

Diracovi polumetali, traženje novih putova sinteze monokristala BaNiS₂ te WC

Sačer, Petar

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:100466>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-07**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Petar Sačer

DIRACOVİ POLUMETALI, TRAŽENJE NOVIH
PUTEVA SINTEZE MONOKRISTALA BaNiS_2 i WC

Diplomski rad

Zagreb, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ
FIZIKA; SMJER ISTRAŽIVAČKI

Petar Sačer

Diplomski rad

**DIRACOVİ POLUMETALI, TRAŽENJE
NOVIH PUTEVA SINTEZE
MONOKRISTALA BaNiS_2 i WC**

Voditelj diplomskog rada: izv. prof. dr. sc. Mario Novak

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____

2. _____

3. _____

Datum polaganja: _____

Zagreb, 2022.

Zahvalio bih se svim članovima Laboratorija za sintezu i svim profesorima te ostalim djelatnicima Fizičkog odsjeka Prirodoslovnog matematičkog fakulteta u Zagrebu.

Posebno se zahvaljujem svom mentoru izv. prof. dr. sc. Mariju Novaku na prenesenom znanju i podršci tijekom boravka u laboratoriju.

Zahvaljujem se i asistentu mag. phys. Bruni Gudcu na zanimljivim diskusijama, korisnim savjetima te pomoći oko eksperimentalne izvedbe ovog diplomskog rada.

Svoju zahvalu dugujem i ostalim djelatnicima laboratorija, mag. educ. phys. et chem. Nikolini Penić, dr. sc. Mariji Čebeli, mag. phys. Priyanki Reddy za XRD mjerenja, opuštenu i prijateljsku atmosferu.

Na kraju najviše zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima na bezuvjetnoj potpori u studiranju i ostvarivaju ciljeva, a posebno mom bratu Denisu koji me upoznao s ljepotom znanosti i motivirao da se trudim.

Sažetak

Topološki polumetali su klasa novih materijala budućnosti. Transportna svojstva kristalnih materijala definirana su strukturom njihovih elektronskih vrpca. U metalima se valentna i vodljiva vrpca preklapaju pa su takvi sustavi vodljivi. Kod poluvodiča, između valentne i vodljive vrpce, postoji procijep u energetskom spektru i sustavi nisu vodljivi. Stoga se često dopiraju da se poveća njihova vodljivost i postanu tehnološki zanimljivi. Kod topoloških polumetala elektronske se vrpce dotiču u točkama i linijama u prvoj Brillouinovoj zoni (BZ).

Doticanje ili presijecanje vrpca implicira njihovu degeneraciju, što je kvantnomehanički zabranjeno Paulijevim principom isključenja (bez uključivanja spina). Vrpce, unatoč tome, u topološkim polumetalima ostaju degenerirane zbog simetrija prisutnih u takvim sustavima. Najznačajnije su one vremenske i prostorne inverzije te strukturne kao što su invarijantnost na rotaciju ili simetrije na vijčane osi te ravninske simetrije s klizanjem, koje daju posebne kvantne brojeve elektronskim vrpcama, tako štiteći degeneraciju čak i na velike vanjske perturbacije.

Topološki polumetali trodimenzionalne su strukture, a fascinantna svojstva koja posjeduju, ne samo da se nalaze na površini kao kod topoloških izolatora, već i u dubinskim stanjima (eng. *bulk*). Tako se na površini mogu nalaziti Fermijevi lukovi koji povezuju projekcije Diracovih točaka na 2D površinu BZ. Izrazito velika negativna magnetootpornost posljedica je kiralne anomalije i često je potpis topoloških polumetala.

Nodalnim linijskim Diracovim polumetalima, čiji je predstavnik i BaNiS_2 , vrpce se sijeku/dotiču po liniji u okolini Fermijeve energije. U ovom radu naglasak je stavljen na sintezu navedenog sustava i dobivanje visokokvalitetnih kristala. Korištene su fluks i CVT (eng. *chemical-vapour transport*) metoda sinteze, sveukupno na 6 različitih načina. Sintetizirani su kristali veličine do oko 1 mm koji su analizirani strukturnom rendgenskom analizom (XRD), fluouescencijskom spektroskopijom (XRF) te mjerenjem otpornosti do 4 K. Mjerena temperaturna ovisnost otpora pokazuje metalno ponašanje s anomalnim pikom na 50 K za koji se još treba utvrditi uzrok.

Drugi proučavani sustav je volframov karbid (WC) koji pripada skupini materijala s trostrukom degeneracijom elektronskih vrpca zaštićenih rotacijskom simetrijom. Uz

modificiranu visokotemperaturnu peć omogućena je sinteza u inertoj atmosferi argona na 1800 °C te su dobiveni visokokvalitetni kristali veličine i do 5 mm. Najbolji uzorci analizirani su Laue rendgenskom difrakcijom te je potvrđena heksagonalna struktura, a izmjerena je i otpornost do 2 K u magnetskom polju koja pokazuje metalno temperaturno ponašanje. Izmjerena je i ovisnost otpornosti o magnetskom polju do 7 T pri raznim temperaturama te pokazuje relativno jak ne saturirajući magnetootpor.

Ključne riječi: Topološki polumetali, Diracovi linijski polumetali, električna otpornost, sinteza jediničnih kristala, strukturna analiza.

DIRAC SEMIMETALS; FINDING NEW ROUTES IN SYNTHESIS OF BaNiS₂ AND WC SINGLE CRYSTALS

Abstract

Topological semimetals are new materials of promising future. Electron bands are those that give materials their transport properties. Common semimetals have gapped electronic states whereas in topological semimetals bands cross at points or lines in the Brillouin zone at Fermi energy. Crossing implies degeneracy which is forbidden by quantum mechanics due to Pauli's principle of exclusion. Bands nevertheless stay degenerate because of symmetries in the system. The most important symmetries are time reversal, inversion symmetry and symmetries related to rotational invariance, which gives special quantum numbers to electron bands, protecting the degeneracy even when the large perturbation is present.

Topological semimetals are three-dimensional structures with fascinating properties. Not only they have protected conductive surface states, but also bulk states are conductive. On the surface, Fermi arcs exist, which connect projections of bulk degeneracy of Dirac nodes on the two-dimensional surface of 3D Brillouin zone. Large longitudinal magnetoresistance, due to chiral anomaly, is the most important signature of topological semimetals.

In the nodal line Dirac semimetals, bands cross each other in a line in BZ at Fermi energy, and BaNiS₂ is their famous representative. This work highlights the synthesis of this system and getting high-quality single crystals. Flux and CVT methods were used in 6 different ways. Crystals synthesized are approximately 1 mm in length and were analyzed with XRD, XRF analysis and low-temperature resistance measurement was performed down to 4 K. Graph shows usual behavior down to 50 K where unusual peak exists.

Tungsten carbide belongs to three-fold electron band degeneracy material protected by its rotational symmetry. The high-temperature furnace was modified and the synthesis was done in an inert argon atmosphere reaching temperatures up to 1800 °C. The biggest crystal-synthesized is 5 mm in length and was analyzed with Laue diffraction where its hexagonal structure was confirmed. Crystals were analyzed with

XRF spectroscopy, which showed traces of other metals and Co flux. Temperature dependence of resistivity was performed for various magnetic fields which shows usual metal behavior down to 2 K, without special features. Magnetic field dependent resistivity has also been measured for various temperatures.

Keywords: Topological semimetals, Dirac nodal-line semimetals, electrical resistivity, single crystal synthesis, structural analysis

Sadržaj

1	Uvod	1
2	Osnovno o kvantnoj fizici	3
2.1	Kvantna fizika - povijesni uvod	3
2.2	Kvantna fizika u kristalima	4
2.3	Berryjeva zakrivljenost i konekcija	6
2.4	Degeneracija vrpca	7
3	Diracovi materijali	9
3.1	Grafen i koncept topologije	10
3.2	Topološki izolatori	12
3.2.1	Stanje kvantnog Hallovog efekta	13
3.2.2	TKNN invarijanta	13
3.2.3	Površinska stanja	14
3.2.4	3D topološki izolatori	14
3.3	Topološki polumetali	16
3.3.1	Weylovi polumetali - WPM	16
3.3.2	3D Diracovi polumetali	19
3.3.3	Nodalni linijski Diracovi polumetali - NLPM	20
3.3.4	Polumetali izvan Diracovih	21
3.4	Karakterizacija topoloških polumetala	23
3.4.1	Fermijev luk	23
3.4.2	Kiralna anomalija	24
3.4.3	Longitudinalna magnetootopornost	24
4	Pregled dosadašnjih istraživanja na WC i BaNiS₂	27
4.1	Volfram karbid - WC	27
4.2	Barij-Nikal-Disulfid - BaNiS ₂	29
4.3	Ostali kandidati	31
5	Sinteza jediničnih kristala - teorija	32
5.1	Opis jediničnih kristala	32

5.2	Tehnike za sintezu jediničnih kristala	32
5.2.1	Fluks metoda	32
5.2.2	Rast iz plinovite faze PVT i CVT metodom	34
5.2.3	Ostale tehnike	35
5.3	Morfologija kristala	36
5.3.1	Mehanizmi rasta kristala iz otopine	37
5.3.2	Nesavršenosti u kristalima	40
5.4	Fazni dijagram	40
6	Metode karakterizacije	42
6.1	Rendgenska difrakcijska analiza - XRD	42
6.2	Laue rendgenska difrakcijska analiza - Laue-XRD	43
6.3	Fluorescencijska spektroskopija - XRF	44
6.4	Mjerenje otpornosti	45
7	Sinteza i karakterizacija - eksperimentalni dio	47
7.1	Sinteza monokristala BaNiS ₂	47
7.1.1	Sinteza S1 uzorka	48
7.1.2	Priprema prekursora NiS ₂	49
7.1.3	Sinteza S2 i S3 uzoraka	50
7.1.4	Sinteza S4 i S5 uzoraka	51
7.1.5	Sinteza S6 uzorka	52
7.1.6	Program peći	53
7.2	Sinteza monokristala WC fluks metodom	54
7.2.1	Priprema lončića za sintezu	54
7.2.2	Sinteza monokristala volframova karbida, WC	55
7.2.3	Program i modifikacija peći	56
8	Rezultati i diskusija	58
8.1	Monokristali BaNiS ₂	58
8.2	Monokristali WC	63
9	Zaključak	69
	Literatura	71

1 Uvod

Novi materijali i njihova svojstva interes su istraživanja fizike čvrstog stanja. Zbog sve veće potrebe za pohranom velike količine podataka i brzinom računalnih procesora u budućnosti će se morati prijeći na nove tehnologije te napustiti one zastupljene na siliciju. Potraga za nasljednicima standardnih poluvodiča u ovom je stoljeću naišla na mnoge potencijalne kandidate. U tome su se istaknuli i Diracovi polumetali. Elektronske vrpce Diracovih materijala presijecaju se na Fermijevoj energiji tako dajući sustavima nova zanimljiva svojstva, do sad ne zabilježena u konvencionalnim materijalima. Otkriće grafena 2004. godine, prvog Diracovog materijala, potaknulo je znanstvenike na mnogobrojna istraživanja u kojem su klasificirani i različiti Diracovi materijali. Ovisno o degeneraciji elektronskih vrpce postoje, Weylovi polumetali (WPM), Diracovi polumetali (DPM), nodalni linijski polumetali (NLPM) i mnogi dr. Karakterizacija materijala se vrši analiziranjem optičkih, magnetooptičkih, magneto-transportnih i ostalih svojstava od interesa. Da bi se sustavi mogli istraživati eksperimentalno potrebno je sintetizirati visokokvalitetne monokristalne uzorke. O ovom radu sintetizirat će se monokristali BaNiS_2 i WC - a. Naglasak je na sintezu dan zbog činjenice da se u mnogim znanstvenim radovima ona često zanemaruje ili se o njoj vrlo malo piše. BaNiS_2 pripada skupini NLPM, u kojima se elektronske vrpce sijeku duž linije u prvoj BZ na Fermijevoj energiji. Zbog jednostavne tetragonalne strukture koju posjeduje, dosad je intenzivno istraživan teorijski, te eksperimentalno u nešto manjem obujmu. Sinteza navedenog materijala nije jednostavna te postoji potreba za probijanjem sinteze koja će dati visokokvalitetne uzorke zadovoljavajuće veličine i u dovoljnim količinama. Uobičajna metoda sinteze je takozvana fluks metoda uz suvišak sumpora, dok su u ovom radu pokušani i ostali načini poput još nezabilježene CVT metode, te drugih različitih fluks metoda kako bi se sintetizirali visokokvalitetni uzorci za daljnje istraživanje fizikalnih svojstava osjetljivih na kvalitetu uzoraka, poput kvantnih oscilacija u magnetskom polju i dr.

Volframov karbid (WC) je jedan od najtvrdijih poznatih materijala, u polikristalnom obliku koristi se često u industriji za razne upotrebe npr. rezanje, brušenje, itd. Nedavno je otkriveno da je WC dobar kandidat za posjedovanje trostruko degeneriranih Diracovih točaka u prvoj BZ, zbog svoje heksagonalne strukture. Monokristali WC dosad nisu intenzivno istraživani. U ovom su radu uspješno sintetizirani monokristali

WC veličine i do 5 mm. Za sintezu bilo je potrebno osmisliti novi eksperimentalni postav koji će omogućiti rast kristala na izrazito visokoj temperaturi (do 1800 °C) u inertnoj atmosferi argona. WC je prvi monokristalni sustav dobiven takvom sintezom u našem laboratoriju, a u budućnosti će se moći sintetizirati i ostali sustavi poput MoC, MoP, koji također zahtijevaju temperature preko 1700 °C. Uz najveći naglasak na sintezu, u ovom radu izvršena je i analiza rendgenskom difrakcijom, Laue rendgenska difrakcija za potvrdu strukture i željenih faza, te niskotemperaturna otpornost i otpornost u ovisnosti o magnetskom polju.

2 Osnovno o kvantnoj fizici

2.1 Kvantna fizika - povijesni uvod

Razvoj kvantne fizike započeo je u 19. stoljeću opisom do tad ne riješivih problema zračenja crnog tijela, fotoelektričnog efekta, modela atoma i valno - čestične dualnosti elementarnih čestica. Ideje kojima je svijet tada upoznat, poput Einsteinove specijalne teorije relativnosti, Planckove diskretne energije i dr. pokrenule su lavinu novih otkrića. Na leđima Maxwelllove klasične elektrodinamike, Newtonove klasične mehanike i nešto starije termodinamike izgrađena je potpuno nova kvantna teorija svih mikroskopskih i makroskopskih pojava koja i danas nepresušno napreduje.

U dvadesetim godinama 19. stoljeća Erwin Schrödinger je postulirao Schrödingerovu valnu jednadžbu:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \quad (2.1)$$

gdje \hat{H} predstavlja Hamiltonov operator koji evoluira valnu funkciju Ψ koja opisuje česticu u gibanju, a vjerojatnost njezina pronalaska u prostoru određena je s $|\Psi|^2$. Hamiltonijan uzima u obzir kinetičku energiju čestice i njezinu interakciju s ostalim česticama i silama, odnosno poljima, koja utječu na gibanje čestice.

Schrödingerovu jednadžbu ubrzo je upotpunio Paul A. M. Dirac, pripojivši joj Einsteinovu specijalnu teoriju relativnosti i na taj način objasnio problematiku s mogućim negativnim vjerojatnostima i energijama čestica koja su se javljala primjenom Schrödingerove jednadžbe.

Diracova ideja bila je linearizirati Schrödingerovu jednadžbu. Zahtijevao je da prostorne i vremenske derivacije budu istog reda u jednadžbama gibanja te da jednadžbe gibanja ovise samo o prvoj derivaciji u vremenu. Diracova jednadžba dana je sljedećim izrazom:

$$(i\gamma^\mu\partial_\mu - m)\Psi = 0 \quad (2.2)$$

gdje su γ^μ standardne 4x4 matrice koje zadovoljavaju anti - komutacijske relacije $\{\gamma^\mu, \gamma^\nu\} = 2g^{\mu\nu}$, uz $g^{\mu\nu}$ jedinična 4x4 matrica s prvim elementom na dijagonali jednakim +1, a ostali dijagonalni elementi -1.

U slobodnoj formi ili uključujući interakciju s elektromagnetskim poljima, slabom i jakom silom, Diracova (relativistička valna) jednadžba opisuje sve spin $\frac{1}{2}\hbar$ čestice +/-

naboja. Dirac je svojom jednadžbom predvidio također i postojanje antimaterije te izumio kvantnu teoriju polja.

Hermann Weyl ponudio je jednostavniji opis Diracove jednadžbe u neparnim dimenzijama. U 1D su potrebne dvije ne komutirajuće 2×2 Paulijeve matrice za opis dvikomponentnog spinora. Uz pretpostavku da je čestica bezmasena $m = 0$, svojstvena stanja Hermitske matrice mogu se izabrati kao $\gamma_5 = \gamma^0 \gamma^1 = \sigma_x$, gdje je γ_5 matrica standardno korištena za opis kiralnosti čestica. Tada 1D Weylova jednadžba glasi:

$$i\partial_t \psi_{\pm} = \pm p \psi_{\pm} \quad (2.3)$$

Disperzija ovih čestica je $E_{\pm}(p) = \pm p$ i opisuje česticu koja se giba udesno odnosno lijevo. U 3D Hamiltonijan je opisan sa $H_{\pm} = \mp \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\sigma}$, pa Weylov fermion propagira paralelno/antiparalelno spinu na taj način definirajući kiralnost Weylovih fermiona. U visokoenergetskoj fizici elementarnih čestica do danas nije eksperimentalno primijećen Weylov bezmaseni fermion. U odnosu na visoke energije u fizici kondenzirane materije, gdje je energijska skala reda meV do najviše nekoliko eV, Diracova i Weylova teorija pronašle su svoju primjenu.

Napreci u razumijevanju ovih jednadžbi danas čine stup moderne fizike.

2.2 Kvantna fizika u kristalima

Kristal je stabilna, translacijski invarijantna i periodička rešetka načinjena od atoma. Potpun opis kristala neizbježno bi uključivao rješavanje $N \approx 10^{23}$ čestične Schrödingerove jednadžbe, gdje N predstavlja broj elektrona. U praksi je to nemoguće, pa se dinamika opisuje efektivnom jednočestičnom Hartree - Fock jednadžbom uz uvjet poštovanja Paulijevog principa isključenja. U jednadžbu su uključeni svi interakcijski doprinosi među atomima i elektronima. Zbog Fockovog nelokalnog doprinosa koji stvara problem u računima, često se u izračunima koriste aproksimativni pseudopotencijali.

Efektivno se dakle, za elektrone, rješava jednočestična Schrödingerova jednadžba opisana s:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

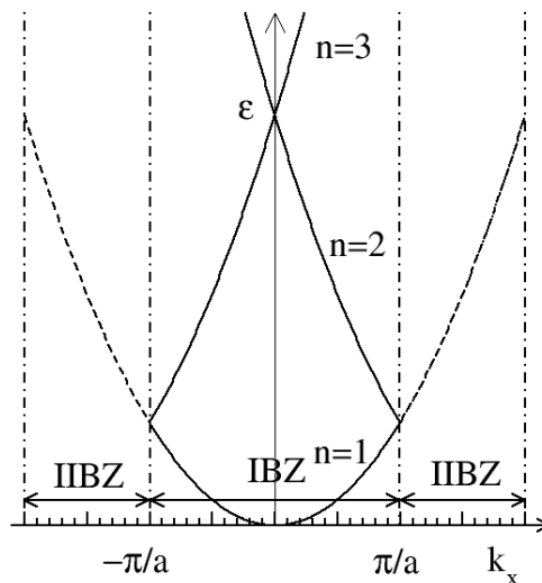
gdje je ϵ_i energija, a ψ_i valna funkcija svakog pojedinog elektrona. Potencijal $U(\mathbf{r})$ je periodički zbog rešetke i zadovoljava uvjet $U(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = U(\mathbf{r})$.

Kako je kristal načinjen od ponavljajućih jedinica tzv. jediničnih ćelija, valna funkcija elektrona može se opisati s:

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

gdje je $u_{n,\mathbf{k}}$ neka funkcija koja posjeduje periodičnost rešetke kao i $U(\mathbf{r})$. Izraz 2.5 zove se Blochov teorem te govori da za bilo koju valnu funkciju koja zadovoljava jednadžbu 2.4 postoji \mathbf{k} takav da je translacija za vektor rešetke ekvivalentan umnošku za fazni faktor $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$. Indeks n u valnoj funkciji označava broj vrpce, a \mathbf{k} iznos valnog vektora iz prve BZ. Svaki se valni vektor \mathbf{K} može napisati kao suma vektora $\mathbf{k} + \mathbf{K}_n$ gdje je \mathbf{K}_n vektor recipročne Bravaisove rešetke, a \mathbf{k} onaj iz prve BZ. Takva reprezentacija u 1D opisana na slici 2.1 kod koje je na osi y uzeta energija slobodnih elektrona $\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, koja se iz viših Brillouinovih zona preslikava u prvu povećavajući tako indeks n , tj. prelazeći u višu BZ.

Zbog velikog broja elektrona u sustavu koji ne mogu imati iste kvantne brojeve uvjetovane Paulijevim načelom isključenja energijske disperzije svih elektrona su vrlo bliske, ali ne i iste u energiji, pa se zajednička disperzija može smatrati kontinuiranom. Na toj ideji počiva teorija vrpce (eng. *band theory*) koja je zaslužna za opis svih makroskopskih pojava u materijalu.



Slika 2.1: Prikaz reducirane zonske reprezentacije - preuzeto iz [1].

2.3 Berryjeva zakrivljenost i konekcija

U kvantnoj fizici Berryjeva faza se javlja u adijabatskom teoremu gdje Hamiltonijan sustava $H(\mathbf{R}(t))$ ovisi o parametrima \mathbf{R} koji su funkcije vremena. Ako tijekom spore evolucije Hamiltonijana svojstvena vrijednost $\epsilon_n(\mathbf{R})$ ostane ne degenerirana duž putanje tada sustav ostaje u svojstvenom stanju $|n(\mathbf{R}(t))\rangle$ i to stanje je određeno do na geometrijsku i vremensku fazu.

Valna funkcija se nakon vremena t može napisati kao:

$$|\Psi_n(t)\rangle = e^{i\gamma_n(t)} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \epsilon_n(\mathbf{R}(t'))} |n(\mathbf{R}(t))\rangle \quad (2.6)$$

Prvi član je geometrijska faza valne funkcije, Berryjeva faza, dok je drugi član dinamička faza. Ubacimo li ovu valnu funkciju u Schrödingerovu jednadžbu, može se pokazati da je geometrijska faza dana sa:

$$\gamma_n(t) = i \int_{\mathbf{R}(0)}^{\mathbf{R}(t)} d\mathbf{R} \langle n(\mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} | n(\mathbf{R}) \rangle \quad (2.7)$$

tako opisujući sustav koji ne ovisi o vremenu t već samo o putu u parametarskom prostoru \mathbf{R} .

Geometrijska faza može se detektirati ako i samo ako zatvara petlju u parametarskom prostoru i kvantizirana je na cjelobrojne višekratnike broja 2π , odnosno zadovoljava uvjet da je $\mathbf{R}(T) = \mathbf{R}(0)$. Ako to nije zadovoljeno, kvadrirajući valnu funkciju, $\psi \cdot \bar{\psi}$, da se nađe njezina vjerojatnost pronalaženja u prostoru, član s geometrijskom fazom iščezava.

Geometrijska faza valne funkcije određena je s:

$$\begin{aligned} \gamma_n &= \int_C d\mathbf{R} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{R}) \\ \mathbf{A}_n(\mathbf{k}) &= -i \langle u_n(\mathbf{k}) | \nabla_{\mathbf{k}} | u_n(\mathbf{k}) \rangle \end{aligned} \quad (2.8)$$

gdje je $\mathbf{A}_n(\mathbf{k})$ Berryjeva konekcija u momentnom prostoru.

U 3D parametarskom prostoru Berryjeva konekcija definira Berryjevu zakrivljenost relacijom $\Omega_n(\mathbf{R}) = \nabla_{\mathbf{R}} \times \mathbf{A}_n(\mathbf{R})$.

Berryjeva zakrivljenost je baždarno invarijantna lokalna manifestacija geometrijskih svojstava valne funkcije u parametarskom prostoru i važna je u razumijevanju fizi-

kalnih fenomena, posebno topoloških polimetala.

Ako je površina zatvorena i kompaktna tada na rubu iščezava, ali neodređenost rubnog uvijeta, koristeći Stokesov teorem može se pisati da je $\gamma_n = \int_S d\mathbf{S} \cdot \boldsymbol{\Omega}_n(\mathbf{R})$.

To je povezano sa Chernovim teoremom $C = \frac{\gamma}{2\pi}$ koji tvrdi da je integral Berryjeve zakrivljenosti preko zatvorene petlje kvantiziran na cjelobrojni višekratnik od 2π . [2] U 3D kristalu Berryjev tok se ponaša kao dualno magnetsko polje u prostoru momenta i tako vraća simetriju u semiklasične jednačbe koja je prethodno narušena zbog Lorentzove sile. Semiklasične jednačbe tada su dane sa:

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{r}} &= \mathbf{v} - \dot{\mathbf{p}} \times \mathbf{B} \\ \dot{\mathbf{p}} &= e\mathbf{E} - e\dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}\end{aligned}\tag{2.9}$$

gdje je \mathbf{v} renormalizirana brzina vrpce, a \mathbf{E} i \mathbf{B} vanjska polja. U odnosu na magnetsko polje \mathbf{B} , Berryjevo polje može imati "magnetske monopole" koji su povezani sa Weylovim točkama. [3]

2.4 Degeneracija vrpce

Ideja da se vrpce mogu presijecati nije toliko nova i spominje se već u 40. godinama 20. st. kad je američki fizičar Conyers Herring predložio da se energijske vrpce 3D kristala, bez utjecaja simetrija, mogu slučajno dodirivati i tako stvarajući dvostruko degenerirane vrpce [4]. Razvoj Hamiltonijana, koji opisuje sustav, oko točke presijecanja daje linearnu disperziju koja podsjeća na Weylovu jednačbu za fermione opisane u dijelu ranije.

Presijecanje vrpce se ne može ukloniti perturbacijom na Hamiltonijan bez sloma simetrija na koje je Hamiltonijan invarijantan. Bez simetrija dvije vrpce će se, ako su bliske u energiji, hibridizirati i između njih će ostati procijep (eng. *gap*). Ta pojava zove se odbijanje vrpce (eng. *band repulsion*). Uz prisutnost simetrija u kristalu dvije vrpce uz standardne kvantne brojeve mogu imati dodatne kvantne brojeve koje donosi topologija (simetrije) tako da se ne mogu hibridizirati i dozvoljen je njihov presjek bez narušenja kvantnih zahtjeva.

Kao primjer može poslužiti 3D Hamiltonijan zadan sa:

$$\begin{aligned} H &= f_1\sigma_x + f_2\sigma_y + f_3\sigma_z \\ \epsilon(\mathbf{k}) &= \pm\sqrt{f_1^2 + f_2^2 + f_3^2} \\ \Delta E &= 2\sqrt{f_1^2 + f_2^2 + f_3^2} \end{aligned} \tag{2.10}$$

Degeneracija $\Delta E = 0$ zahtijeva da svi parametri f_i zajedno istovremeno iščezavaju, što se ne može ostvariti ako je Hamiltonijan bez ikakvih simetrija. Za realni Hamiltonijan koji posjeduje simetriju vremenske inverzije, može se zanemariti imaginarna Paulijeva matrica pa se dvije razine mogu dovesti u kontakt mijenjajući 2 parametra. Točke degeneracije zovu se još i dijaboličke točke i povezane su s topološkim svojstvima sustava. [3]

3 Diracovi materijali

Posljednjih su godina u fizici čvrstog stanja otkriveni mnogi novi sustavi s niskim energetske pobuđenjima u energetskom spektru koji nalikuju na bezmasene Diracove fermione. Takvi materijali nazvani su Diracovim materijalima. Diracovi materijali mogu se razlikovati po degeneraciji koja je točkasta ili linijska, spinskoj degeneraciji te o načinu na koje je degeneracija stabilizirana.

Dosad su tako identificirani Diracovi i Weylovi polumetali, nodalni linijski polumetali, a postoje i oni s mnogostrukim degeneracijama (npr. trostrukim, šesterostrukim i osmerostrukim).

Simetrija kristalne rešetke ima utjecaj na strukturu i određuje degeneracije vrpce elektronskog spektra kristala. Prostorne simetrije zajedno sa simetrijom vremenske inverzije najvažnije su u opisu Diracovih polumetala.

Na primjer, degeneracije u Weylovim polumetalima stabilizirane su kombinacijom vremenske ili prostorne inverzije te kristalnih simetrija, a točka sjecišta lijeve i desne grane spinski ne degenerirane disperzije je dvostruko degenerirana.

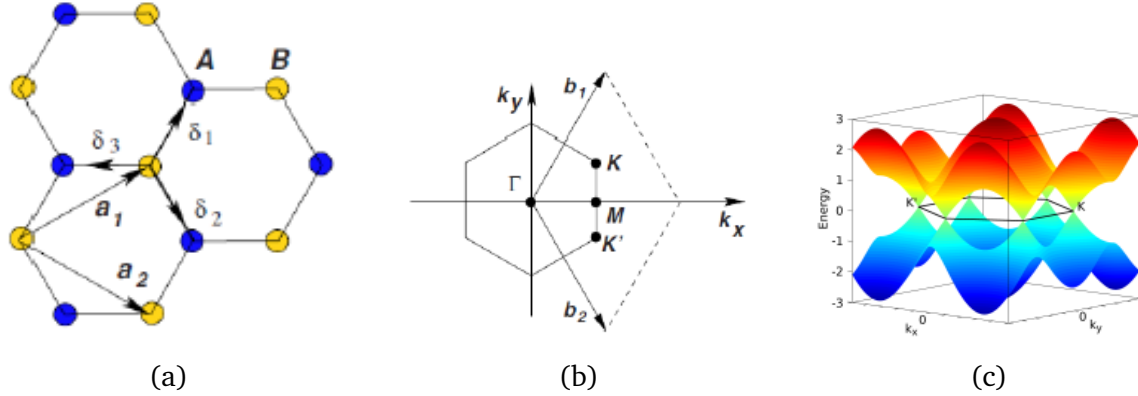
U Diracovim polumetalima točka sjecišta je četverostruko degenerirana, a vrpce su dvostruko spinski degenerirane. U Diracovim polumetalima potrebne su dodatne simetrije poput rotacijske ili nesimorfne simetrije (kombinacija nepotpune translacije i zrcalne refleksije ili rotacije) da sačuvaju degeneraciju.

Istraživanja Diracovih materijala svoj su procvat doživjela otkrićem grafena, dvodimenzionalnog materijala od ugljika sačaste strukture. Ubrzo nakon, otkriveni su i topološki izolatori, fascinantni materijali kojima je unutrašnjost izolatorska, a površina vodljiva.

U nastavku je dan opis grafena, topoloških izolatora, Weylovih i 3D Diracovih polumetala te zanimljivih fizikalnih karakteristika koje se razlikuju u odnosu na standardne materijale.

3.1 Grafen i koncept topologije

Grafen je najpoznatiji dvodimenzionalni Diracov materijal otkriven 2004. godine, koji se sastoji od monosloja grafita. Na 3.1 prikaz je grafenske saćaste strukture sa pripadnim vektorima rešetke \mathbf{a}_1 i \mathbf{a}_2 te $\delta_{1,2,3}$ vektorima koji opisuju najbliže susjede.



Slika 3.1: a) Prikaz heksagonalne saćaste strukture grafena izgrađenog od ugljikovih atoma. b) Pripadna BZ grafena s recipročnim vektorima rešetke. c) Disperzija π vrpce u aproksimaciji najbližih susjeda, TBA model - preuzeto iz [6].

U x i y ravnini struktura grafena stabilizirana je σ vezom dok je okomito u z smjeru, zbog delokaliziranih π elektrona (preklopa p_z orbitala), grafen vodljiv. U ravnini su orbitale $2s$, $2p_x$ i $2p_y$ pomiješane što se još naziva i sp^2 hibridom. Odlika grafena je i velika specifična površina, čijom se modifikacijom može doprinijeti određenim optičkim, električnim i dr. svojstvima.

Minimalnim TBA (eng. *Tight binding model*) modelom standardno se mogu odrediti disperzije energetske vrpce koristeći superpoziciju valnih funkcija slobodnih atoma u grafenskoj rešetci. Baza je sastavljena od 2 atoma, A i B, pa je potrebno riješiti 2×2 Schrödingerovu jednadžbu.

$$(H_0 + V - E(\mathbf{k})|\psi\rangle) = 0 \quad (3.1)$$

$$|\psi\rangle = \sum_{l=1}^2 C_l |\phi_{l,\mathbf{k}}\rangle$$

U izrazu 3.1 opisan je problem svojstvenih vrijednosti koji je potrebno riješiti kako bi se dobile disperzije $E(\mathbf{k})$ i dana je pripadna valna funkcija koja dijagonalizira problem. Pretpostavi li se da između susjednih atoma postoje preskoci koji dolaze od kristalnog potencijala V i da su konstantni članovi proizvoljnog iznosa 0, tada dis-

perzije elektrona iznose:

$$E_{1,2} = \pm |t(\mathbf{k})| \quad (3.2)$$

$$t(\mathbf{k}) = 1 + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2}$$

U izrazu 3.2 energija je \pm čime su obuhvaćene i valentna i vodljiva vrpca. Može se pokazati da u točkama K i K' tzv. Diracovim točkama, energija iščezava. Na rubovima BZ nalazi se 6 takvih Diracovih točaka gdje se dodiruju \pm rješenje tj. dodiruju valentna i vodljiva vrpca.

Diracov materijal nazvan je zato što su energijske disperzije oko Diracovih točaka K i K' linearne i podsjećaju na Diracovu jednadžbu. Točke su zaštićene P i T simetrijom. Slamanje inverzne simetrije zbog primjerice različitih atoma dovodi do otvaranja procijepa iznosa $2m$. Uvodeći masu u izraz za disperziju energije otvara se izolatorski procijep, a takav slučaj često se analizira na dvodimenzionalnom heksagonalnom primjeru borovom nitridu (BN). Struktura BN je analogna grafenskoj, ali u bazi nisu atomi ugljika već atoma bora i dušika, dok je procijep vrpce oko 6 eV. Striktano gledano i spin-orbit interackija otvara procijep, ali kao se ovdje radi o vrlo laganim atomima ugljika procijep je veličine μeV . [7]

Otkriće grafena smatra se početkom razvoja Diracovih materijala. Dosad se grafen intenzivno istraživao kako fizikalno, proučavajući transportna, optička i dr. svojstva, tako i kemijski za direktnu primjenu u industriji superkondenzatora [8].

Hallova vodljivost grafena $\sigma_{x,y}$ je kvantizirana veličina opisana s:

$$\sigma_{x,y} = \frac{e^2}{h} N \quad (3.3)$$

i pokazalo se da je neovisna o 2D sustavima ili nečistoćama u uzorcima koje modificiraju Hamiltonijan. Hallova vodljivost kvantizirana je do na milijarditi dio. Takva robustnost, ali i podrijetlo varijable N objašnjeni su topologijom.

Topologija je matematička grana koja omogućuje promatranje objekata i njihovih svojstava koja ostaju ne promijenjena glatkim deformacijama oblika i veličina. Topologija klasificira objekte po genusu. Genus broji broj "rupa" u objektu. Tako je genus sfere, $g = 0$, a genus torusa 1 itd. Topološki distinktivni objekti su oni koji se ne mogu deformirati jedan u drugog ako im je g različit.

Ako je objektima g jednak tada se mogu povezati glatkom deformacijom veličine ili

oblika. Genus objekta proizvoljnog oblika može se izračunati Gauss - Bonet formulom.

U uvodnom dijelu opisana je kvantiziranost integrala Berryjeve zakrivljenosti po prvoj BZ, a to je identično izračunu za genus iz Gauss - Bonetove formule.

Topološka invarijanta koju sustav posjeduje ne može se promijeniti glatkom deformacijom Hamiltonijana bez zatvaranja procijepa između okupirane i prazne vrpce i to objašnjava robustnost kvantnih Hall sustava. Procijep dakle, mora biti zatvoren ako se na rubu mijenja Chernov broj (topološka invarijanta). U topološkim izolatorima to daje jednu spinski degeneriranu vrpcu rubnih stanja koja preživljava u *bulk* procijepu.

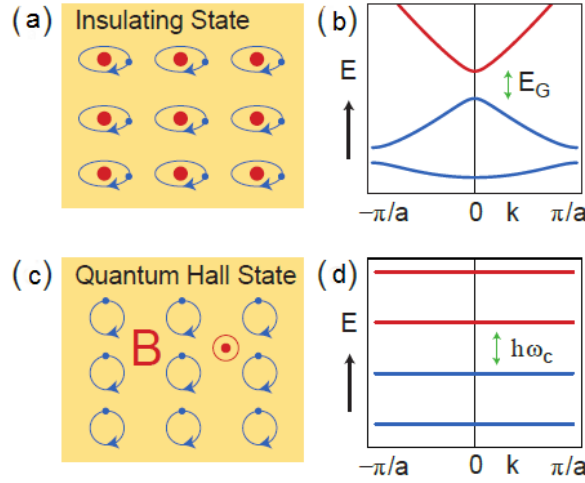
U opisima kompliciranijih sustava postoje i mnoge druge topološke invarijante poput ν i dr.

3.2 Topološki izolatori

Standardni izolatori posjeduju procijep u energetsom spektru i nisu vodljivi. Nedavno je otkrivena nova klasa materijala nazvana topološki izolatori. Oni su izolatori u dubini materijala gdje postoji energetski procijep, a vodljivi na površini (bez procijepa u vrpcama). Površinska vodljiva stanja ostvarena su međuigrom spin - orbit interakcije te simetrije na vremensku i prostornu inverziju. Površinska stanja su smještena u energetski procijep te su zaštićena simetrijom (topološka protekcija), također spin i vektor kristalnog impulsa (\mathbf{k}) su uvijek ortogonalni što se naziva eng. *spin-momentum locking*. [9] Topološki izolatori se mogu podjeliti na 2D topološke izolatore u kojima postoje metalna rubna (eng. *edge states*) stanja kao npr. u HgTe, te 3D topološke izolatore u kojima postoje topološki zaštićena površinska (eng. *surface states*) stanja. 2D Topološki izolator je analogon kvantnom Hallovom efektu gdje ulogu jakog vanjskog polja preuzima spin-orbit interakcija. Zbog odsutstva vanjskog magnetskog polja simetrija na vremensku inverziju je očuvana te postoje dva spinska kanala transporta na rubu uzorka što daje Diracovu disperziju.

3.2.1 Stanje kvantnog Hallovog efekta

U stanju kvantnog Hallovog efekta, 2D elektronskog plina u jakom magnetskom polju, dolazi do kvantizacije orbita, tzv. nastanak Landauovih razina. Ako je N Landauovih razina popunjeno i ostale su prazne, tada procijep razdvaja okupirana i prazna stanja kao u izolatoru. Primijeni li se električno polje E , ciklotronske orbite skreću i dolazi do Hallove kvantizirane vodljivosti $\sigma_{xy} = Ne^2/h$.



Slika 3.2: a), b) Prikaz standardnog izolatora i pripadnog energetskeg spektra s disperzijom. c), d) Stanje kvantnog Hallovog efekta u jakom magnetskom polju i prikaz degeneriranih Landau razina u spektru - preuzeto iz [10].

3.2.2 TKNN invarijanta

Razlika između standardnih izolatora i kvantnog Hallovog stanja opisana je TKNN invarijantom. Stanja s procijepom, već spomenuto, kontinuirano se mogu mijenjati iz jedne klase od $H(\mathbf{k})$ u drugu bez zatvaranja procijepa. Razlikuju se samo po topološkoj, Chernovoj invarijanti $n \in \mathbb{Z}$. Chernova invarijanta fizikalno se može razumijeti koristeći Berryjevu fazu. Blochova valna funkcija, ako zatvori petlju u konfiguracijskom prostoru bez degeneracija, dobiva observable Berryjevu fazu, koja je linijski integral Berryjeve konekcije. Chernova invarijanta (TKNN invarijanta) je dana ukupnim Berryjevim tokom u BZ:

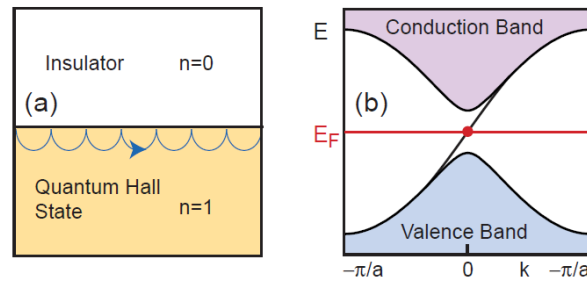
$$n_m = \frac{1}{2\pi} \int d^2\mathbf{k} \mathbf{F}_m \quad (3.4)$$

Ukupan Chernov broj, zbrojen po svim okupiranim vrpama je invarijantan, čak i ako postoji degeneracija između vrpca.

U grafenu je degeneracija Diracovih točaka zaštićena P i T simetrijom (bez prisutstva spn-orbit interakcije). Simetrija na vremensku inverziju može se slomiti vanjskim magnetskim poljem. Haldane [11] je tako slomivši vremensku inverziju u grafenu pokazao da je grafen kvantni 2D Hallov izolator gdje je svaka Diracova točka doprinosa $\pm e^2/2h$, a $N = \sum_{i=1}^m n_m$, upravo onaj N koji se pojavljuje u kvantiziranoj vodljivosti grafena.

3.2.3 Površinska stanja

Topološki izolatori zanimljivi su zbog svoje površine. Na 3.3 dan je shematski prikaz



Slika 3.3: a) Prikaz izolatorskog i kvantnog Hallovog stanja te pripadnih Chernovih brojeva, elektroni pri površini izvide ciklotronske orbite. b) Pripadna disperzija energija vodljive i valentne vrpce između kojih je procijep i površinsko stanje koje ih povezuje. Zbog slomljene simetrije na vremensku inverziju disperzija izgleda kao 1/2 Diracove disperzije, prisutna je samo jedna grana - preuzeto iz [10]

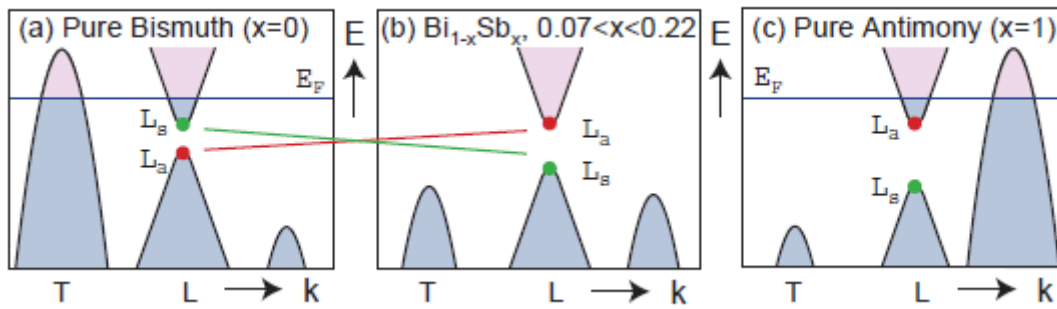
nastanka površinskih stanja i pripadna linearna disperzija koja povezuje vodljivu i valentnu vrpcu. Topologija kvantnog Hallovog efekta odgovorna je za postojanje tih stanja.

Pri prijelazu iz standardnog izolatora ($n = 0$) u kvantno Hallovo stanje ($n = 1$) energetski procijep mora nestati, jer se topološka invarijanta ne može glatko promijeniti ni na koji drugi način. Nužno će postojati niskoenergetska elektronska stanja vezana u području gdje procijep iščezava (površina).

3.2.4 3D topološki izolatori

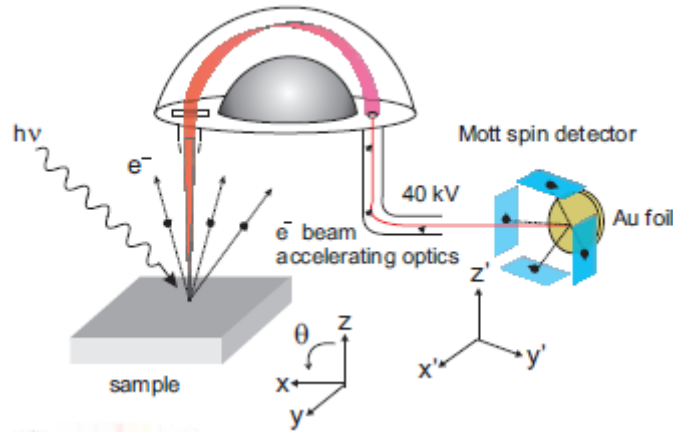
3D topološki izolatori, klasa su materijala prvotno otkrivenih u sustavima $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, HgTe , α - Sn , Bi_2Se_3 i dr. Prvi otkriveni 3D topološki izolator je $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ čija je struk-

tura vrpce prikazana na slici 3.4. Pri koncentraciji atoma antimona $x = 0$, bizmut je polumetal s jakom spin - orbit interakcijom. Vodljiva i valentna vrpca se preklapaju i tvore elektronske džepove blizu 3 ekvivalentne L točke i šupljinske džepove blizu T točke u BZ. Valentna i vodljiva vrpca u točki L ima mali procjep Δ , a stanja oko procijepa su linearne disperzije. Supstitucija bizmuta s antimonom mijenja energije vrpce. Pri koncentraciji od $x \approx .04$ procijep između L_s i L_a se zatvara i daje Diracovu točku. Povećanjem koncentracije antimona $x >.07$ vrh valentne vrpce u T se pomakne ispod dna vodljive vrpce pri L i materijal postaje izolator. Iznad $x \approx .22$ valentna vrpca je viša od vodljive i vraća se u polumetalno/metalno stanje. Time je pokazano da Diracovi polumetali žive na granici topoloških i standardnih izolatora. Pri istraživanju ovakvih sustava prepreku predstavlja odvajanje površinskih od dubinskih efekata.



Slika 3.4: Vrpce $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ u ovisnosti o koncentraciji antimona - preuzeto iz [10].

Topološki izolatori mogu se analizirati kutno-razlučivom-fotoemisijom spektroskopijom (eng. *angle-resolved-photoemission spectroscopy* - ARPES). Za analizu površinskih stanja koja su potpis topoloških izolatora koristi se visokorezolucijski ARPES s promjenjivom energijom fotona. Uz ARPES s moduliranim fotonskim energijama, koristi se i spin rezolucijski ARPES čiji je shematski prikaz dan na slici 3.5.



Slika 3.5: Shematski prikaz Spin - ARPES spektroskopije, ARPES nam omogućuje direktno dobivanje informacija o vrpčastoj strukturi materijala i o spinskoj polarizaciji vrpce - preuzeto iz [10].

3.3 Topološki polumetali

Zamah u istraživanju novih materijala potaknulo je otkriće topoloških izolatora nakon kojih su ubrzo otkriveni i topološki polumetali. Ovisno o degeneraciji energijskih vrpce, danas se topološki polumetali mogu klasificirati u nekoliko kategorija. Tako postoje Weylovi polumetali, 3D Diracovi polumetali, linijski Diracovi polumetali, ali i mnogi drugi gdje su degeneracije trostruke, šesterostruke pa čak i osmerostruke te se oni nazivaju polumetalima izvan Diracovih (eng. *beyond Dirac*) [12].

Topološki polumetali u odnosu na topološke izolatore posjeduju vodljiva dubinska stanja i ponekad vodljiva površinska stanja. Ta obilježja značajno mijenjaju transportna i dr. svojstva pa su zbog toga i zanimljivi. U dijelu koji slijedi kratko su opisane vrste topoloških polumetala i njihova fizikalna svojstva.

3.3.1 Weylovi polumetali - WPM

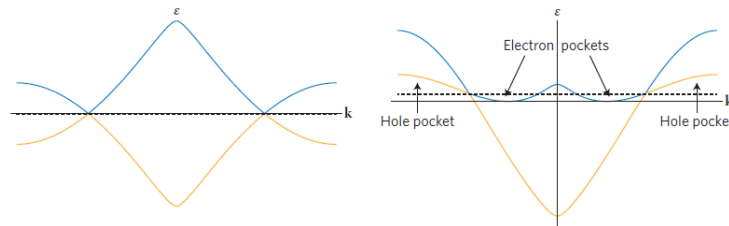
Weylovi čvorovi mjesta su gdje valentna i vodljiva vrpca ostvaruju kontakt. Pobuđenja oko čvorova \mathbf{k} opisane su efektivnim Hamiltonijanom razvijenim do linearnog člana:

$$H(\mathbf{k}) = \epsilon_0 \mathcal{I} \pm \hbar v_f (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (3.5)$$

u kojem je $H(\mathbf{k})$ 2x2 unitarna matrica razvijena po jediničnoj i Paulijevim matricama $\boldsymbol{\sigma}$. Članovi ϵ_0 , \mathbf{k}_0 pomiću čvorove u energiji i momentu redom, dok v_f mijenja nagib disperzije. Odabere li se $\epsilon_0 = 0$ i $v_f = c$ - brzina svjetlosti, dobiva se upravo Weylov Hamiltonijan za bezmasene relativističke čestice lijeve i desne kiralnosti (\pm

predznak) koje su teorijski opisane i eksperimentalno otkrivene u fizici kondenzirane materije.

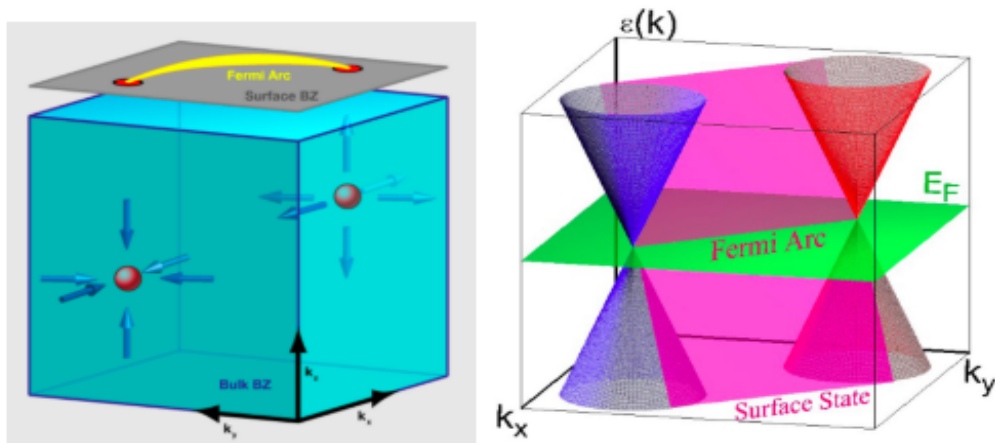
Na slici 3.6 prikaz je nasumičnog presijecanja dviju 3D vrpce u točkama na Fermijevoj energiji označenoj horizontalnom crtkanom linijom. Lijevo je prikazan kontakt disperzija u tip I Weylovom polumetalu. Dodir vrpce ostvaren je pri crtkanu označenoj Fermijevoj energiji, a u području između točaka dodira postoji procijep. U tip II Weylovom između točaka dodira nalaze se elektronski i šupljinski džepovi.



Slika 3.6: Shematski prikaz kontakta valentne i vodljive vrpce, tip - I i tip - II Weylovih polumetala - preuzeto iz [13].

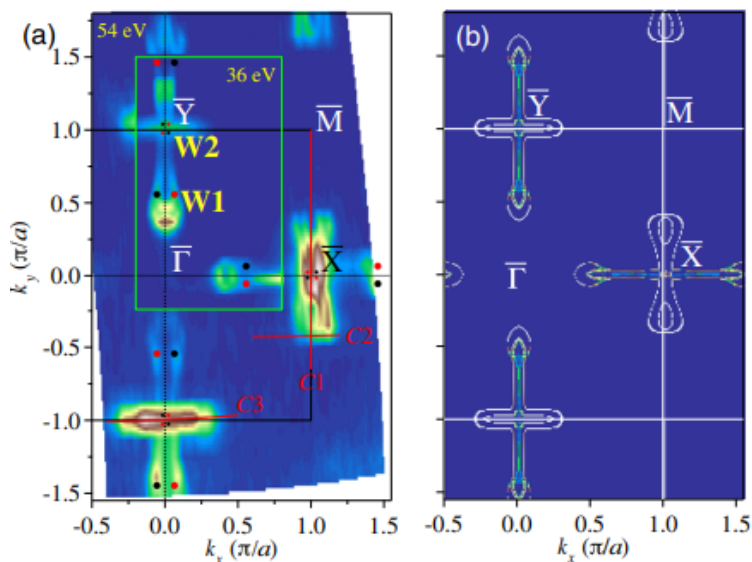
Weylov spinor je dvekomponentni fermion i nemoguće je stvoriti procijep vrpce uvodeći maseni član. Jedini način kojim se čvorovi mogu ukloniti je anihilacija unutar BZ s fermionom suprotne kiralnosti. Zato su oni topološki objekti. Zbog inverzne simetrije dolaze u paru na valnim vektorima \mathbf{k}_0 i $-\mathbf{k}_0$ i suprotnih su kiralnosti jer su vektori brzina suprotni. Ovo poluvodičko ponašanje obično se javlja u sustavima koji su magnetski uređeni, tj. oni kod kojih je slomljena vremenska inverzija ili prostorna inverzija. Utjecaj simetrija dakle ima najvažniju ulogu u pojavi stabilnih degeneracija unutar vrpce.

Uz efekt presijecanja vrpce u dubini 3D BZ, zanimljivost nastaje i na površini BZ gdje se javlja Fermijev luk kojeg sačinjavaju lokalizirana stanja. Njihov prikaz dan je na slici 3.7 gdje u dubini BZ postoje dvije razdvojene Weylove točke suprotne kiralnosti koje su povezane Fermijevim lukom na površini. Berryjev tok prikazan je plavim strelicama koje okružuju Weylov čvor, a Weylov čvor je stoga izvor i ponor Berryjevog toka te mora iščezavati u BZ.



Slika 3.7: a) Prikaz Weylovih točaka unutar BZ suprotne kiralnosti i Fermijevog luka koji je projicirana površinska linija povezanih dubinskih stanja između dviju Weylovih točaka - preuzeto iz [3].

Ovdje opisani Weylov polumetal je I vrste. Postoje još i Weylovi polumetali II vrste koji se opisuju sličnim Hamiltonijanom kao i u izrazu 3.5 uz pretpostavku da ϵ_0 nije konstanta već funkcija od \mathbf{k} pa disperzije tako tvore elektronske i šupljinske džepove, a na presjeku disperzija nalaze se Weylovi čvorovi. Weylovi fermioni eksperimentalno su pronađeni 2015. godine na TaAs monokristalima tako što je ARPES spektroskopijom zamijećen Fermijev luk [19], što je prikazano na slici 3.8. Pri želji da



Slika 3.8: Fermijeva površinska stanja na TaAs (001), a) prikaz intenziteta na E_f , W1 i W2 označuju prikaz Weylovih točaka projiciranih na površinu, crvene i crne točke označuju stanja suprotne kiralnosti, b) računalna simulacija Fermijevih površinskih stanja na (001) TaAs u suglasnosti s eksperimentalnim pronalaskom - preuzeto iz [19].

se proučava Weylov polumetal dodir vrpce mora biti ostvaren na Fermijevoj energiji.

To je teško ispuniti pa se većinom proučavaju poluvodiči s malim procijepom vrpce, koji su u odsustvu slomljenih simetrija vremenske ili prostorne inverzije izolatori.

3.3.2 3D Diracovi polumetali

3D Diracovi polumetali (DPM - "Dirac semimetals") žive na granici topoloških i standardnih izolatora. Da bi se to demonstriralo naveden je izraz 3.6.

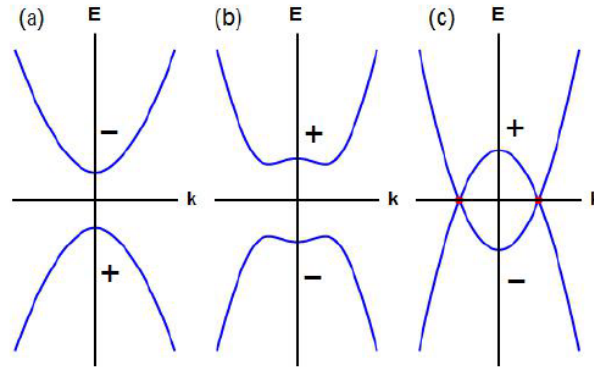
$$H = \begin{pmatrix} \hbar v_f \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k} & m \\ m & \hbar v_f \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k} \end{pmatrix}. \quad (3.6)$$

Ovaj Hamiltonijan opisuje dva Weylova čvora suprotne kiralnosti na istom momentu - TRIM, u centru ili na rubu BZ (eng. *time-reversal-invariant-momentum*, TRIM). Zbog nedijagonalnih elemenata član m miješa stanja dva Weylova fermiona i otvara procijep među vrpca od $2m$. Postavi li se parametar $m = 0$ tada H opisuje Diracov polumetal čija je točka četverostruko degenerirana, a disperzija oko točke linearna. Za ovakav slučaj potrebna je dodatna simetrija (najčešće rotacijska invarijantnost). Dosad niti jedan ovakav materijal nije pronađen, jer zahtijeva da su Diracove točke samo na TRIM točkama ($\mathbf{k} = 0, \pi$) na rubu BZ. Četverostruka degeneracija nije topološki zaštićena jer joj je Chernov broj 0 i u sustavu se može otvoriti procijep. Umjesto jedne točke u \mathbf{k} točki koja zadovoljava TRIM, moguće je stvoriti dvije Diracove točke na osi rotacije, zaštićene rotacijskom simetrijom oko osi te je ovakav sustav eksperimentalno ostvaren u materijalu Cd_2As_3 . [13]

Za razliku od grafena u kojem dodavanje σ_z člana otvara dvostruki maseni procijep u spektru, u Diracovim materijalima je degeneracija simetrijom zaštićena čak i ako se upotrijebe velike spin - orbit interakcije. Na materijalu $\text{BaCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{S}_2$ znanstvenici su pokazali kako je moguće pomicati Diracove točke unutar BZ od točke visoke simetrije M prema točki Γ (centru BZ) zamjenom atoma Ni s atomima Co. Materijal je također analiziran ARPES mjerenjima. [14]

Najvažniji mehanizam kojim Diracovi polumetali mogu nastati je inverzija vrpce. Svojstvena vrijednost n - tog stanja vrpce povezana je vremenskom inverzijom $E_{n,\uparrow}(\mathbf{k}) = E_{n,\downarrow}(-\mathbf{k})$ i prostornom inverzijom $E_{n,\sigma}(\mathbf{k}) = E_{n,\sigma}(-\mathbf{k})$ što daje kombiniranu operaciju $E_{n,\uparrow}(\mathbf{k}) = E_{n,\downarrow}(\mathbf{k})$. Svaka vrpca ostaje dvostruko degenerirana lokalno u svakom

k . Diracov čvor može se pojaviti ako se dvije takve grane presijecaju u točki. Ako k leži duž linije visoke simetrije, tada simetrije rešetke štite i stabiliziraju čvor. Na slici 3.9 prikazan je mehanizam invertiranja vrpce. Inverzija vrpce objašnjava Diracove



Slika 3.9: Inverzija vrpce invertira paritet $\pm k = 0$ svojstvenih stanja u a) neinvertiranoj vrpce, b) dvostruko degeneriranoj invertiranoj vrpce koja se presijeca u $k \neq 0$ i stvara procijep u sustavu. c) Mješanje vrpce zabranjeno je duž linije visoke simetrije zbog rotacijskih simetrija vrpce, dvije točke $\pm k_D$ preostaju četverostruko degenerirane duž linije visoke simetrije - preuzeto iz [3].

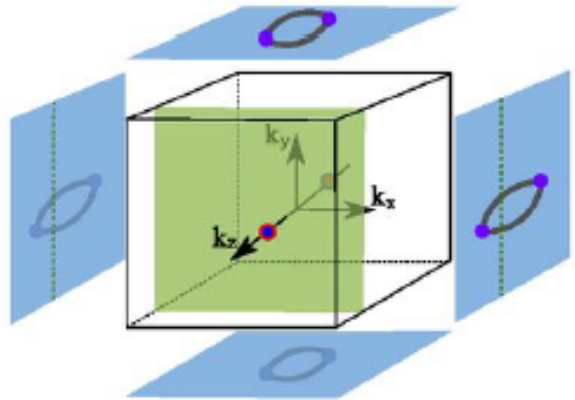
polumetale u alkalijskim pniktidima (A_3B) gdje su $A = (\text{Na}, \text{K}, \text{Rb})$, a $B = (\text{As}, \text{Sb}, \text{Bi})$ i Cd_3As_2 .

Utjecaj simetrija vrlo je važan i do danas istražen u mnogim kristalnim sustavima, no važno je napomenuti kako su Diracovi sustavi isto tako osjetljivi na perturbacije. Vanjsko magnetsko polje može otvoriti procijep i Diracov polumetal pretvoriti Weylov polumetal. U Diracovim polumetalima također se pojavljuju površinska stanja, dvostruki Fermijevi lukovi, prikazani na slici 3.10 koji mogu mijenjati oblik mijenjanjem parametara u Hamiltonijanu koji ih opisuje i eksperimentalno su potvrđeni u Cd_3As_2 .

3.3.3 Nodalni linijski Diracovi polumetali - NLPM

Uz WPM i DPM polumetale postoje i nodalni linijski polumetali (eng. *nodal line semimetals*), prvi put spomenuti u 2011., kod kojih se vrpce dodiruju po liniji unutar 3D BZ. Eksperimentalno su primijećeni u sustavima ZrSiS , PbTaSe_2 i TlTaSe_2 mjerenjem ARPES spektara.

Presijecanje vrpce u liniji često nije na ekvivalentnoj plohi pa Fermijeva površina ne mora biti linija u 3D BZ, već kolekcija 2D ploha. Neke od mogućih realnih realizacija prikazane su na slici 3.11. Postoje 2 načina na koja se NLPM mogu pojaviti, a ovise o



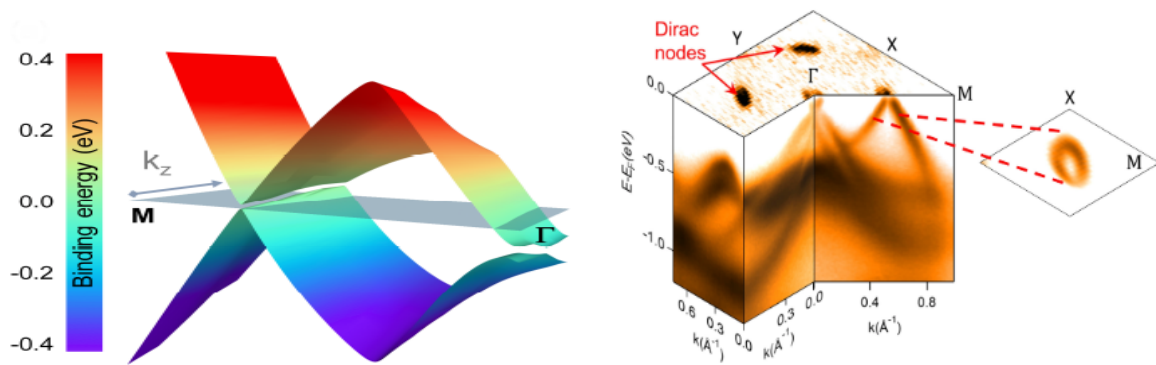
Slika 3.10: Prikaz Fermijevih lukova u Diracovom sustavu - preuzeto iz [3].

tome postoji li u sustavu spin - orbit vezanje (eng. *spin-orbit coupling, SOC*) [3].

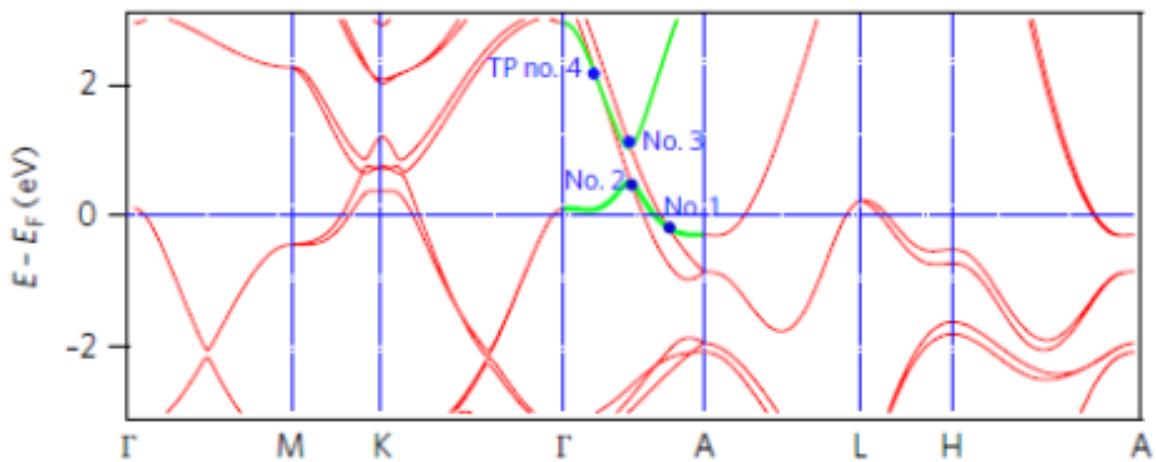
U numeričkim računima koji polaze od prvih principa pronađeno je više vrsta NLPM sustava poput onih zaštićenih inverzijom, i spin rotacijskom simetrijom sa Z_2 invarijantama, simetrijom vijčane rotacije dvostrukih nodalnih linija i dr. Pri slomu simetrije koja štiti nodalnu liniju u NLPM u sustavu se javlja procijep duž cijele BZ ili se nodalna linija smanji u nodalni čvor. Najpoznatiji materijal u topološkim polumetalima je TaAs na kojem je otkriven Weylov fermion i u principu bi trebao biti nodalni linijski, no posjeduje SOC koji nodalnu liniju razdvoji u 3 para Weylovih čvorova. U odnosu na WPM i DPM, NLPM nema zaštićene modove na granici (površini) i time stvara problem pri eksperimentalnoj karakterizaciji. Dosad su najkorisnije tehnike bile analiza ARPES spektroskopijom i kvantnim oscilacijama da se mapira Fermijeva površina.

3.3.4 Polumetali izvan Diracovih

Valentna i vodljiva vrpca presijecati se mogu u točki tako tvoreći dvostruko degenerirane Weylove čvorove suprotnih kiralnosti. Dodatnim ne simorfnim simetrijama (npr. kombinacija translacije i rotacije) čvorovi mogu biti stabilizirani i biti četverostruko degenerirani. No time nisu iscrpljene sve kombinacije degeneracija vrpce unutar BZ. Nedavno su predložene i dodatne trostruko, šesterostruko i osmerostruko degenerirane vrpce. Dodatno, disperzije duž tih vrpce mogu biti linearne i kvadratne stabilizirane raznim simetrijama (i kombinacijama) u sustavima sa SOC interakcijom.



Slika 3.11: a) Prikaz dvije Diracove nodalne linije u dodiru u sustavu BaNiS_2 , preuzeto iz [15], b) ARPES spektrogram BaNiS_2 . Na gornjoj plohi je prikazana Fermijeva površina, a na stranicama disperzija vrpce u smjerovima visoke simetrije - preuzeto iz [3].



Slika 3.12: Izračunate energetske vrpce duž linija visokih simetrija, zeleno su označene dvostruke degenerirane vrpce koje presijecaju crveno označene jednostruko degenerirane vrpce - preuzeto iz [26].

Na slici 3.12 dan je prikaz energetskih vrpce dobiven DFT računom za WC koji posjeduje trostruko degenerirane vrpce. Najveći problem realizacije ovih materijala leži u činjenici što presijeci degeneriranih vrpce ne leže na Fermijevoj energiji pa ih je i teško eksperimentalno potvrditi.

3.4 Karakterizacija topoloških polimetala

Već spomenute tehnike fizikalne karakterizacije poput ARPES spektroskopije te mjerenje kvantnih oscilacija standardne su pri analizi topoloških polimetala. Najvažniji fizikalni princip i svojstvo zbog kojeg se intenzivno istražuju topološki polimetali je i kiralna anomalija zaslužna za negativnu longitudinalnu magnetootpornost. U sljedećem odlomku dano je objašnjenje ovog efekta koji opisuje temeljna svojstva topoloških polimetala.

3.4.1 Fermijev luk

Fermijev luk (eng. *Fermi arc*) posljedica je toga da su Weylovi čvorovi izvori i ponori Berryjevog toka. Moguće ga je eksperimentalno opaziti ARPES spektroskopijom jer je površinski efekt.

Površinska stanja se javljaju u vrpčastim izolatorima, gdje dobro definirana postoje duž procijepa vrpci unutar BZ i eksponencijalno su lokalizirana.

Translacijska invarijantnost omogućava nam da označimo površinska stanja kristalnim momentom unutar 2D površine BZ. Tada je samo potrebno da postoje dijelovi 2D BZ koji su slobodni od dubinskih stanja na istoj energiji. Ako se uzme par Weylovih čvorova na kemijskom potencijalu μ i momentu $\pm k'_0$ u 2D BZ mogu se definirati površinska stanja na istoj energiji na svim momentima osim na projekciji Weylovih čvorova na 2D BZ. Kod te dvije točke, površinska stanja mogu teći u dubinu čak i za $E_F = 0$ i nisu dobro definirana.

Alternativno se takav materijal može opisati kao topološki izolator pa ako se stavi par ravnina na $k_z = 0$ i $k_z = \frac{\pi}{a}$ oni zatvaraju Weylov čvor (Berryjev monopol) pa mora biti razlika u Berryjevom toku koji teče kroz te dvije ravnine. Za svaku ravninu $-k_0 < k_z < k_0$ imat ćemo Chernov broj 1 tako da svaki 2D Hamiltonijan reprezentira Chernov izolator, koji na površini prelazi u standardni izolator Chernovog broja 0. 2D Chernovi izolatori će imati kiralni rubni mod sa disperzijom $\epsilon \approx vk_y$ blizu Fermijeve energije. U najjednostavnijem modelu v je neovisno o k_z dok god je između Weylovih čvorova. Primjeri Fermijevih lukova dani su na slikama 3.7, 3.8 i 3.10.

3.4.2 Kiralna anomalija

Dva Weylova čvora, suprotne kiralnosti i razmaknuta u momentu unutar BZ, ne posjeduju jednak broj naboja u njima, već je on modificiran prisutnošću elektromagnetskog (EM) polja. Iako je regularan naboj zadan sa $e(n_+ + n_-)$ sačuvan, kiralni naboj $e(n_+ - n_-)$ nije i slama simetriju te stvara kiralnu anomaliju. U prisutnosti električnog \mathbf{E} i magnetskog \mathbf{B} polja, broj elektrona u Weylovom čvoru se mijenja po relaciji u 3D:

$$\frac{d}{dt}n_{\pm} = \pm \frac{e^2}{h^2} \mathbf{E} \cdot \mathbf{B} \quad (3.7)$$

iz koje je vidljivo kako električno i magnetsko polje sudjeluju u "pumpanju" električnog naboja s jedne prema drugoj Weylovoj točki, stvarajući polarizaciju čvorova (dolina), tako mijenjajući efektivni kemijski potencijal između čvorova što može dovesti do makroskopskih efekata [3]. Razlika gustoće naboja je određena balansiranjem kiralnog pumpanja i brzini raspršenja između čvorova zadano s relaksacijskim vremenom $1/\tau_a$. Tako nastaje konačna razlika gustoća između čvorova proporcionalna $\mathbf{E} \cdot \mathbf{B}$.

Posljedica kiralne anomalije je anomalni Hallov efekt koji ovisi o lokaciji Weylovih čvorova u magnetskom WPM te velika negativna longitudinalna magnetootpornost. Kiralna anomalija manifestira se u magnetootpornosti. U Diracovom i Weylovom polumetalu doprinos otporu trebao bi se smanjivati odnosno materijal bi trebao biti bolji vodič i to kvadratno s magnetskim poljem na temperaturama nižim od 100 K. No, ovaj efekt je vrlo osjetljiv na odnos smjerova magnetskog i električnog polja i kristalnih osi jer ga drugi efekti mogu zasijeniti.

3.4.3 Longitudinalna magnetootpornost

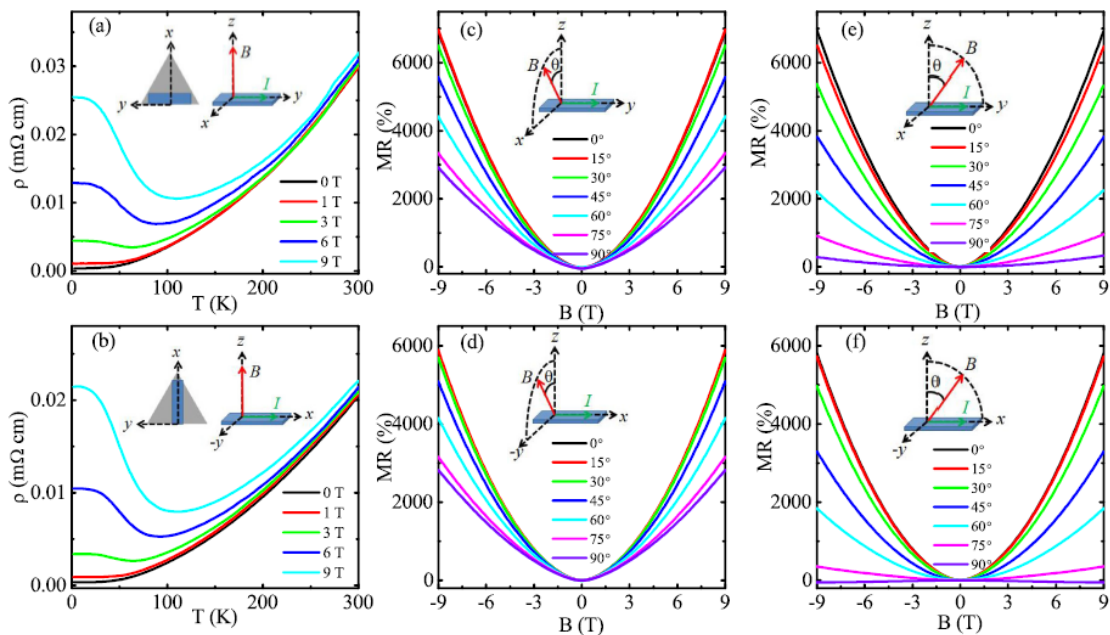
Magnetootpor je otpor koji nastaje prilikom primjene vanjskog magnetskog polja na uzorak. Ako kroz uzorak prolazi struja elektrona oni u magnetskom polju, zbog Lorentzove sile, skreću te se otpor uzorka povećava. Magnetootpornost (MR) je dana sljedećim izrazom:

$$MR(\%) = \frac{\rho(\mathbf{B}) - \rho(\mathbf{B} = 0)}{\rho(\mathbf{B} = 0)} \quad (3.8)$$

Za topološke pometale iznos MR je velik i često ne pokazuje saturaciju, a jedno od mogućih objašnjenja prema izrazu 3.8 jest da je otpornost bez magnetskog polja

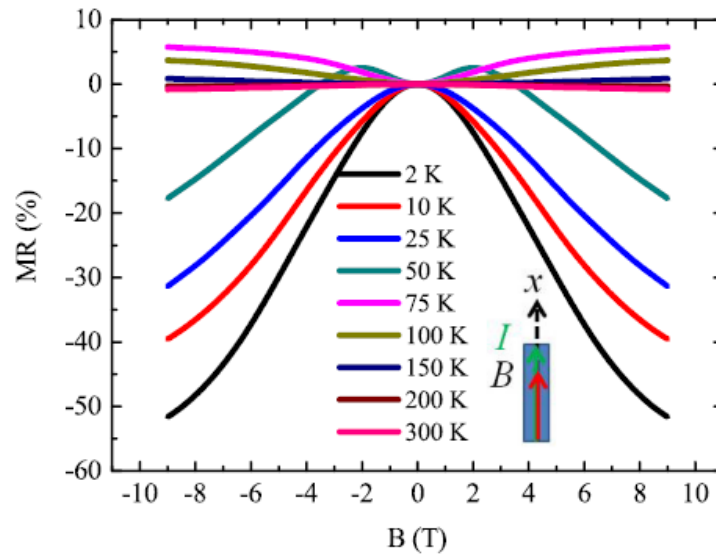
malog iznosa ili da je broj nosioca naboja (elektrona i šupljina) kompenziran.

Na slici 3.13 prikazana su magnetotransportna svojstva i longitudinalna MR WC - a u ovisnosti o temperaturi i smjeru primijenjenog magnetskog polja B . Istaknuta je vodljivost pri raznim magnetskim poljima i smjerovima struje, a vidljivo je kako je uzorak metalan na niskim magnetskim poljima. Do 100 K uzorku se smanjuje vodljivost zbog smanjenja raspršenja elektrona na rešetci, dok ispod 100 K magnetsko polje inducira metal - izolator prijelaz i otpornost raste zbog još ne razjašnjenog mehanizma koji se povećava s povećanjem jakosti magnetskog polja. Ostali grafovi prikazuju veliku magnetootpornost u ovisnosti magnetskom polju za razne kuteve. Naznake o saturaciji nema zbog moguće savršene kompenzacije elektrona i šupljina u WC [23]. Na slici su prikazane dvije različite konfiguracije struja i vanjskog magnetskog polja. Razlika u otpornosti u ovisnosti o temperaturi je zanemariva. Magnetootpornost u ovisnosti o magnetskom polju u e) i f) najveća je kad je I paralelno s B čiji uzrok može biti kiralna anomalija.



Slika 3.13: Otpornost i magnetootpornost kristala WC u ovisnosti o temperaturi, smjeru i iznosu vanjskog magnetskog polja B - preuzeto iz [23].

Na slici 3.14 prikazan je slučaj u kojem je električno polje istog smjera kao i magnetsko što rezultira negativnom longitudinalnom MR. Ovaj rezultat objašnjiv je kiralnom anomalijom Weylovih čvorova koji nisu više degenerirani zbog Zeemanovog vezanja u određenom smjeru, ali mehanizam nije također do sad potpuno razjašnjen.



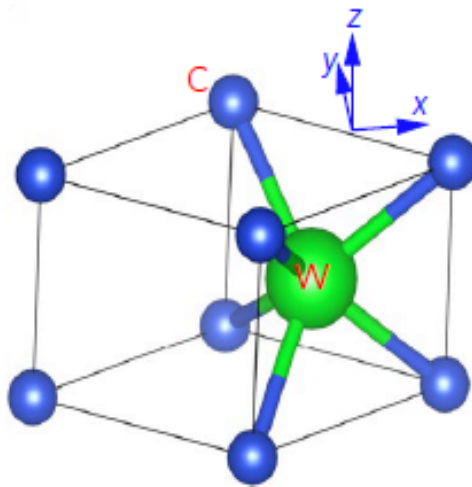
Slika 3.14: Ovisnost magnetootpornosti o iznosu magnetskog polja na raznim temperaturama iz koje je vidljiv pad MR objašnjiv kiralnom anomalijom - preuzeto iz [23].

4 Pregled dosadašnjih istraživanja na WC i BaNiS₂

4.1 Volfram karbid - WC

WC poznat je po svojoj tvrdoći i koristi se u industriji za izradu alata za rezanje. Proizvodi od WC dobivaju se sinteriranjem praha, a materijal je polikristalan. Često se koristi i kao prevlaka na alatima jer je visokog tališta i dobre kemijske otpornosti pa štiti opremu od trošenja.

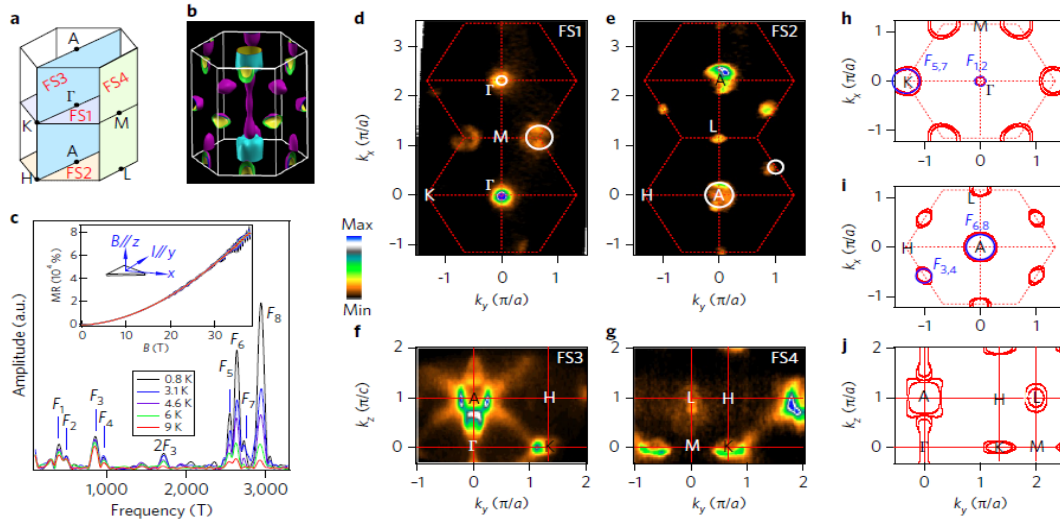
U monokristalnom obliku WC nije se pretjerano istraživao. Nedavno je otkriveno da uz Diracove i Weylove polumetale, kod kojih su vrpce četverostruko odnosno dvostruko degenerirane, postoje i materijali kod kojih su zbog dodatnih simorfnih i ne simorfnih simetrija moguće i trostruke, šesterostruke te osmerostruke degeneracije. Takva degeneracija odvija se na momentu visoke simetrije unutar 3D BZ. U WC predloženo je, da zbog heksagonalne strukture $\bar{p}6m2$ (No. 187) kombinacije zrcalnih i rotacijskih simetrija štite trostruko degenerirane točke. Na slici 4.1 prika-



Slika 4.1: Prikaz heksagonalne strukture u koju kristalizira WC - preuzeto iz [26].

zana je ćelija u koju kristalizira WC, gdje je zelenom bojom označen atom W koji se nalazi na Wyckoffovoj poziciji $(1/3, 2/3, 1/2)$, a plavo atomi ugljika na $(0, 0, 0)$. Koristeći ARPES spektroskopiju znanstvenici su uspješno pokazali prisutnost degeneriranih točaka blizu Fermijeve energije u elektronskoj strukturi WC. Niskoenergetske kvazičestice na Fermijevoj površini sadrže topološke točke i opisane su kao trokomponentni fermioni. Zamijetili su i jaku anizotropnu longitudinalnu magnetootpornost koju pripisuju ponašanju trokomponentnog fermiona u magnetskom polju, koje se

razlikuje od izotropne magnetootpornosti u Dirac i Weyl sustavima. Na slici 4.2 dan je prikaz intenziteta zračenja dobivenog ARPES spektroskopijom. Na fotoemisijским spektrima d) - g) vidljiva je Fermijeva površina duž 4 linije visokih simetrija, a pored njih simulirane verzije. Također su prikazane i kvantne oscilacije iz čijih je Fourierovih transformata de Haas - van Alphen (dHvA) oscilacija određeno 8 doprinosa.



Slika 4.2: Prikaz ARPES mjerenja na WC - u, a) prikaz BZ s 4 ravnine, b) izračunata Fermijeva površina dubinskih stanja u BZ, c) FFT spektar kvantnih oscilacija koji pokazuje 8 različitih harmonika, i umetnuto: magnetizacija u ovisnosti o B , d) - g) fotoemisijски intenzitet na Fermijevoj energiji, pokazuje Fermijevu plohu duž 4 ravnine visoke simetrije, h) - j) simulirana Fermijeva površina - preuzeto iz [26].

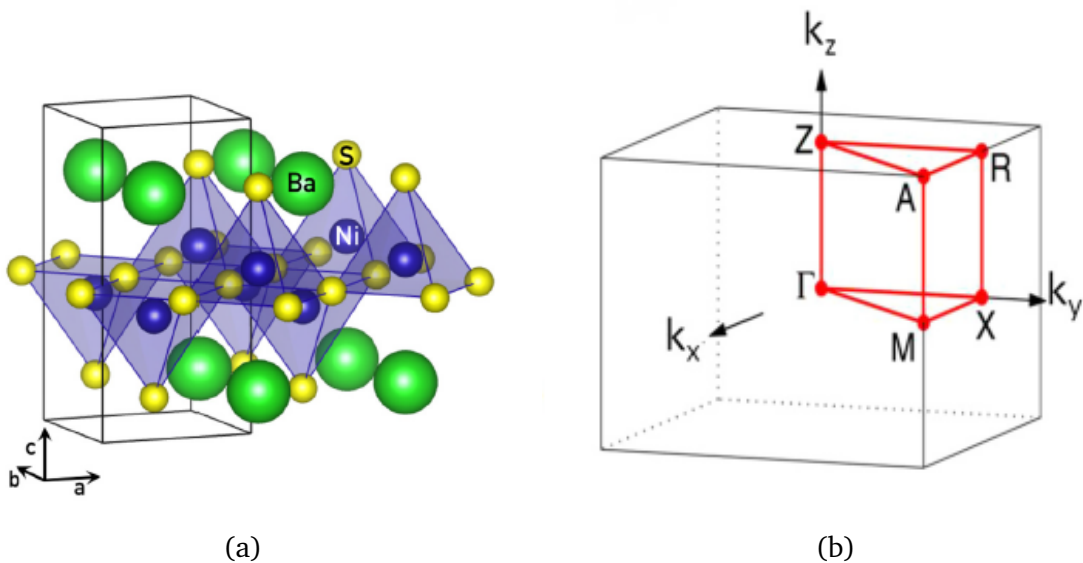
Uz već spomenuta magnetotransportna svojstva u odlomku longitudinalna magnetootpornost, prikazana na slici 3.13 i 3.14, iz dHvA oscilacija (oscilacije magnetizacije) i pripadnih Fourierovih transformata, određene su mase nosioca u omjeru $m^* < 0.5 m_e$ gdje je m^* masa kvazičestica, a m_e masa slobodnog elektrona.

Uz WC, izostrukturnalan je i molibden fosfid (MoP) te cirkonij telurid (ZrTe). U molibden fosfidu ARPES spektroskopijom potvrđene su topološke točke no udaljene su od Fermijeve energije i time ih je teško istraživati.

U ZrTe sustavu eksperimentalnu provjeru onemogućava sinteza monokristala zbog izrazito uskog faznog dijagrama. Znanstvenici su pokušali sintetizirati ZrTe fluks metodom, gdje je kao fluks korišten indij (In) [27]. Dobiveni kristali su maleni (≈ 1 mm) i ovom metodom nije kasnije u literaturi pokušana sinteza ZrTe sustava (faze izostrukturnalne WC). U sklopu ovog istr aživanja pokušana je i sinteza ZrTe sustava fluks metodom s In no bez uspjeha.

4.2 Barij-Nikal-Disulfid - BaNiS_2

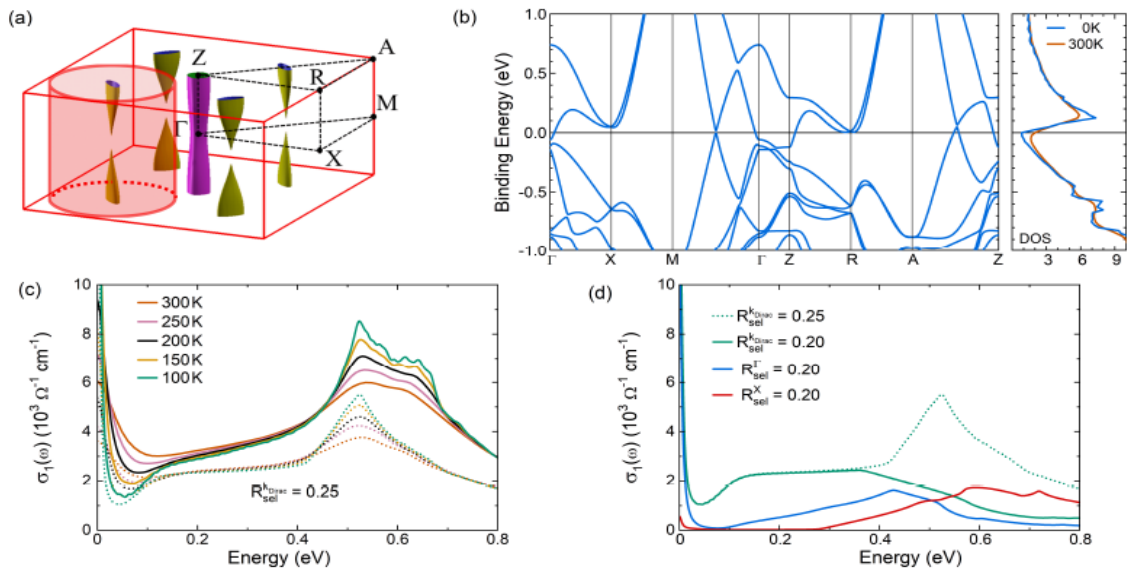
Barij nikal disulfid pripada klasi nodalnih linijskih Diracovih polumetala (NLPM). Zbog svoje jednostavne tetragonalne strukture omogućio je intenzivno istraživanje NLPM. Teškoće u daljnjim preciznijim istraživanjima nastaju zbog sinteze kvalitetnih i dovoljno velikih monokristala. Dosad su sintetizirani monokristali veličine nekoliko milimetara s RRR (eng. *residual resistance ration*) koeficijentom ≈ 20 . Za istraživanje Fermijeve površine i oscilacija otpornosti (SdH oscilacije) u magnetskim poljima potrebni su kvalitetni uzorci sa RRR ≈ 50 jer Schubnikov de Haas (SdH) oscilacije eksponencijalno ovise o čistoći i kvaliteti monokristala. Na slici 4.3 prikazana je struktura BaNiS_2 i pripadajuća BZ gdje su crvenim označene točke visokih simetrija. BaNiS_2 se sastoji od piramidalnih NiS_5 struktura koje okružuju Barijeve atome (zeleno).



Slika 4.3: a) Tetragonalna struktura BaNiS_2 sustava s označenom jediničnom ćelijom, preuzeto iz [29], b) pripadajuća BZ s crveno označenim točkama i linijama visokih simetrija - preuzeto iz [30].

Uz ARPES spektrogram prikazan na slici 3.11 na kojem se vide Diracove točke i disperzije unutar BZ, također su istražena i optička svojstva prikazana na slici 4.4. U a) dijelu prikaz je BZ koja sadrži džepove šupljina (žuto) i elektrona (ljubičasto). Crveni dio cilindra prikazuje ograničeno područje kojim se izolirao doprinos nodalne linije. U b) dijelu prikaz je strukture vrpci i DOS na 0 K i 300 K. U c) dijelu prikazana je realna optička vodljivost (dobivena iz mjerenja refleksivnosti) na raznim tempe-

raturama, dok je u d) dijelu pokušaj razčlanjivanja raznih doprinosa u BZ optičkoj vodljivosti na 100 K.



Slika 4.4: a), b) Prikaz BZ BaNiS₂ i pripadna DFT (eng. *density functional theory*) disperzija vrpci, c) Niskoenergetska optička vodljivost pune BZ, d) optička vodljivost dekomponirane BZ za vidljivost pojedinih doprinosa - preuzeto iz [15]

Optička vodljivost, počevši od najmanje energije prema većoj, prikazuje eksponencijalni Drudeov pad, zatim linearni temperaturno neovisni dio koji je utisak Diracovih nodalno linijskih sustava pa van Hoveov singularitet (zbog intervrpčanih pobuđenja). Linearni doprinos sličan je onom u grafenu te tako naznačuje izraženu kvazidvodimenzionalnost BaNiS₂ sustava.

Na ovom su se sustavu istraživale i kvantne oscilacije pomoću kojih su određene mase kvazičestica koje sudjeluju u vodljivosti [22]. Kvaliteta monokristala BaNiS₂ predstavlja prepreku u daljnjem i preciznijem istraživanju ovog i sličnih mu sustava.

4.3 Ostali kandidati

Uz BaNiS_2 i WC postoje mnogi drugi kandidati za Diracove polumetale. Na slici 4.5 navedeni su neki od najpopularnijih predstavnika koji su do danas istraženi.

Vrsta topoloških polumetala	Materijali kandidati
Weylovi polumetali	TaAs , WTe_2 , MoTe_2 , EuCd_2As_2
Diracovi nodalni polumetali	Cd_2As_3 , Na_3Bi
Nodalni linijski polumetali	BaNiS_2 , ZrSiSe , ZrSiS , ZrSiTe
3 -, 6 -, 8- struko degenerirani	ZrTe , WC , MoP , PdSb_2

Slika 4.5: Prikaz istraživanih kandidata za topološke polumetale

Dosadašnji plod mnogobrojnih istraživanja na ovim materijalima su znanstveni radovi u kojim se pokušava shvatiti struktura vrpca, utjecaj topologije i simetrija na njih. Radovi se bave utjecajem tih intrinzičnih svojstava na makroskopska fizikalna svojstva poput vodljivosti ili odaziv u magnetskom polju.

U bližoj budućnosti se pretpostavlja kako bi se karakteristike ovih materijala mogle iskoristiti u tehnološkim primjenama. Zbog velikog broja raznih simetrija i njihovih mogućih kombinacija, gotovo sigurno će se otkriti mnoga nova fizikalna egzotična svojstva.

5 Sinteza jediničnih kristala - teorija

5.1 Opis jediničnih kristala

Tvari u prirodi, po svom kristalnom uređenju, pojavljuju se u tri moguća stanja, u obliku monokristala, polikristala te amorfni.

Najviše su zastupljena polikristalna uređenja gdje je materijal načinjen od mnogobrojnih kristalnih zrna koja su orijentirana u nasumičnim smjerovima. Polikristalnom uređenju doprinose i mnogobrojne dislokacije (vijčane, rubne i dr.) te nečistoće.

Amorfni materijali ne posjeduju kristalnu strukturu, bez translacijske su simetrije i kratkodosežnog strukturalnog uređenja, a najčešće su to stakla.

Jedinični kristal (monokristal, eng. *single – crystal*) je kristal kontinuirane rešetke koji ne posjeduje granice zrna. Zbog svoje strukturalne savršenosti jedinični se odlikuju dobrim električnim, mehaničkim, optičkim, magnetskim i dr. svojstvima, koja se razlikuju u odnosu na polikristalne i amorfne materijale.

Za proučavanje osjetljivih fizikalnih svojstava isključivo se koriste jedinični kristali čija sinteza je često vrlo zahtjevna, a ponekad je teško i sintetizirati kristale dovoljno velike za mjerenja. Obično su to kristali veličine bridova 1 mm i više, na koje se lako mogu postaviti strujni i naponski kontakti.

5.2 Tehnike za sintezu jediničnih kristala

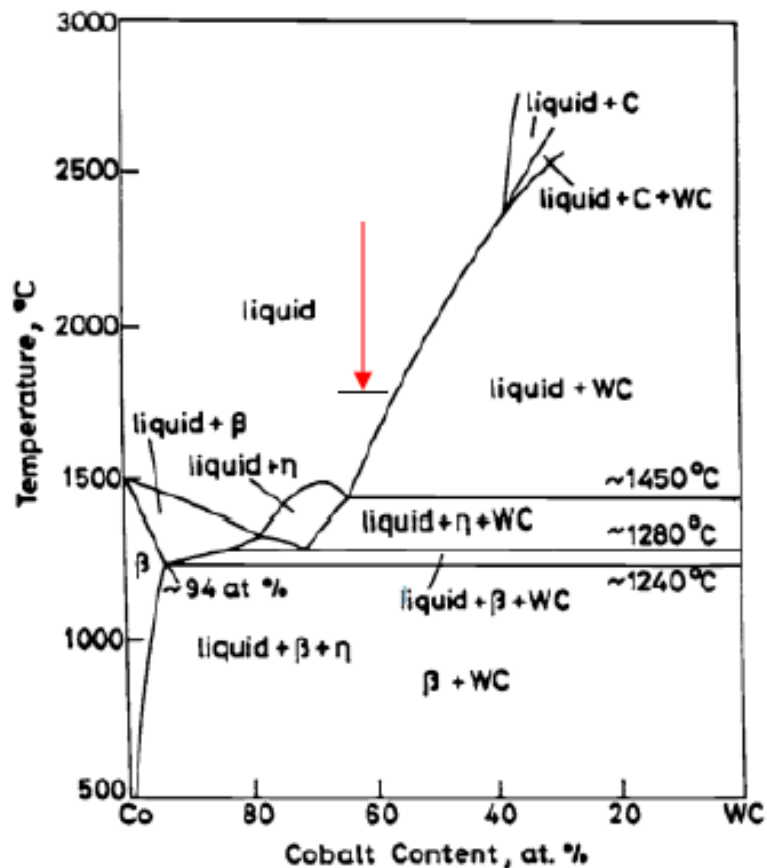
5.2.1 Fluks metoda

Jedna od najpopularnijih tehnika za sintezu jediničnih kristala je *fluks* metoda. Fluks je zpravo otapalo koje otapa tvari na visokoj temperaturi iz koje se potom, smanjenjem temperature, kristaliziraju monokristali visoke kvalitete. Fluks se pažljivo mora odabrati, imati nisku temperaturu taljenja, otapati velike količine materijala i ne smije reagirati s lončićom za sintezu.

Na visokim temperaturama viskoznost otapala je bitan faktor, na koji prilikom sinteze treba obratiti pozornost, jer je difuzno gibanje otopljenih čestica u otopini tada uvelike usporeno i time onemogućen rast većih i kvalitetnijih kristala.

Kristali koji se žele sintetizirati često imaju previsoku temperaturu taljenja pa fluks ovdje služi kako bi snizio temperaturu taljenja i tako omogućilo sintezu željene faze.

Ovaj dio važan je za sintezu monokristala BaNiS_2 i WC, gdje se kao otapalo koristi sumpor (S) i nikal (Ni) odnosno kobalt (Co). Tako se temperatura tališta npr. WC s $2870\text{ }^\circ\text{C}$ spušta na $1650\text{ }^\circ\text{C}$ i niže ovisno o koncentraciji Co, što omogućuje sintezu jediničnih kristala WC - a. Na slici 5.1 je prikazan fazni dijagram WC - Co kod kojeg

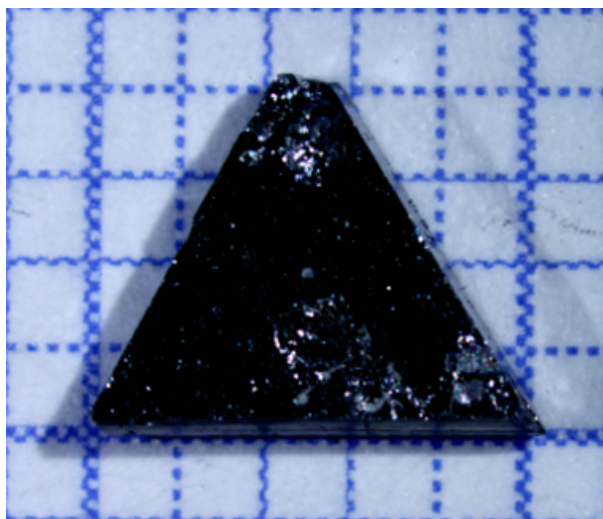


Slika 5.1: Shematski prikaz faznog dijagrama WC - Co s crveno označenom strelicom koja pokazuje polazišnu točku u sintezi monokristala - preuzeto iz [24].

je jasno izraženo svojstvo smanjivanja temperature taljenja. U faznom dijagramu crvena strelica označuje koncentraciju i temperaturu koja se ciljalo pri sintezi.

Ponekad se sinteza kristala odvija tako da se u prethodno pripremljen lončić za sintezu u koju su stavljeni elementi za sintezu, umetne zrno već gotovog kristala. Na taj način se mogu dobiti veliki i kvalitetni kristali, no uvjeti za rast se tada teško optimiziraju.

Ova tehnika korištena je u sintezi WC, gdje se nakon prve sinteze, uz puno nukleacijskih centara (zrnaca monokristala), sinteza pokrenula još jednom te je dobiven veliki kristal (dužine 5 mm i mase 220 mg) visoke kvalitete koji je prikazan na slici 5.2.



Slika 5.2: Jedinični kristal WC dobiven fluks sintezom. Kao fluks/otapalo korišten je Co.

Monokristali BaNiS_2 su sintetizirani tzv. self - fluks metodom u kojoj je se kao otapalo služi sumpor i nikal koji se ujedno ugrađuju i u strukturu kristala.

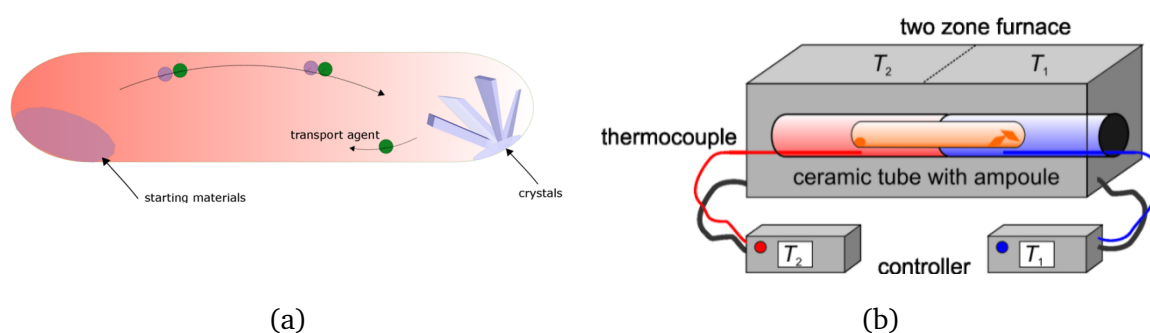
Sporim rastom monokristala iz taljevine kristali koji nastaju imaju puno manje defekata od kristala koji nastaju brzim rastom iz svoje taljevine. Nepoželjna karakteristika fluks metode je kontaminacija uzoraka s otapalom, koje je ponekad vrlo teško ukloniti. Često se ukljanjanje otapala odvija pomoću centrifuge, gdje se nakon rasta kristala još tekuće otapalo, odvoji od kristala. Takvi kristali znaju biti loše kvalitete jer ih sile tijekom centrifugiranja mogu oštetiti, a ne ukloni se i svo otapalo, pa je potrebno dodatno poliranje i ugađanje uzoraka. U slučaju WC otapalo se uklanja vrućom koncentriranom klorovodičnom kiselinom koja sporo otapa kobalt koji prelazi u plavi CoCl_2 i vodik.

Pri sintezi je svakako potrebno naglasiti važnost odabira lončića za sintezu (eng. *crucible*) koji je često od alumine (Al_2O_3) ili od grafita. Lončić ne smije reagirati s elementima u njemu i mora podnijeti visoke temperature sinteze. Veličina lončića limitira rast kristala pa se za veće kristale moraju koristiti i veći lončići.

5.2.2 Rast iz plinovite faze PVT i CVT metodom

PVT metoda (eng. *Physical vapour transport*) je tehnika kojom kristali rastu u gradijentu temperature u horizontalnoj cijevastoj peći (eng. *tube furnace*). Materijal mora imati visoki tlak pare, odnosno lako sublimirati te se kristali deponiraju unutar kvarcne cijevi na hladnijem dijelu.

CVT metoda (eng. *Chemical vapour transport*) uključuje dodavanje transportnih plinova, poput joda, broma i klora. Metoda se koristi kada neki od polaznih materijala ima izrazito nizak tlak para (npr. u slučaju metala). Reakcijom metala i elementa iz halogene grupe nastaju spojevi koji imaju nezanemariv tlak para na povišenim temperaturama (oko 1000 °C). Tako dobiveni spojevi se prenose na hladnije dijelove cijevčice gdje nastaju kristali visoke kvalitete, odnosno toplije ovisno da li je reakcije egzotermna ili endotermna. Ovom metodom pokušana je sinteza monokristala BaNiS_2 , a opis sinteze naveden je u eksperimentalnom dijelu. Na slici 5.3 prikazana je kvarcna ampula u kojoj se nalaze prahovi potrebni za sintezu željenog kristala te transportni element, najčešće jod. Ampula se stavlja u dvozonsku pećnicu s gradijentom. Tijekom sinteze jod prenosi elemente na hladniji dio, gdje se potom prah kristalizira i nastaju veliki kristali.



Slika 5.3: Slika a) prikaz transporta jodom unutar kvarcne ampule, b) dvozonaska peć s gradijentom u kojoj je gradijent temperature - preuzeto iz [25].

5.2.3 Ostale tehnike

Kristali mogu nastati i rastom iz svoje taljevine koja se sporo hladi. Tako nastaju jedinični kristali i polikristali, a materijal bi trebao ostati kemijski stabilan na temperaturi taljenja, s temperaturom degradacije nižom od temperature taljenja. Standardno se koriste dvije tehnike pomoću kojih se dobivaju kristali iz taljevine, Bridgman metoda i Czochralski metoda.

U Bridgman metodi lončić za sintezu spušta se iz toplijeg dijela peći u hladniji dio peći, gdje nastaju kristali koji potom rastu na hladnijem dijelu. Lončić se može i zateliti, pa je tvari koje eventualno isparavaju na taj način moguće sintetizirati.

Czochralski metoda koristi već unaprijed pripremljen monokristal koji se spušta u

lončić u kojem se nalazi taljevina istog spoja. Pomoću ove metode mogu se dobiti visoko kvalitetni monokristali.

Postoji još i Verneuil metoda, gdje se prah dodaje kroz plamen kisika i vodika i deponira na rastaljeni vrh zrnca, no popularnije su u industriji nego u znanstvenim istraživanjima.

Uz rast iz taljevine, kristali mogu rasti iz otopine, često vodene, pri niskim temperaturama. Najpoznatiji primjer je rast NaCl kristala iz zasićene vodene otopine, gdje se u čašu uroni konac, koji služi kao centar nukleacije, na kojem potom rastu kristali.

Hidrotermalnom metodom [21], voda se grije pod tlakom (do 1000 bar) i diže joj se temperatura vrelišta (do 500 °C) te time mnogi oksidi postaju topljivi. Koriste se još i elektrokemijske metode, koje koriste elektrode od platine, gdje pri postavljanju struje i napona kristali rastu na katodi, a otapaju se na anodi. Ta tehnika služi za rast monokristala prijelaznih metalnih spojeva neobičnih valencija.

5.3 Morfologija kristala

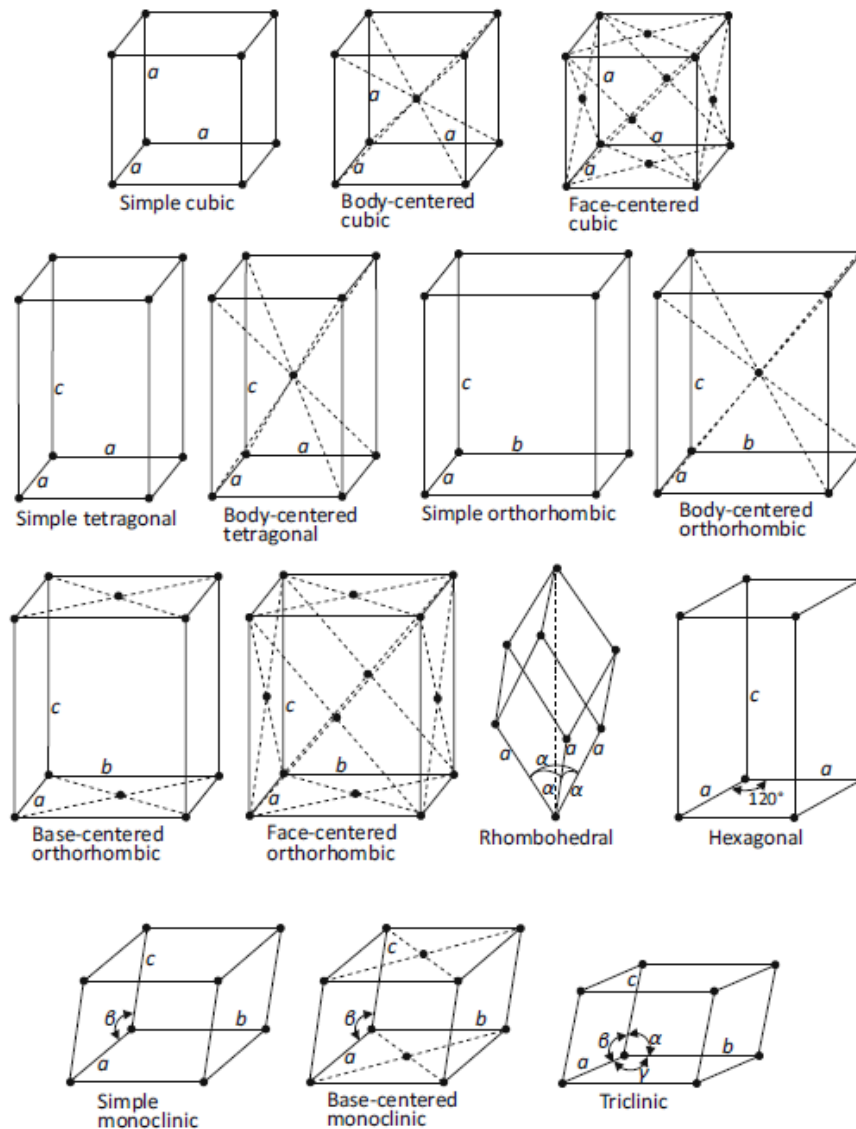
Oblik kristala i kvaliteta uvelike ovise o tehnici kojom se sintetiziraju. Neki kristali rastu u pravilne, dok neki preferiraju nepravilne oblike, ovisno o njihovim mehanizmima rasta. Kristalna rešetka je načinjena od beskonačnog ponavljanja baze (jedinčne ćelije). Jedinčna ćelija se u 3 dimenzije može opisati s tri translacijska vektora \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 i \mathbf{a}_3 , i tri vektora α , β , γ . Volumen primitivne ćelije određen je umnoškom $\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$.

Temeljem ovih 6 parametara, baznih vektora i 3 kuta, postoji 14 kristalnih Bravaisovih rešetki u 3 dimenzije, a to su 4 ortorombske, 3 kubične, 2 monoklinske, 2 tetragonalne, triklinska, trigonska i heksagonalna. Njihov prikaz dan je na slici 5.4. Tipična simetrija koju rešetka posjeduje je translacijska ili rotacijska. Tako postoje rešetke koje su jednostruko, dvostruko, trostruko, četverostruko i šesterostruko rotacijski invarijantne, ali ne postoje one peterostruke ili sedmerostruke rotacijske invarijantnosti, jer pentagoni i heptagoni ne mogu popuniti čitav prostor [17].

U dvije dimenzije postoji ukupno pet različitih Bravaisovih rešetki.

Izgled kristala nakon sinteze uvjetovan je ravninama, a do izražaja najviše dolaze najpopunjenije ravnine, jer su one termodinamički i mehanički stabilnije nego ravnine slabije popunjenine atomima. Bitno je i spomenuti da pri rastu kristala ne rastu sve

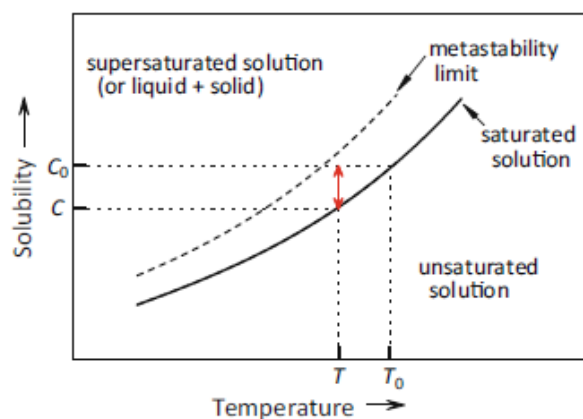
ravnine podjednako brzinom. One koje rastu brže nestaju, dok sporije određuju konačni izgled kristala, što kasnije rezultira u različitim kutevima između ravnina. Rast kristala ovisi o uvjetima rasta, temperaturi, sastavu otapala, nečistoćama prisutnim u uzorcima i supersaturaciji.



Slika 5.4: Prikaz 14 Bravaisovih rešetki u 3 dimenzije - preuzeto iz [20].

5.3.1 Mehanizmi rasta kristala iz otopine

Za rast kristala iz otopine (fluxa) najvažnije je postići supersaturaciju iz otopine, nakon koje, hlađenjem, zbog nestabilnosti otopine u kojoj su otopljeni elementi, počinje formacija kristala te potom rast. Na slici 5.5 nalazi se prikaz krivulje topivosti. Krivulja topivosti prikazuje maksimalnu količinu tvari koja se može otopiti u otopini u ovisnosti o temperaturi. Koncentracije ispod krivulje topivosti čine ne saturirano po-



Slika 5.5: Krivulja topivosti u ovisnosti o temperaturi - preuzeto iz [20].

dručje dok one iznad čine supersaturirano područje. U supersaturiranom području otopina sadrži višak otopljene tvari te je termodinamički nestabilna. Na granici krivulje topivosti otopljena tvar se više ne otapa niti kristalizira. Krivulja topivosti na slici 5.5 pozitivnog je nagiba, što znači da povećanjem temperature otopina može otopiti više tvari.

Smanjimo li temperaturu ne saturiranom području, u kojem prvotno ne mogu nastati kristali, dolazi se u režim supersaturacije i višak otopljene tvari će se kristalizirati.

Metastabilno područje postoji zbog energijske barijere koja blokira instantni rast kristala iz otopine.

Supersaturacija se može definirati kao koncentracija viška tvari koji može kristalizirati iz otopine, a taj višak opisan je s:

$$\sigma = \frac{C_0 - C}{C} \quad (5.1)$$

Iz izraza je vidljivo kako velika supersaturacija, kao sila, tjera otopinu na izlučivanje viška otopljene tvari iz otopine.

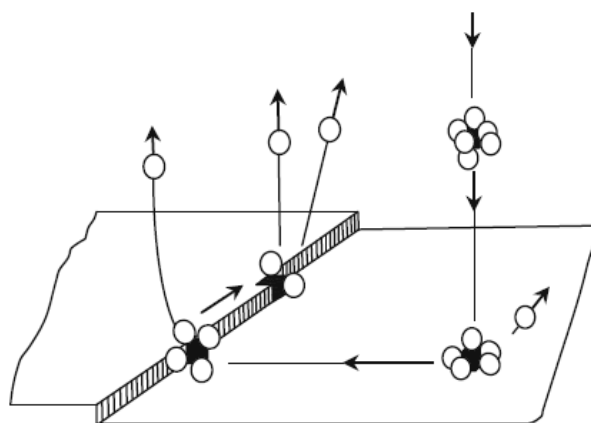
Slijedeći korak nakon supersaturacije otopine je nukleacija. Supersaturirana otopina nije termodinamički stabilna, pa se zbog jakih fluktuacija, tvari u otopini (atomi / molekule) nasumično gibaju i sudarima spajaju tako umanjujući dostupnu slobodnu energiju. Kritični radijus iznosi oko 100 atomskih polumjera, a nukleacija koja je ovdje opisana zove se homogenom. Češće se u prirodi javlja heterogena nukleacija, gdje kao zrno često posluži neka nečistoća, zid od lončića za sintezu ili zrnice prašine. U heterogenoj nukleaciji zrnice ima manju površinsku energiju te nukleacija ranije može započeti. Pri želji da nastanu veliki kristali, proces nukleacije potrebno je opti-

mizirati vanjskim parametrima. Često se događa da nastane veliki broj nukleacijskih centara uz male kristale. Tada se uzorak može ponovno staviti na sintezu da se smanji broj nukleacijskih centara, a poveća veličina kristala. Ovaj proces načinjen je u slučaju WC, gdje je prvotnom sintezom, reagirao volfram i ugljik u otopini kobalta. Nastali su vrlo mali trokutasti kristali, koji su potom stavljeni ponovno na sintezu. Supersaturiranoj otopini smanjuje se temperatura, nakon koje nastaju nukleacijski centri iz kojih potom raste kristal.

Postoji više načina na koje kristal raste. To mogu biti slojevit rast, spiralni rast, dendritski rast i razne kombinacije spomenutih.

Čestica nastala nukleacijom često je sfernog oblika, na koju se potom tvar iz otopine taloži i tako smanjuje slobodnu energiju. Oko čestice sloj je manje koncentrirane otopine, pa iz otopine dodatne tvari difundiraju kroz manje koncentrirani sloj i lijepe se za površinu čestice. Ovim mehanizmom mogu nastati samo sferne čestice, dok su kristali mnogo bogatijih struktura, pa ne objašnjava ravne plohe u kristalu.

Ravne plohe kristala objašnjene su rastom kristala, sloj po sloj, gdje se čestice iz otopine adsorbiraju na površinu kristala i pomiču dok ne nađu pregibe, mjesta na kojem se za površinu mogu zalijepiti sa tri strane, tako osiguravajući stabilnost. Na pregib ili stepenicu se dodaje mnoštvo čestica iz otopine pa stranica kristala raste sloj po sloj, prikazan je dan na slici 5.6. Kada površina jedne stranice kristala završi svoj rast



Slika 5.6: Prikaz rasta kristala mehanizmom sloj po sloj, u kojem otapalo prelazi u otopinu, otopljena tvar ostaje na kristalu - preuzeto iz [20].

na površini kristala nema više mjesta gdje se čestice mogu uloviti. Slojevit rast kristala može se objasniti vijčanim dislokacijama koje stvaraju novi sloj na koji se čestice mogu uloviti među - atomskim/molekulskim vezama.

Dodatni efekt rasta javlja se na rubovima kristala oko kojih se nalaziveći volumen

otopine pa tamo i kristal brže raste nego na ravnoj površini. Stoga se rast kristala odvija od ruba prema sredini ravne plohe.

Za rast najvažnija je supersaturacija koja kontrolira mehanizam rasta kristala.

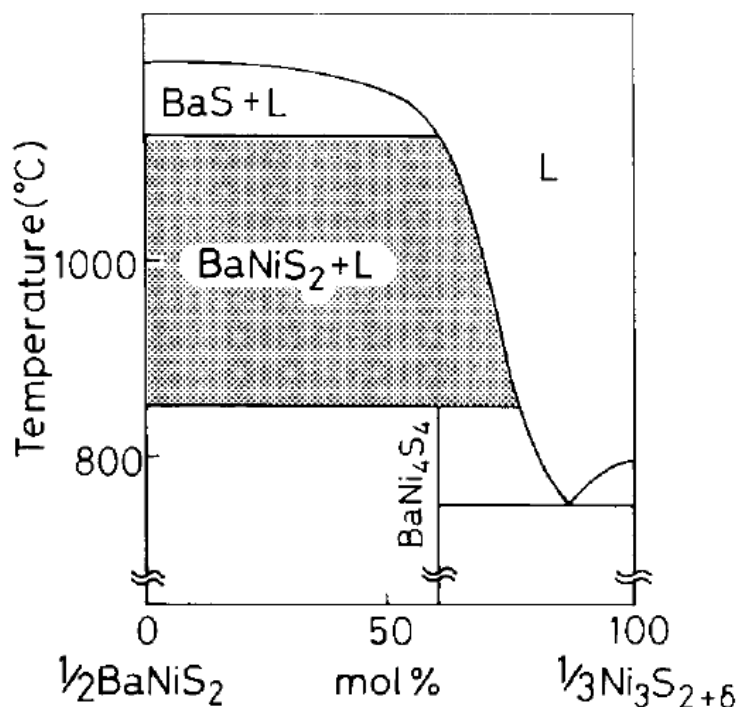
5.3.2 Nesavršenosti u kristalima

Na rast kristala utječu fizikalne defekti, kemijski prisutne nečistoće te nehomogenosti. Najvidljiviji efekt svakako je srastanje (eng. *twinning*) gdje kristal tijekom rasta promijeni smjer svojeg rasta pa tako nastaju 2 ili više sraslih kristala. Ako je supersaturacija visoka, rast je brz i moguća je pojava inkluzije fluksa, gdje fluks ponekad biva zarobljen unutar kristala. To se može izbjeći sporijim hlađenjem ili korištenjem manje viskoznog fluksa.

Točkasti defekti i vakancije unutar kristala te linijski defekti su česte pojave koje umanjuju kvalitetu monokristala.

5.4 Fazni dijagram

Fazni dijagram prikazuje koje su faze, ovisno o koncentraciji elemenata, termodinamički stabilne pri raznim temperaturama. Na slici 5.7 je prikazan jednostavan



Slika 5.7: Shematski prikaz faznog dijagrama BaNiS_2 - preuzeto iz [22].

fazni dijagram za rast kristala BaNiS_2 u fluksu $\text{Ni}_3\text{S}_{2+\delta}$. Na x osi nalaze se koncen-

tracije BaNiS_2 i $\text{Ni}_3\text{S}_{2+\delta}$ često u molarnom ili masenom omjeru, a na y temperatura u $^\circ\text{C}$ ili K . Za sintezu faze BaNiS_2 potrebno je krenuti od temperature od $1100\text{ }^\circ\text{C}$ i 50% koncentracije BaNiS_2 . Zatim je sustav potrebno sporo hladiti i spuštati se duž *likvidus* krivulje koja razdjeljuje $\text{BaNiS}_2 + \text{L}$ i L fazu te na taj način potaknuti rast BaNiS_2 kristala. Cilj je doći u eutektik na 75% koncentracije BaNiS_2 i 25% koncentracije $\text{Ni}_3\text{S}_{2+\delta}$, a zatim sustav naglo ohladiti da se zadrži BaNiS_2 faza.

Fazni dijagrami važni su za rast kristala iz otopine jer pokazuju koje je sustave moguće sintetizirati i kojom metodom. Ako nagib *likvidus* linije nije strm, mala promjena temperature omogućit će dodatno izlučivanje željene faze i njezinu kristalizaciju. Strma *likvidus* linija onemogućuje rast kristala pomoću fluks metode, pa je potrebno koristiti druge načine za sintezu monokristala, primjerice CVT metodu.

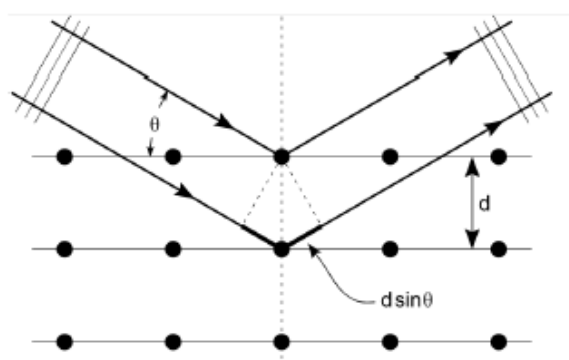
6 Metode karakterizacije

6.1 Rendgenska difrakcijska analiza - XRD

Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) neinvazivna je tehnika kojom se određuje kristalna struktura uzoraka dobivenih sintezom. Standardni uređaj sastoji se od izvora rendgenskih zraka, stalka na koji se montira uzorak te detektora koji može rotirati. Elektroni otpušteni termalnim zagrijavanjem elektrode ubrzani su naponom i udaraju u bakrenu pločicu gdje se naglo zaustavljaju te pritom zrače rendgenske zrake, (njem. *Bremsstrahlung*). Zrake valne duljine 1.54 \AA (Cu, $K\alpha$) su usmjerene prema uzorku na kojem se ogibaju, a potom odlaze prema detektoru (CCD kamera sa filterima) koji sporo rotira i detektira signal. Uvjet konstruktivne interferencije 2 vala koja se ogibaju na ravninama prikazanim na slici dan je Braggovim zakonom:

$$\lambda = 2d_{h,k,l} \sin(\theta) \quad (6.1)$$

gdje je λ valna duljina rendgenskih zraka, $d_{h,k,l}$ je udaljenost između dviju ravnina koja ovisi o Millerovim indeksima h , k i l , a θ upadni je kut. Iz ovog se uvjeta mjerenjem konstruktivnih interferencija, odnosno kuteva θ za koji je signal najjači određuje udaljenost ravnina d , a pomoću nje se određuje i sama struktura. Iz dobivenog difraktograma, pored strukture, standardno se polikristalima određuje i veličina zrna Schererovom formulom.



Slika 6.1: Shematski prikaz ogibanja rendgenskih zraka na kristalnoj rešetci.

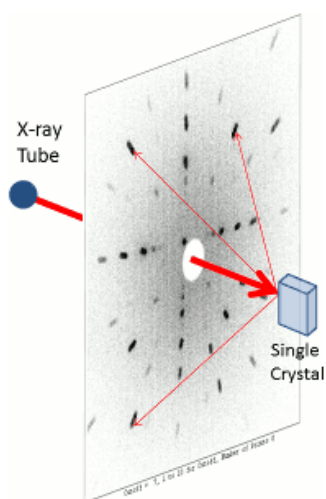
6.2 Laue rendgenska difrakcijska analiza - Laue-XRD

Laue-XRD analizom moguće je utvrditi simetriju monokristala. Na slici 6.2 nalazi se shematski prikaz rada Laue uređaja. Rendgenske zrake emitira volframova katoda te se precizno usmjeruju na uzorak monokristala na kojem se potom ogibaju i reflektiraju na zaslon. Uvjet refleksije je dan slijedećim izrazom:

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{K}_m = \frac{1}{2} K_m^2 \quad (6.2)$$

gdje je \mathbf{K}_m vektor recipročne rešetke, a $|\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$, gdje je λ upadna valna duljina rendgenskih zraka.

Iz dobivenog lauegrama moguće je odrediti simetriju uzorka i pomoću računalnog programa simulirati pripadne ravnine. Ova metoda korisna je još i za orijentaciju kristala u željenoj ravnini pa se i za tu svrhu vrlo često koristi. U ovom radu



Slika 6.2: Shematski prikaz ogibanja X - zraka na kristalnoj rešetci i nastanak lauegrama - preuzet s: <http://multiwire.com/index.shtml>

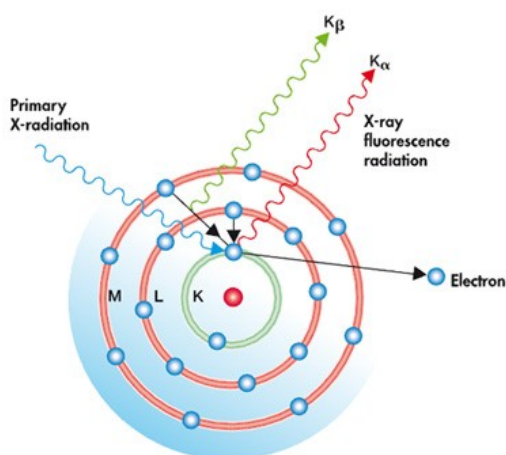
korišten je Laue MWL120 uređaj u realnom vremenu, tvrtke Multiwire Laboratories, u kojem se može podesiti udaljenost izvora rendgenskih i uzorka. Uređaj analizira zrake koje se nakon obasjavanja uzorka, rasprše natrag prema detektoru tzv. eng. *backscattering method*. Omogućena je i rotacija te pomicanje uzorka tijekom analize vanjskim kontrolerom. Ovaj uređaj najčešće služi za brzu i efikasnu orijentaciju uzorka u određenoj ravnini.

6.3 Fluorescencijska spektroskopija - XRF

Fluorescencijska spektroskopija rendgenskih X - zraka (eng. *x - ray fluouescence spectroscopy*, XRF) neinvazivna je tehnika kojom se brzo može odrediti prisutnost i koncentracija svih elemenata težih od Na u uzorku. Prednost ove tehnike njezina je brzina kojom se dobivaju rezultati i činjenicom da uzorke prethodno nije potrebno posebno pripremati.

Spektroskopija je moguća zato što svaki pojedini atom ima točno određene energetske prijelaze iz viših stanja u niža stanja. Visokoenergetski fotoni iz izvora usmjeruju se na uzorak koji potom izbijaju elektrone smještene u najnižim ljuskama (najbliže jezgri) te stvaraju šupljinu. Atom se potom relaksira tako da elektron iz više ljuske prelazi u nižu, otpuštajući karakteristični foton koji se potom analizira. Spektrometrom se mjeri broj i energija tih izlaznih fotona i određuje koncentracija i sastav.

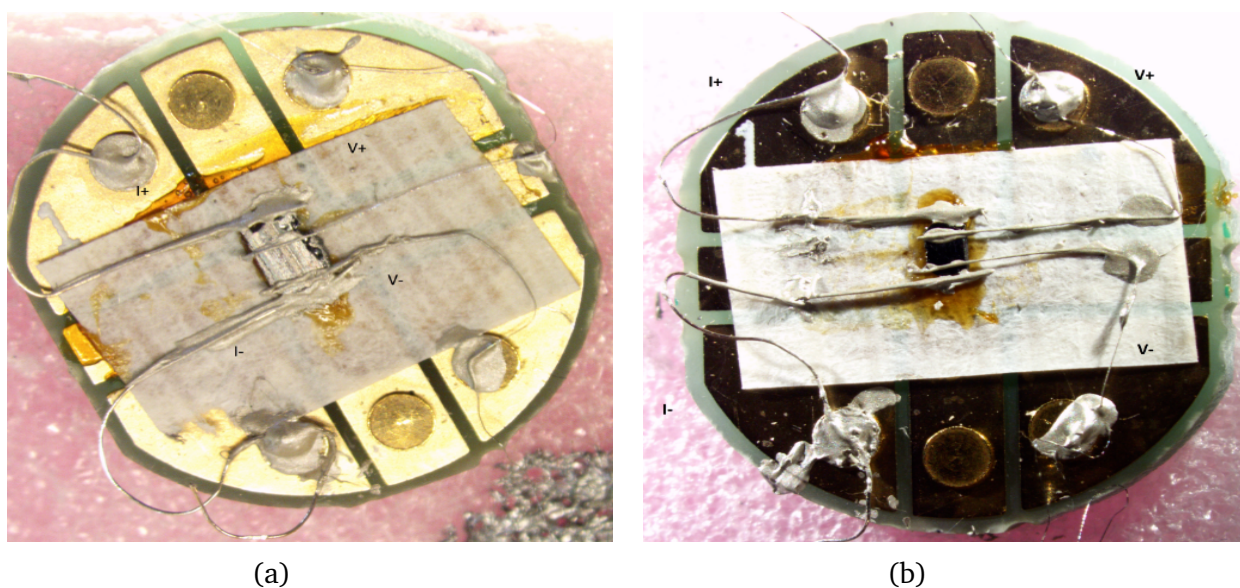
Ovom se tehnikom mogu analizirati jedinični kristali, polikristali, peletizirani prah i tekućine. Jedini nedostatak ove tehnike je nemogućnost otkrivanja lakših elemenata do Na. Razlika energetske razina lakih elemenata je mala pa ih ostali atomi lako apsorbiraju na putu do detektora i time onemogućuju njihovu detekciju. Da bi se detekcija poboljšala i apsorpcija smanjila, sustav se često vakuumira. Na slici 6.3 je shematski prikaz mehanizma na kojem počiva XRF spektroskopija koji je kratko opisan u tekstu iznad.



Slika 6.3: Prikaz mehanizma rada XRF spektroskopije i karakterističnih K_{α} i K_{β} prijelaza koji se analiziraju - preuzet s: <https://tinyurl.com/4v2ct5fr>

6.4 Mjerenje otpornosti

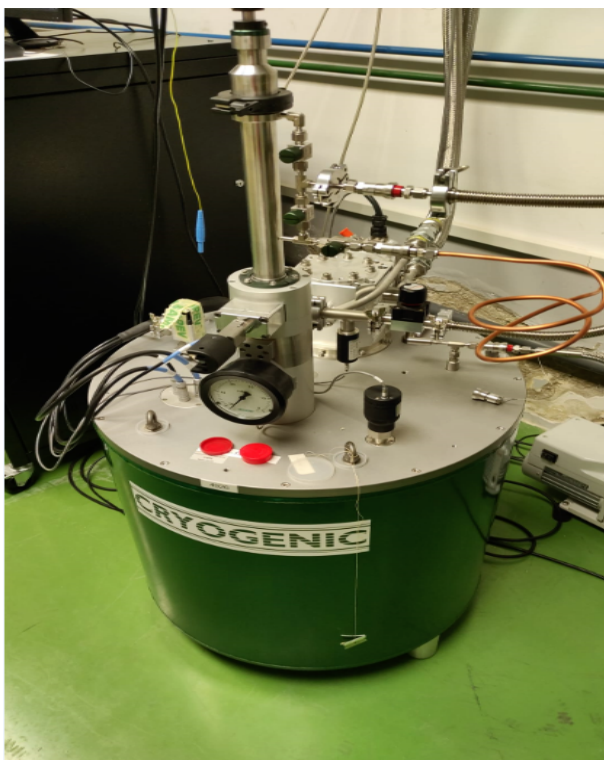
Za mjerenje otpornosti koristi se metoda četiri kontakta. Na taj način izbjegava se mjerenje kontaktnih otpora strujnih žica. Priprema uzoraka obuhvaća selekciju potencijalno dobrih uzoraka, dovoljno velikih, na koje se, pod mikroskopom, mogu zalijepiti tanke μm platinaste ili srebrene žice vrlo malog otpora. Kao ljepilo koristi se srebrna pasta tvrtke DuPont (4929N) u koju je pomiješano otapalo (heksil acetat) koje brzo isparava. Za strujne žice biraju se od srebra jer su šire, teže puknu pri zagrijavanju, a lakše ih je i zalijepiti na uzorak.



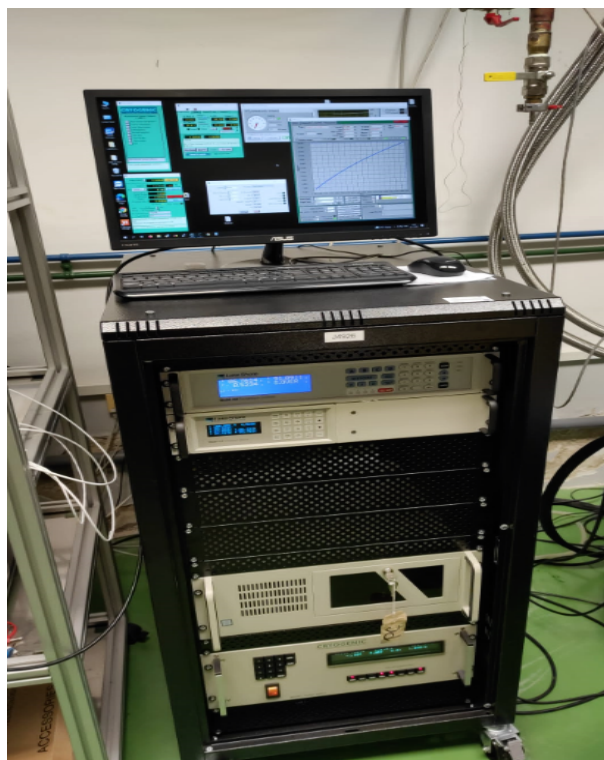
Slika 6.4: Uvećani prikaz kontakata pod mikroskopom zalijepljenih srebrnom pastom, metodom četiri kontakta mjeri se otpornost a) WC i b) BaNiS_2 .

Na uzorke BaNiS_2 i WC prikazani na slici 6.4 pod mikroskopom su stavljeni kontakti. Uzorci se poslije stavljaju na nosač kriogenog sustava i u kriostat, uređaj kojim se može postići vrlo niska temperatura (1.2 K). Najčešće se koriste kriostati s tekućim helijem, a istovremeno je moguće i primjenjivati vanjsko magnetsko polje.

Kako bi se mjerenja mogla izvršiti napisan je poseban program u softveru Labview. Taj se software standardno koristi za povezivanje mjernih instrumenata i računala. Omogućuje da se podaci mjereni uređajima pišu u tablice, crtaju grafovi, pokazuju i mijenjaju parametri na samim mjernim instrumentima. Mjerenja su izvršena mjernim instrumentom Lakeshore model 340, kriogenkim temperaturnim kontrolerom, a korišteni su i Keithley dvokanalni unimetri. Uzorak se montira na štap prikazan na slici 6.5 a) koji se potom umetne u spremnik u kojem se nalazi helij. Vanjski kompre-



(a)



(b)

Slika 6.5: a) Kriogeni sustav za hlađenje uzoraka s pripadnim ventilima, b) Sustav za kontrolu hlađenja i vakuumske pumpe.

sor hladi helij koji potom hladi uzorak strujanjem oko njega. Cijeli sustav je zatvoren i kontrolira ga računalo ispod kojeg se nalazi još jedan temperaturni kontroler koji mjeri temperaturu na više mjesta u sustavu, a prikaz je dan na slici 6.5 b).

7 Sinteza i karakterizacija - eksperimentalni dio

U ovom dijelu rada je eksperimentalno opisana i izvedena sinteza sustava BaNiS_2 i WC. Priprema visokokvalitetnih i dovoljno velikih uzoraka često je zahtjevna i ne rijetko je sintezu određenih spojeva teško izvesti, a i u literaturi se malo piše o detaljima izvedbe sinteze monokristala na kojima se vrše mjerenja.

Sinteza sustava barij-nikal-disulfid, BaNiS_2 , u ovom se radu izvršava sistematično na 6 različitih načina. Postupak dobivanja prvog (S1) uzorka slijedi sintezu opisanu u članku [22], dok ostali odstupaju od literature i u njoj do sad nisu zabilježeni. Uzorci S2, S3, S6 sintetizirani su fluks metodom varirajući polazne materijale i koncentracije sumpora. U uzorcima S2 i S3 izvedena je sintezu preko prekursora NiS_2 s BaS i elementarnim Ba. Uzorci S4 i S5 sintetizirani su CVT metodom, gdje je prvotno izvedena predreakcija, a potom sastav stavljen na rast uz dodatak sumpora i joda.

Sinteza sustava volframova karbida, WC, u literaturi je također opisana [23], a dobiveni kristali su i dovoljno veliki. Za njihovu sintezu modificirana je oprema koja omogućuje visokotemperaturnu sintezu te je opisan način na koji se oni mogu jednostavno sintetizirati. Ovaj eksperimentalni postav moguće je koristiti i za sintezu ostalih monokristalnih sustava koji zahtijevaju visoke temperature do $1800\text{ }^\circ\text{C}$ s inertnom atmosferom.

7.1 Sinteza monokristala BaNiS_2

Poznavanjem faznog dijagrama olakšava se sinteza BaNiS_2 monokristala. Fazni dijagram dan je na slici 5.7 gdje su označeni uvjeti nastanka monokristala željene faze, opisanih ranije.

Imajući na umu fazni dijagram pokušano je 6 različitih sinteza BaNiS_2 monokristala različitih stehiometrijskih konfiguracija i korištene 2 tehnike, fluks i CVT. Njihov shematski prikaz dana je slici 7.1.

Broj sinteze	Ruta sinteze	Metoda sinteze	Uspjela /Neuspjela	Komentar
S1.	BaS + Ni + S	Predreakcija - fluks	Uspjela	Nastali kristali d > 1 mm
S2.	BaS + NiS ₂	Predreakcija s prekursorom - fluks	Uspjela	Nastali kristali d ~ 0.5 mm
S3.	Ba + NiS ₂	Predreakcija s prekursorom - fluks	Uspjela	Nastali kristali d ~ 0.5 mm
S4.	BaNiS ₂ + S	Predreakcija - CVT	Neuspjela	Ampula napukla na 770 °C
S5.	BaNiS ₂ + I	Predreakcija - CVT	Uspjela	Nastali kristali d ~ 0.5 mm
S6.	BaNiS ₂ + S	Predreakcija - fluks	Uspjela	Nastali kristali d > 1 mm

Slika 7.1: Shematski prikaz ruta kojima se pristupilo u sintezi uzoraka S1 - S6.

7.1.1 Sinteza S1 uzorka

Sinteza uzorka S1 sustava BaNiS₂ slijedi literaturu [29] i [22]. U inertnoj atmosferi argona, unutar suhe komore (eng. *glovebox*) pomiješani su prahovi barijeva sulfida (BaS) (sigma – aldrich, 99.9 %), sumpora (S) (sigma – aldrich, 99.99 %) i nikla (Ni) (sigma – aldrich, 99.9 %) u ne stehiometrijskim množinskim omjerima Ba : Ni : S = 0.10:0.425:0.475, ukupne mase 6.7386 g. Prahovi su homogenizirani miješanjem te su stavljeni u grafitni lončić za sintezu izrađen od grafitne elektrode za varenje koja je prethodno ispečena na 1000 °C kako bi iz nje izašao zarobljeni plin te onemogućio pucanje kvarcne ampule pri sintezi. Grafitni lončić za sintezu stavljen je potom u kvarcnu epruvetu promjera 24 mm, a na nju su ugrađeni elementi koji omogućuju spajanje na vakuumski postav za vakuumiranje te je epruveta s uzorkom u grafitnom lončiću izvađena iz "gloveboxa".

Epruveta se potom stanjuje na plamenu visoke temperature do trenutka kad je uska te se vakuumira. Nakon postignutog vakuuma od 10⁻⁴ mbara, ponovno se plamenom u potpunosti zatali.

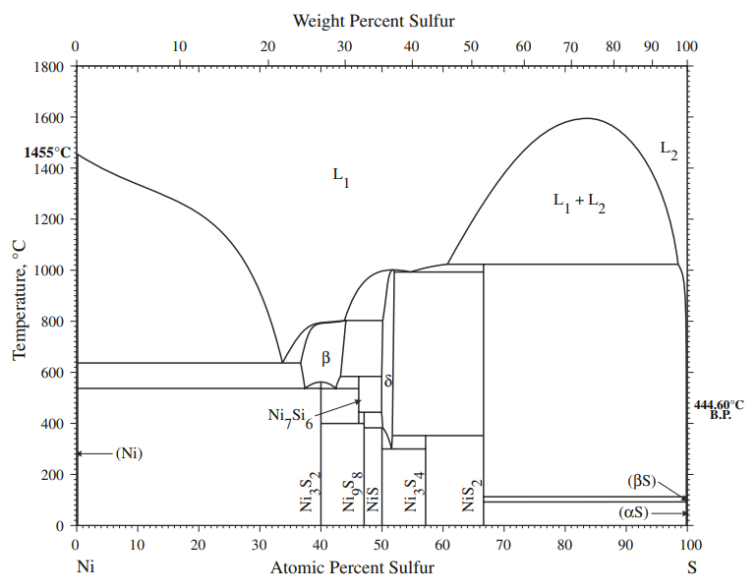
U tablici 7.1 prikazani su parametri koji opisuju korištene prahove za sintezu uzorka S1. Uzorci S2 i S3 pripremljeni su na jednak način eksperimentalno kao i uzorak S1. Dok je polazišna točka u S1 bila miješanje prahova u ne stehiometrijskim omjerima, u S2 i S3 uzorcima sinteza je započela prethodnom pripremom prekursora NiS₂.

spoj	proizvođač	M(g/mol)	m(g)	n(mol)
BaS	Sigma – Aldrich, 99.9 %	169.395	1.7166	0.0125
Ni	Alfa Aesar, 99.8 %	58.693	3.1181	0.0594
S	Alfa Aesar, 99.99 %	32.065	1.9039	0.0531

Tablica 7.1: Parametri sinteze uzorka S1

7.1.2 Priprema prekursora NiS₂

Prekursor NiS₂ za sintezu S2 i S3 uzoraka monokristala BaNiS₂ pripremljen je reakcijom prahova Ni i S. Prahovi nikla i sumpora izvagani su na analitičkoj vagi u množinskom omjeru 1:2 te pomiješani u tarioniku. Potom su stavjeni u kvarcnu epruvetu promjera 16 mm kojoj je stijenka sužena na visokom plamenu kisika i zemnog plina. Nakon suženja stijenke na kvarcnu se epruvetu stave elementi za vakuumiranje te se ona potom vakuumira do 10⁻⁴ mbara. Nakon vakuumiranja se zatali šuštećim plamenom te se polegnuta stavi u peć na 700 °C da ti elementi izreagiraju. Prikaz faznog dijagrama Ni - S sustava dan je na slici 7.2 na kojem su vidljive faze koje su prisutne pri različitim temperaturama i koncentracijama Ni odnosno S.

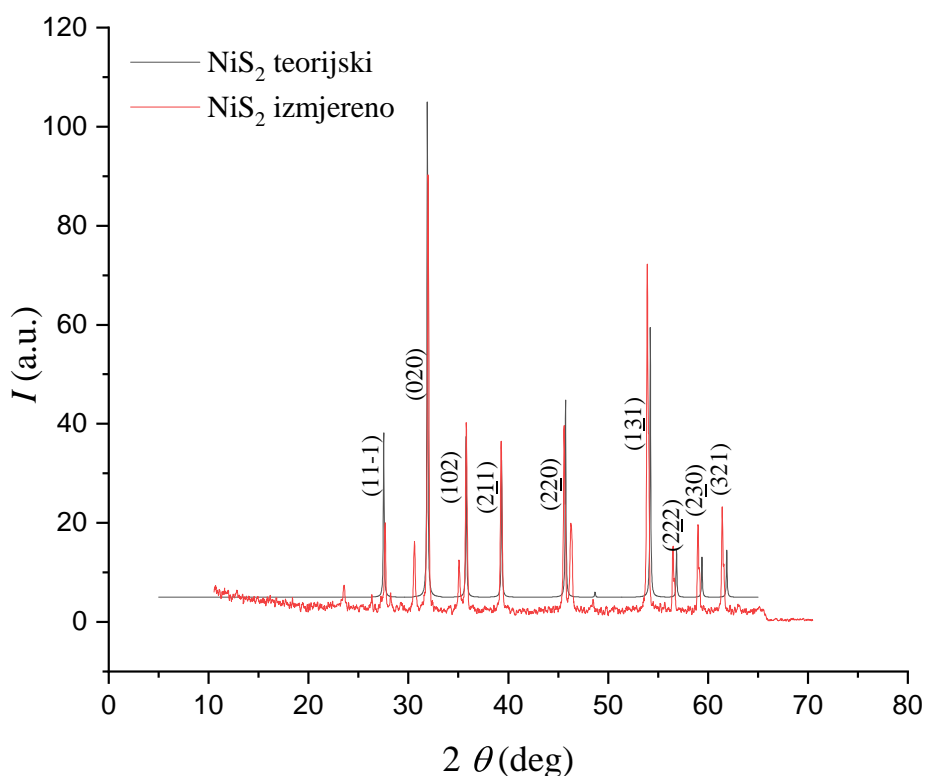


Slika 7.2: Fazni dijagram binarnog Ni - S sustava - preuzet iz [28].

spoj	proizvođač	M(g/mol)	m(g)	n(mol)
Ni	Alfa Aesar, 99.8 %	58.693	3.0000	0.0511
S	Alfa Aesar, 99.99 %	32.065	3.2779	0.1022

Tablica 7.2: Parametri sinteze prekursora NiS₂

Nakon reakcije ampula se vadi iz pećnice, prahovi se dobro usitnjavaju u tarioniku te su podvrgnuti analizi XRD – om kako bi se potvrdila NiS_2 faza. Taj se prekursor potom koristi za sintezu S2 i S3 monokristala BaNiS_2 sustava. U tablici 7.2 su prikazani detalji o prahovima korištenih u sintezi. Na slici 7.3 dan je XRD spektrogram. Prikazan je intenzitet ogiba X zraka na ravninama u ovisnosti o kutu 2θ za izračunati i izmjereni spektar. X'pert Highscore softwareom su spektri analizirani te se podudaraju više od 85 %, potpuna nepodudarnost dolazi od suviška sumpora i faze Ni_2S_2 . Pri visokim kutevima mogu se zamijetiti pomaci ulijevo u izmjenom spektru zbog systemske pogreške uređaja. Pri kutevima iznad 65° zbog nagiba prah je počeo ispadati s držača uzorka pa na višim kutevima nije izmjeren. S dobrim prekursorom, nakon XRD analize, nastavljena je sinteza uzoraka S2 i S3.



Slika 7.3: XRD spektrogram NiS_2 praha u podudarnosti s teorijski izračunatim.

7.1.3 Sinteza S2 i S3 uzoraka

Nakon uspješne sinteze prekursora u prahu NiS_2 , koji je potvrđen XRD analizom u "gloveboxu" se na identičan način pripremio sustav kao i za sintezu uzorka S1.

Uzorak S2 pripremljen je u "gloveboxu" tako što je pomiješan prah BaS i prethodno sintetiziranog prekursora NiS₂. Sastav uzorka S2 prikazan je u tablici 7.3.

spoj	proizvođač	M(g/mol)	m(g)	n(mol)
BaS	Sigma – Aldrich, 99.9 %	169.395	1.0000	0.0110
NiS ₂	prekursor	122.823	1.3533	0.0110

Tablica 7.3: Parametri sinteze uzorka S2

Ampula sa uzorkom izvadi se iz "gloveboxa", vakuumira te zatali plamenom visoke temperature.

Sastav kojim se sintetizirao uzorak S3 dan je u tablici 7.4 U S3 uzorku se koristio elementaran barij u komadićima.

spoj	proizvođač	M(g/mol)	m(g)	n(mol)
Ba	Sigma – Aldrich, 99.9 %	137.33	1	0.0170
NiS ₂	prekursor	122.823	2.0926	0.0170

Tablica 7.4: Parametri sinteze uzorka S3

Uzorak S3 tretirao se na isti način kao i S1 te S2. On je vakuumiran te je ampula s uzorkom zataljena na plamenu visoke temperature.

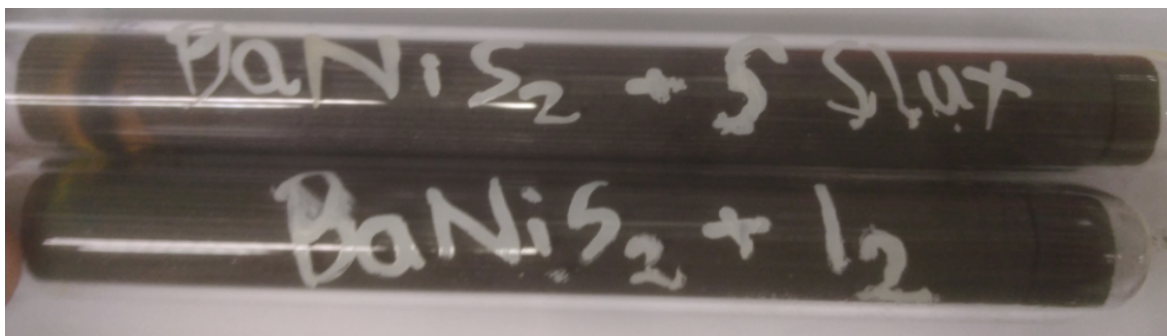
7.1.4 Sinteza S4 i S5 uzoraka

BaNiS₂ je prethodno pripremljen predreakcijom stehiometrijskih 2g Ba + Ni + S u grafitnom lončiću za sintezu na 1050 °C u trajanju od 2 dana i naglo ohlađen u hladnoj vodi. Nakon toga se dobro usitnio u tarioniku.

Pripremljeni prah, 1.7547 g BaNiS₂ se potom u uzorku S4 pomiješao s 340 mg sumpora te je pripremljen za CVT sintezu. U uzorku S5 dodano je 258 mg joda, kao transportnog elementa u CVT metodi sinteze.

Na slici 7.4 prikazane su dvije ampule pripremljene za sintezu S4 i S5 uzoraka. Za ove dvije sinteze izradili su se posebni, dugački, grafitni lončići za sintezu koji imaju otvor s jedne strane. Oni su pečeni na 1000 °C radi degasiranja. U njih je potom stavljen materijal te su vakuumirane i zataljene na visokom plamenu.

U tablici 7.5 sažet je prikaz parametara za sintezu S4 uzorka. Za sintezu uzorka s jodom, kao transportnim elementom, prilikom vakuumiranja napravljena je hladna



Slika 7.4: Prikaz zataljenih ampula uzoraka S4 (ampula gore) i S5 (ampula dolje) prije stavljanja na sintezu

spoj	proizvođač	M(g/mol)	m(g)
BaNiS ₂	dobiven predreakcijom	260.153	1.7547
S	Alfa Aesar, 99.99 %	32.065	0.3402

Tablica 7.5: Parametri sinteze uzorka S4

klopka i epruveta je dodatno hlađena. Zbog sublimacije joda, tijekom vakuumiranja, može se oštetiti ulje u vakuumskoj pumpi, pa se na ovaj način to sprječava.

Nakon vakuumiranja epruvete se zatale i stave u cijevastu peć s gradijentom na sintezu. Program peći prikazan je plavom bojom na slici 7.5, dok su u tablici 7.6 dani parametri uzorka S5.

spoj	proizvođač	M(g/mol)	m(g)
BaNiS ₂	dobiven predreakcijom	260.153	1.7999
I ₂	Alfa Aesar, 99.8 %	126.90	0.2580

Tablica 7.6: Parametri sinteze uzorka S5

7.1.5 Sinteza S6 uzorka

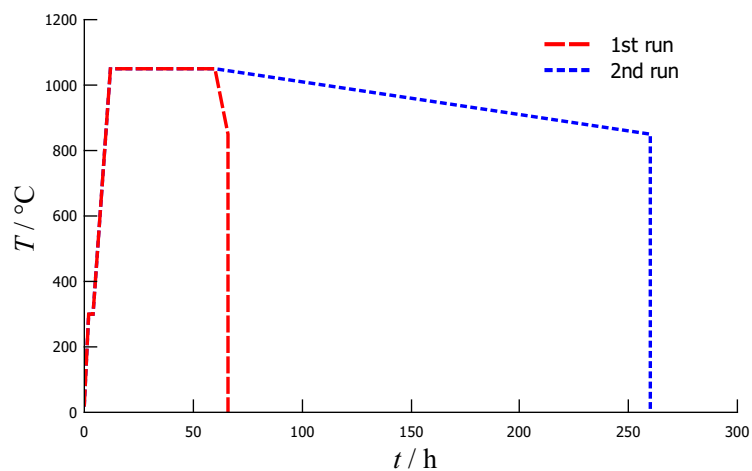
Sinteza uzorka S6 izvedena je fluks metodom. Procedura sinteze identična je onoj za uzorke S1 - S3. Nakon predreakcije dobiven je BaNiS₂, koji je u tarioniku usitnjen. Tada je pomiješan s dodatnim sumporom koji je poslužio kao fluks. Oni su stavljeni u grafitni lončić za sintezu i vakuumirani te zataljeni u kvarcnoj ampuli. Sinteza je izvršena u standardnoj peći i programu danom na slici 7.5. Nakon sinteze ampula je naglo ohlađena u hladnoj vodi, sadržaj je izvađen i analiziran.

spoj	proizvođač	M(g/mol)	m(g)
BaNiS ₂	dobiven predreakcijom	260.153	2.00
S	Alfa Aesar, 99.99 %	32.065	0.05

Tablica 7.7: Parametri sinteze uzorka S6

7.1.6 Program peći

Nakon završene pripreme uzoraka S1, S2 i S3, ampule se zajedno stavljaju u peć na visokotemperaturnu sintezu čiji je program prikazan na slici 7.5 Prva sinteza, kojom se omogućila reakcija prahova, označena je crvenom bojom i trajala je 66 h nakon koje se sustav naglo hladio uronjavanjem epruvete u vodu (eng. *quenching*). Dobiveni materijali i kristali zasebno su dobro usitnjeni i homogenizirani u tarioniku te se postupak vakuumiranja i zataljivanja ponovio. Nakon toga, pokrenuta je nova sinteza čiji je program prikazan plavom bojom (eng. *2nd run*). Nakon 250 h kvarcne ampule naglo su uronjene u vodu. Po hlađenju ampule su razbijene te je iz grafitnog lončića izvađen sadržaj iz kojeg su se mehanički pod mikroskopom odvojili kristali za analizu.



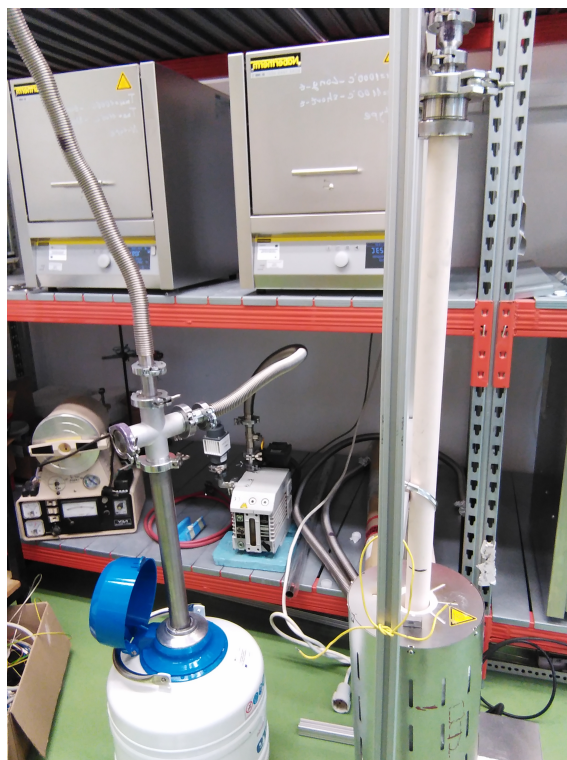
Slika 7.5: Program mufolne peći za sintezu monokristala BaNiS₂.

7.2 Sinteza monokristala WC fluks metodom

WC se sintetizira fluks metodom u kojoj se kao otapalo koristi kobalt, Co. Iz faznog dijagrama prikazanog na slici 5.1 vidljivo je kako se povećanjem koncentracije kobalta do 65 % *likvidus* linija snižava te je sinteza monokristala WC moguća pri nižim temperaturama, koju peć može postići. Za sintezu WC potrebne su visoke temperature, inertna atmosfera i grafitni lončić za sintezu te cijev od alumine, Al_2O_3 . Za visoku temperaturu korištena je peć za sintezu tvrtke Nabertherm koja postiže temperaturu do 1800 °C. Inertna atmosfera osigurana je protokom argona tijekom sinteze kako bi se spriječilo gorenje lončića za sintezu od grafita. Grafitni lončić za sintezu, valjkastog oblika promjera 16 mm, napravljen je od grafitne elektrode za varenje. U njemu je izdubljena rupa promjera 10.5 mm dužine 6 cm. Za grafitni lončić za sintezu napravljen je i čep koji odgovara dimenziji lončića kako se materijal prilikom stavljanja na sintezu ili tijekom sinteze ne bi prosuo te na visokim temperaturama reagirao s cijevi od alumine.

7.2.1 Priprema lončića za sintezu

Prije početka sinteze potrebno je grafitne lončiće za sintezu i čepove ispeći na 1000 °C kako bi plin koji je zarobljen u lončiću izašao te na taj način osigurali da pri naknadnoj sintezi materijal koji se stavlja ne reagira s plinovima zarobljenim u stjeci reakcijskog lomčića. Vrijeme pečenja lončića je proizvoljno i traje nekoliko sati. U pećnicu tvrtke Nabertherm koja postiže temperaturu do 1100 °C stavljena je cijev od alumine u koju se stavljaju grafitni lončići. Cijev se potom vakuumira 20 min, ali prije ulaska napravljena je i hladna zamka (eng. *cold trap*) od tekućeg dušika. Nakon vakuumiranja ugasi se vakuumska pumpa te počinje postupak pečenja. Nakon pečenja lončići se hlade do sobne temperature. Prikaz eksperimentalnog postava dan je na slici 7.6 na kojoj se nalazi peć za pripremu lončića za sintezu koja je spojena na "cold trap" te potom na vakuumsku pumpu.



Slika 7.6: Tubularna peč u kojoj se peku lončići za sintezu od grafiita. Tijekom sinteze cijev se vakuumira i prolazi kroz hladnu klopku.

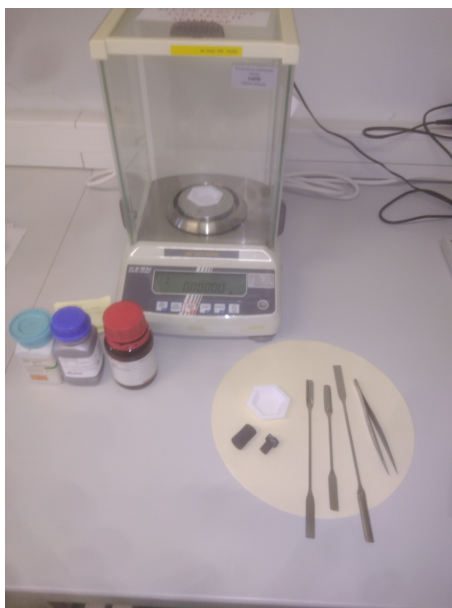
7.2.2 Sinteza monokristala volframova karbida, WC

Za sintezu monokristala WC korišteni su volfram (W) u prahu (Alfa Aesar, čistoće 99.9 %, aps. 1 – 5 mikrona), ugljik (C) u prahu (Sigma Aldrich, čistoće 99.95 %, aps. 2 – 12 mikrona) i kobalt (Co) u prahu (Alfa Aesar, 99.98 %, aps. 2 mikrona). U tablici 7.8 dan je sažet popis korištenih kemikalija i njihovih parametara. Prahovi su

spoj	proizvođač	M(g/mol)	m(g)	n(mol)
W	Alfa Aesar, 99.9 %	183.84	3.0000	0.0163
C	Sigma Aldrich, 99.95 %	12.011	0.1960	0.0163
Co	Alfa Aesar, 99.8 %	58.933	3.8468	0.0653

Tablica 7.8: Parametri sinteze uzorka WC

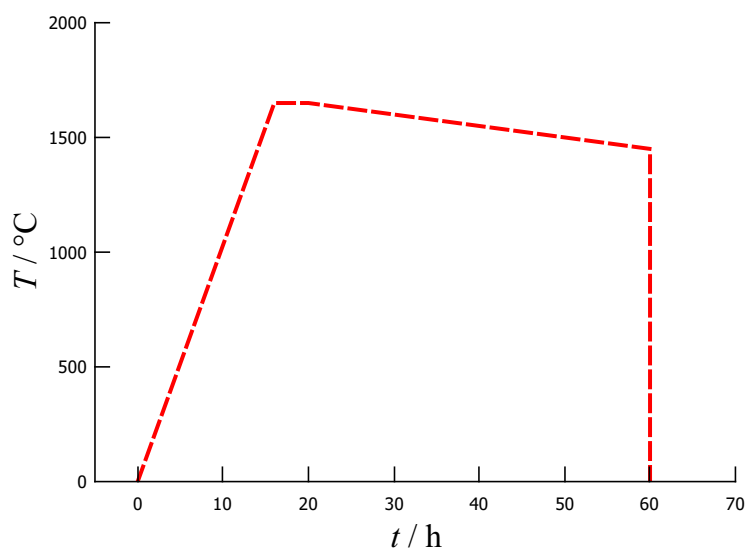
izvagani analitičkom vagom u množinskim omjerima W:C:Co = 1:1:4, ukupne mase 7.0428 g, te su homogenizirani i špatulom stavljeni u grafitni lončić. Prikaz pripreme sinteze dan je na slici 7.7.



Slika 7.7: Priprema za sintezu monokristala WC: analitička vaga, špatule, lađice za vaganje elemenata, rukavice, kemijski elementi, lončić za sintezu od grafita

7.2.3 Program i modifikacija peći

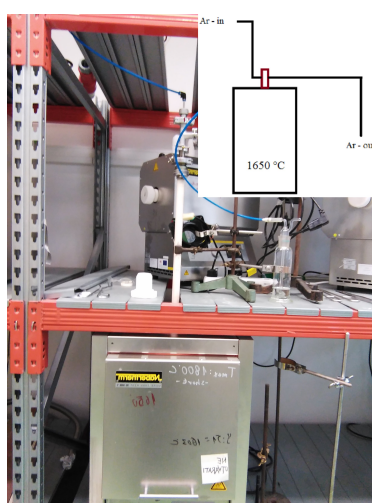
Grafitni lončić potom se stavlja u cijev od alumine vanjskog promjera 24 mm koja se stavlja u visokotemperaturnu peć na sintezu. Cijev se prvotno 30 min. propuhuje s argonom, a program pećnice prikazan je na slici 7.8. Temperatura se sa sobne



Slika 7.8: Program peći za sintezu monokristala WC

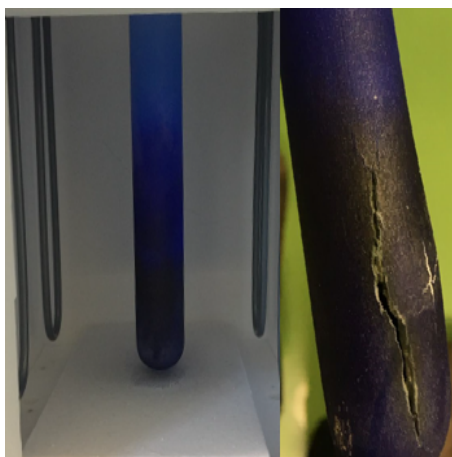
temperature u 16 h podigne na 1650 °C gdje se drži 4 h. Potom se kroz 40 h spušta na temperaturu 1450 °C, a tad se pećnica gasi te se ostavlja da se sporo hladi. Nakon toga se iz cijevi od alumine vadi grafitni lončić za sintezu te se sastav iz grafitnog

lončića, koji je okrugli, stavlja u vruću koncentriranu kloridovodičnu kiselinu (HCl). Po potrebi je potrebno bilo slomiti lončić od grafita jer se sadržaj ne može izvaditi mehanički. Ovakva sinteza ponovljena je 5 puta te su dobiveni trokutasti kristali koji vizualno odgovaraju heksagonalnoj strukturi WC. Zbog malih kristalića koji nastaju prilikom ove sinteze, napravljena je i dvostruka sinteza. Prvo se materijal sintetizirao gore opisanim postupkom, no u aluminu su stavljena 2 grafitna lončića s materijalom. Nakon prve sinteze kuglasti materijali pomiješani su u jedan te stavljeni ponovno na resintezu i rast kristala. Tako je dobiven vrlo veliki kristal WC koji je odrezan i očišćen od kobalta.



Slika 7.9: Modificirana pećnica za visokotemperaturnu sintezu WC

Uz propuhivanje argonom, pokušana je i vakuumska sinteza, gdje se cijev od alumine vakuumirala tijekom sinteze. Pri visokim temperaturama cijev od alumine postaje propusna za plinove i lončić za sintezu je izgorio, a sadržaj je reagirao s cijevi te je ona poplavila zbog nastalog kobaltovog modrila (CoAl_2O_4), a nakon nekoliko sinteza i napukla što je prikazano na slici 7.10.



Slika 7.10: Kobaltovo modriilo nastalo uslijed sinteze WC - a u vakuumu zbog propusnosti cijevi od alumine i isparavanja kobalta

8 Rezultati i diskusija

Fluks metodom sintetizirani su kvalitetni i dovoljno veliki uzorci monokristala BaNiS_2 . Izgledom najkvalitetniji uzorci dobiveni su ne stehiometrijskim omjerom fluks metodom, dok CVT metoda sa sumporom zbog pucanja kvarcne ampule na $770\text{ }^\circ\text{C}$ nije uspjela, a ona s jodom dala je vrlo male kristale.

Monokristali WC uspješno su sintetizirani, a količina i veličina dobivenih monokristala je dovoljna da se taj sustav može proučavati raznim tehnikama. Dobiveni kristali veći su od onih opisanim u literaturi, a najveći monokristal veličine je 5 mm i mase 220 mg, prikazan na slici 5.2.

Najbolji uzorci BaNiS_2 sustava su izolirani i analizirani rendgenskom difrakcijom u praškastom obliku, XRF spektroskopijom i mjerena im je otpornost do 4 K.

Uzorci monokristala WC analizirani su Laue rendgenskom difrakcijom, XRF spektroskopijom i mjerena im je otpornost do 2 K na raznim magnetskim poljima i ovisnost otpornosti o magnetskom polju na raznim temperaturama do 2 K.

Rezultati ovih analiza te izgled monokristala dan je u dijelu koji slijedi.

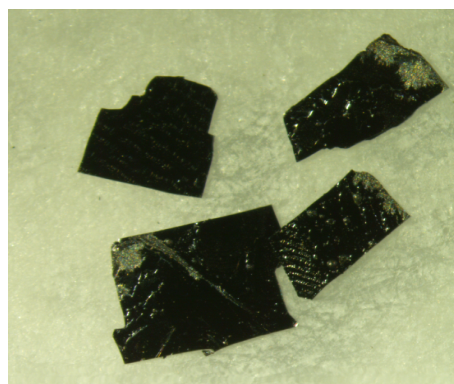
8.1 Monokristali BaNiS_2

Fluks metodom sinteze monokristala BaNiS_2 sintetizirani su uzorci prikazani na slici 8.1. Faza BaNiS_2 kristalizira u dvije strukture koje makroskopski možemo razlikovati. Jedna nalikuje polugi (eng. *ingot-like*) dok je druga pločasta (eng. *plate-like*). Od interesa u ovom istraživanju je pločasta faza koja je kvazi dvodimenzionalna i vrlo

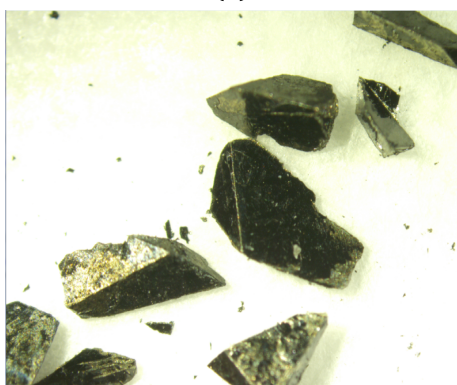
krhka. Promotre li se pažljivije kristali može se zamijetiti da se, iza crne faze koja kristalizira na površini, ispod nalazi nepravilna siva faza na koju je još zalijepljen i ne kristalizirani materijal (fluks).



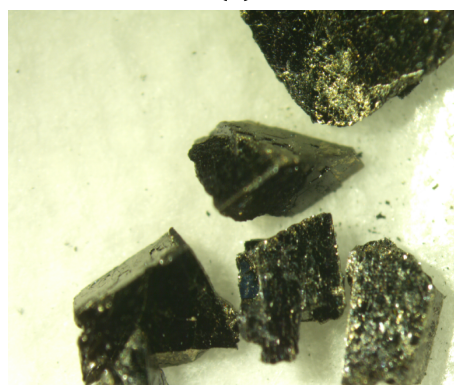
(a)



(b)



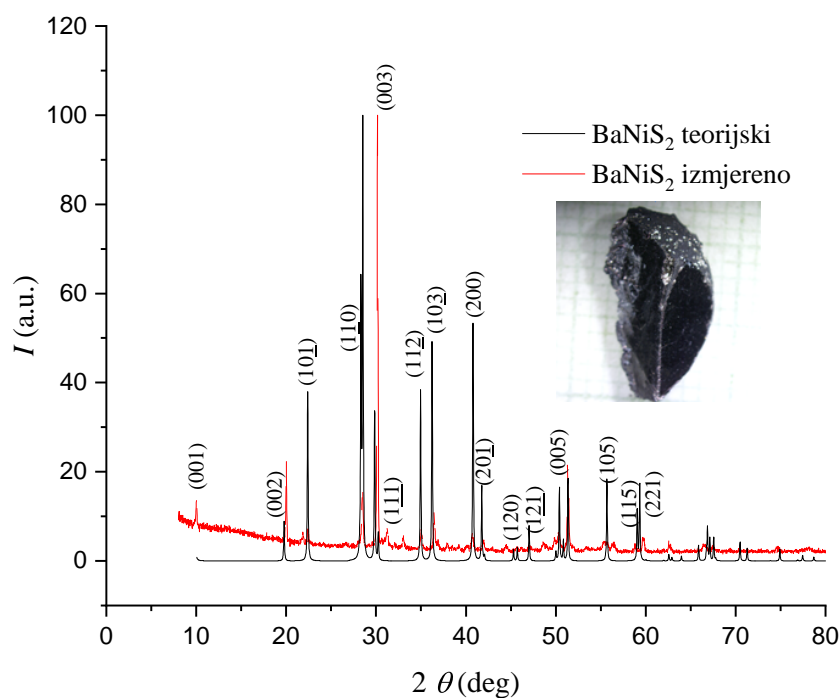
(c)



(d)

Slika 8.1: a) Prikaz uzoraka S1, S2 i S3 te pripadnih kristala, iz svakog uzorka uzeti su najbolji primjerci te su mehanički odvojeni dobri kandidati b) površinski sloj uzorka S1 koji odgovara monokristalnoj fazi BaNiS_2 , c) Uzorak S2 s vrlo tankom crnom fazom na površini, d) S3 uzorak lošije kvalitete.

Na slici 8.2 nalazi se XRD spektar s umetnutim dijelom BaNiS_2 kristala koji je usitnjen u tarioniku u fini prah te potom analiziran XRD difrakcijskom analizom. Crveno je prikazan izmjeren spektar, dok je crnom bojom preuzet iz baze Materials Project. Spektri se podudaraju, no zbog toga što je uzet i dio kristala za analizu koji nije samo površinski, u spektru se pojavljuje i doprinos od Ni_3S_2 spoja. Analiza je izvršena u X'pert Highscore softwareu.



Slika 8.2: XRD spektar BaNiS₂ kristala u praškastom obliku

Uzorak S4 i S5 su izvršeni CVT metodom, uz dodatak sumpora i joda redom kao transportnih elemenata. S4 uzorak također je reagirao s kvarcnom ampulom na 770 °C te je reakcija slomila grafitni lončić, a sadržaj je oksidirao. Na slici 8.3 prikazan je uzorak te grafitni lončić iz kojeg je izvađen materijal. Na desnoj slici uvećani je prikaz uzorka, na kojem se mogu vidjeti nastali sitni kristali BaNiS₂.



(a)

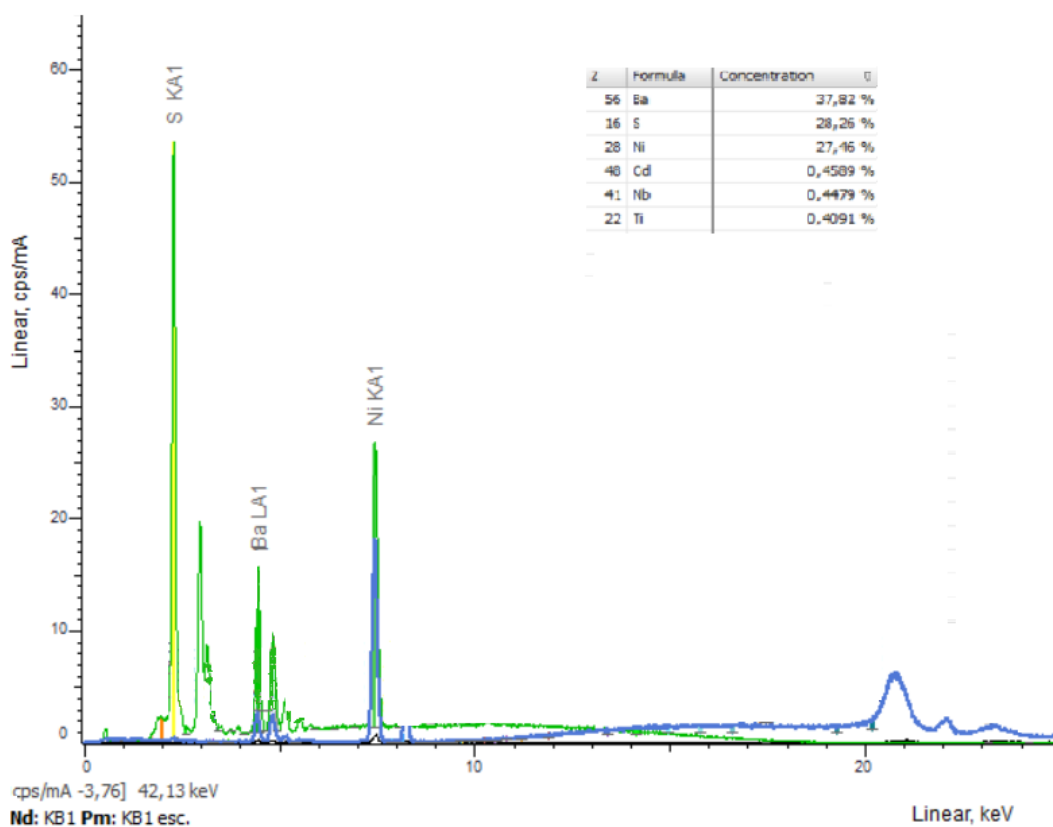


(b)

Slika 8.3: Prikaz uzorka S5 dobivenog CVT sintezom izvađenog iz grafitnog lončića

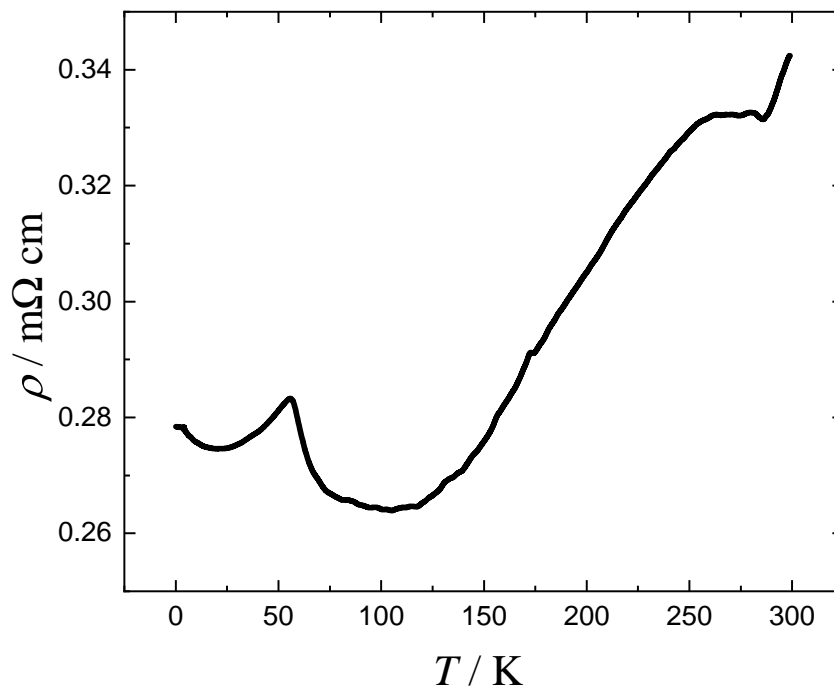
Na 770 °C prilikom hlađenja unutar peći epruveta je napukla te je sadržaj oksidirao i kristali nastali vrlo su maleni te nešto lošije kvalitete. Razlozi pucanja mogući su zbog toga što je kvarc (SiO_2) reagirao s elementima unutar grafitnog lončića za sintezu pa se stvorio unutarnji sloj čiji je koeficijent toplinskog širenja drukčiji u odnosu na vanjski sloj kvarcne ampule. Ostali mogući razlozi mogu biti nedovoljan vakuum unutar cijevi, nedovoljno dobro zataljivanje kvarcne ampule, ali i dodatni tlak od plina kojeg je grafitni lončić za sintezu ispustio prilikom zagrijavanja. Ova sinteza nije ponovljena, no uz variranje parametara, i korištenje kvalitetnijih lončića za sintezu, pretpostavlja se da je moguće dobiti kvalitetne monokristale BaNiS_2 . Iz uzorka S6 uz suvišak sumpora kao fluksa, dobiveni su vrlo slični kristali kao i postupkom S1, S2 i S3.

Vremenski period sinteze kojim se sintetizirao ovaj sustav, često je u literaturi i mnogo duži te iznosi do mjesec dana. Zbog vremenske ograničenosti ovdje se sinteza odvijala kraće, ali kristali nastali ne razlikuju se izgledom ni kvalitetom od onih literaturnih. XRF spektrometrom izmjeren je sastav BaNiS_2 monokristala prikazan na slici 8.4.



Slika 8.4: Kvalitativni i kvantitativni prikaz elemenata u monokristalu BaNiS_2 uzorku dobiven mjerenjem XRF spektroskopijom

U uzorku je prikazan postotni udio zastupljenih elemenata, a uz Ba, Ni i S, pojavljuju se u tragovima i ostali elementi poput Cd, Nb, Ti i dr. Kod nekih elemenata spektri se preklapaju pa i uređaj teže razlučuje njihovu koncentraciju i prisutnost. Iz ovog se postotka u računalnom programu lako mogu odrediti i množinski omjeri. Preciznost mjerenja ovisi o veličini uzorka i obliku njegove površine. Kako su sintezom dobiveni uzorci veličine do 1 mm, i vrlo lako pucaju zbog svoje kvazi dvodimenzionalnosti površina se nije mogla ispolirati. Ravnina površine utječe na geometriju upadnih i izlaznih x - zraka, te time dovodi do manje preciznosti mjerena. Dimenzije uzorka izmjerene su pod mikroskopom.



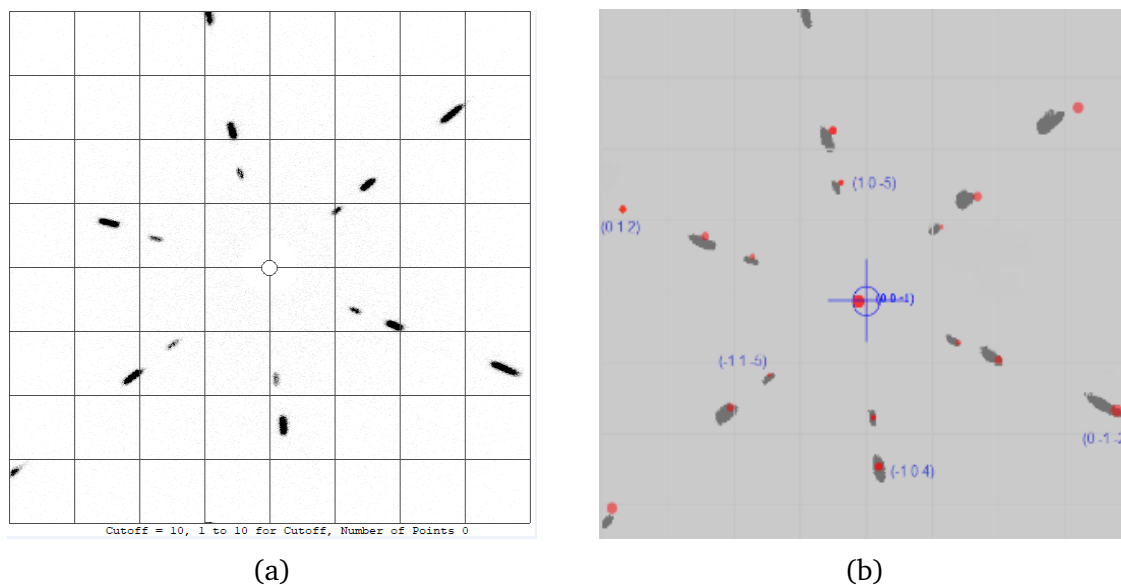
Slika 8.5: Otpornost uzorka BaNiS_2 kao funkcija temperature. Uzorak pokazuje metalno ponašanje s relativno niskom otpornošću te pikom na oko 55 K za koji je potrebno utvrditi uzrok.

Duljina uzorka između 2 naponska kontakta je 0.65 mm, njegova širina je 0.74 mm, a visina 0.07 mm. Pomoću tih parametara određena je otpornost.

Otpornost uzorka BaNiS_2 prikazana je na slici 8.5. Otpornost se smanjuje s temperaturom linearno od 250 do 125 K, a na 55 K se pojavljuje pik. Dosad u literaturi nije zabilježen pa je moguće da se radi o utjecaju nečistoća, ali postoji i mogućnost da dolazi do uređivanja spinova. Potrebno je napraviti dodatna mjerenja, posebice magnetizacije te izvršiti više sinteza da se vidi o kojem se efektu zapravo radi.

8.2 Monokristali WC

Visokokvalitetni monokristala WC uspješno su sintetizirani. Dobiveni su kristali veličine i do 5 mm, od kojih je jedan prikazan na slici 5.2 i analiziran je Laue rendgenskom difrakcijom čiji se lauegram nalazi na slici 8.6. Qlaue softwareom simulirana je struktura WC - a koja pokazuje da je ishodišna točka u lauegramu u smjeru (001) te da je kristal heksagonalne kristalne strukture.

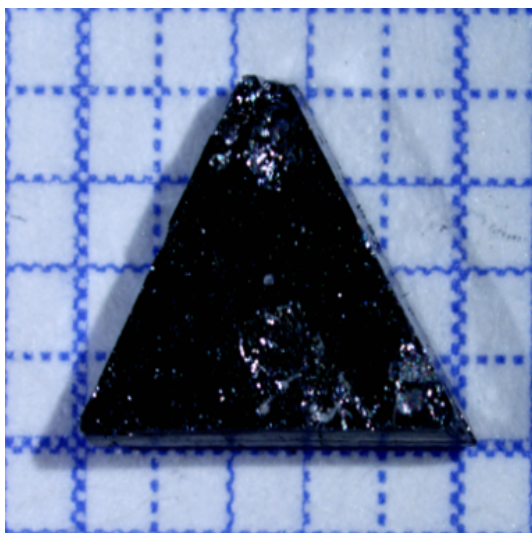


Slika 8.6: a) Lauegram monokristala WC - a, heksagonalne strukture, b) pripadna simulacija s označenim ravninama.

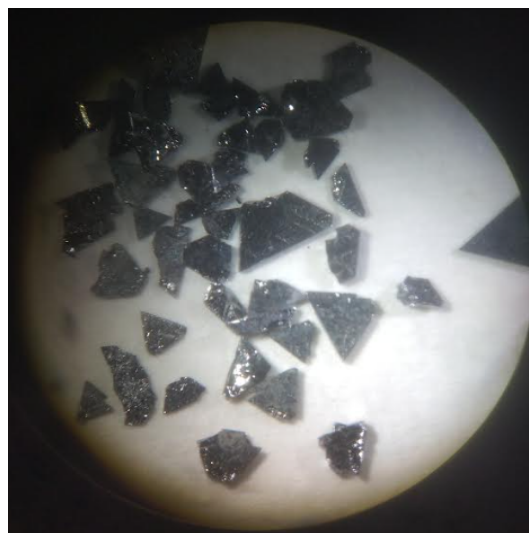
Lauegram se može simulirati specijaliziranim računalnim programima poput QLaue, OrientExpress, Multiwire Northstar i dr. koji omogućuju određivanje ravnina monokristala i njihovu orijentaciju.

Na slici 8.7 prikazani su neki od većih primjeraka sintetiziranih u 5 sinteza. Kristali su većinom trokutastog oblika, veličine do nekoliko milimetara i pravilni. Jedan od vrhova često je i slomljen usred mehaničkog odvajanja iz kobaltovog fluksa jer je otapanje trajalo i do nekoliko tjedana.

Na slici 8.10 se nalazi umetak lošijeg uzorka za koji je izmjeren lauegram koji prikazuje heksagonalnost no Braggove točke su razmrljane što je indikacija polikristalnosti. Odnosno, u tom uzorku nalaze se monokristali čije su ravnine kolektivno blago pomaknute u nekom od smjerova. Uzrok ovakvom rezultatu može se pripisati uvjetima rasta i nečistoćama prisutnim u uzorku, a takav se kristal još u žargonu zove i sraslac.

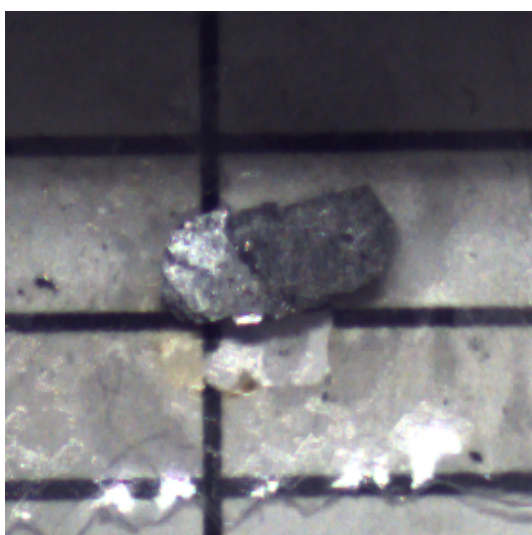


(a)

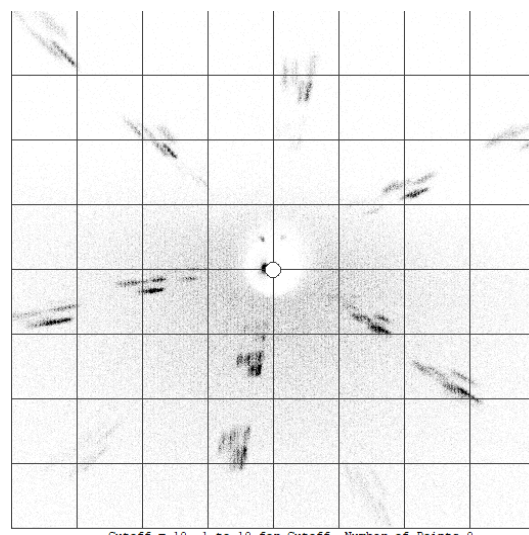


(b)

Slika 8.7: a) Najveći sintetizirani uzorak monokristala WC, b) ostali primjerci monokristala WC očišćeni od kobalta u HCl kiselini



(a)

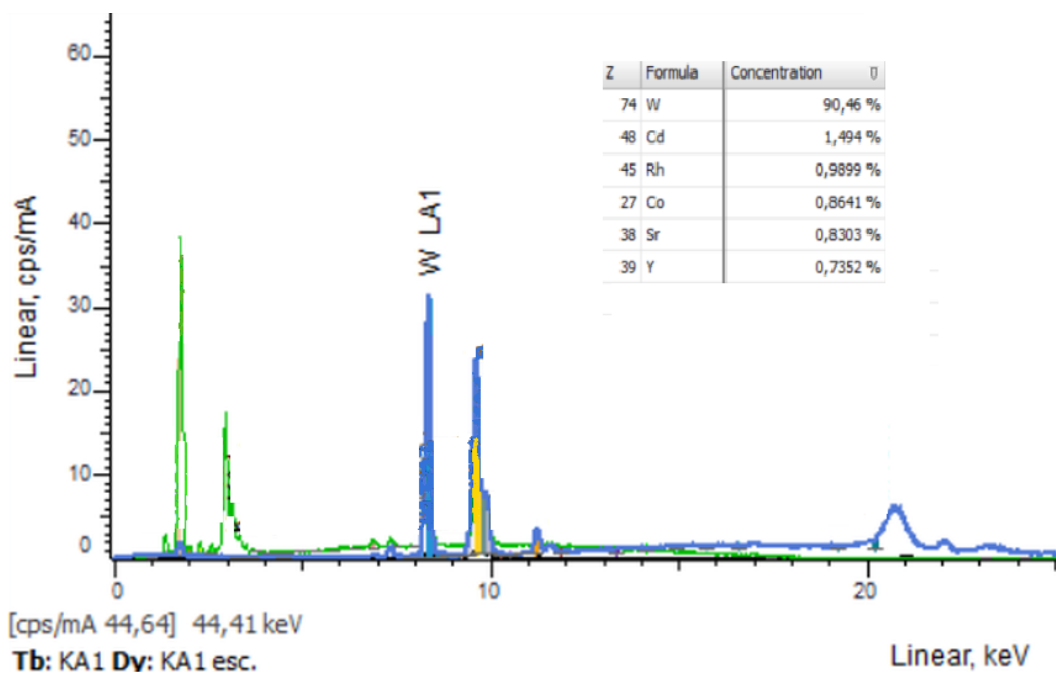


(b)

Slika 8.8: a) Polikristalični WC, b) lauegram polikristala WC heksagonalne strukture

Sinteza kristala WC uspješno je izvedena, a dobiveni monokristali mogu se kasnije podvrgnuti različitim mjerenjima transporta, optičkih svojstava te mehaničkih svojstava. Modificirana peć i sustav za sintezu na visokim temperaturama u budućnosti može poslužiti i za sintezu drugih materijala, poput dopiranog WC s atomima molibdena, tako mijenjajući svojstva. Sustav omogućuje sintezu u inertnoj atmosferi na visokim temperaturama, no propusnost cijevi od alumine onemogućuje dugotrajnu vakuumsku sintezu. Cijev od alumine u kojoj se vrši sinteza, na visokim temperatu-

rama, zbog preslagivanja zrna, postaje propusna na zrak i te može puknuti.

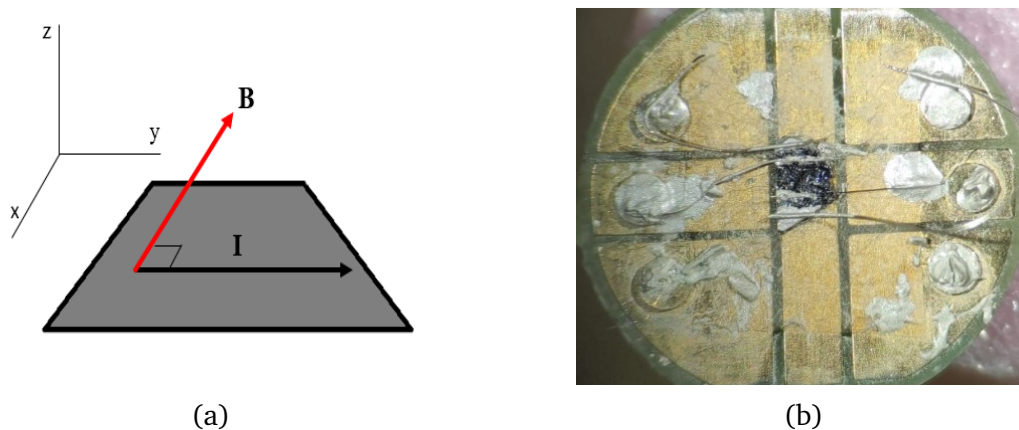


Slika 8.9: Kvalitativni i kvantitativni prikaz elemenata u monokristalu WC dobiven mjerenjem XRF spektroskopijom.

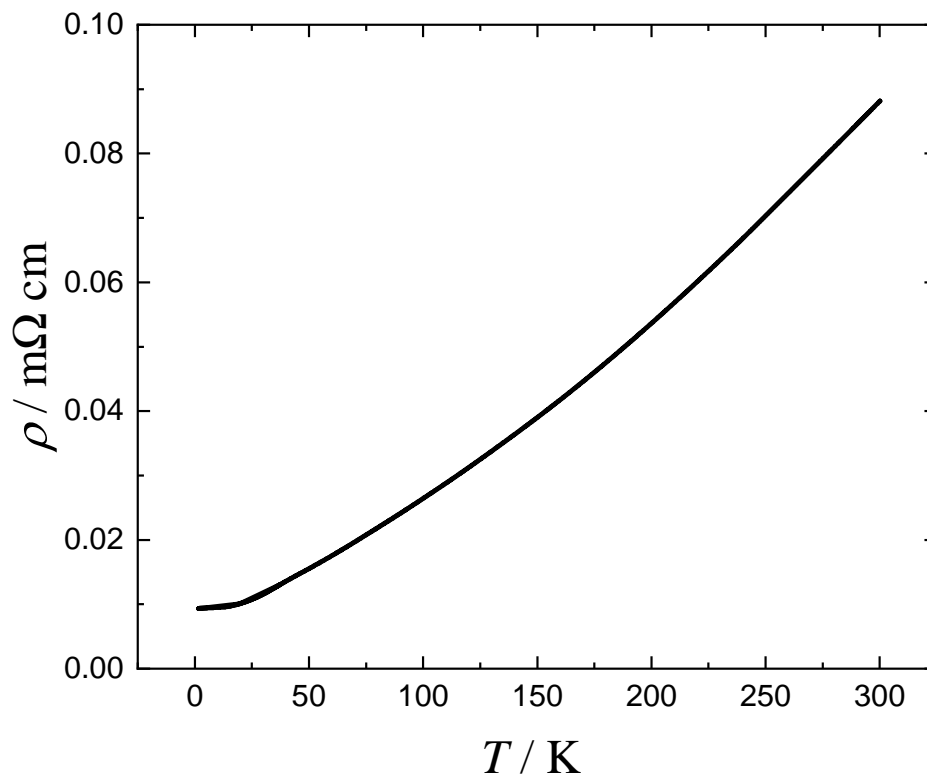
XRF spektrometrom izmjeren je sastav WC monokristala prikazan na slici 8.9. U uzorku je prikazan postotni udio zastupljenih elemenata. Najviše je postotno zastupljen volfram (što je i za očekivati), dok prisutnost ugljika nije moguće mjeriti jer je element prelagan. Pojavljuje se i kobalt koji je fluks u sintezi, a ostali elementi pojavljuju se samo u tragovima te su posljedica sistemacke pogreške mjerenja ili vrlo malog onečišćenja uzorka.

Uzorak koji se analizirao ravne je površine, dok su se pod mikroskopom mogle vidjeti strije (inkluzije) koje također mogu utjecati na preciznost mjerenja.

Otpornost uzorka WC prikazana je na grafu 8.11 te pokazuje uobičajeni metalni karakter. Smanjenje temperature zamrzava fononske stupnjeve slobode te je raspršenje elektrona na rešetci slabije, a time i otpornost. Saturacija krivulje otpornosti na niskim temperaturama odgovara raspršenju na nečistoćama u uzorku. Ovo mjerenje u suglasnosti je s mjerenjem iz ranije opisanog rada [23] u odsutstvu magnetskog polja. RRR koeficijent uzorka monokristala WC iznosi oko 15 što potvrđuje njegovu relativno dobru kvalitetu. Dimenzije mjerenog uzorka izmjerene su pod mikroskopom. Duljina uzorka između 2 naponska kontakta iznosi 1.13 mm, širina 0.35 mm, a visina uzorka 1.36 mm. Pomoću izmjerenih dimenzija određena je otpornost uzorka.



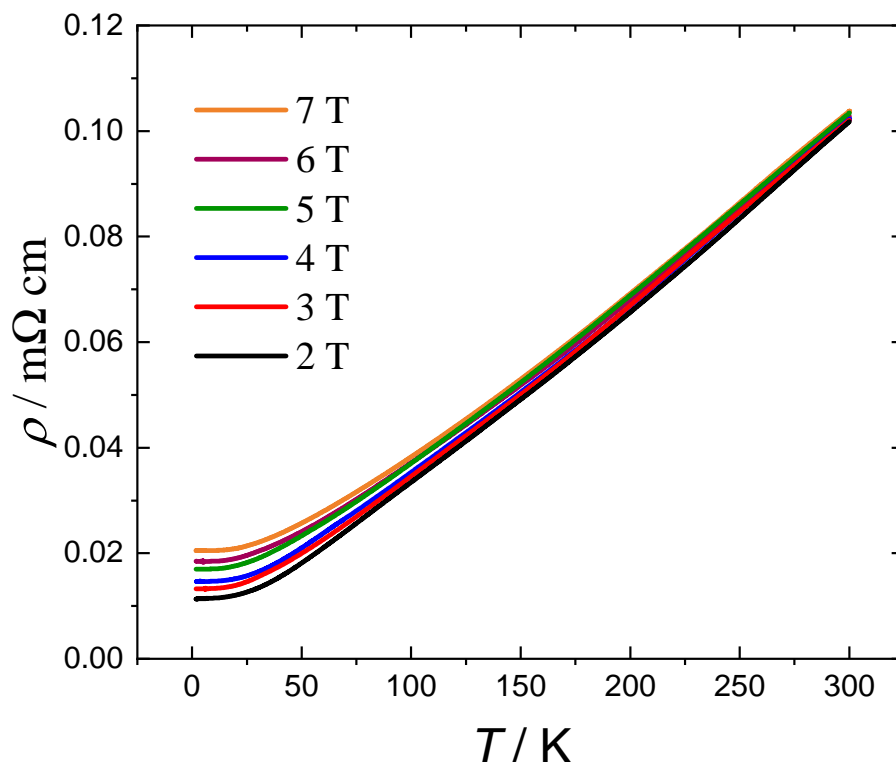
Slika 8.10: a) Eksperimentalni postav za mjerenje WC uzoraka u kriostatu, struja i vanjsko magnetsko polje su okomiti i leže u $x - y$ ravnini, b) izmjereni uzorak.



Slika 8.11: Otpornost uzorka WC kao funkcija temperature. Uzorak pokazuje tipično metalno ponašanje sa saturacijom na niskim temperaturama i RRR vrijednošću 12.

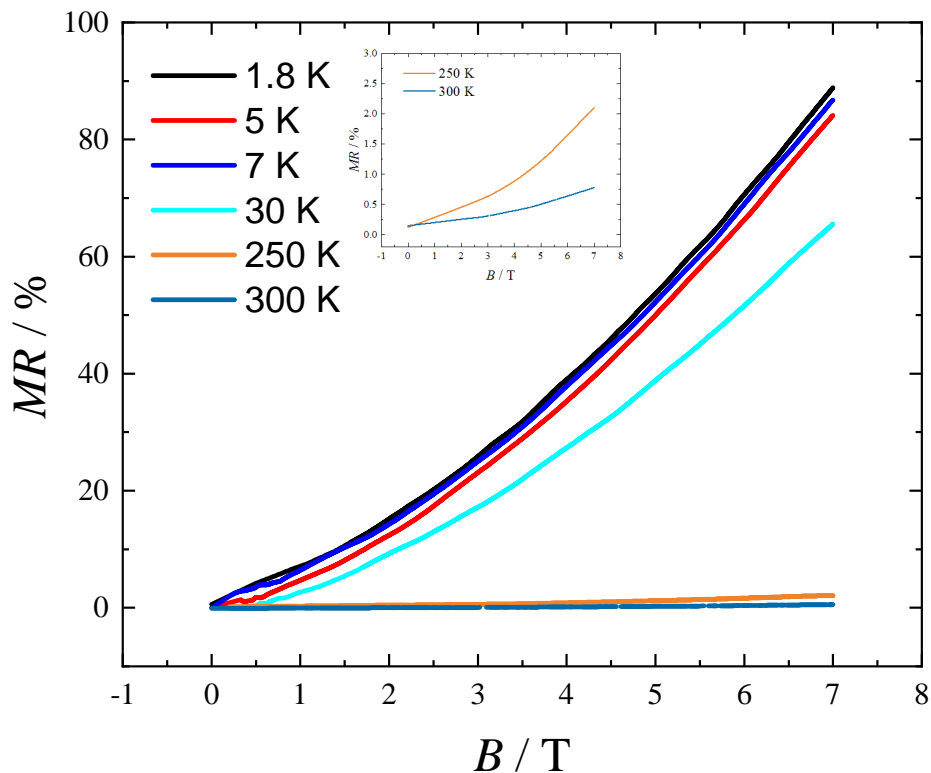
Na slici 8.12 dan je prikaz ovisnosti otpornosti WC o temperaturi za magnetska polja do 7 T. Povećanjem iznosa magnetskog polja povećava se i otpornost, odnosno sustav ima pozitivan magnetootpor na niskim temperaturama. Vidimo da magnetsko polje ima primjetan utjecaj na otpornost na niskim temperaturama dok na višim

temperaturama sve krivuje konvergiraju u jednu.



Slika 8.12: Otpornost uzorka WC u ovisnosti o temperaturi za polja do 7 T u temperaturnom rasponu od 1.8 K do 300 K.

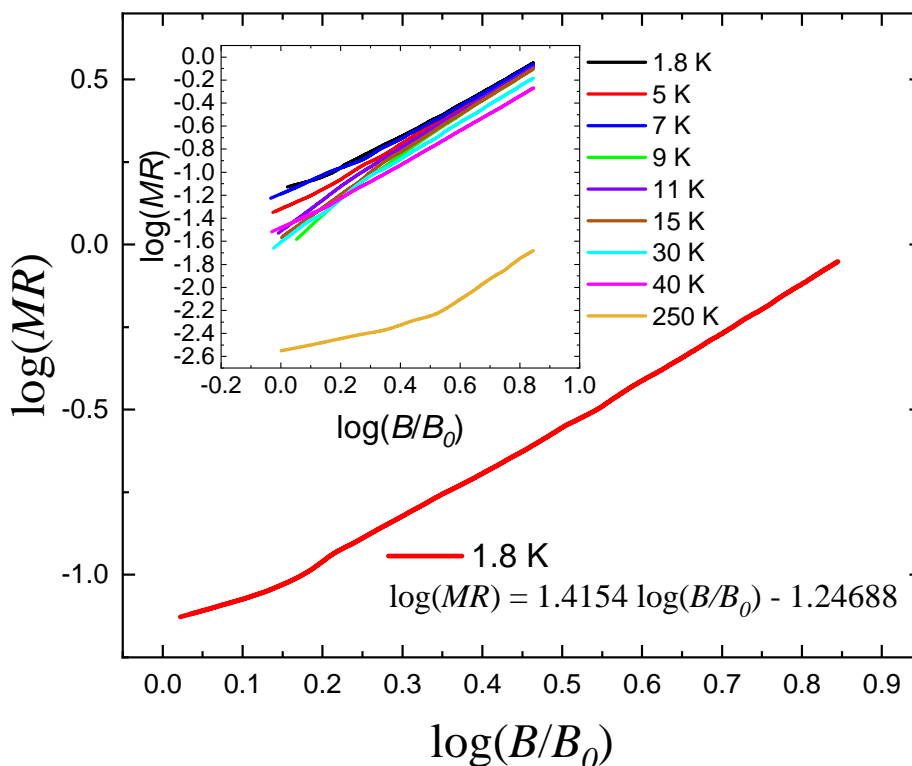
Na slici 8.13 prikazana je ovisnost otpornosti monokristala WC u ovisnosti o vanjskom magnetskom polju za odabrane temperature od 1.8 K do 300 K. Magnetooppor je pozitivan i kvazi-paraboličan bez naznaka saturacije. Moguće objašnjenje danog ponašanja leži u dobroj kompenzaciji (ali ne potpunoj) nosilaca naboja (elektrona i šupljina). U slučaju da su elektroni i šupljine savršeno kompenzirane semi-klasičan model transporta predviđa magnetooppor koji je kvadratan u polju i ne saturira. U našem slučaju eksponent je oko 1.4 za 1.8 K što govori da kompenzacija nije savršena, ali vjerojatno postoji. Za bolje razumijevanje transporta naboja u WC potrebno je napraviti dodatna mjerenja, npr. Hallovu otpornost te Seebeckov koeficijent.



Slika 8.13: Magnetooppor uzorka WC u ovisnosti o B za set različitih temperatura. Vidimo da MR snažan porast za niske temperature te odsutstvo saturacije.

Na slici 8.14 dan je prikaz logaritma magnetoopornosti u ovisnosti o logaritmu magnetskog polja da se odredi koeficijent nagiba krivulje za set različitih temperatura. Koeficijent n iz jednadžbe $MR = aB^n$ dan je nagibom pravca te iznosi 1.4154. Na grafu se nalazi umetak u kojem je prikaz logaritamske ovisnosti MR o logaritmu magnetskog polja za razne temperature. Zanimljivo je primjetiti da pri poljima većim od 1.5 T koeficijent je temperaturno neovisan i ne mijenja se.

Dobivene krivulje magnetoopora mjerene u ovisnosti o vanjskom magnetskom polju odstupaju od parabolične ovisnosti (koeficijent nagiba 2). Kao što je gore navedeno razlog vjerojato leži u postojanju džepova elektrona i šupljina koji se djelomično kompenziraju.



Slika 8.14: Određivanje eksponenta ovisnosti MR o magnetskom polju, $MR = aB^n$. Vidimo da je eksponent manji od 2, vrijednost koju daje semi-klasičan model transporta.

9 Zaključak

Diracovi polumetali, zbog svojih fizikalnih svojstava primjenjivih u budućnosti, se danas intenzivno istražuju. Cilj buduće tehnologije smanjivanje je troškova, povećanje efikasnosti i korištenje ne otrovnih i za okoliš prihvatljivih spojeva.

Često je fizikalna karakterizacija materijala onemogućena ako se sinteza određenih kristala ne može izvesti. Stoga se u ovom radu naglasak daje sintezi monokristala raznim metodama. BaNiS_2 je nodalni linijski Diracov polumetal u kojem se valentna i vodljiva vrpca dodiruju blizu Fermijeve energije duž prve BZ. Iako je dosad već istraživani, kristali koji nastaju sintezom su vrlo mali i u ovom radu izvršeno je nekoliko sinteza kojima se pokušala probiti ruta za dobivanje kvalitetnijih kristala. Fluks metodom i CVT metodom sintetizirani su monokristali veličina ≈ 1 mm, analizirani rendgenskom difrakcijom i XRF spektroskopijom i izmjerena im je otpornost do 2 K, koja pokazuje neobični pik na 50 K, dosad ne zabilježen. Rendgenskom difrakcijskom

analizom potvrđena je BaNiS₂ faza, a najbolji rast ostvaren je tzv. *self - flux* metodom. Monokristali WC - a čija je rešetka heksagonalna, a degeneracija elektronskih vrpca u BZ trostruka, dobiveni su također fluks metodom. Za ovu je sintezu modificirana visokotemperaturna peć jer se sinteza odvija u inertnoj atmosferi argona do 1800 °C. Dobiveni monokristali veličine su do 5 mm i analizirani su Laue difrakcijskom analizom koja potvrđuje heksagonalnu strukturu, a sastav je kvantitativno i kvalitativno analiziran XRF spektroskopijom. Uzroku su izmjerene otpornosti do 4 K pri raznim magnetskim poljima koje pokazuju normalno metalno ponašanje. Izmjerena je i otpornost u ovisnosti o magnetskom polju na različitim temperaturama. Sintetizirani su dovoljno veliki i kvalitetni uzorci koji se sada ili u budućnosti mogu ispitivati daljnjim optičkim i transportnim metodama.

Literatura

- [1] Ashcroft N. W., Mermin, D. Solid State Physics. 1st ed. Saunders College Publishers. 1976.
- [2] Berry connection and curvature https://en.wikipedia.org/wiki/Berry_connection_and_curvature, 20.6.2022
- [3] Armitage, N. P., Mele, E. J., Vishwanath, A. (2018). Weyl and Dirac semimetals in three-dimensional solids. *Reviews of Modern Physics*, 90(1).
- [4] Herring, C. (1937). Accidental Degeneracy in the Energy Bands of Crystals. *Phys. Rev.*, 52(4), 365– 373.
- [5] Fang, C. F. and H. W. and X. D. and Z. (2015). Topological nodal line semimetals. *Chinese Physics B*, 25(11), 117106.
- [6] Wehling, T. O., Black-Schaffer, A. M., Balatsky, A. V. (2014). Dirac materials. *Advances in Physics*, 63(1), 1–76.
- [7] Yao, Y., Ye, F., Qi, X. L., Zhang, S. C., Fang, Z. (2007). Spin-orbit gap of graphene: First-principles calculations. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 75(4), 2–5.
- [8] Sačer, D. Sinteza grafenova oksida i reduciranoga grafenova oksida te njihova površinska modifikacija za primjenu u superkondenzatorima. Doktorski rad. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologija, 2018.
- [9] Liu, L., Richardella, A., Garate, I., Zhu, Y., Samarth, N., Chen, C. (2015). Spin-polarized tunneling study of spin-momentum locking in topological insulators. 235437, 1–10.
- [10] Mückler, L., Yan, B., Casper, F., Chadov, S., Felser, C. (2013). Topological Insulators. *Springer Series in Materials Science*, 182, 123–139.
- [11] Haldane, F. D. M. (1988). Model for a quantum hall effect without Landau levels: Condensed-matter realization of the “parity anomaly.” *Physical Review Letters*, 61(18), 2015–2018.

- [12] Bradlyn, B., Cano, J., Wang, Z., Vergniory, M. G., Felser, C., Cava, R. J., Bernevig, B. A. (2016). Beyond Dirac and Weyl fermions: Unconventional quasiparticles in conventional crystals. *Science*, 353(6299).
- [13] Burkov, A. (2016). Topological semimetals. *Nature Materials*, 15(11), 1145–1148.
- [14] Nilforoushan, N., Casula, M., Amaricci, A., Caputo, M., Caillaux, J., Khalil, L., Papalazarou, E., Simon, P., Perfetti, L., Vobornik, I., Das, P. K., Fuji, J., Barinov, A., Santos-cottin, D., Klein, Y., Fabrizio, M., Gauzzi, A., Marsi, M. (2021). Moving Dirac nodes by chemical substitution. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 118, 1–8.
- [15] Santos-Cottin, D., Casula, M., De’Medici, L., Le Mardelé, F., Wyzula, J., Orlita, M., Klein, Y., Gauzzi, A., Akrap, A., Lobo, R. P. S. M. (2021). Optical conductivity signatures of open Dirac nodal lines. *Physical Review B*, 104(20), 1–6.
- [16] Bradlyn, B., Cano, J., Wang, Z., Vergniory, M. G., Felser, C., Cava, R. J., Bernevig, B. A. (2016). Beyond Dirac and Weyl fermions: Unconventional quasiparticles in conventional crystals. *Science*, 353(6299).
- [17] Kittel, C., *Introduction to solid state physics* (8th ed.). John Wiley Sons. 2004.
- [18] Wan, X., Turner, A. M., Vishwanath, A., 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*, 83(20), 1–9.
- [19] Lv, B. Q., Weng, H. M., Fu, B. B., Wang, X. P., Miao, H., Ma, J., Richard, P., Huang, X. C., Zhao, L. X., Chen, G. F., Fang, Z., Dai, X., Qian, T., Ding, H. (2015). Experimental discovery of weyl semimetal TaAs. *Physical Review X*, 5(3).
- [20] Tachibana, Makoto. *Beginner’s Guide to Flux Crystal Growth*. Springer, 2017. DoI: 10.1007/978-4-431-56587-1.
- [21] Ben Smida, Y., Marzouki, R., Kaya, S., Erkan, S., Faouzi Zid, M., Hichem Hamzaoui, A. (2020). *Synthesis Methods in Solid-State Chemistry. Synthesis Methods and Crystallization*.

- [22] Shamoto, S., Tanaka, S., Ueda, E., Sato, M. (1995). Single crystal growth of BaNiS 2. 154, 197–201.
- [23] He, J. B., Chen, D., Zhu, W. L., Zhang, S., Zhao, L. X., Ren, Z. A., Chen, G. F. (2017). Magnetotransport properties of the triply degenerate node topological semimetal tungsten carbide. *Physical Review B*, 95(19), 2–5.
- [24] Gietzelt, T., Eichhor, L. (2012). Mechanical Micromachining by Drilling, Milling and Slotting. *Micromachining Techniques for Fabrication of Micro and Nano Structures*. <https://doi.org/10.5772/34124>
- [25] CVT metoda za sintezu monokristala <https://www.intechopen.com/chapters/43029>, 20.6.2022
- [26] Ma, J. Z., He, J. B., Xu, Y. F., Lv, B. Q., Chen, D., Zhu, W. L., Zhang, S., Kong, L. Y., Gao, X., Rong, L. Y., Huang, Y. B., Richard, P., Xi, C. Y., Choi, E. S., Shao, Y., Wang, Y. L., Gao, H. J., Dai, X., Fang, C., ... Ding, H. (2018). Three-component fermions with surface Fermi arcs in tungsten carbide. *Nature Physics*, 14(4), 349–354.
- [27] Zhu, W. L., He, J. B., Xu, Y. J., Zhang, S., Chen, D., Shan, L., Yang, Y. F., Ren, Z. A., Li, G., Chen, G. F. (2020). Fermiology of ZrTe with triply degenerate nodes and highly anisotropic magnetization. *Physical Review B*, 101(24), 1–8.
- [28] Okamoto, H. (2009). Ni-S (Nickel-Sulfur). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 30(1), 123–123.
- [29] Santos-Cottin, D., Gauzzi, A., Verseils, M., Baptiste, B., Fève, G., Freulon, V., Plaçais, B., Casula, M., Klein, Y. (2016). Anomalous metallic state in quasi-two-dimensional BaNiS₂. *Physical Review B*, 93(12), 1–8.
- [30] Klein, Y., Casula, M., Santos-Cottin, D., Audouard, A., Vignolles, D., Fève, G., Freulon, V., Plaçais, B., Verseils, M., Yang, H., Paulatto, L., Gauzzi, A. (2018). Importance of nonlocal electron correlation in the BaNiS₂ semimetal from quantum oscillations studies. *Physical Review B*, 97(7), 1–8.