

# Sinteza $\text{EuCd}_2\text{Bi}_2$ : u potrazi za novim topološkim izolatorima

Mihael Brezak

Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Bijenička 32, Zagreb

(Dated: 22.siječnja 2023.)

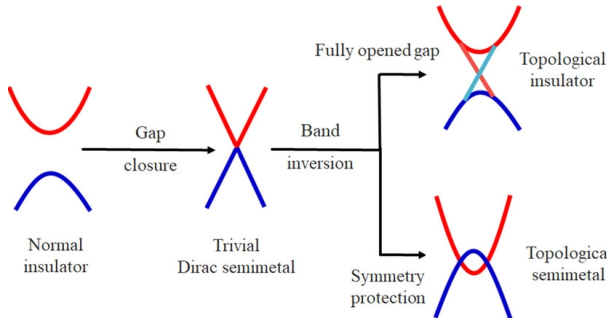
## Sažetak:

Topološki materijali su materijali koji posjeduju elektrone čije su valne funkcije karakterizirane netrivialnom topologijom. Topološki izolatori su široka klasa materijala sa svojstvima različitim od konvencionalnih izolatora. Diracovi polumetali se javljaju kao prijelazna faza između topoloških i običnih izolatora. Njihova disperzija je linearna, dok je stabilnost osigurana vremenskom inverzijom. Sinteza  $\text{EuCd}_2\text{Bi}_2$  zbog istraživanja svojstva europija, te kao mogući kandidat za topološki materijal. Izložen je metoda rasta kristala metodom rasta iz taljevine fluksa u detalje. Sinteza  $\text{EuCd}_2\text{Bi}_2$  je bila neuspješna, ali su sinteze srodnih spojeva  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$  i  $\text{EuMnBi}_2$  bile uspješne. Sintetizirani uzorci su analizirani metodom rendgenske difrakcije. Postoji mogućnost daljnjeg istraživanja sinteze  $\text{EuCd}_2\text{Bi}_2$  drugim metodama te obrada podataka rendgenske difrakcije.

## I. UVOD

### I.1. Topološki materijali

Pojam topološki materijali označava cijeli niz materijala sa zajedničkim svojstvom da su njihove valne funkcije karakterizirane " netrivialnom topologijom". Netrivialna topologija valnih funkcija u većini slučajeva je posljedica jakog spin-orbit vezanja i rezultira novom klasifikacijom materije (topološki izolatori, Diracovi polumetali, Weyl polumetali, itd.) te nizom novih fizikalnih svojstava. Topološki izolatori su zapravo izolatori u kojima dolazi do inverzije vrpce oko energetskog procjep (npr. posljedica jakog spin-orbit vezanja) što u matematičkom formalizmu topologije vodi na netrivialnu topologiju valnih funkcija. Ovo nadalje rezultira stvaranjem površinskog metalnog stanja na granici topološkog izolatora i vakuuma ili "običnog" izolatora. Nadalje ta su stanja vrlo posebna, posjeduju "topološku zaštitu" - ne mogu se ukloniti ili uništiti preturbacijom parametara. Takva stanja konstituiraju fazu Diracovog polumetala, te su zaštićena sa simetrijom na vremensku inverziju, posjeduju linearnu disperziju te su opisana efektivnom Diracovom jednačinom. Također u navedenim površinskim metalnim stanjima spin je uvijek okomit na kristalni impuls, što je svojstvo koje se intenzivno isražuje za aplikacije u spintronici.



Slika 1: Shema strukture vrpce nekih od topoloških materijala<sup>1</sup>.

Nadalje, prilikom transformacije iz običnog izolatora u topološki izolator putem zatvaranja procjepa i njegovog ponovnog otvaranja u invertiranoj formi postoji stanje s izčezavajućim procjepom. U tom se stanju valentna i vodljiva vrpca dotiču u točki i stvaraju polumetal, što znači da nema procjepa između vrpce, ali se vrpce ne sijeku. To je nužan uvjet za nastajanje Diracovih i Weylovih polumetala koji posjeduju linearnu disperziju te su opisani pripadnom efektivnom Diracovom odnosno Weylovom jednačinom.

Weylovi polumetali sadrže točke u kojima se vrpce dodiruju, te je oko tih točaka hamiltonijan linearan u vektoru kristalnog impulsa  $\vec{k}$ :

$$H = \epsilon_0 \sigma_0 \pm \hbar v_F (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{\sigma} \quad (1)$$

gdje je  $\sigma_0$   $2 \times 2$  jedinična matrica, dok je  $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  vektor Paulijevih matrica. Promjenom parametara  $\epsilon_0$  i  $\vec{k}_0$  ne može se otkloniti degeneracija, odnosno dodir vrpce, već samo pomaknuti unutar prve Brillouinove zone. Uvjet postojanja Weyl polumetala je da materijal mora biti magnetski ili ne smije postojati centar prostorne inverzije u kristalu<sup>2</sup>. Ukoliko se stavi  $\epsilon_0 = 0$ , ovaj hamiltonijan uzima isti oblik kao Weylov hamiltonijan, koji opisuje bezmasene relativističke čestice lijeve ili desne kiralnosti. Ovo znači da su niskoenergetska pobuđenja u kristalu ekvivalentne Weylovim fermionima oko točaka dodira vrpce.

Točke oko kojih je hamiltonijan linearan se nazivaju Weylovi čvorovi, te ukoliko su linije između čvorova u prostoru impulsa paralelne rubovima kristala u realnom prostoru, javiti će se lokalizirana rubna stanja koja se nazivaju Fermijevi lukovi.

Energija  $\epsilon_0$  u jednačini 1. je generalno funkcija vektora kristalnog impulsa  $\vec{k}$ , te se može razviti Taylorovim razvojem do linearnog člana u gotovo svim točkama prve Brillouinove zone<sup>2</sup>. Hamiltonijan dobiven takvim načinom se može zapisati kao:

$$H = \begin{pmatrix} \hbar v_F \vec{\sigma} \cdot \vec{k} & m \\ m & -\hbar v_F \vec{\sigma} \cdot \vec{k} \end{pmatrix} \quad (2)$$

te opisuje dva Weylova fermiona suprotne kiralnosti u istoj točki Brillouinove zone. Ukoliko se stavi  $m = 0$ , tada hamiltonijan opisuje Diracov polumetal, te se radi o prijelaznoj točki između topološkog i običnog izolatora. Ovakav hamiltonijan ukazuje na četverostruku degeneraciju vrpca, što zahtijeva ili dodatnu simetriju ili specifične kriterije.

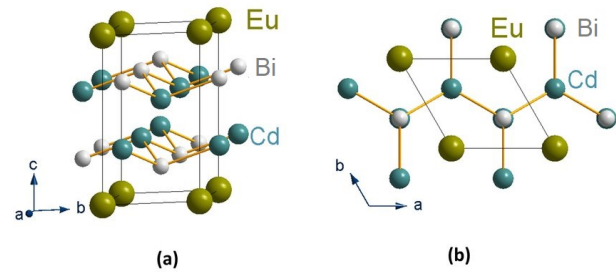
## I.2. Svojstva europija

Vrlo važan element koji se u zadnje vrijeme sve češće proučava u kontekstu topoloških materijala je europij. Razlog zašto je europij toliko važan jest zbog svoje elektronske konfiguracije, koja je  $[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$ . Europij formira dva različita iona ovisno o spojevima u kojima se nalazi,  $\text{Eu}^{2+}$  i  $\text{Eu}^{3+}$ . Ukupni angularni moment elektrona europija u  $2+$  stanju iznosi  $J = \frac{7}{2}$ , što je među najvećim spinskim momentima koji postoje u prirodi, te se iz tog razloga ion  $\text{Eu}^{2+}$  pokazao kao zanimljiv. U spojevima u kojima se europij javlja kao  $\text{Eu}^{2+}$  može se uočiti formacija vala spinske gustoće (*eng.* spin-density wave), pa čak i pojave supravodljive faze, ukoliko se u spoj koji sadrži europij dodaju nečistoće. Dodane nečistoće su vitalne za opažanje takvih pojava iz razloga što u čistom europiju vrlo veliki angularni moment zapravo potiskuje prijelaz u supravodljivu fazu<sup>4</sup>. Drugi pristup koji se može uzeti je korištenje iona  $\text{Eu}^{3+}$ , koji ima ukupni angularni moment jednak  $J = 0$ , te zbog toga ne potiskuje prijelaz u supravodljivu fazu.

Unatoč vrlo zanimljivim i obećavajućim svojstvima, čisti europij je vrlo reaktivan, te zahtijeva rad u specifičnim uvjetima kako bi se sačuvao od kontaminacije. Vrlo brzo oksidira na zraku te mu se fizikalna svojstva mijenjaju. Čisti europij je metal srebrnog odsjaja, što je karakteristično za većinu metala, te je vrlo mekan (usporediv s Na, K, In ...). Oksidirani europij je, s druge strane, vrlo različit od čistog europija. Žute je boje te se vrlo lako mrvlji i postaje prahom, što uzrokuje široku kontaminaciju u ostalom radnom materijalu ukoliko se desi oksidacija. Iz ovog razloga, sinteza cijelog spoja se odvija u posebno kontroliranim uvjetima, koji će biti opisani u odjeljku "Proces sinteze".

Način na koji se rješava osjetljivost europija jest uvođenjem sloja europijevih atome između sloja materijala nosioca, koji je u ovom slučaju sloj  $\text{Cd}_2\text{Bi}_2$ , kao što je prikazano na Slici 2. Spojevi  $\text{EuCd}_2\text{Bi}_2$ ,  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$  i  $\text{EuMnBi}_2$  sintetizirani u sklopu ovog rada.

Od prije je poznato kako je  $\text{Cd}_2\text{As}_3$  Diracov polumetal<sup>2</sup>, te taj spoj spada u grupu kadmijevih pniktogena, isto kao i  $\text{Cd}_2\text{Bi}_3$ . Na temelju ove sličnosti te zato jer već postoje spojevi  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$ ,  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  te  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$  koji su sintetizirani u Laboratoriju za materijale na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu, možemo zaključiti kako je  $\text{EuCd}_2\text{Bi}_2$  još jedan od kandidata za topološki materijal. Motivacija za samu sintezu  $\text{EuCd}_2\text{Bi}_2$  dolazi specifično od članka autora Wang et. al.<sup>5</sup> u kojem se predviđa postojanje gi-



Slika 2: Shema kristalne strukture  $\text{EuCd}_2\text{Bi}_2$ <sup>3</sup>.

gantskog procijepa između vrpca, te vrlo robusna faza topološkog izolatora.

## II. EKSPERIMENTALNA METODA

### II.1. Fluks-metoda rasta kristala

Pri odabiru metode koja će se koristiti prilikom sinteze materijala postoji mnoštvo različitih kriterija, no zahtijev za krajnji proizvod je isti. U području fizike čvrstog stanja specifično postoje zahtjevi da materijal bude monokristal sa što manje kemijskih defekata u kristalnoj rešetci, dovoljno velike mase zbog mjerenja toplinskog kapaciteta, pravilne geometrije te dovoljnih dimenzija jer inače nebi bilo moguće pričvrstiti žice kojima se mjere transporta svojstva. Kako bi se ovi zahtjevi ispunili, može se koristiti bilo koja metoda sinteze koja je pogodna za rad sa materijalom te primjenjiva unutar ograničenja radnog okruženja.

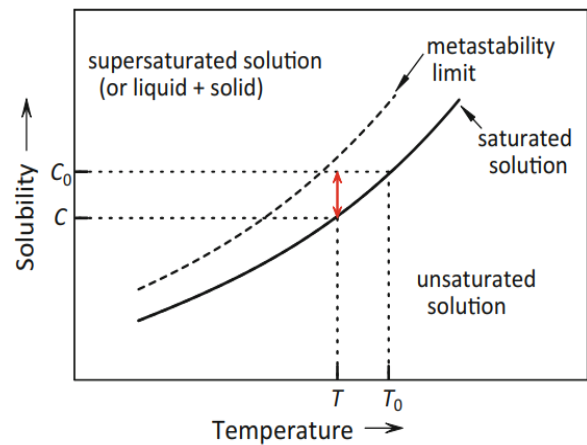
Fluks-metoda sinteze je jedna od zahtjevnijih metoda sinteze monokristala, no i jedna od robusnijih te tolerantnijih na varijacije u procesu. Sama metoda se temelji na principu snižavanja tališta materijala korištenjem medija-fluksa, te kasnijom kristalizacijom vrlo sporog hlađenja iz taljevine. Fluks je naziv za materijal koji se dodaje u smjesu ostalih materijala koji se koriste u sintezi kako bi se ostalim materijalima snizila točka tališta. Kao fluks može poslužiti jedan kemijski element, kao što su Bi i Sn, koji su korišteni u ovoj sintezi, spojevi složene kemijske strukture, kao što je  $\text{CuO}$ , koji se može koristiti u sintezi  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , ili čak mješavina različitih kemijskih spojeva, kao što je mješavina  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ , koja se koristi u sintezi rubina za lasere. U većini slučajeva fluks zapravo funkcionira kao otapalo za ostale materijale iznad svoje točke tališta, te se dodaje količina puno veća iznad stehiometrijskih omjera, nekad i do 20 puta veća. Mogući je i slučaj u kojemu je spoj koji se koristi kao fluks materijal zapravo jedan od spojeva potrebnih za sintezu kristala, što će poboljšati kvalitetu dobivenih monokristala, jer će se broj mjehura fluksa zarobljenih u kristalu drastično smanjiti ili čak potpuno eliminirati. Jedan od primjera gdje je fluks materijal sastavni dio sintetiziranog kristala je sinteza  $\text{EuMnBi}_2$ , gdje je Bi fluks materi-

jal. Utjecaj izbora fluks materijala na kvalitetu kristala će biti diskutirani u odlomku Rezultati i diskusija. Osim spomenutog problema potencijalne kontaminacije sintetiziranog uzorka mjehurima fluks materijala, još jedan problem koji korištenje fluksa zadaje jest odvajanje uzorka od fluksa u zadnjem koraku sinteze. Rješenje ovog problema nije trivijalno te se ovisno o izboru fluksa provodi centrifugiranjem uzorka, što može biti problematično, jer fluks mora biti rastaljen.

Postoji sedam kriterija na temelju kojih se fluks bira za danu sintezu nekog uzorka<sup>6</sup>, od kojih je moguće izdvojiti četiri najbitnija:

- 1. Niska točka tališta fluks materijala, značajno niža od točke tališta gradivnih materijala uzorka
- 2. Fluks može otopiti vrlo visoku količinu ostalih materijala na visokim temperaturama, te se topivost gradivnih materijala u fluksu mora drastično smanjivati s padom temperature
- 3. Fluks ne smije kemijski reagirati sa gradivnim materijalim na način da formira stabilne spojeve
- 4. Ioni fluksa ne smiju biti sposobni zamijeniti ione gradivnih materijala u sintetiziranom uzorku

Od ova četiri kriterija, kriterij broj 2. se mora izdvojiti kao apsolutno najbitniji, jer metoda sinteze iz fluksa počiva na principu kristalizacije iz prezasićene otopine. Prema tome, prvi korak metode je zagrijavanje fluksa i gradivnog materijala unutar peći. Zagrijavanjem iznad točke tališta dolazi do topljenja fluks materijala te može krenuti otapanje gradivnog materijala u fluksu do točke zasićenosti otopine. Ovdje do izražaja dolazi visoka osjetljivost topivosti na promjenu temperature, što je jedna od stvari koje zahtijeva kriterij 2. Razlog zašto je visoka osjetljivost topivosti na temperaturu korisna jest dvostruki. Otapanje veće količine materijala za isto povećanje u temperaturi znači da se mogu koristiti slabije peći, što je dobro za iskoristivost resursa unutar laboratorija. Drugi razlog, koji je puno bitniji za samu metodu i ima velik utjecaj na kvalitetu kristala, jest taj što ovo znači da pri smanjenju temperature topivost drastično pada, te se puno lakše ulazi u režim prezasićene otopine.



Slika 3: Shematski prikaz faznog diagrama u slučaju rasta kristala iz taline.<sup>6</sup>

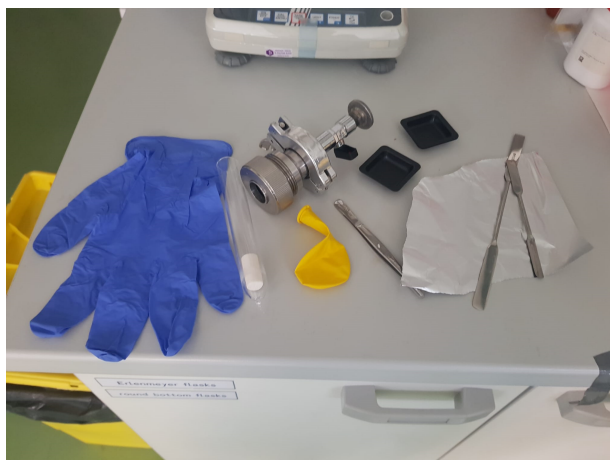
U režimu prezasićene otopine, u otopini je otopljeno više čestica nego što bi otopina mogla podnijeti pri normalnim uvjetima, što znači da je takvo stanje termodinamički nestabilno. Unatoč tome, nukleacija ne počinje odmah, zbog postojanja energetske barijere, već su potrebne neke nečistoće ili druge tvari kako bi počela. Takva nukleacija se zove heterogena nukleacija, te je drugi korak u kristalizaciji iz fluksa.

Treći i zadnji korak u procesu kristalizacije uzorka iz otopine jest sam rast kristala. Kada se jednom nukleacijom formira sjemeni kristal zasićenost otopine u području oko sjemenog kristala se smanji, te se koncentracije unutar i izvan tog područja počinju izjednačavati difuzijom što dovodi nove čestice u okolinu unutar kristala i nastavlja se kristalizacija. S obzirom da nukleacija zahtijeva puno veću zasićenost otopine u odnosu na rast kristala<sup>6</sup>, ovaj mehanizam nije problematičan. Štoviše, ovaj proces je zapravo povoljan, jer se tako sprečava formacija dodatnih sjemenih kristala u otopini koji bi služili kao drugi izvori kristalnih domena, te dobiveni uzorak nebi bio monokristal. Eksperimentalna realizacija niže razine zasićenja se postiže vrlo sporim hlađenjem otopine. Sam rast kristala iz sjemenog kristala se odvija na mnogo načina, ali generalno za sve je potrebno postojanje defekata na površini kristala ili se odvija na rubovima kristala. Vrste rasta kristala koje zahtijevaju površinske defekte su rast u slojevima, koji zahtijeva stepenasti defekt na površini, te spiralni rast, koji zahtijeva vijčani defekt na površini kristala. Ostale vrste rasta kristala su lijevkasti rast, koji se događa uz bridove kristala, te dendritski rast, koji se događa uz rubove kristala. Vrsta rasta kristala koja se zapravo događa ovisi o zasićenosti otopine<sup>6</sup>.

## II.2. Proces sinteze

Samom procesu sinteze prethodi pripremanje svih potrebnih predmeta, alata i uređaja koji su potrebni. Prvi korak je načiniti epruvete od kvarcnog stakla u kojoj će stajati posudica od aluminijevog oksida (*eng.* alumina) koja sadrži gradivni materijal i fluks materijal. Razlog zašto se koristi epruveta jest zato što se sinteza mora odvijati u okolišu vakuumu, jer je europij jako reaktivan, te bi prisutnost zraka uvelike kontaminirala uzorak. Same epruvete se dobivaju rezanjem cijevi kvarcnog stakla širine 20 mm na duljinu od 50 cm, te se tale na sredini pomoću baklje na bazi vodika.

Drugi korak sinteze je unosenje pribora u komoru s inertnim plinom (*eng.* glovebox). Taj pribor se sastoji od prethodno pripremljenih epruveta, posudice od alumine, balona, ventila i kemijskog pribora koji se može vidjeti na Slici 4. Vrlo je bitno da taj pribor bude kompaktno zapakiran u aluminijsku foliju jer je pretkomora gloveboxa ograničenog volumena, a prolazak kroz proces vakuumiranja pretkomore više puta nego što je potrebno bi bio gubljenje argona bez razloga.



Slika 4: Dio laboratorijskog pribora koji se koristi za sigurno rukovanje kemikalijama za sintezu.

Sam glovebox je komora sa strogo kontroliranom atmosferom argona, s jednom prozornom stranom te ugrađenim gumenim rukavicama koje omogućuju rad izvana bez kontaminacije unutrašnjeg prostora. Unutar gloveboxa se nalaze svi gradivni elementi i fluks koji se koriste u sintezi danog uzorka, te se slika prozirnog dijela može vidjeti na Slici 5. Prvi razlog za to je što se na taj način elementi jako lagano mogu vrlo dugo čuvati te se kontaminacija zrakom može gotovo kompletno izbjeći. Drugi razlog za to je zato što se vaganje i miješanje gradivnog materijala i fluksa događa isključivo unutar samog gloveboxa, što ima veze sa ograničenjima pumpe. S obzirom da vakuum koji se može postići difuznom pumpom iznosi oko  $10^{-6}$  mbar, što je vrlo dobar vakuum, ali nije savršen, u epruveti će ostati rezidualna kontaminacija. Puno je bolje da ta kontaminacija bude od argona, koji

je plemeniti plin i ne reagira ni sa kojim od materijala korištenih u sintezi nego da rezidualna kontaminacija dolazi od strane kisika i vode prisutnih u zraku, koji vrlo lagano reagiraju sa svim elementima korištenim u sintezi uzoraka. Omjeri gradivnih elemenata po brojnosti za sintezu različitih materijala se nalazi u tablici 1. Znak + označava da je taj element korišten kao fluks.

Spoj	EuCd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> + Sn	EuCd <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> + Sn	EuMnBi <sub>2</sub> + Bi
Omjer	1:2:2:20	1:2:2:20	1:1:10

Od svih spomenutih elemenata, najteže je egzaktno izmjeriti masu europija, jer dolazi pripremljen kao veliki kristal sa masom do 3 g, pa se prvo ekstrahira europij maseno najbliži 1 g, koji je generalno potreban za sintezu, pa se onda prema egzaktnoj masi europija određuju mase ostalih sastojaka. Mase sastojaka se moraju izmjeriti do barem 3 decimale preciznosti koristeći napredu kemijsku vagu koja se nalazi u gloveboxu. Jedina tolerancija koja se dopušta jest tolerancija na masu fluksa, jer će imati masu barem red veličine veću od ostalih gradivnih elemenata, pa čak i da je fluks dio kemijske formule uzorka, uvijek će ga biti dovoljno. Na tablici 2. se nalaze egzaktna mase za svaki od tri spoja iz tablice 1. koji su bili sintetizirani.  $m_2$  označava masu elementa koji je drugi po redu u kemijskoj formuli,  $m_3$  označava masu elemenata koji je treći po redu u kemijskoj formuli spoja.

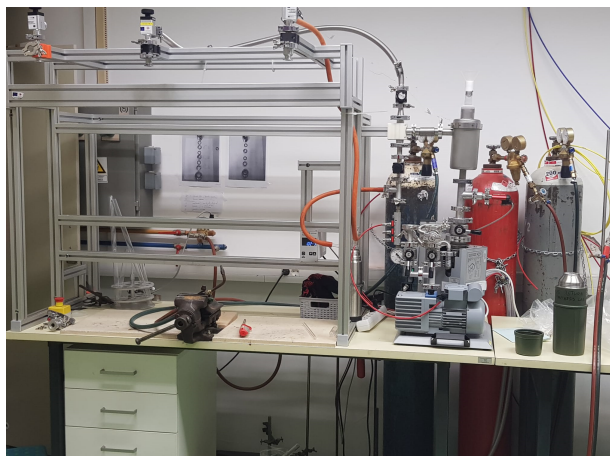
Spoj	$m_{\text{Eu}}$ [g]	$m_2$ [g]	$m_3$ [g]	$m_{\text{fluks}}$ [g]
EuCd <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	1	1.4795	0.4076	15.6234
EuCd <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub>	1	1.4795	2.7504	15.6234
EuMnBi <sub>2</sub>	1	0.3615	13.7520	N/A



Slika 5: Komora s inertnim plinom (Argonska komora). Komora služi za manipulaciju materijalima (kemijskim elementima) koji su osjetljivi na kisik, CO<sub>2</sub> ili vodu. Koncentracija vodene pare i kisika u komori je ispod 0.1 ppm.

U epruvetu se stavlja komadić silikonske vate, te se na tu vatu stavlja posudica od aluminijevog oksida koja sadrži materijal za sintezu, te se na posudicu stavlja veća

količina vate od silikona. Volumen vate koja se stavlja u epruvetu je određen prijašnjim iskustvima i varira, ali ukupan volumen vate i posudice ne smije prijeći polovicu volumena epruvete. Razlog za to je što bi se ta vata prilikom zataljivanja epruvete mogla rastaliti i izbušiti rupu u stijenci epruvete, što bi uzrokovalo kontaminaciju materijala, te primoralo ponavljanje cijelog procesa. Na epruvetu se stavlja ventil za zrak sa plastičnim balonom na svojem kraju. Taj balon služi kao sustav kompenzacije za argon prilikom ponovnog zataljivanja epruvete. Epruveta se ponovo zataljuje blizu otvorenog kraja, odnosno blizu kraja na kojemu se nalazi ventil. Ventil se otvara prilikom tog procesa kako bi argon prilikom zataljivanja mogao ući u područje balona, što sprečava formaciju mjehura na samoj stijenci epruvete te osigurava da se profil epruvete na mjestu zataljivanja smanjuje. Epruveta se zataljuje sve dok se profil na mjestu zataljivanja nije smanjio na vrlo malu cijevčicu. Potom se zatvara ventil, skida balon, i ventil priključuje na vakuumske pumpe.



Slika 6: Radna stanica za vakuumsko zataljivanje kvarcnih cijevi. Kvarcne cijevi se zataljuju pomoću plamena nastalog mješanjem vodika i kisika.

Prva pumpa koja se uključuje je rotacijska pumpa, te ona može postići tlak od  $10^{-3}$  mbar unutar epruvete uz uporabu tekućeg dušika u hladnoj zamci (*eng.* cold trap). Potom se uključuje difuzna pumpa, te se pumpa vakuum sve dok tlak unutar epruvete ne dosegne vrijednost od oko  $10^{-6}$  mbar. Nakon što je dostignut dovoljno dobar vakuum, bakljom se zataljuje mala cijevčica što na kraju daje uzorak zapečaćen u okolišu vrlo dobrog vakuuma, što je nužno zbog visoke reaktivnosti europija. Potom se ovako pripremljena ampula pažljivo stavlja u peć, te naslanja na cigle aluminijevog oksida, što osigurava da se ampule ne prevernu tijekom procesa sinteze, jer bi u suprotnom cijeli sadržaj posudice ispao na silikonsku vatu, te bi se primoralo ponavljanje cijelog procesa.

Peć je moguće programirati, te se program sastoji od sljedećih koraka:

1. Porast temperature na  $1050^{\circ}\text{C}$  preko perioda od 24 h
2. Držanje temperature na  $1050^{\circ}\text{C}$  kroz period od 48 h
3. Polagano spuštavanje temperature na  $500^{\circ}\text{C}$  kroz period od 120 h
4. Držanje temperature na  $500^{\circ}\text{C}$  do daljnjega



Slika 7: Slika mufolne peći za rast kristala. Peć je elektronički upravljana s finom regulacijom temperature te može doseći temperaturu do  $1200^{\circ}\text{C}$ .

Nakon kraja programa, ampula se okreće na suprotnu stranu, kako bi se fluks separirao od sintetiziranog kristala, te se cijela ampula stavlja u uređaj za centrifugu. U uređaj se stavlja i protuuteg mase slične masi ampule, koja se prethodno izmjerila, ali iskustveno se zna da je dovoljan protuuteg sa masom do 50 g. Završetkom centrifuge, ampula se hladi, razbija, te se posudica vadi i od nje se odvaja kristal. Moguće su potencijalne poteškoće pri odvajanju kristala od posudice, ali to je problem koji se rješava laganim tapkanjem čekića po posudi. U ekstremnim slučajevima nije moguće ni tom metodom odvojiti kristal od posudice, te se cijela posudica mora pažljivo razbiti. Rezultantni uzorak se tada stavlja pod mikroskop te reže na monokristale, obično dimenzije  $1\text{mm}\times 1\text{mm}\times 1\text{mm}$ . Na slici 8. možemo vidjeti slučaj kada nije bilo moguće odvojiti kristal od posudice laganim tapkanjem. Vrlo zanimljivo za vidjeti je puno kristala na desnoj strani na kojima se jasno vidi kristalna struktura spoja.



Slika 8: Slika polikristala  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$

### III. REZULTATI I DISKUSIJA

#### III.1. Sintetizirani kristali

U sklopu ovog seminara izvršila se sinteza tri različita kristalna uzoka:  $\text{EuCd}_2\text{Bi}_2$ , kao glavni spoj, te  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$  i  $\text{EuMnBi}_2$  kao spojevi koji su bili potrebni za mjerenja u sklopu drugih radova, ali čija sinteza je bila integralni dio ovog rada. Rezultat sinteze  $\text{EuCd}_2\text{Bi}_2$  je bio negativan, odnosno sinteza nije uspjela. Proces opisan u odljeljku Proces sinteze je bio slijeđen egzaktno, te se osigurao visoki stupanj čistoće pribora i materijala, što upućuje na neki drugi fenomen u procesu sinteze zbog kojeg sama sinteza nije uspjela. Metoda sinteze is fluksa je vrlo dobro ustanovljena metoda, koja je pokazala da može proizvesti kristale visoke kvalitete, te su kristali  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$  i  $\text{EuMnBi}_2$  uspješno sintetizirani istom metodom, što upućuje na to da greška ne leži u samoj metodi. S obzirom da je jedina varijacija između neuspješne sinteze i uspješnih sinteza istodobno prisustvo kositra i bizmuta, najbolje objašnjenje koje se zasad može ponuditi jest to što su oba elementa na temperaturi od  $500^\circ\text{C}$  u tekućoj fazi, te da zajedno formiraju spoj koji je stabilan i u tekućoj fazi pa se sav bizmut potrošio na spoj sa kositrom te ga nije ostalo za kristalizaciju  $\text{EuCd}_2\text{Bi}_2$ . S obzirom na niske točke tališta oba elementa, moguće je da su oba bila ekstrahirana u procesu centrifugiranja, što objašnjava činjenicu da je nakon sinteze u posudi od alumine nađeno nekoliko komada gotovo netaknutog europija. Ovo objašnjenje će se testirati budućim pokušajem sinteze istog spoja pomoću Bridgmanove metode.

Na slici 9. možemo vidjeti monokristale  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$ , koji su sintetizirani metodom rasta iz fluksa. Vidljivo je da su kristali sive boje te metalnog odsjaja, dobre veličine i kvalitete. Ti kristali služe kao prvi dokaz kako je metoda sama za sebe uspješna. Metalni odsjaj površine je



(a) Monokristali  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$  bolje kvalitete.



(b) Jedan monokristal

Slika 9: Izbrani monokristali  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$  za daljnja istraživanja.

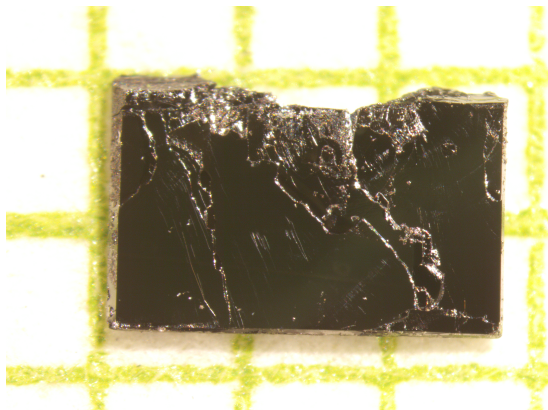
ohrabrujuć znak kako se potencijalno radi o topološkom materijalu, iz razloga što bi površina kristala trebala biti metalna, kao što je opisano u odljeljku Topološki materijali.

Na slici 10. možemo vidjeti monokristale  $\text{EuMnBi}_2$ , koji su također sintetizirani metodom rasta iz fluksa. Zanimljivo je da su ovi kristali većih dimenzija, što olakšava rad sa njima. Na slici 10. b) se može vidjeti monokristal površinskih dimenzija  $3\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ . Ovi monokristali imaju dva vrlo uočljiva svojstva, prvo od njih je boja, koja je tamno-siva, gotovo crna, što nije karakteristično za sve metale, ali ne isključuje te kristale kao kandidate za topološke materijale. Druga karakteristika ovih kristala koja ih razlikuje u odnosu na kristale  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$  jest jasno vidljiva pojava pukotina na samim kristalima. Pukotine izgledaju kao površinski fenomen, te su vjerojatno artefakt rezanja polikristala keramičkim nožem kako bi se dobili monokristali. Pojava pukotina na ovim kristalima se treba pripisati različitoj kristalnoj strukturi u odnosu na  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$ , što će rezultirati u različitim fizikalnim svojstvima.

Zadnje važno svojstvo koje valja diskutirati jest utje-



(a) Neki od monokristala  $\text{EuMnBi}_2$  veće kvalitete.



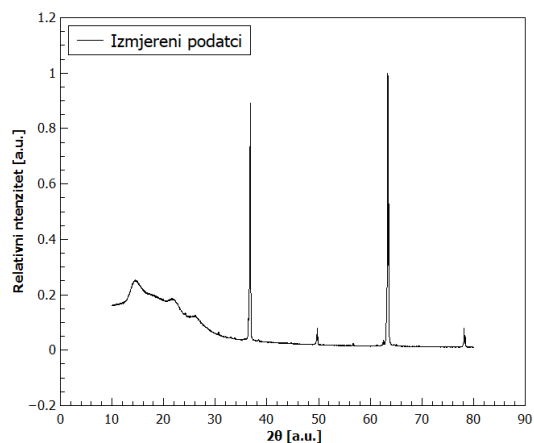
(b) Jedan monokristal

Slika 10: Izolirani monokristal  $\text{EuMnBi}_2$ .

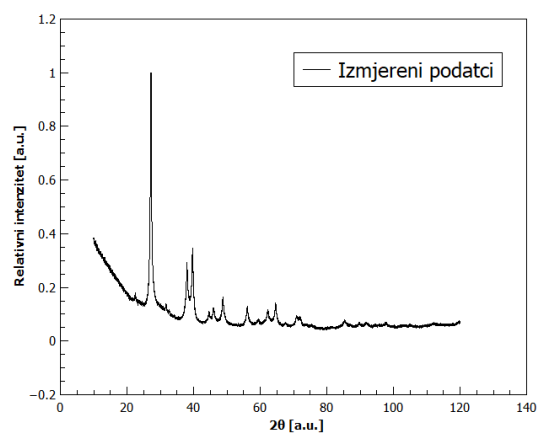
caj odabira fluksa na kvalitetu monokristala. Vidljivo je sa priloženih slika kako su monokristali  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$  manje kvalitetni u odnosu na monokristale  $\text{EuMnBi}_2$ . S obzirom da su gradivni elementi i fluks skladišteni pod istim uvjetima u gloveboxu, te da su kristali sintetizirani istom metodom, može se zaključiti kako je sinteza  $\text{EuMnBi}_2$  definitivno više otporna na varijacije u procesu nego sinteza  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$ . Pitanje koliku ulogu mjehuri fluksa igraju kao nečistoće u materijalu će se definitivno odgovoriti korištenjem mjerenja pomoću rendgenske difrakcije .

### III.2. Rezultati rendgenske difrakcije

Na slici 11. nalaze se rezultati rendgenske difrakcije za  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$  i  $\text{EuMnBi}_2$ . Graf označen sa a) se odnosi na monokristal  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$  duž (001) ravnine (tentativno), na difraktogramu se mogu uočiti dva prominentna vrha koja vjerojatno odgovaraju (00n) kristalnim ravninama. Potrebna je dodatna analiza da se pouzdano utvrdi o kojim se pikovima radi. Graf označen sa b) na slici 11. se odnosi na difraktogram praška  $\text{EuMnBi}_2$ . Difrakto-



(a) Difrakcijska slika  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$  monokristala duž (001) ravnine.



(b) XRD  $\text{EuMnBi}_2$

Slika 11: Difraktogram za  $\text{EuMnBi}_2$ .

gram pokazuje spektar vrhova. U nastavku rada oba dobivena difraktograma će se softverski obraditi putem Profex programskog paketa.

## IV. ZAKLJUČAK

Sinteza  $\text{EuCd}_2\text{Bi}_2$  je bila neuspješna, te će se razlog neuspjeha dalje istražiti. Unatoč tome, sinteza njemu srodnih spojeva  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$  i  $\text{EuMnBi}_2$  je bila uspješna, što znači kako je metoda sama po sebi valjana, te je neuspjeh u sintezi  $\text{EuCd}_2\text{Bi}_2$  nesretan slučaj. Nadamo se kako ćemo u budućnosti uspjeti otkriti razlog neuspješne sinteze i fizikalne mehanizme koji stoje iza tog neuspjeha. Uspješna sinteza  $\text{EuCd}_2\text{Bi}_2$  bi bila vrlo korisna jer bi se onda mogla usporediti sva svojstva materijala sintetiziranih u ovom radu te kako zamjena jednog od elemenata utječe na ta svojstva. Uspješna sinteza  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$  i  $\text{EuMnBi}_2$  daje odličan uvid u način na koji odabir fluks materijala utječe na kvalitetu sintetiziranih

monokristala.

## V. ZAHVALE

Posebno se zahvaljujem mentoru doc. Mariju Novaku na pomoći prilikom procesa sinteze, savjetima, boljim uvidima u polje čvrstog stanja te stečenom praktičnom znanju. Također, zahvaljujem se doktorskom studentu Brunu Gudcu na prenesenom praktičnom znanju i praktičnoj pomoći tijekom samih procesa sinteze. Za kraj, zahvaljujem se cijelom Zavodu za eksperimentalnu fiziku za priliku koju su mi pružili da steknem nova znanja i vještine.

## VI. LITERATURA

- 
- <sup>1</sup> Minhao Zhang, Xuefeng Wang, Fengqi Song, Rong Zhang, Layered Topological Insulators and Semimetals for Magnetoresistance Type Sensors, *Advanced Quantum Technologies*, Volume 2, Issue 1-2, 1800039, 2019.
- <sup>2</sup> Burkov, A. Topological semimetals. *Nature Mater* 15, 1145–1148 (2016).
- <sup>3</sup> H. P. Wang, D. S. Wu, Y. G. Shi, and N. L. Wang, Anisotropic transport and optical spectroscopy study on antiferromagnetic triangular lattice  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$ : An interplay between magnetism and charge transport properties, *Phys. Rev. B* 94, 045112, 2016.
- <sup>4</sup> Börje Johansson and Anders Rosengren, Generalized phase diagram for the rare-earth elements: Calculations and correlations of bulk properties, *Phys. Rev. B* 11, 2836, 1975.
- <sup>5</sup> Hao Wang, Ning Mao, Xiangting Hu, Ying Dai, Baibiao Huang and Chengwang Niu, A magnetic topological insulator in two-dimensional  $\text{EuCd}_2\text{Bi}_2$ : giant gap with robust topology against magnetic transitions, *Material Horizons*, 8, 956-961, 2021.
- <sup>6</sup> Tachibana, Makoto. *Beginner's Guide to Flux Crystal Growth*. (Tokyo, Springer, 2017). ISBN 978-4-431-56587-1.