sn}_{0.17}\text{Se}$ uoćen je jaki linearni MR. Pokazano je da se promjena MR s temperaturom skalira s promjenom

mobilnosti nosioca.

- Razvijena je specijalna metoda sinteze intrinzičnog Diracovog polumetala Cd_3As_2 . Kontroliranjem parametara sinteze uspješno su dobiveni uzorci Cd_3As_2 značajno različitih frekvencija kvantnih oscilacija (od 55 T do 15 T). Time je omogućeno dostizanje kvantnog limita u eksperimentalno dostupnim magnetskim poljima u Cd_3As_2 . U uzorku Cd_3As_2 mjereno je MMS metodom piezopoluge u magnetskom polju do 35 T. U MMS je uočeno kutno ovisno anomalno ponašanje na polju oko kvantnog limita, koje se može povezati s prijelazom iz Diracovog u Weylov polumetal lomljenjem simetrije na vremensku inverziju u magnetskom polju. Kao i u $\text{Pb}_{0.83}\text{Sn}_{0.17}\text{Se}$, i u Cd_3As_2 je izmjereno jaki linearni MR. Točno fizikalno porijeklo linearnog MR-a u tim materijalima je i dalje nepoznato. U vrlo tankom uzorku Cd_3As_2 izmjereno je negativni MR za magnetsko polje paralelno sa strujom (električnim poljem). Takav efekt može biti posljedica kiralne anomalije, ali se takva pretpostavka trenutno ne može potvrditi.
- Standardnom CVD metodom sintetizirani su kvalitetni monokristalni uzorci TLP ZrSiS i HfSiS . Analizom kvantnih oscilacija u magnetizaciji (za smjer magnetskog polja u smjeru c kristalne osi) određeni su osnovni parametri nosioca u ZrSiS i HfSiS . Pokazano je da, za dani smjer magnetskog polja, oscilatorne doprinose u kvantnim oscilacijama dominantno određuju elektroni iz Fermijeve površine u $k_z = \pi$ ($Z - R - A$) ravnini. U ZrSiS i HfSiS , metodom piezopoluge, mjereno je MMS u magnetskom polju do 35 T. U MMS su opažene vrlo izražene kvantne oscilacije čiji se frekvencijski doprinosi mogu podijeliti na niskofrekventne (do 1000 T) te visokofrekventne (od 7 – 20 kT u ZrSiS i 7 – 10 kT u HfSiS). Dio niskih frekvencija može se objasniti s različitim džepovima Fermijeve površine (α i β džep), dok su visoke frekvencije objašnjene efektom magnetskog proboja.

U provedenim eksperimentima došlo se do mnogih novih saznanja i rezultata, ali su se otvorila i mnoga nova pitanja. Znatno smanjenje frekvencije kvantnih oscilacija s porastom temperature u $\text{Bi}_{1.1}\text{Sb}_{0.9}\text{Te}_2\text{S}$ ostaje neobjašnjeno. Jedino što se može zaključiti je da s temperaturom dolazi do velike promjene gustoće nosioca i Fermijeve energije u $\text{Bi}_{1.1}\text{Sb}_{0.9}\text{Te}_2\text{S}$. Jaki linearni MR opažen je u $\text{Pb}_{0.83}\text{Sn}_{0.17}\text{Se}$ i Cd_3As_2 . Pošto su oba materijala Diracovi polumetali postoji mogućnost da je linearni MR posljedica Diracove prirode

nosioca. Međutim, za eksperimentalnom potvrdom točnog fizikalnog porijekla linearnog MR u TI i TP i dalje se traga. Samo je dio niskih frekvencija u kvantnim oscilacijama u MMS ZrSiS i HfSiS povezan je s elektronskim i šupljinskim džepovima Fermijeve površine. Točno porijeklo ostalih niskih frekvencija, koje se pojavljuju tek na višim magnetskim poljima, nije poznato, ali je vrlo vjerojatno da su one, kao i visoke frekvencije, posljedica magnetskog proboja. Planirana mjerenja u skoroj budućnosti mogla bi dati odgovore na neka od tih pitanja.

Možda najznačajniji doprinos ovog rada su stečena znanja o sintezi i eksperimentalnim mjerenjima u području TI i TP. Za cijelu grupu, u kojoj je rad izrađen, je to područje istraživanja bilo novo. Stečenim znanjima o sintezi uzoraka, koja se često u eksperimentalnoj fizici uzima zdravo za gotovo, omogućena je proizvodnja vlastitih visokokvalitetnih uzoraka, što uvelike povećava ukupnu kvalitetu i mogućnosti istraživanja. Nove naučene metode karakterizacije i provedena eksperimentalna mjerenja rezultirala su novim idejama za istraživanja u području TI i TP.

Bibliografija

- [1] Katsnelson, M. I., and Volovik, G. E. (2014). Topological matter: Graphene and superfluid ^3He . *Journal of Low Temperature Physics*. <http://doi.org/10.1007/s10909-014-1167-8>
- [2] Balatsky, A. V., Vekhter, I., and Zhu, J. X. (2006). Impurity-induced states in conventional and unconventional superconductors. *Reviews of Modern Physics*. <http://doi.org/10.1103/RevModPhys.78.373>
- [3] Castro Neto, A. H., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., Geim, A. K., and Guinea, F. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*. <http://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>
- [4] Ando, Y. (2013). Topological insulator materials. *Journal of the Physical Society of Japan*. <http://doi.org/10.7566/JPSJ.82.102001>
- [5] Burkov, A. (2016). Topological semimetals. *Nature Materials*. <http://doi.org/10.1038/nmat4788>
- [6] Dirac, P. A. M. (1928). The Quantum Theory of the Electron. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. <http://doi.org/10.1098/rspa.1928.0023>
- [7] Volovik, G. E. (2010). The Universe in a Helium Droplet. *The Universe in a Helium Droplet*. <http://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199564842.001.0001>
- [8] Nielsen, H. B., and Ninomiya, M. (1983). The Adler-Bell-Jackiw anomaly and Weyl fermions in a crystal. *Physics Letters B*. [http://doi.org/10.1016/0370-2693\(83\)91529-0](http://doi.org/10.1016/0370-2693(83)91529-0)

- [9] Belopolski, I., Xu, S. Y., Sanchez, D. S., Chang, G., Guo, C., Neupane, M., ... Hasan, M. Z. (2016). Criteria for Directly Detecting Topological Fermi Arcs in Weyl Semimetals. *Physical Review Letters*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.066802>
- [10] Soluyanov, A. A., Gresch, D., Wang, Z., Wu, Q., Troyer, M., Dai, X., and Bernevig, B. A. (2015). Type-II Weyl semimetals. *Nature*. <http://doi.org/10.1038/nature15768>
- [11] König, M., Wiedmann, S., Brüne, C., Roth, A., Buhmann, H., Molenkamp, L. W., ... Zhang, S.-C. (2007). Quantum spin hall insulator state in HgTe quantum wells. *Science* (New York, N.Y.). <http://doi.org/10.1126/science.1148047>
- [12] Hsieh, D., Qian, D., Wray, L., Xia, Y., Hor, Y. S., Cava, R. J., and Hasan, M. Z. (2008). A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase. *Nature*. <http://doi.org/10.1038/nature06843>
- [13] Klitzing, K. V., Dorda, G., and Pepper, M. (1980). New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized hall resistance. *Physical Review Letters*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.494>
- [14] Ando, T., Matsumoto, Y., and Uemura, Y. (1975). Theory of Hall Effect in a Two-Dimensional Electron System. *Journal of the Physical Society of Japan*. <http://doi.org/10.1143/JPSJ.39.279>
- [15] Wakabayashi, J., and Kawaji, S. (1978). Hall Effect in Silicon MOS Inversion Layers under Strong Magnetic Fields. *Journal of the Physical Society of Japan*. <http://doi.org/10.1143/JPSJ.44.1839>
- [16] Thouless, D. J., Kohmoto, M., Nightingale, M. P., and Den Nijs, M. (1982). Quantized hall conductance in a two-Dimensional periodic potential. *Physical Review Letters*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.49.405>
- [17] Fu, L., and Kane, C. L. (2006). Time reversal polarization and a Z₂ adiabatic spin pump. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.195312>
- [18] Moore, J. E., and Balents, L. (2007). Topological invariants of time-reversal-invariant band structures. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.121306>

- [19] Bernevig, B. A., Hughes, T. L., and Zhang, S.-C. (2006). Quantum spin Hall effect and topological phase transition in HgTe quantum wells. *Science* (New York, N.Y.). <http://doi.org/10.1126/science.1133734>
- [20] Roth, A., Brüne, C., Buhmann, H., Molenkamp, L. W., Maciejko, J., Qi, X.-L., and Zhang, S.-C. (2009). Nonlocal transport in the quantum spin Hall state. *Science* (New York, N.Y.). <http://doi.org/10.1126/science.1174736>
- [21] Fu, L. (2011). Topological crystalline insulators. *Physical Review Letters*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.106802>
- [22] Hsieh, T. H., Lin, H., Liu, J., Duan, W., Bansil, A., and Fu, L. (2012). Topological crystalline insulators in the SnTe material class. *Nature Communications*. <http://doi.org/10.1038/ncomms1969>
- [23] Tanaka, Y., Ren, Z., Sato, T., Nakayama, K., Souma, S., Takahashi, T., . . . Ando, Y. (2012). Experimental realization of a topological crystalline insulator in SnTe. *Nature Physics*. <http://doi.org/10.1038/nphys2442>
- [24] Ando, Y., Fu, L. (2015). Topological Crystalline Insulators and Topological Superconductors: From Concepts to Materials. *Annual Review of Condensed Matter Physics*. <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-031214-014501>
- [25] Liu, C., Hughes, T. L., Qi, X. L., Wang, K., and Zhang, S. C. (2008). Quantum spin hall effect in inverted type-II semiconductors. *Physical Review Letters*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.236601>
- [26] Knez, I., Du, R. R., and Sullivan, G. (2011). Evidence for helical edge modes in inverted InAs/GaSb quantum wells. *Physical Review Letters*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.136603>
- [27] Knez, I., and Du, R.-R. (2012). Quantum spin Hall effect in inverted InAs/GaSb quantum wells. *Frontiers of Physics*. <http://doi.org/10.1007/s11467-011-0204-1>
- [28] Fu, L., and Kane, C. L. (2007). Topological insulators with inversion symmetry. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.045302>

- [29] Zhang, H., Liu, C.-X., Qi, X.-L., Dai, X., Fang, Z., and Zhang, S.-C. (2009). Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface. *Nature Physics*. <http://doi.org/10.1038/nphys1270>
- [30] Xia, Y., Qian, D., Hsieh, D., Wray, L., Pal, A., Lin, H., ... Hasan, M. Z. (2009). Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface. *Nature Physics*. <http://doi.org/10.1038/nphys1274>
- [31] Chen, Y. L., Analytis, J. G., Chu, J.-H., Liu, Z. K., Mo, S.-K., Qi, X. L., ... Shen, Z.-X. (2009). Experimental realization of a three-dimensional topological insulator, Bi_2Te_3 . *Science (New York, N.Y.)*. <http://doi.org/10.1126/science.1173034>
- [32] Hsieh, D., Xia, Y., Qian, D., Wray, L., Meier, F., Dil, J. H., ... Hasan, M. Z. (2009). Observation of time-reversal-protected single-dirac-cone topological-insulator states in Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 . *Physical Review Letters*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.146401>
- [33] Jiang, Y., Wang, Y., Chen, M., Li, Z., Song, C., He, K., ... Xue, Q. K. (2012). Landau quantization and the thickness limit of topological insulator thin films of Sb_2Te_3 . *Physical Review Letters*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.016401>
- [34] Ren, Z., Taskin, A. A., Sasaki, S., Segawa, K., and Ando, Y. (2010). Large bulk resistivity and surface quantum oscillations in the topological insulator $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.241306>
- [35] Ren, Z., Taskin, A. A., Sasaki, S., Segawa, K., and Ando, Y. (2011). Optimizing $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ solid solutions to approach the intrinsic topological insulator regime. *Physical Review B*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.165311>
- [36] Taskin, A. A., Ren, Z., Sasaki, S., Segawa, K., and Ando, Y. (2011). Observation of dirac holes and electrons in a topological insulator. *Physical Review Letters*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.016801>
- [37] Tanaka, Y., Sato, T., Nakayama, K., Souma, S., Takahashi, T., Ren, Z., ... Ando, Y. (2013). Tunability of the k-space location of the Dirac cones in the topological crys-

- talline insulator $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.155105>
- [38] Dziawa, P., Kowalski, B. J., Dybko, K., Buczko, R., Szczerbakow, A., Szot, M., ... Story, T. (2012). Topological crystalline insulator states in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$. *Nature Materials*. <http://doi.org/10.1038/nmat3449>
- [39] von Neumann, J., and Wigner, E. P. (1929). Uber merkwuirdige diskrete Eigenwerte. *Physikalische Zeitschrift*. <http://doi.org/10.1007/978-3-662-02781-3>
- [40] Herring, C. (1937). Accidental degeneracy in the energy bands of crystals. *Physical Review*. <http://doi.org/10.1103/PhysRev.52.365>
- [41] Xiao, D., Chang, M. C., and Niu, Q. (2010). Berry phase effects on electronic properties. *Reviews of Modern Physics*. <http://doi.org/10.1103/RevModPhys.82.1959>
- [42] Hughes, T. L., Prodan, E., and Bernevig, B. A. (2011). Inversion-symmetric topological insulators. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.245132>
- [43] Turner, A. M., Zhang, Y., Mong, R. S. K., and Vishwanath, A. (2012). Quantized response and topology of magnetic insulators with inversion symmetry. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.165120>
- [44] Wang, Z., Vergniory, M. G., Kushwaha, S., Hirschberger, M., Chulkov, E. V., Ernst, A., ... Bernevig, B. A. (2016). Time-Reversal-Breaking Weyl Fermions in Magnetic Heusler Alloys. *Physical Review Letters*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.236401>
- [45] Xu, S. Y., Belopolski, I., Alidoust, N., Neupane, M., Bian, G., Zhang, C., ... Hasan, M. Z. (2015). Discovery of a Weyl fermion semimetal and topological Fermi arcs. *Science*. <http://doi.org/10.1126/science.aaa9297>
- [46] Xu, S. Y., Belopolski, I., Sanchez, D. S., Zhang, C., Chang, G., Guo, C., ... Zahid Hasan, M. (2015). Experimental discovery of a topological Weyl semimetal state in TaP. *Science Advances*. <http://doi.org/10.1126/sciadv.1501092>

- [47] Bell, J. S., and Jackiw, R. (1969). A PCAC puzzle: $\pi^0 \rightarrow \gamma\gamma$ in the σ -model. II Nuovo Cimento A. <http://doi.org/10.1007/BF02823296>
- [48] Adler, S. L. (1969). Axial-vector vertex in spinor electrodynamics. Physical Review. <http://doi.org/10.1103/PhysRev.177.2426>
- [49] Armitage, N. P., Mele, E. J., and Vishwanath, A. (2018). Weyl and Dirac semimetals in three-dimensional solids. Reviews of Modern Physics. <http://doi.org/10.1103/RevModPhys.90.015001>
- [50] Son, D. T., and Spivak, B. Z. (2013). Chiral anomaly and classical negative magnetoresistance of Weyl metals. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.104412>
- [51] Young, S. M., Zaheer, S., Teo, J. C. Y., Kane, C. L., Mele, E. J., and Rappe, A. M. (2012). Dirac semimetal in three dimensions. Physical Review Letters. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.140405>
- [52] Yang, B. J., and Nagaosa, N. (2014). Classification of stable three-dimensional Dirac semimetals with nontrivial topology. Nature Communications. <http://doi.org/10.1038/ncomms5898>
- [53] Xiong, J., Kushwaha, S. K., Liang, T., Krizan, J. W., Hirschberger, M., Wang, W., ... Ong, N. P. (2015). Evidence for the chiral anomaly in the Dirac semimetal Na_3Bi . Science. <http://doi.org/10.1126/science.aac6089>
- [54] Jia, Z., Li, C., Li, X., Shi, J., Liao, Z., Yu, D., and Wu, X. (2016). Thermoelectric signature of the chiral anomaly in Cd_3As_2 . Nature Communications. <http://doi.org/10.1038/ncomms13013>
- [55] Parameswaran, S. A., Grover, T., Abanin, D. A., Pesin, D. A., and Vishwanath, A. (2014). Probing the chiral anomaly with nonlocal transport in three-dimensional topological semimetals. Physical Review X. <http://doi.org/10.1103/PhysRevX.4.031035>
- [56] Sun, Y., Wu, S. C., and Yan, B. (2015). Topological surface states and Fermi arcs of the noncentrosymmetric Weyl semimetals TaAs, TaP, NbAs, and NbP. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.115428>

- [57] Lv, B. Q., Weng, H. M., Fu, B. B., Wang, X. P., Miao, H., Ma, J., ... Ding, H. (2015). Experimental discovery of weyl semimetal TaAs. *Physical Review X*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevX.5.031013>
- [58] Yang, L. X., Liu, Z. K., Sun, Y., Peng, H., Yang, H. F., Zhang, T., ... Chen, Y. L. (2015). Weyl semimetal phase in the non-centrosymmetric compound TaAs. *Nature Physics*. <http://doi.org/10.1038/nphys3425>
- [59] Xu, N., Weng, H. M., Lv, B. Q., Matt, C. E., Park, J., Bisti, F., ... Shi, M. (2016). Observation of Weyl nodes and Fermi arcs in tantalum phosphide. *Nature Communications*. <http://doi.org/10.1038/ncomms11006>
- [60] Niemann, A. C., Gooth, J., Wu, S. C., Bäßler, S., Sergelius, P., Hühne, R., ... Nielsch, K. (2017). Chiral magnetoresistance in the Weyl semimetal NbP. *Scientific Reports*. <http://doi.org/10.1038/srep43394>
- [61] Xu, S. Y., Alidoust, N., Belopolski, I., Yuan, Z., Bian, G., Chang, T. R., ... Hasan, M. Z. (2015). Discovery of a Weyl fermion state with Fermi arcs in niobium arsenide. *Nature Physics*. <http://doi.org/10.1038/nphys3437>
- [62] Wan, X., Turner, A. M., Vishwanath, A., and Savrasov, S. Y. (2011). Topological semimetal and Fermi-arc surface states in the electronic structure of pyrochlore iridates. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.205101>
- [63] Tafti, F. F., Ishikawa, J. J., McCollam, A., Nakatsuji, S., and Julian, S. R. (2012). Pressure-tuned insulator to metal transition in $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.205104>
- [64] Uchida, M., Fujioka, J., Onose, Y., and Tokura, Y. (2008). Charge dynamics in thermally and doping induced insulator-metal transitions of $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$. *Physical Review Letters*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.066406>
- [65] Fujita, T. C., Uchida, M., Kozuka, Y., Sano, W., Tsukazaki, A., Arima, T., and Kawasaki, M. (2016). All-in-all-out magnetic domain wall conduction in a pyrochlore iridate heterointerface. *Physical Review B*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.064419>

- [66] Hirschberger, M., Kushwaha, S., Wang, Z., Gibson, Q., Liang, S., Belvin, C. A., ... Ong, N. P. (2016). The chiral anomaly and thermopower of Weyl fermions in the half-Heusler GdPtBi. *Nature Materials*. <http://doi.org/10.1038/nmat4684>
- [67] Suzuki, T., Chisnell, R., Devarakonda, A., Liu, Y. T., Feng, W., Xiao, D., ... Chckelsky, J. G. (2016). Large anomalous Hall effect in a half-Heusler antiferromagnet. *Nature Physics*. <http://doi.org/10.1038/nphys3831>
- [68] Sato, T., Segawa, K., Kosaka, K., Souma, S., Nakayama, K., Eto, K., ... Takahashi, T. (2011). Unexpected mass acquisition of Dirac fermions at the quantum phase transition of a topological insulator. *Nature Physics*. <http://doi.org/10.1038/nphys2058>
- [69] Souma, S., Komatsu, M., Nomura, M., Sato, T., Takayama, A., Takahashi, T., ... Ando, Y. (2012). Spin polarization of gapped dirac surface states near the topological phase transition in $\text{TlBi}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$. *Physical Review Letters*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.186804>
- [70] Xu, S. Y., Xia, Y., Wray, L. A., Jia, S., Meier, F., Dil, J. H., ... Hasan, M. Z. (2011). Topological phase transition and texture inversion in a tunable topological insulator. *Science*. <http://doi.org/10.1126/science.1201607>
- [71] Brahlek, M., Bansal, N., Koirala, N., Xu, S. Y., Neupane, M., Liu, C., ... Oh, S. (2012). Topological-metal to band-insulator transition in $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$ thin films. *Physical Review Letters*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.186403>
- [72] Wu, L., Brahlek, M., Aguilar, R. V., Stier, A. V., Morris, C. M., Lubashevsky, Y., ... Armitage, N. P. (2013). A sudden collapse in the transport life-time across the topological phase transition in $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$. *Nature Physics*. <http://doi.org/10.1038/nphys2647>
- [73] Wang, Z., Sun, Y., Chen, X. Q., Franchini, C., Xu, G., Weng, H., ... Fang, Z. (2012). Dirac semimetal and topological phase transitions in A_3Bi ($\text{A}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$). *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.195320>

- [74] Wang, Z., Weng, H., Wu, Q., Dai, X., and Fang, Z. (2013). Three-dimensional Dirac semimetal and quantum transport in Cd_3As_2 . *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.125427>
- [75] Liu, Z. K., Zhou, B., Zhang, Y., Wang, Z. J., Weng, H. M., Prabhakaran, D., ... Chen, Y. L. (2014). Discovery of a three-dimensional topological dirac semimetal, Na_3Bi . *Science*. <http://doi.org/10.1126/science.1245085>
- [76] Liu, Z. K., Jiang, J., Zhou, B., Wang, Z. J., Zhang, Y., Weng, H. M., ... Chen, Y. L. (2014). A stable three-dimensional topological Dirac semimetal Cd_3As_2 . *Nature Materials*. <http://doi.org/10.1038/nmat3990>
- [77] Orbanić, F., Novak, M., Baćani, M., and Kokanović, I. (2017). Quantum oscillations in a lead chalcogenide three-dimensional Dirac system. *Physical Review B*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.035208>
- [78] Steinberg, J. A., Young, S. M., Zaheer, S., Kane, C. L., Mele, E. J., and Rappe, A. M. (2014). Bulk Dirac points in distorted spinels. *Physical Review Letters*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.036403>
- [79] Weng, H., Fang, C., Fang, Z., Andrei Bernevig, B., and Dai, X. (2015). Weyl semimetal phase in noncentrosymmetric transition-metal monophosphides. *Physical Review X*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevX.5.011029>
- [80] Fang, C., Weng, H., Dai, X., and Fang, Z. (2016). Topological nodal line semimetals. *Chinese Physics B*. <http://doi.org/10.1088/1674-1056/25/11/117106>
- [81] Fang, C., Chen, Y., Kee, H. Y., and Fu, L. (2015). Topological nodal line semimetals with and without spin-orbital coupling. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.081201>
- [82] Chen, C., Xu, X., Jiang, J., Wu, S. C., Qi, Y. P., Yang, L. X., ... Chen, Y. L. (2017). Dirac line nodes and effect of spin-orbit coupling in the nonsymmorphic critical semimetals MSiS ($\text{M}=\text{Hf}, \text{Zr}$). *Physical Review B*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.125126>

- [83] Xu, G., Weng, H., Wang, Z., Dai, X., and Fang, Z. (2011). Chern Semimetal and the Quantized Anomalous Hall Effect in HgCr_2Se_4 . *Physical Review Letters*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.186806>
- [84] Fang, C., Gilbert, M. J., Dai, X., and Bernevig, B. A. (2012). Multi-Weyl topological semimetals stabilized by point group symmetry. *Physical Review Letters*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.266802>
- [85] Bian, G., Chang, T. R., Zheng, H., Velury, S., Xu, S. Y., Neupert, T., ... Hasan, M. Z. (2016). Drumhead surface states and topological nodal-line fermions in TiTaSe_2 . *Physical Review B*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.121113>
- [86] Bian, G., Chang, T. R., Sankar, R., Xu, S. Y., Zheng, H., Neupert, T., ... Hasan, M. Z. (2016). Topological nodal-line fermions in spin-orbit metal PbTaSe_2 . *Nature Communications*. <http://doi.org/10.1038/ncomms10556>
- [87] Weng, H., Liang, Y., Xu, Q., Yu, R., Fang, Z., Dai, X., and Kawazoe, Y. (2015). Topological node-line semimetal in three-dimensional graphene networks. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.045108>
- [88] Mikitik, G. P., and Sharlai, Y. V. (2008). The Berry phase in graphene and graphite multilayers. *Low Temperature Physics*. <http://doi.org/10.1063/1.2981389>
- [89] Xie, L. S., Schoop, L. M., Seibel, E. M., Gibson, Q. D., Xie, W., and Cava, R. J. (2015). A new form of Ca_3P_2 with a ring of Dirac nodes. *APL Materials*. <http://doi.org/10.1063/1.4926545>
- [90] Huang, H., Liu, J., Vanderbilt, D., and Duan, W. (2016). Topological nodal-line semimetals in alkaline-earth stannides, germanides, and silicides. *Physical Review B*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.201114>
- [91] Li, R., Ma, H., Cheng, X., Wang, S., Li, D., Zhang, Z., ... Chen, X. Q. (2016). Dirac Node Lines in Pure Alkali Earth Metals. *Physical Review Letters*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.096401>

- [92] Xu, Q., Yu, R., Fang, Z., Dai, X., and Weng, H. (2017). Topological nodal line semimetals in the CaP_3 family of materials. *Physical Review B*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.045136>
- [93] Hosen, M. M., Dimitri, K., Belopolski, I., Maldonado, P., Sankar, R., Dhal, N., ... Neupane, M. (2017). Tunability of the topological nodal-line semimetal phase in ZrSiX -type materials ($X = \text{S, Se, Te}$). *Physical Review B*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.161101>
- [94] Takane, D., Wang, Z., Souma, S., Nakayama, K., Trang, C. X., Sato, T., ... Ando, Y. (2016). Dirac-node arc in the topological line-node semimetal HfSiS . *Physical Review B*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.121108>
- [95] Huh, Y., Moon, E. G., and Kim, Y. B. (2016). Long-range Coulomb interaction in nodal-ring semimetals. *Physical Review B*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.035138>
- [96] Sólyom, J. (2009). Fundamentals of the physics of solids (volume 2). *Fundamentals of the Physics of Solids (Volume 2) (Vol. 2)*. <http://doi.org/10.1007/978-3-540-85316-9>
- [97] Shoenberg, D. (1984). *Magnetic Oscillations in Metals*. Cambridge: Cambridge University Press.
- [98] Onsager, L. (1952). Interpretation of the De Haas-van Alphen Effect. *Philosophical Magazine Series 7*, 43(II), 1006–1008. <http://doi.org/10.1080/14786440908521019>
- [99] Roth, L. M. (1966). Semiclassical theory of magnetic energy levels and magnetic susceptibility of bloch electrons. *Physical Review*. <http://doi.org/10.1103/PhysRev.145.434>
- [100] Lifshitz, I. M. and Kosevich, A. M. (1956). Theory of magnetic susceptibility in metals at low temperatures. *Sov. Phys. JETP*. <http://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- [101] Dingle, R. B. (1952). Some magnetic properties of metals II. The influence of collisions on the magnetic behaviour of large systems. *Proceedings of the royal society A*, 211

- [102] E.N. Adams and T.D. Holstein. (1959). Quantum theory of transverse galvano-magnetic phenomena. *J. Phys. Chem. Solids*. [http://doi.org/10.1016/0022-3697\(59\)90002-2](http://doi.org/10.1016/0022-3697(59)90002-2)
- [103] Checkelsky, J. G., Hor, Y. S., Liu, M. H., Qu, D. X., Cava, R. J., and Ong, N. P. (2009). Quantum interference in macroscopic crystals of nonmetallic Bi_2Se_3 . *Physical Review Letters*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.246601>
- [104] Qu, D. X., Hor, Y. S., Xiong, J., Cava, R. J., and Ong, N. P. (2010). Quantum oscillations and hall anomaly of surface states in the topological insulator Bi_2Te_3 . *Science*. <http://doi.org/10.1126/science.1189792>
- [105] Kushwaha, S. K., Pletikosic, I., Liang, T., Gyenis, A., Lapidus, S. H., Tian, Y., ... Cava, R. J. (2016). Sn-doped $\text{Bi}_{1.1}\text{Sb}_{0.9}\text{Te}_2\text{S}$ bulk crystal topological insulator with excellent properties. *Nature Communications*. <http://doi.org/10.1038/ncomms11456>
- [106] Teramoto, I., and Takayanagi, S. (1961). Relations between the electronic properties and the chemical bonding of $\text{SB}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ system. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. [http://doi.org/10.1016/0022-3697\(61\)90065-8](http://doi.org/10.1016/0022-3697(61)90065-8)
- [107] Kushwaha, S. K., Gibson, Q. D., Xiong, J., Pletikosic, I., Weber, A. P., Fedorov, A. V., ... Cava, R. J. (2014). Comparison of Sn-doped and nonstoichiometric vertical-Bridgman-grown crystals of the topological insulator $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$. *Journal of Applied Physics*. <http://doi.org/10.1063/1.4871280>
- [108] Ji, H., Allred, J. M., Fuccillo, M. K., Charles, M. E., Neupane, M., Wray, L. A., ... Cava, R. J. (2012). $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.6}\text{S}_{1.4}$: A topological insulator in the tetradymite family. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.201103>
- [109] Neil W. Ashcroft, N. D. M. (1976). *Solid State Physics* - Ashcroft, Neil W, Mermin, David N. Harcourt College. <http://doi.org/10.5101/nml.v3i2.p108-114>
- [110] Xiong, J., Petersen, A. C., Qu, D., Hor, Y. S., Cava, R. J., and Ong, N. P. (2012). Quantum oscillations in a topological insulator $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ with large bulk resistivity ($6 \Omega\text{cm}$). *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*. <http://doi.org/10.1016/j.physe.2011.09.011>

- [111] Strauss, A. J. (1967). Inversion of conduction and valence bands in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ alloys. *Physical Review*. <http://doi.org/10.1103/PhysRev.157.608>
- [112] Dimmock, J. O., Melngailis, I., and Strauss, A. J. (1966). Band structure and laser action in $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$. *Physical Review Letters*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.16.1193>
- [113] Dixon, J. R., and Hoff, G. F. (1969). Influence of band inversion upon the electrical properties of $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ in the low carrier concentration range. *Solid State Communications*. [http://doi.org/10.1016/0038-1098\(69\)90283-X](http://doi.org/10.1016/0038-1098(69)90283-X)
- [114] Melngailis, J., Harman, T. C. and Kernan, W. C. (1972). Shubnikov-de haas measurements in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$. *Physical Review B*. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.2250>
- [115] Xu, S. Y., Liu, C., Alidoust, N., Neupane, M., Qian, D., Belopolski, I., ... Hasan, M. Z. (2012). Observation of a topological crystalline insulator phase and topological phase transition in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$. *Nature Communications*. <http://doi.org/10.1038/ncomms2191>
- [116] Parish, M. M., and Littlewood, P. B. (2003). Non-saturating magnetoresistance in heavily disordered semiconductors. *Nature*. <http://doi.org/10.1038/nature02073>
- [117] Abrikosov, A. (1998). Quantum magnetoresistance. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.2788>
- [118] Abrikosov, A. A. (2000). Quantum linear magnetoresistance. *Europhysics Letters*. <http://doi.org/10.1209/epl/i2000-00220-2>
- [119] Borisenko, S., Gibson, Q., Evtushinsky, D., Zabolotnyy, V., Büchner, B., and Cava, R. J. (2014). Experimental realization of a three-dimensional dirac semimetal. *Physical Review Letters*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.027603>
- [120] Neupane, M., Xu, S. Y., Sankar, R., Alidoust, N., Bian, G., Liu, C., ... Hasan, M. Z. (2014). Observation of a three-dimensional topological dirac semimetal phase in high-mobility Cd_3As_2 . *Nature Communications*. <http://doi.org/10.1038/ncomms4786>

- [121] Orbanić, F., Novak, M., Biliškov, N., Pleslić, S., and Kokanović, I. (2017). Three-dimensional Dirac semimetal and magnetic quantum oscillations in Cd_3As_2 . *Journal of Physics: Conference Series*. <http://doi.org/10.1088/1742-6596/903/1/012038>
- [122] Zdanowicz, W., and Zdanowicz, L. (1975). Semiconducting Compounds of the AII BV Group. *Ann. Rev. Mater. Sci.* <https://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev.ms.05.080175.001505>
- [123] Pariari, A., Dutta, P., and Mandal, P. (2015). Probing the Fermi surface of three-dimensional Dirac semimetal Cd_3As_2 through the de Haas-van Alphen technique. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.155139>
- [124] Sankar, R., Neupane, M., Xu, S. Y., Butler, C. J., Zeljkovic, I., Panneer Muthuselvam, I., ... Chou, F. C. (2015). Large single crystal growth, transport property, and spectroscopic characterizations of three-dimensional Dirac semimetal Cd_3As_2 . *Scientific Reports*. <http://doi.org/10.1038/srep12966>
- [125] Guo, S. T., Sankar, R., Chien, Y. Y., Chang, T. R., Jeng, H. T., Guo, G. Y., ... Lee, W. L. (2016). Large transverse Hall-like signal in topological Dirac semimetal Cd_3As_2 . *Scientific Reports*. <http://doi.org/10.1038/srep27487>
- [126] Feng, J., Pang, Y., Wu, D., Wang, Z., Weng, H., Li, J., ... Lu, L. (2015). Large linear magnetoresistance in Dirac semimetal Cd_3As_2 with Fermi surfaces close to the Dirac points. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.081306>
- [127] Moll, P. J. W., Nair, N. L., Helm, T., Potter, A. C., Kimchi, I., Vishwanath, A., and Analytis, J. G. (2016). Transport evidence for Fermi-arc-mediated chirality transfer in the Dirac semimetal Cd_3As_2 . *Nature*. <http://doi.org/10.1038/nature18276>
- [128] Zhao, Y., Liu, H., Zhang, C., Wang, H., Wang, J., Lin, Z., ... Wang, J. (2015). Anisotropic fermi surface and quantum limit transport in high mobility three-dimensional dirac semimetal Cd_3As_2 . *Physical Review X*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevX.5.031037>

- [129] Huang, X., Zhao, L., Long, Y., Wang, P., Chen, D., Yang, Z., ... Chen, G. (2015). Observation of the chiral-anomaly-induced negative magnetoresistance: In 3D Weyl semimetal TaAs. *Physical Review X*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevX.5.031023>
- [130] Arnold, F., Shekhar, C., Wu, S. C., Sun, Y., Dos Reis, R. D., Kumar, N., ... Yan, B. (2016). Negative magnetoresistance without well-defined chirality in the Weyl semimetal TaP. *Nature Communications*. <http://doi.org/10.1038/ncomms11615>
- [131] Schumann, T., Goyal, M., Kealhofer, D. A., and Stemmer, S. (2017). Negative magnetoresistance due to conductivity fluctuations in films of the topological semimetal Cd_3As_2 . *Physical Review B*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.241113>
- [132] Nishihaya, S., Uchida, M., Nakazawa, Y., Akiba, K., Kriener, M., Kozuka, Y., ... Kawasaki, M. (2018). Negative magnetoresistance suppressed through a topological phase transition in $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ thin films. *Physical Review B*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.245103>
- [133] Wang, C. M., and Lei, X. L. (2012). Linear magnetoresistance on the topological surface. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.035442>
- [134] Blom, F. A. P., Cremers, J. W., Neve, J. J., and Gelten, M. J. (1980). Anisotropy of the electronic g^* -factor in cadmium arsenide. *Solid State Communications*. [http://doi.org/10.1016/0038-1098\(80\)90698-5](http://doi.org/10.1016/0038-1098(80)90698-5)
- [135] Narayanan, A., Watson, M. D., Blake, S. F., Bruyant, N., Drigo, L., Chen, Y. L., ... Coldea, A. I. (2015). Linear magnetoresistance caused by mobility fluctuations in n-doped Cd_3As_2 . *Physical Review Letters*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.117201>
- [136] Brignall, N. L. (1974). The de Haas-van Alphen effect in n-InSb and n-InAs. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. <http://doi.org/10.1088/0022-3719/7/23/013>
- [137] Moll, P. J. W., Potter, A. C., Nair, N. L., Ramshaw, B. J., Modic, K. A., Riggs, S., ... Analytis, J. G. (2016). Magnetic torque anomaly in the quantum limit of Weyl semimetals. *Nature Communications*. <http://doi.org/10.1038/ncomms12492>
- [138] Newnham, R. E. (2005). *Properties of Materials*, Oxford: Oxford University Press

- [139] Bergmann, C. Magnetic Effects in Unconventional Superconductors. Doktorski rad. Cambridge: Trinity College, 1999.
- [140] Schoop, L. M., Ali, M. N., Straßer, C., Topp, A., Varykhalov, A., Marchenko, D., ... Ast, C. R. (2016). Dirac cone protected by non-symmorphic symmetry and three-dimensional Dirac line node in ZrSiS. *Nature Communications*. <http://doi.org/10.1038/ncomms11696>
- [141] Schoop, L. M., Ali, M. N., Straßer, C., Topp, A., Varykhalov, A., Marchenko, D., ... Ast, C. R. (2015). Dirac Cone Protected by Non-Symmorphic Symmetry and 3D Dirac Line Node in ZrSiS. *Nature Communications*. <http://doi.org/10.1088/1751-8113/48/9/095302>
- [142] Pezzini, S., Van Delft, M. R., Schoop, L. M., Lotsch, B. V., Carrington, A., Katsnelson, M. I., ... Wiedmann, S. (2018). Unconventional mass enhancement around the Dirac nodal loop in ZrSiS. *Nature Physics*. <http://doi.org/10.1038/nphys4306>
- [143] Zhang, J., Gao, M., Zhang, J., Wang, X., Zhang, X., Zhang, M., ... Xu, Y. (2018). Transport evidence of 3D topological nodal-line semimetal phase in ZrSiS. *Frontiers of Physics*. <http://doi.org/10.1007/s11467-017-0705-7>
- [144] Ali, M. N., Schoop, L. M., Garg, C., Lippmann, J. M., Lara, E., Lotsch, B., and Parkin, S. S. P. (2016). Butterfly magnetoresistance, quasi-2D Dirac fermi surface and topological phase transition in ZrSiS. *Science Advances*. <http://doi.org/10.1126/sciadv.1601742>
- [145] van Delft, M. R., Pezzini, S., Khouri, T., Müller, C. S. A., Breitzkreiz, M., Schoop, L. M., ... Wiedmann, S. (2018). Electron-Hole Tunneling Revealed by Quantum Oscillations in the Nodal-Line Semimetal HfSiS. *Physical Review Letters*, 121(25), 256602. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.121.256602>
- [146] Katsnelson, M. I., Novoselov, K. S., and Geim, A. K. (2006). Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene. *Nature Physics*. <https://doi.org/10.1038/nphys384>
- [147] O'Brien, T. E., Diez, M., and Beenakker, C. W. J. (2016). Magnetic Breakdown and Klein Tunneling in a Type-II Weyl Semimetal. *Physical Review Letters*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.236401>

- [148] Sebastian, S. E., Harrison, N., Liang, R., Bonn, D. A., Hardy, W. N., Mielke, C. H., and Lonzarich, G. G. (2012). Quantum oscillations from nodal bilayer magnetic breakdown in the underdoped high temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Physical Review Letters. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.196403>

Životopis

Filip Orbanić rođen je 1. veljače 1990. godine u Puli. Osnovnu školu pohađao je u Žminju. 2008. godine završava Opću gimnaziju u Pazinu i upisuje istraživački studij fizike na PMF-u u Zagrebu. Diplomirao je 2014. godine s temom *Utjecaj termičkog napuštanja na otpornost metalnih stakala*. Iste godine upisuje doktorski studij kondenzirane materije na PMF-u u Zagrebu. Od 2014. godine radi kao aistent na Fizičkom odsjeku PMF-a u Zagrebu. Od 2014.-2018. godine sudjelovao je u HRZZ projektu *Transportna, magnetska i termodinamička svojstva odabranih anorganskih i organskih materijala*, a od 2019. godine sudjeluje u HRZZ projektu *Temeljna elektronska svojstva novih kvantnih materijala: bez-maseni i korelirani fermioni*. Sudjeluje u nastavi držanjem auditornih vježbi iz nekoliko kolegija: Odabrana poglavlja fizike čvrstog stanja, Osnove fizike materijala i Fizike za molekularne biologe. Dobitnik je nagrade Znanstvenog novaka godine Fizičkog odsjeka 2016. godine. Kao autor ili koautor objavio je 5 radova. Sudjelovao je na 8 znanstvenih skupova.

Objavljeni radovi:

1. Orbanić, F., Novak, M., Baćani, M., and Kokanović, I. (2017). Quantum oscillations in a lead chalcogenide three-dimensional Dirac system. *Physical Review B*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.035208>
2. Baćani, M., Novak, M., Orbanić, F., Prša, K., Kokanović, I., and Babić, D. (2017). Interplay of long-range and short-range Coulomb interactions in an Anderson-Mott insulator. *Physical Review B*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.035104>
3. Orbanić, F., and Kokanović, I. (2015). Impact of quenched disorder and crystallization on electrical resistivity in $\text{Zr}_{67}\text{Co}_{33}$ metallic glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*. <http://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.07.046>
4. Orbanić, F., Novak, M., Pleslić, S., and Kokanović, I. (2018). Quantum magnetotransport and de Haas-van Alphen measurements in the three-dimensional Dirac semimetal $\text{Pb}_{0.83}\text{Sn}_{0.17}\text{Se}$. In *Journal of Physics: Conference Series*. <http://doi.org/10.1088/1742-6596/969/1/012142>
5. Orbanić, F., Novak, M., Biliškov, N., Pleslić, S., and Kokanović, I. (2017). Three-dimensional Dirac semimetal and magnetic quantum oscillations in Cd_3As_2 . In *Jour-*

nal of Physics: Conference Series. <http://doi.org/10.1088/1742-6596/903/1/012038>