

# Diracovi polumetali s magnetskim uređenjem Eu atoma

---

**Akšamović, Luka**

**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:217:501860>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-28**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

Luka Akšamović

Diracovi polumetali s magnetskim uređenjem Eu  
atoma

Diplomski rad

Zagreb, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ  
FIZIKA; SMJER ISTRAŽIVAČKI

**Luka Akšamović**

Diplomski rad

**Diracovi polumetali s magnetskim  
uređenjem Eu atoma**

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

Ocjena diplomskog rada: \_\_\_\_\_

Povjerenstvo: 1. \_\_\_\_\_

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

Datum polaganja: \_\_\_\_\_

Zagreb, 2022.





## Sažetak

Diracova materija grupno je ime za materijale u kojima se javljaju pobuđenja koja se mogu prikladno opisati Diracovom jednadžbom. U tu klasu materijala spadaju grafen, topološki izolatori, 3D Diracovi polumetali, Weylovi polumetali te ostali. U ovom diplomskom radu proučavana su svojstva tri materijala:  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$ ,  $\text{EuCd}_2\text{Pb}_2$  te  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$  za koje se smatra da pripadaju klasi Diracovih materijala. Sva tri navedena spoja su izostrukturalna i po mnogim svojstvima slična. U kontekstu Diracove materije posebno su zanimljiva magnetska svojstva ovih triju materijala koja dolaze od uređenja europijevih atoma. U nastavku rada bit će detaljno opisan proces sinteze monokristala triju navedenih materijala. Na sintetiziranim uzorcima napravljena je rendgenska difrakcija na prahu čime je potvrđena željena struktura dobivenih kristala. Pomoću Laueove difrakcije određene su orijentacije kristalnih osi za dobivene uzorke, dok je pomoću rendgenske fluorescentne spektroskopije određen atomski udio elemenata u kristalima. Poznavanje orijentacije kristala omogućilo je mjerenje transportnih svojstava materijala duž određenih kristalnih osi. Pomoću niskotemperaturnog mjernog postava izmjerena je ovisnost otpornosti materijala o temperaturi u rasponu od sobne temperature do 2 K, ovisnost otpornosti materijala o magnetskom polju te Hallov koeficijent.

Ključne riječi: Magnetski Diracovi sustavi, magnetsko uređenje, sinteza monokristala, magnetotransportna svojstva

# Dirac semimetals with magnetically ordered Eu atoms

## Abstract

A group of materials that experience excitations which can be described by the Dirac equation are referred to as the Dirac matter. Graphene, topological insulators, 3D Dirac semimetals, Weyl semimetals, and many others belong to this group. Here, we study the properties of these three compounds;  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$ ,  $\text{EuCd}_2\text{Pb}_2$ , and  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$ . According to the previously published measurements, these are considered to be Dirac materials. All three compounds are isostructural and mutually similar by many different properties. The most interesting, in the context of the Dirac matter, are their magnetic properties, originating from the arrangement of europium atoms. In this work, we explain the synthesis of single crystals of the three compounds in detail. We present the results of testing the structure of the synthesized single crystals by performing the X-ray diffraction method on powder samples. Using the Laue diffraction method, we find the orientations of the crystal axes for the synthesized single crystals, and using the X-ray fluorescence spectroscopy we determine their elemental compositions. Furthermore, utilizing the obtained information on the orientation, we measure the transport properties of single crystals of the three materials along the a priori determined crystal axes. We use a low-temperature measurement setup to test how the electrical resistance depends on the temperature, magnetic field and we find the corresponding Hall coefficients.

Keywords: magnetic Dirac systems, magnetic order, single crystal synthesis, magnetotransport properties

# Sadržaj

<b>1</b>	<b>Uvod</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Diracovi materijali</b>	<b>3</b>
2.1	Grafen . . . . .	3
2.2	Topološki izolatori . . . . .	7
2.3	Weylovi polumetali . . . . .	8
2.4	Diracovi polumetali . . . . .	11
<b>3</b>	<b>Magnetski Diracovi materijali na bazi europija</b>	<b>13</b>
3.1	Magnetizam europijevog atoma . . . . .	13
3.2	Pregled spojeva . . . . .	14
3.2.1	EuCd <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> . . . . .	15
3.2.2	EuCd <sub>2</sub> As <sub>2</sub> . . . . .	16
3.2.3	EuCd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> . . . . .	17
<b>4</b>	<b>Fluks-metoda sinteze</b>	<b>18</b>
4.1	Općenito o metodi . . . . .	18
4.2	Željeni ishod . . . . .	19
4.3	Mehanizam rasta . . . . .	21
4.4	Bitni koraci u sintezi . . . . .	25
4.4.1	Priprema . . . . .	25
4.4.2	Odabir fluksa . . . . .	26
4.4.3	Odabir programa pećnice . . . . .	26
<b>5</b>	<b>Sinteza EuCd<sub>2</sub>X<sub>2</sub></b>	<b>28</b>
5.1	Proces sinteze . . . . .	28
5.2	Rezultati sinteze . . . . .	30
<b>6</b>	<b>Eksperimentalne metode karakterizacije</b>	<b>39</b>
6.1	Rendgenska difrakcija . . . . .	39
6.1.1	Laueova rendgenska difrakcija . . . . .	41
6.1.2	Rendgenska difrakcija na prahu . . . . .	42
6.2	Rendgenska fluorescentna spektroskopija . . . . .	42
6.3	Transportna mjerenja . . . . .	43

<b>7</b>	<b>Rezultati karakterizacije</b>	<b>46</b>
7.1	Rendgenska difrakcija . . . . .	46
7.2	Laueova rendgenska difrakcija . . . . .	49
7.3	Rendgenska fluorescentna spektroskopija . . . . .	52
7.4	Transportna mjerenja . . . . .	55
<b>8</b>	<b>Zaključak</b>	<b>63</b>
	<b>Literatura</b>	<b>66</b>

# 1 Uvod

Diracovi materijali široka su klasa materijala u fizici čvrstog stanja kojima je zajedničko to da se neka njihova svojstva mogu vrlo učinkovito opisati Diracovom jednadžbom. U takvim materijalima dolazi do dodira valentne i vodljive vrpce u točki koja se naziva Diracova točka, a u njenoj blizini disperzija je linearna. Za neki materijal kažemo da je Diracov materijal ukoliko se u njemu pojavljuju Diracove točke u blizini Fermijeve energije te jednako bitno ako postoji neki simetrijski odnosno topološki razlog koji osigurava stabilnost Diracove točke, odnosno sprječava uklanjanje degeneracije te otvaranje energetskog procijepa. U ovim materijalima se kao niskoenergetska pobuđenja pojavljuju kvazičestice koje su matematički analogne Diracovim, Weylovim te Majorana fermionima u fizici elementarnih čestica. Kako Weylove i Majorana čestice nisu uočene u prirodi, pomoću ove klase materijala otvara se mogućnost proučavanja takvih pojmova iz fizike visoke energije u laboratoriju čvrstog stanja. Osim što su veoma zanimljivi zbog akademskih razloga, ova klasa materijala zbog svojih specifičnih svojstava nudi i mogućnost primjene u mikroelektronici, kvantnom računanju, spintronici te drugim područjima [1] [2] [3]. Diracovi materijali novo su te vrlo aktivno područje istraživanja. U zadnjih nekoliko godina popis materijala za koje se potvrdilo da su Diracovi materijali znatno je narastao, međutim na tom popisu još uvijek gotovo da ni nema magnetskih materijala [4]. Utjecaj magnetizma u ovom kontekstu je vrlo bitan zbog slamanja simetrije na vremensku inverziju kristala što uvelike može promijeniti svojstva Diracovih materijala. Pred nekoliko godina započinju istraživanja nove klase magnetskih Diracovih materijala čija bi magnetska svojstva dolazila od europijevog atoma [5] [6]. Tema ovog diplomskog rada bit će sinteza upravo takvih magnetskih Diracovih polimetala na bazi europija. Glavni cilj ovog rada bilo je uspostavljanje uspješne sinteze spojeva  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$ ,  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  te  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$  što je veoma zahtjevno zbog činjenice da je europij koji je ključan element tih spojeva izrazito reaktivan element te lako reagira s kisikom, vodenom parom, te na visokim temperaturama čak i s kvarcom. Nakon uspostave uspješne sinteze sljedeći cilj je bilo dobivanje što kvalitetnijih uzoraka koji se kasnije mogu koristiti za razna mjerenja. U 2. poglavlju ovog rada bit će dan kratki teorijski pregled različitih vrsta Diracovih materijala. U 3. poglavlju slijedi pregled dosad objavljenih istraživanja te predviđanja o nekim europijevim spojevima s

naglaskom na  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$ ,  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  te  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$  koji su i sintetizirani u sklopu ovog istraživanja. U 4. poglavlju će se govoriti općenito o fluks-metodi sinteze, glavnim koracima te čestim problemima koji se susreću prilikom te metode sinteze. 5. poglavlje posvećeno je detaljnom opisu sinteza koje su odrađene u sklopu ovog rada te su predstavljeni rezultati tih istih sinteza. U 6. poglavlju bit će ukratko predstavljene eksperimentalne metode pomoću kojih su se karakterizirali dobiveni kristali, a u 7. poglavlju su rezultati tih mjerenja izneseni. Na uzorcima je provedena rendgenska difrakcija na prahu, Laueova rendgenska difrakcija te rendgenska fluorescentna spektroskopija, a kako se prilikom istraživanja spoj  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  pokazao izrazito zanimljivim, nad njime je provedeno i mjerenje otpornosti u rasponu od sobne temperature do 2 K, izmjerena je ovisnost otpornosti o magnetskom polju te je određen Hallov koeficijent. U zadnjem poglavlju bit će dan zaključak te sažetak najbitnijih rezultata mjerenja te saznanja dobivenih prilikom izrade ovog rada. Također, na samom kraju bit će dan i pogled u budućnost gdje će biti predložena daljnja istraživanja koja se nastavljaju na ovu istu temu.

## 2 Diracovi materijali

Diracova materija je pojam kojim se opisuje široka klasa materijala u fizici čvrstog stanja kojima je zajedničko to što se neka njihova svojstva mogu vrlo efikasno opisati Diracovom jednadžbom, odnosno sljedećim hamiltonijanom:

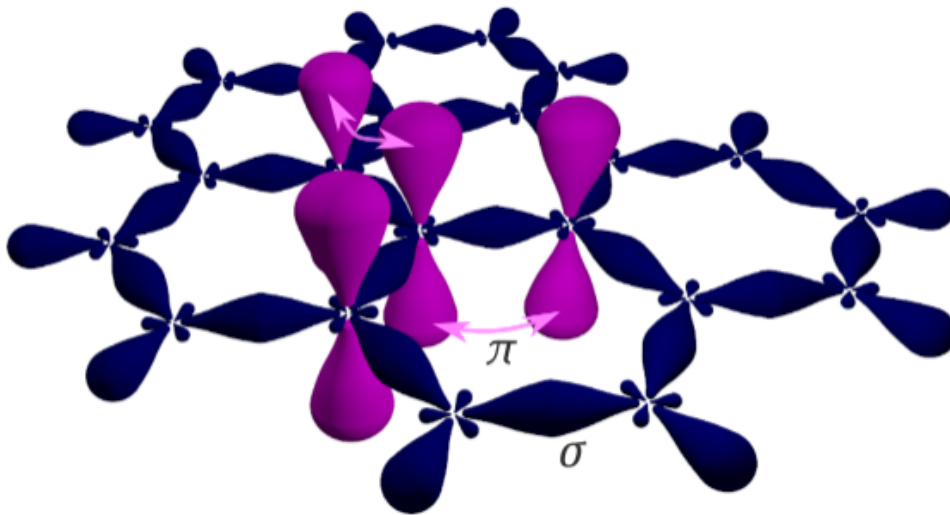
$$H_D = v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} + \Delta \sigma_z \quad (2.1)$$

gdje je  $v_F$  Fermijeva brzina,  $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  gdje je  $\sigma_i$  Paulijeva matrica,  $\mathbf{p}$  impuls, a  $\Delta$  predstavlja energetska procijep između vodljive i valentne vrpce. U fizici visoke energije Diracova jednadžba koristi se za opis elementarnih čestica koje se pojavljuju u standardnom modelu. Istovremeno u ovoj klasi materijala postoje niskoenergetska pobuđenja koja se manifestiraju kao kvazičestice čija su svojstva opisana istom tom Diracovom jednadžbom. Iz navedenog razloga Diracovi materijali veoma su zanimljivo područje istraživanja jer povezuju dva veoma različita područja moderne fizike. Osim zbog čiste teorijske znatiželje, Diracovi materijali pružaju interes za daljnja istraživanja i zbog nekih svojih fizikalnih svojstava zbog čega se očekuje njihova praktična primjena u mikroelektronici, spintronici, kvantnim računalima itd. [1] [2] [3]. Postoje i druga imena kojima se još ponekad nazivaju Diracovi materijali kao na primjer kvantni materijali ili topološki materijali. Naziv kvantna materija koristi se za sve materijale čija osnovna elektronska i magnetska svojstva imaju netrivialno kvantnomehaničko porijeklo, odnosno ne mogu se objasniti u potpunosti koristeći semi-klasične pristupe temeljene na razini elementarne Schrödingerove jednadžbe [7]. Također, kao što će kasnije biti objašnjeno u više detalja, većina bitnih svojstava Diracove materije proizlazi iz topologije odnosno raznih simetrija koje se pojavljuju u nekom kristalu zbog čega se ovu klasu materijala nekad naziva i imenom topološki materijali. Najvažniji predstavnici iz klase Diracovih materijala su grafen, topološki izolatori, Diracovi polumetali, Weylovi polumetali te ostali. U nastavku slijedi kratki pregled već spomenutih predstavnika Diracove materije.

### 2.1 Grafen

Grafen je najpoznatiji te prvi otkriveni primjer Diracove materije [8]. Radi se o alotropskoj modifikaciji ugljika, jednom sloju grafita. Svaki ugljikov atom ima četiri

valentna elektrona smještenih u  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  te  $p_z$  orbitalama te se tako svaki ugljikov atom može povezati s četiri susjedna ugljikova atoma. U slučaju da se zaista svaki ugljikov atom okruži s četiri druga ugljikova atoma dolazi do hibridizacije orbitala, jedna  $s$  te tri  $p$  orbitale hibridiziraju se u četiri  $sp^3$  orbitale koje sve međusobno zatvaraju jednaki kut. Periodičkim ponavljanjem takvih veza dobiva se dobro poznata dijamantna struktura. S druge strane, kod grafena svaki atom ugljika okružuje se s tri, a ne s četiri atoma ugljika te je dobivena struktura dvodimenzionalna. Ako pretpostavimo da se grafen nalazi u  $x - y$  ravnini tada znači da su  $s$ ,  $p_x$  te  $p_y$  orbitale hibridizirale u tri  $sp^2$  orbitale koje međusobno zatvaraju kut od  $120^\circ$  te kut od  $90^\circ$  s preostalom  $p_z$  orbitalom [9].

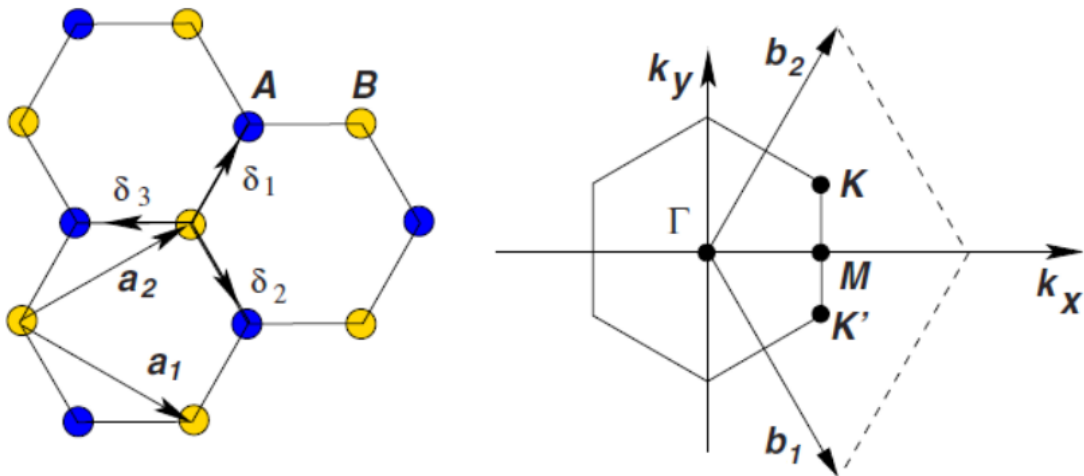


Slika 2.1: Slika prikazuje dvodimenzionalnu heksagonalnu strukturu grafena. Na skici su također označene  $\sigma$  veze nastale preklapanjem  $sp^2$  orbitala te  $\pi$  veze između preostalih  $p_z$  orbitala [10].

Periodičkim ponavljanjem takve strukture dobiva se dvodimenzionalna heksagonalna rešetka. Veze nastale preklapanjem susjednih  $sp^2$  orbitala nazivaju se  $\sigma$  veze dok veze između susjednih  $p_z$  orbitala nazivamo  $\pi$  veze. Jedinična ćelija ove heksagonalne strukture sastoji se od dva atoma ugljika koji su na slici 2.2 označeni s dvije različite boje, sa slike se može primijetiti kako je svaki atom jedne boje okružen s po tri atoma druge boje, a vektori kojima je opisan pomak do tri susjedna atoma naznačeni su s  $\delta_1$ ,  $\delta_2$  te  $\delta_3$ .

Valentni elektroni koji sudjeluju u  $\sigma$  vezama puno su jače vezani od onih koji tvore  $\pi$  veze te ih stoga možemo zanemariti prilikom analize ako nas samo zanima disperzija u blizini Fermijeve energije. Takvu disperziju tada možemo izračunati unutar





Slika 2.2: (a) Heksagonalna struktura grafena s naznačenim primitivnim vektorima. Atomi ugljika pojavljuju se u dvije boje što odgovara činjenici da jedinična ćelija ima dva atoma u bazi. (b) Prva Brillouinova zona grafena s naznačenim vektorima recipročne rešetke [11].

modela zvanog aproksimacija čvrste veze. Općenito prilikom razmatranja ovakvih sustava radi se podjela elektrona na one dubokoležeće koji zajedno s jezgrama tvore rešetku pozitivno nabijenih iona te na valentne elektrone. Valentne se elektrone dalje može podijeliti ovisno o stupnju lokalizacije, odnosno jačine vezanja valentnog elektrona za svoj matični pozitivno nabijeni ion. Za elektrone koji tvore  $\pi$  veze u grafenu primjenjuje se model čvrste veze unutar kojeg se pretpostavlja da je svaki takav elektron lokaliziran oko svog matičnog atoma, međutim dopušta se mogućnost 'preskoka' elektrona na druge atome. 'Preskakanjem' elektrona na obližnje atome ostvaruje se vezanje čija je jačina opisana integralom preskoka koji se označava s  $t$ . Ako sada primijenimo ovakav model na analizu grafena čiji su primitivni vektori odabrani kao na slici 2.2 dobivamo sljedeći hamiltonijan koji opisuje sustav [11]:

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} \left( a_{\sigma,i}^\dagger b_{\sigma,j} + \text{h.c.} \right). \quad (2.2)$$

U ovom hamiltonijanu  $a_{\sigma,i}$  predstavlja skok elektrona spina  $\sigma$  s čvora  $i$  u podrešetci A na neki od prvih susjeda. Suprotno tomu  $a_{\sigma,i}^\dagger$  predstavlja skok elektrona s nekog od prvih susjeda na čvor  $i$  u podrešetci A. Na isti način  $b_{\sigma,i}$  te  $b_{\sigma,i}^\dagger$  predstavljaju preskoke elektrona ali u podrešetci B gdje se podrešetke A i B odnose na atome plave odnosno žute boje na slici 2.2. Drugi član u zagradi označen je sa h.c. te on predstavlja

hermitski konjugat prvog člana u zagradi. U prethodnom hamiltonijanu zapravo se pojavljuju i drugi članovi koji odgovaraju preskocima elektrona na čvorove koji nisu prvi susjedi međutim njihov doprinos je puno manji te se može zanemariti. Kako se u jediničnoj ćeliji nalaze dva atoma, prikaz pojednostavljenog hamiltonijana (2.2) u reprezentaciji valnog vektora  $\mathbf{k}$  vodi na sljedeću  $2 \times 2$  matricu:

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} 0 & \xi(\mathbf{k}) \\ \xi^*(\mathbf{k}) & 0 \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

gdje je

$$\xi(\mathbf{k}) = -t \left( e^{i\delta_1 \cdot \mathbf{k}} + e^{i\delta_2 \cdot \mathbf{k}} + e^{i\delta_3 \cdot \mathbf{k}} \right). \quad (2.4)$$

Na kraju, energetske vrpce grafena dobivene u aproksimaciji prvih susjeda su:

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm |\xi(\mathbf{k})|. \quad (2.5)$$

Predznaci  $\pm$  opisuju dvije vrpce, odnosno dvije grane disperzije. Zbog spinskog stupnja slobode svako stanje  $E(\mathbf{k})$  mogu popuniti dva elektrona, što znači da je u osnovnom stanju cijela donja grana  $E(\mathbf{k})$  popunjena, dok je gornja u potpunosti prazna. Od posebne važnosti za grafen su točke na rubovima Brillouinove zone označene na slici 2.2 s  $\mathbf{K}$  i  $\mathbf{K}'$ . Za te dvije točke izraz (2.5) iščezava te se zatvara procijep između vodljive i valentne vrpce. Na mjestima dodira vrpci postoji četverostruka degeneracija i to upravo na Fermijevoj energiji  $E(\mathbf{K}) = E(\mathbf{K}') = 0$ . Razvoj hamiltonijana za male vrijednosti  $\mathbf{k}$  oko točke  $\mathbf{K}$  vodi na sljedeći hamiltonijan:

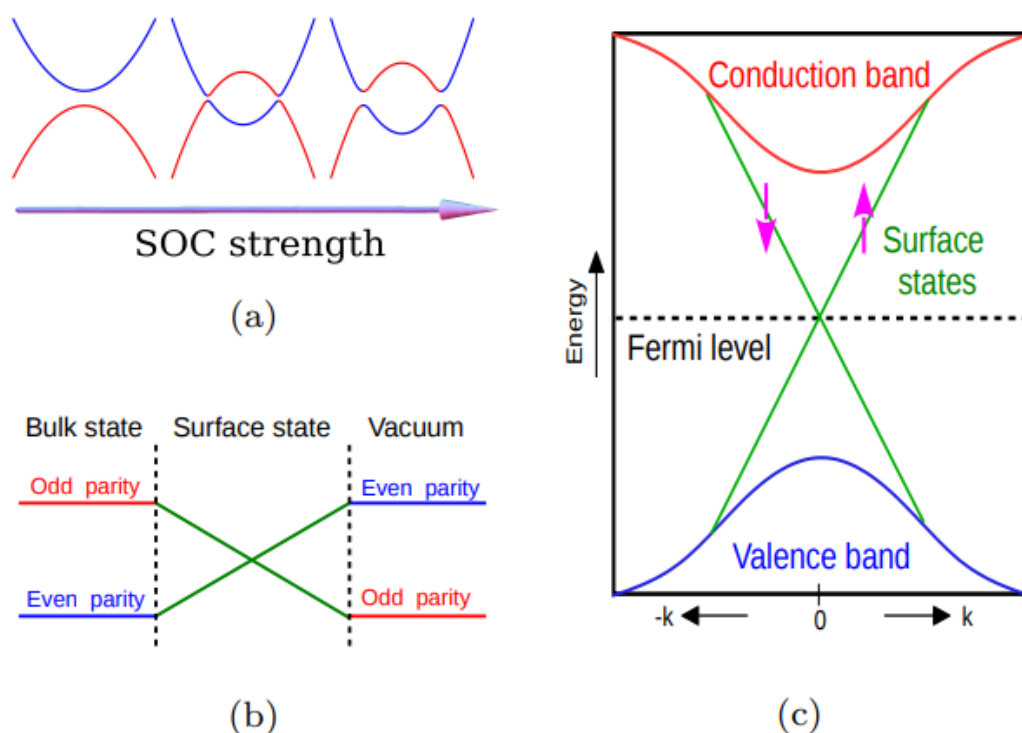
$$H(\mathbf{k}) = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & k_x - ik_y \\ k_x + ik_y & 0 \end{pmatrix} = \hbar v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k} \quad (2.6)$$

što je upravo dvodimenzionalni Diracov hamiltonijan u kojemu je brzina svjetlosti zamijenjena Fermijevom brzinom  $v_F$ . Razvoj hamiltonijana oko točke  $\mathbf{K}'$  vodio bi na isti rezultat uz zamjenu  $k_y$  s  $-k_y$ . Možemo reći da je ključno za nastanak ovakve disperzije bila destruktivna interferencija tri člana preskoka u izrazu (2.4) oko nekih posebnih točaka u Brillouinovoj zoni, što je uzrokovano simetrijom kristalne rešetke. Osim u već spomenutim točkama  $\mathbf{K}$  i  $\mathbf{K}'$ , vodljiva i valentna vrpca se dodiruju u ukupno šest točaka. Preostale točke mogu se dobiti rotacijom dvije spomenute točke za 120 odnosno 240 stupnjeva. Od tih šest točaka jedino su točke  $\mathbf{K}$  i  $\mathbf{K}'$  nezavisne,

a preostale su im zbog simetrije u potpunosti ekvivalentne. Također, bitna stvar u dobivenom razvoju (2.6) je nepostojanje člana proporcionalnog sa  $\sigma_z$  koji bi otvorio procijep između vrpce te uklonio degeneraciju. Taj član odgovarao bi konačnoj Diracovoj masi kvazičestica koje opisuju niskoenergetska pobuđenja. Takav član proporcionalan sa  $\sigma_z$  se zapravo i pojavljuje ako se prilikom analize uzme u obzir spin-orbit međudjelovanje, ali kako je ugljikov atom relativno malen taj efekt je obično zanemarivo mali [12].

## 2.2 Topološki izolatori

Topološki izolatori nova su vrsta kvantnih materijala koju karakteriziraju različita svojstva u unutrašnjosti i na površini materijala. Topološki izolatori jednako kao i obični izolatori imaju konačan energetski procijep između vodljive i valentne vrpce u cijeloj unutrašnjosti kristala, međutim na rubu materijala, odnosno na njegovoj granici s vakuumom ili običnim izolatorom, nužno postoje vodljiva stanja. Razlog zašto se ova klasa izolatora naziva topološki izolatori je taj što valne funkcije koje opisuju elektronska stanja u unutrašnjosti tih materijala 'žive' u Hilbertovom prostoru koji ima netrivialnu topologiju [13]. S obzirom na vrstu netrivialne topologije Hilbertovog prostora može se napraviti daljnja podjela ove klase materijala, no sve te podvrste mogu se grupirati u topološke klase ekvivalencije gdje je svakoj klasi pridružena neka topološka invarijanta  $\nu$ . Topološka invarijanta  $\nu$  diskretan je broj koji ne može promijeniti svoju vrijednost na mjestu gdje postoji procijep između energetskih vrpce u materijalu. Posljedica toga je da na kontaktnom području između običnih izolatora ili vakuuma, koji imaju trivijalnu topologiju Hilbertovog prostora, te topološkog izolatora, koji u svojoj unutrašnjosti ima netrivialnu topologiju Hilbertovog prostora, mora doći do zatvaranja energetskog procijepa odnosno dodirivanja vrpce [14]. Ta površinska stanja su vodljiva te su opisana Diracovim hamiltonijanom zbog čega topološki izolatori pripadaju klasi Diracovih materijala. Također, bitna karakteristika topoloških izolatora je ta da je netrivialna topologija u unutrašnjosti sistema zaštićena nekom vrstom simetrije, uglavnom simetrijom vremenske inverzije. Ta simetrija čini topološka stanja otpornima na perturbacije. Nadalje zbog jakog spin-orbit međudjelovanja uklonjena je spinska degeneracija na površini te spinovi površinskih stanja postaju vezani uz  $\mathbf{k}$  tako da je spin uvijek okomit na  $\mathbf{k}$  [15]. Takva



Slika 2.3: (a) Slika prikazuje utjecaj jakog spin orbit međudjelovanja na vrpce u materijalu. (b) Nastala je situacija u kojoj su vrpce u unutrašnjosti materijala invertirane u odnosu na okolni vakuum ili obični izolator što dovodi do križanja vrpce na površini materijala. (c) Linearna disperzija površinskih stanja topološkog izolatora [14].

kiralna površinska stanja zanimljiva su s teoretskog gledišta jer otvaraju mogućnost realizacije Majorana fermiona u ovoj vrsti materijala [12].

### 2.3 Weylovi polumetali

Weylovi polumetali su klasa materijala kojoj je glavna karakteristika pojava Diracovih čunjeva odnosno stožaca koji predstavljaju područje linearne disperzije u svim smjerovima oko takozvane Diracove točke te u ovoj vrsti materijala te točke uvijek dolaze u parovima [12]. Diracova točka nastaje na mjestu dodira dviju vrpce, te da bi se materijal smatrao Weylovim polumetalom, bitno je da se barem jedan par Diracovih točaka nalazi u blizini Fermijeve energije jer u suprotnome te točke ne bi mnogo utjecale na svojstva materijala. Pitanje koje se logično nameće je stabilnost već spomenutih Diracovih točaka, jer kao što nas teorija računa smetnje uči, svaka takva degeneracija bit će uklonjena osim ako ne postoji razlog za suprotno. Možemo pretpostaviti da je takva točka slučajno nastala iz bilo kojeg razloga te pro-

vjeriti njenu stabilnost sljedećom kratkom analizom. Dakle, pretpostavimo da se dvije vrpce u nekom trodimenzionalnom kristalu diraju u točki  $\mathbf{k}_0$  prve Brillouinove zone na nekoj energiji  $\epsilon_0$ . U blizini te točke moguće je napraviti Taylorov razvoj hamiltonijana u  $k$ -prostoru, uz pretpostavku izotropnosti taj razvoj imao bi sljedeću općenitu formu [16] :

$$H(\mathbf{k}) = \epsilon_0 \sigma_0 \pm \hbar v_F (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (2.7)$$

gdje su  $\sigma_i$  Paulijeve matrice, a  $\sigma_0$  je jedinična  $2 \times 2$  matrica. U ovom hamiltonijanu može se primijetiti da mijenjajući sve dostupne parametre  $\epsilon_0$ ,  $\mathbf{k}_0$  te  $v_F$  nije moguće ukloniti degeneraciju odnosno dodir vrpce u točki  $\mathbf{k}_0$ . Mijenjanjem dostupnih parametara jedino se mijenja položaj točke dodira te nagib disperzije u blizini te točke. Formalni razlog zašto tu točku nije moguće ukloniti je taj da se u hamiltonijanu pojavljuju sve tri Paulijeve matrice te onda nije moguće pronaći  $2 \times 2$  matricu koja će antikomutirati s hamiltonijanom što bi bilo nužno za otvaranje energetskog procijepa između vrpce [12]. Nužni fizikalni uvjeti koji moraju biti zadovoljeni da bi prethodni argumenti vrijedili su da je materijal trodimenzionalan te da su vrpce nedegenerirane. Za ispunjenje drugog uvjeta veoma je bitna simetrija samog sustava. Ako neki kristalni sustav ima neki centar inverzije tada je taj sustav simetričan s obzirom na operator inverzije  $P$ , a ako materijal nije magnetski tada će biti i simetričan s obzirom na operator vremenske inverzije  $\Theta$ . Fundamentalno svojstvo svih fermiona je da vrijedi sljedeća relacija:

$$(P\Theta)^2 = -1. \quad (2.8)$$

Kao posljedica toga, sustavi koji su simetrični i na  $P$  i na  $\Theta$  istovremeno imaju dvostruku degeneraciju vrpce za svaku vrijednost  $\mathbf{k}$ . Iz toga se zaključuje da za postojanje neuklonjivih točki u kojima se dodiruju vrpce, u kristalu mora doći do loma bilo  $P$  ili  $\Theta$  simetrije. Drugim riječima, svi Weylovi polumetali moraju nužno biti ili necentrosimetrični, ili magnetski materijali ili oboje [4].

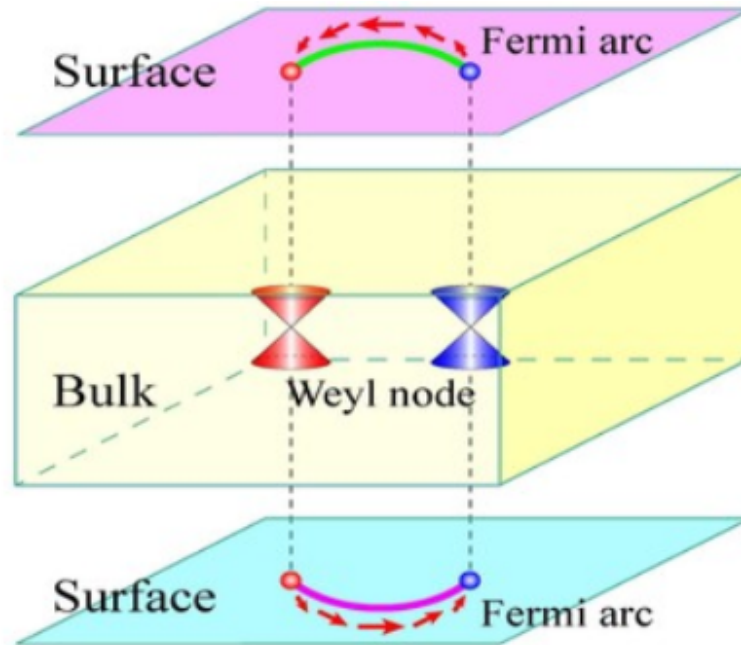
Ako se vratimo na hamiltonijan (2.7), možemo primijetiti da konstanta  $\epsilon_0$  ima interpretaciju nultočke energije te zbog jednostavnosti možemo napraviti odabir  $\epsilon_0 = 0$ . Hamiltonijan koji nam tada preostaje, do na trivijalnu zamjenu brzine svjetlosti s Fermijevom brzinom, poznat je u fizici elementarnih čestica kao Weylov hamiltonijan

nijan odakle ovoj klasi materijala dolazi i ime. Weylov hamiltonijan opisuje relativističke bezmasene kiralne fermione. Takve elementarne čestice za sada nisu opažene u prirodi, a u ovoj klasi materijala oni se pojavljuju kao kvazičestice koje odgovaraju niskoenergetskim pobuđenjima što ovu klasu materijala čini veoma zanimljivom za istraživanja. Iako Weylovi fermioni za sada nisu opaženi u prirodi, moguće je matematički prikazati opažene masivne fermione standardnog modela kao kombinaciju dva bezmasena Weylova fermiona suprotne kiralnosti, gdje je interakcija između Weylovih fermiona suprotne kiralnosti mehanizam nastanka mase masivnih čestica. Dva moguća predznaka  $+/-$  koji se pojavljuju u hamiltonijanu upravo odgovaraju dvjema mogućim kiralnostima u kojima se pojavljuju Weylovi fermioni. Weylov hamiltonijan (2.8) također je topološki netrivialan objekt te se može definirati topološka invarijanta kao tok vektorskog polja  $\Omega(\mathbf{k})$  kroz bilo koju površinu koja zatvara Diracovu točku gdje je  $\Omega(\mathbf{k})$  definirano kao [16]:

$$\Omega(\mathbf{k}) = \pm \frac{\mathbf{k}}{2|\mathbf{k}^3|}. \quad (2.9)$$

Vektorsko polje  $\Omega(\mathbf{k})$  naziva se Berryjeva zakrivljenost, a opisana topološka invarijanta odgovara kiralnosti Diracove točke. U trenutku kada se uvede pojam kiralnosti, obično se te iste točke krenu nazivati Weylovim točkama dok pojam Diracove točke ostaje rezerviran za nekiralne slučajeve. Iz definicije topološke invarijante može se interpretirati Weylove točke koje imaju pozitivnu odnosno negativnu kiralnost kao izvore odnosno ponore Berryjeve zakrivljenosti  $\Omega(\mathbf{k})$ . Ta interpretacija implicira da sve Weylove točke uvijek dolaze u paru suprotnih kiralnosti zato što silnice Berryjeve zakrivljenosti ne mogu prelaziti preko granica prve Brillouinove zone odnosno sve silnice Berryjeve zakrivljenosti moraju imati početak i kraj unutar prve Brillouinove zone [12]. Jedini način na koji je to moguće je ako unutar prve Brillouinove zone ima jednak broj ponora i izvora Berryjeve zakrivljenosti, odnosno ako Weylove točke dolaze u paru suprotne kiralnosti. To je ujedno i topološki razlog stabilnosti Weylovih točaka. Ako neka Weylova točka postoji, nije ju moguće ukloniti osim ako se ne 'anihilira' s drugom Weylovom točkom suprotne kiralnosti. Važna posljedica činjenice da se Weylove točke ponašaju kao izvori i ponori Berryjeve zakrivljenosti je pojava Fermijevih lukova. Radi se o slučaju kada postoji rub materijala u realnom prostoru koji je paralelan sa spojnicom para Weylovih točaka u  $k$ -prostoru, tada postoje lokalizirana

površinska stanja koja su ograničena na projekciju intervala između para Weylovih točaka na prvu Brillouinovu zonu površine materijala [16]. Takva površinska stanja mogu se eksperimentalno detektirati ARPES (kutno razlučiva fotoelektronska spektroskopija) eksperimentalnom tehnikom [3] [17] [18] [19].



Slika 2.4: Na slici je shematski prikaz Weylovog polumetala, dva stošca predstavljaju linearnu disperziju oko Weylovih točaka. Različitim bojama stožaca naznačeno je da se radi o Weylovim točkama suprotne kiralnosti. Fermijevi lukovi spajaju površinske projekcije Weylovih točaka suprotne kiralnosti [20].

## 2.4 Diracovi polumetali

U materijalima čiji je hamiltonijan simetričan na prostornu i na vremensku inverziju, pojavljuju se vrpce koje su dvostruko degenerirane. Ako u takvom materijalu postoji linearno sjecište dviju dvostruko degeneriranih vrpca, nastaje Diracova točka s četverostrukom degeneracijom. Ako se ta točka nalazi u blizini Fermijeve energije, tada taj materijal nazivamo Diracovim polumetalom. Međutim, u općenitom slučaju dolazi do uklanjanja degeneracije i nastanka energetskog procijepa između dviju vrpca, a takva situacija je opisana sljedećim hamiltonijanom [16]:

$$H(k) = \begin{pmatrix} \hbar v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k} & m \\ m & -\hbar v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k} \end{pmatrix}. \quad (2.10)$$

Ovaj hamiltonijan u biti opisuje situaciju u kojoj se dva Weylova fermiona od-

nosno dvije Weylove točke nalaze na istom mjestu u Brillouinovoj zoni. Dijagonalni članovi odgovaraju dvama Weylovim fermionima suprotne kiralnosti, dok nedijagonalni članovi  $m$  opisuju miješanje dva Weylova fermiona te su zaslužni za otvaranje energetskog procijepa između dviju vrpca. Gornji hamiltonijan odgovarao bi Diracovim polumetalima u slučaju kada bi parametar miješanja  $m$  iščezavao. Općenito to nije slučaj te je potreban neki dodatan fizikalni razlog koji će biti zaslužan za iščezavanje parametra  $m$  te za stabilnost nastale četverostruko degenerirane Diracove točke. Glavni razlog nestabilnosti Diracove točke je taj što dvije spomenute Weylove točke imaju suprotnu kiralnost te će se veoma lako anihilirati ukoliko neka simetrija to ne spriječi. Postoje dva različita mehanizma koji vode do nastanka stabilnih Diracovih točaka. U prvom slučaju je nužna nesimorfna simetrija odnosno simetrija na kombinaciju rotacije i parcijalne translacije. Također je nužno da se Diracova točka nalazi na mjestu visoke simetrije u Brillouinovoj zoni. Međutim, Diracovi polumetali s ovim mehanizmom stabilizacije Diracove točke za sada nisu eksperimentalno opaženi [21].

Drugi mehanizam vezan je uz štíćenje Diracove točke simetrijom u situaciji dodira vrpca uzrokovanog inverzijom vrpca [22]. Općenito, kod invertiranih vrpca dolazi do otvaranja energetskog procijepa te je dodir vrpca izbjegnuto, međutim, moguća je situacija u kojoj ipak dolazi do križanja vrpca u prisustvu rotacijske simetrije i ako te dvije vrpce imaju različite rotacijske svojstvene vrijednosti te se križaju na osi rotacijske simetrije. Ta situacija opisuje se sljedećim hamiltonijanom [16]:

$$H = \hbar v_F (\tau^x \sigma^z k_x - \tau^y k_y) + m(k_z) \tau^z \quad (2.11)$$

gdje su  $\tau$  i  $\sigma$  Paulijeve matrice koje opisuju orbitalne odnosno spinske stupnjeve slobode, a  $m(k_z) = -m_0 + m_1 k_z^2$ . Za svojstvene vrijednosti operatora  $\sigma = \pm 1$  ovaj hamiltonijan opisuje četiri Weylove točke, po dvije na lokacijama  $k_{\pm} = (0, 0, \pm(m_0/m_1)^{1/2})$ . Na svakoj od te dvije lokacije nalaze se dvije Weylove točke suprotne kiralnosti te se spajaju u jednu četverostruko degeneriranu Diracovu točku. Za razliku od prvog spomenutog mehanizma, u ovom slučaju Diracove točke uvijek dolaze u paru te je ovakav mehanizam eksperimentalno potvrđen na primjerima  $\text{Na}_3\text{Bi}$  te  $\text{Cd}_2\text{As}_3$  [12] [16].



## 3 Magnetski Diracovi materijali na bazi europija

### 3.1 Magnetizam europijevog atoma

Općenito, glavni faktor za razumijevanje magnetizma nekog atoma je način na koji se vežu spinski i orbitalni angularni momenti svih elektrona u ljuskama. Moguće je napraviti podjelu atomskih sustava na tri općenita slučaja; ako su sve ljuske popunjene vrijedit će  $J = L = S = 0$  te će takvi atomi biti dijamagnetski odnosno opirat će se vanjskom magnetskom polju. Drugi slučaj su atomi u čijim vrpčama nedostaje jedan elektron do polupopunjenja, u tom slučaju ukupni angularni moment  $J$  iščezava, no  $S$  i  $L$  su općenito različiti od nule. Tada se, osim dijamagnetskog doprinosa magnetizmu, koji je uvijek prisutan, pojavljuje i paramagnetski doprinos koji dolazi od nesparenih elektrona koji se žele poravnati s vanjskim magnetskim poljem. U treći slučaj spadaju atomi čiji ukupni angularni moment  $J$  ne iščezava, što je općenito slučaj kod prijelaznih metala te rijetkih zemalja u što spada i slučaj europijevog atoma. U ovom slučaju magnetizam dolazi od polupopunjenih d i f orbitala koje daju velik paramagnetski doprinos. Ion europija dolazi u dva moguća oksidacijska stanja;  $\text{Eu}^{3+}$  čiji ukupni angularni moment  $J$  iščezava, te drugom, po pitanju magnetizma puno zanimljivijem stanju  $\text{Eu}^{2+}$ . Europijev ion u  $\text{Eu}^{2+}$  stanju ima pet nesparenih elektrona u f orbitali te ukupni angularni moment  $J = 7/2$ . Spojevi u kojima se europij pojavljuje u oksidacijskom stanju  $2+$  imat će tada, zbog velikog broja nesparenih elektrona u f orbitali te velikog ukupnog angularnog momenta, jako izražena magnetska svojstva. U takvim metaličnim te polumetalničnim spojevima magnetizam neće dolaziti od vodljivih elektrona, već od dubokoležećih, jako vezanih elektrona iz f orbitale [23] [24]. Tada se vodljivi elektroni mogu ostaviti po strani te se magnetizam promatra u modelu fiksiranih magnetskih momenata na čvorovima kristalne rešetke na mjestima gdje se nalaze europijevi atomi. Takav model vodi na Curiejev zakon:

$$\chi_{zz} = \frac{C}{T} \quad (3.1)$$

gdje  $\chi$  predstavlja magnetsku susceptibilnost,  $T$  temperaturu, a  $C$  je konstanta. Rezultat opisuje ravnotežu između magnetskih dipola koji se žele orijentirati u smjeru vanjskog magnetskog polja te termičkih fluktuacija koje pokušavaju nasumično ori-

jentirati dipole. Rezultat je moguće proširiti ako se prilikom analize uzme u obzir i međusobna interakcija dipola što vodi na Curie-Weissov zakon:

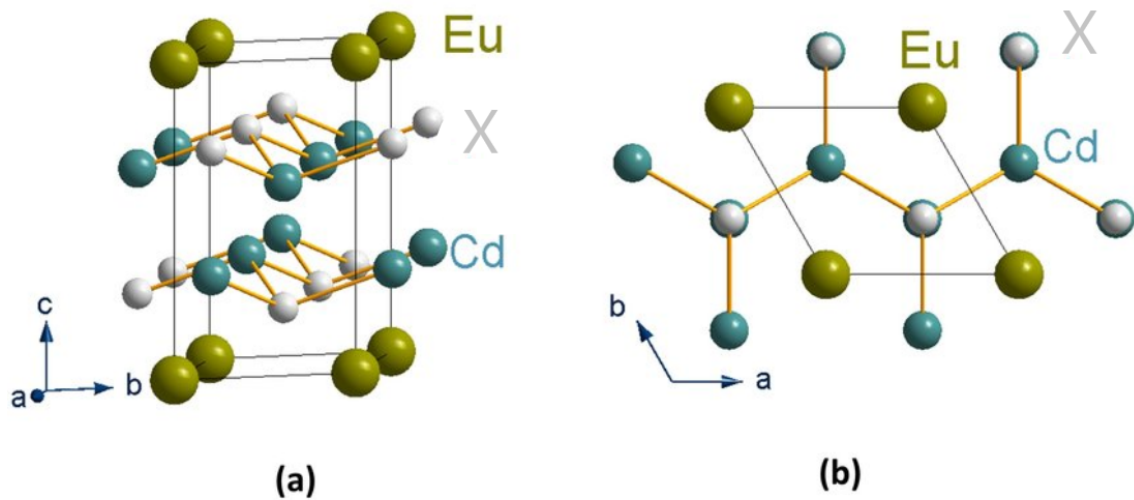
$$\chi_{zz} = \frac{C}{T - T_c}. \quad (3.2)$$

Kritična temperatura  $T_c$ , koja se sada pojavljuje, predstavlja temperaturu pri kojoj su termičke fluktuacije dovoljno male da se dipoli uspijevaju urediti i bez vanjskog polja, već isključivo radi međusobne interakcije. U slučaju kada je parametar  $T_c$  pozitivan nazivamo ga Curiejeva temperatura te taj parametar opisuje temperaturu na kojoj dolazi do prijelaza materijala iz neuređenog stanja u feromagnetsko uređenje. Ako je, pak, parametar  $T_c$  negativan, tada uvodimo Néelovu temperaturu  $T_N = -T_c$  koja predstavlja temperaturu prijelaza materijala iz neuređenog stanja u stanje anti-feromagnetskog uređenja.

### 3.2 Pregled spojeva

Diracovi materijali aktualno su te relativno novo područje istraživanja. Teoretski radovi i DFT (eng. density-functional theory) računski predviđaju velik broj različitih kristala koji pripadaju klasi Diracovih materijala, međutim, broj uspješno sintetiziranih i eksperimentalno potvrđenih takvih materijala još je uvijek mali [25]. Najbitnija svojstva Diracovih materijala dolaze od postojanja ili nepostojanja simetrije kristalne rešetke na prostornu, i vremensku inverziju. Broj pronađenih Diracovih materijala, kod kojih je slomljena simetrija na vremensku inverziju, odnosno materijali su magnetski, izrazito je malen [4]. Nedavna teoretska predviđanja, temeljena na *ab initio* računima, upućuju potragu, za upravo takvim magnetskim Diracovim materijalima, u smjeru spojeva na bazi europija općenitog oblika  $\text{EuX}_2\text{Y}_2$ . U ovom radu glavni fokus će biti na tri takva spoja:  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$ ,  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$  te  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$ . Tri navedena spoja dijele istu strukturu prikazanu na slici 3.1.

Radi se o trigonalnoj kristalnoj rešetci koja pripada  $P\bar{3}m1$  prostornoj grupi. Ovim spojevima također je zajednički magnetizam, koji dolazi od jako vezanih  $f$  elektrona europija te slama simetriju na vremensku inverziju, što je uvjet za postojanje Weylovih točaka u materijalima koji su centrosimetrični kao što ovi spojevi i jesu. U nastavku slijedi detaljniji opis dosad istraženih karakteristika vezanih uz ove spojeve.



Slika 3.1: Prikaz trigonalne strukture u koju kristaliziraju tri navedena spoja.  $\text{Eu}^{2+}$  ioni okruženi su sa 6  $\text{X}^{3-}$  iona gdje je  $\text{X}=\text{P}$ ,  $\text{As}$  ili  $\text{Sb}$  te tako tvore  $\text{EuX}_6$  oktaedre. Kristalna rešetka simetrična je na rotacije za 120 stupnjeva oko c-osi [26].

### 3.2.1 $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$

Na temelju *ab initio* računa predviđena su zanimljiva svojstva ovog materijala te se isti spoj prepoznao kao potencijalni kandidat za magnetski Diracov materijal [27]. Teorijska predviđanja potvrđena eksperimentom pokazala su da se radi o topološkom izolatoru čije je osnovno stanje antiferomagnetsko. Međutim, vanjskim magnetskim poljem  $B > 3.2$  T dolazi do poravnanja europijevih spinova te materijal prelazi u feromagnetsko stanje te postaje Weylov polumetal. Sve nastale Weylove točke nalaze se na liniji koja prolazi kroz  $\Gamma$  točku prve Brillouinove zone i paralelna je sa (001) kristalnim smjerom. Eksperimentalno su opaženi Fermijevi lukovi na (100) te (010) površinama što je jasan potpis Weylovog polumetala. Svi ranije otkriveni Weylovi polumetali kao što su TaAs, (W/Mo)Te<sub>2</sub> te ostali, spadali su u tip Weylovog polumetala u kojima je slomljena simetrija na inverziju u prostoru, odnosno ti kristali su bili ne-centrosimetrični. Za razliku od njih,  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$  prvi je pronađeni magnetski Weylov polumetal, odnosno za nastanak Weylovih točaka odgovorno je slamanje simetrije na vremensku, a ne prostornu inverziju [27]. Jedan od nedostataka ovog materijala kao idealnog kandidata za proučavanje magnetske Weylove materije je to što je osnovno stanje antiferomagnetsko, a ne feromagnetsko. Kristal se sastoji od feromagnetskih ravnina koje su antiferomagnetski naslagane duž c-smjera pa je potrebno vanjsko magnetsko polje koje će dovesti sustav u feromagnetsko stanje. Na temelju *ab initio*

računa predloženo je dopiranje materijala s nekim drugim elementima kako bi sustav u osnovnom stanju bio feromagnetski Weylov polumetal, međutim eksperimentalno to za sada nije postignuto [27]. Također, idealni materijal za proučavanje Weylovih fermiona imao bi što manji broj Weylovih točaka, idealno samo jedan par u blizini Fermijeve energije. U ovom materijalu, s druge strane, postoji pet parova Weylovih točaka u rasponu  $\pm 0.1$  eV oko Fermijeve energije. Toliki broj Weylovih točaka znatno komplicira teorijsku analizu u pozadini eksperimenata [27].

### 3.2.2 EuCd<sub>2</sub>As<sub>2</sub>

Po mnogim svojstvima ovaj spoj sličan je prethodno opisanom spoju EuCd<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> što je i očekivano jer jedina razlika je zamjena atoma antimona s atomima arsena koji se nalaze jedan iznad drugog u periodnom sustavu elemenata. Ipak, EuCd<sub>2</sub>As<sub>2</sub> pokaže se kao povoljniji materijal za istraživanje svojstava topoloških izolatora. Kao što je već spomenuto, idealan Diracov materijal za provođenje istraživanja je onaj sa što manjim brojem Diracovih odnosno Weylovih točaka kako bi se topološki efekti što jasnije i jednostavnije manifestirali. Za razliku od spoja EuCd<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> kod kojega se pojavljuje pet parova Weylovih točaka, u ovom spoju pojavljuju se samo dva para [28]. Osim toga, postoje zanimljiva predviđanja temeljena na DFT računima koja govore kako je u ovom materijalu, u stanju feromagnetizma uz vanjsko magnetsko polje, moguće dvije Weylove točke suprotne kiralnosti, koje se nalaze u neposrednoj blizini  $\Gamma$  točke, pogurati da se u njoj i spoje te anihiliraju. Anihiliranjem te dvije Weylove točke nestaju, a na mjestu dodira otvara se energetski procijep. Nakon toga preostaje samo jedan par Weylovih točaka. Sljedeća stvar koja čini ovaj materijal izrazito zanimljivim je velika promjena njegovih svojstava ovisno o uvjetima sinteze samog materijala. Naime, DFT računi te prvi eksperimentalni podatci pokazali su da je osnovno stanje ovog materijala Diracov polumetal s antiferomagnetskim uređenjem [29]. Kao i u EuCd<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>, kristal se sastoji od feromagnetskih ravnina koje su antiferomagnetski naslagane duž  $c$  smjera. Kao što je već spomenuto, vanjskim magnetskim poljem moguće je napraviti prijelaz materijala u feromagnetsko stanje gdje će onda slamanje vremenske inverzije pretvoriti ovaj materijal iz Diracovog u Weylov polumetal. No, za EuCd<sub>2</sub>As<sub>2</sub> *ab initio* računom predviđa se da je moguće ostvariti feromagnetsko uređenje i bez vanjskog magnetskog polja ako se materijal dopira barijem prilikom sinteze [30]. Štoviše, eksperimentalno je pokazano da je moguće ostvariti feromag-

netnsko osnovno stanje i bez dopiranja ako se samo promijene uvjeti sinteze. Tako Na Hyun *et al.* [28] objavljuju kako je moguće dobiti feromagnetske uzorke ovog materijala tako da se prilikom sinteze ne koristi stehiometrijski omjer elemenata, već se koristi suvišak europija, ali je i dalje dobiven isti spoj. Osim mijenjanja stehiometrije pokazuju i kako mijenjanje drugih faktora prilikom sinteze kao što su vrsta korištenog fluksa utječu na svojstva dobivenog materijala. Predloženi mehanizam kojim način sinteze utječe na svojstva konačnog materijala je promjena koncentracije  $\text{Eu}^{2+}$  iona odgovornih za magnetska svojstva materijala. Osim u  $\text{Eu}^{2+}$  stanju koje ima 5 nesparenih elektrona te ukupni angularni moment  $J= 7/2$ , europijev ion pojavljuje se i u obliku  $\text{Eu}^{3+}$  kojem ukupni angularni moment iščezava. Zbog velike razlike magnetskih svojstava ovih dvaju iona, male promjene u njihovoj koncentraciji mogu utjecati na svojstva kristala [28]. Iz navedenoga je jasno da se radi o izrazito zanimljivom materijalu za daljnja istraživanja. Ne samo da se radi o Diracovom materijalu s malim brojem Diracovih odnosno Weylovih točaka, što je pogodno za istraživanje. Također je moguće manipuliranje tih istih topoloških svojstava materijala korištenjem vanjskog magnetskog polja ili promjenama uvjeta sinteze.

### 3.2.3 $\text{EuCd}_2\text{P}_2$

Iako strukturalno i kemijski veoma sličan prethodnim dvaju spojevima,  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$  ima neka značajna odstupanja. Najzanimljivije od njih je pojava izuzetno velikog magnetootpora na niskim temperaturama što ga čini zanimljivim iz praktičnih razloga radi potencijalne primjene u spintronici, magnetskim sensorima, hard diskovima i sličnom [31]. Dosad se u te svrhe gotovo isključivo koriste spojevi na bazi manganovih oksida koji posjeduju daleko veće vrijednosti magnetootpora od ostalih poznatih materijala. No,  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$  ima usporedive veličine magnetootpora s manganovim oksidima iako im nije sličan niti po strukturi (trigonalna umjesto perovskitne), niti po drugim svojstvima koja se smatraju bitnim za postojanje velikog magnetootpora u manganovim oksidima kao što su miješanje dvije različite valencije ( $\text{Mn}^{3+}$  te  $\text{Mn}^{4+}$ ) ili prisustvo kisika. To ovaj spoj čini zanimljivim s teorijskog aspekta jer je potrebno nekako objasniti postojanje toliko velike vrijednosti magnetootpora na niskim temperaturama. Otpornost materijala na niskim temperaturama smanji se za 4 reda veličine uključivanjem magnetskog polja od nekoliko T. Predloženi mehanizam koji objašnjava toliku vrijednost magnetootpora je postojanje snažnih magnetskih fluk-

tuacija koje budu potisnute magnetskim poljem. Ponovno je za svojstva materijala ključan magnetizam koji dolazi od europijevog  $\text{Eu}^{2+}$  iona te je zato i kod ovog spoja kao i kod  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  otvorena mogućnost mijenjanja svojstava materijala mijenjanjem uvjeta sinteze koji će utjecati na koncentraciju  $\text{Eu}^{2+}$  iona [31].

## 4 Fluks-metoda sinteze

### 4.1 *Općenito o metodi*

Fluks-metoda sinteze jedan je od najčešćih načina dobivanja monokristala nekog materijala. Mnogi materijali mogu se otopiti u nekom otapalu te veličina zvana topivost govori o maksimalnoj količini materijala koji se može otopiti u nekoj količini otapala. Ova metoda sinteze kristala zasniva se na činjenici da je topivost funkcija temperature. Za većinu materijala topivost raste s porastom temperature. Ta činjenica omogućava da se na visokim temperaturama otopi velika količina materijala u nekom otapalu, a tada se otopina sporo hladi. U nekom trenutku hlađenja otopina postaje prezasićena što znači da je u tom trenutku u otopini otopljeno više tvari nego što to topivost dopušta. Prezasićeno stanje je termodinamički nestabilno, te u nekom trenutku kreće kristalizacija, proces u kojem dio otopljene materije prelazi nazad u kruto stanje. Kristalizacija može spontano započeti u bilo kojem dijelu otopine, te jednom kada se formira početno zrno kristala, ono nastavlja rasti u svim smjerovima dok je god otopina prezasićena. Međutim, iako kristalizacija može započeti bilo gdje u otopini, puno je veća vjerojatnost da ona započne oko neke nečistoće u otopini. Kao nečistoća može poslužiti bilo što što će slomiti simetriju te učiniti energetski povoljnije kristalu da krene rasti oko te točke za razliku od bilo koje druge točke u otopini. Nečistoće dakle često služe kao centri nukleacije kristala. U kontekstu ove metode sinteze otapalo se naziva fluks od čega i dolazi samo ime ove metode. Pojam fluks odnosi se na otapala koja su u čvrstom agregatnom stanju na sobnoj temperaturi. Ta distinkcija je bitna u kontekstu sinteze kristala jer na kraju procesa sinteze dobiveni kristali ostaju zarobljeni unutar krutog fluksa. Tada, ovisno o vrsti materijala korištenog kao fluks, postoje različiti načini uklanjanja dobivenih kristala od fluksa. Prilikom fluks-metode sinteze postoji nekoliko ključnih koraka, a razni faktori koji se mogu mijenjati prilikom svakog od tih koraka znatno utječu na krajnji ishod sin-

teze. U nastavku poglavlja slijedi detaljniji opis glavnih koraka prilikom fluks-metode sinteze.

## **4.2 *Željeni ishod***

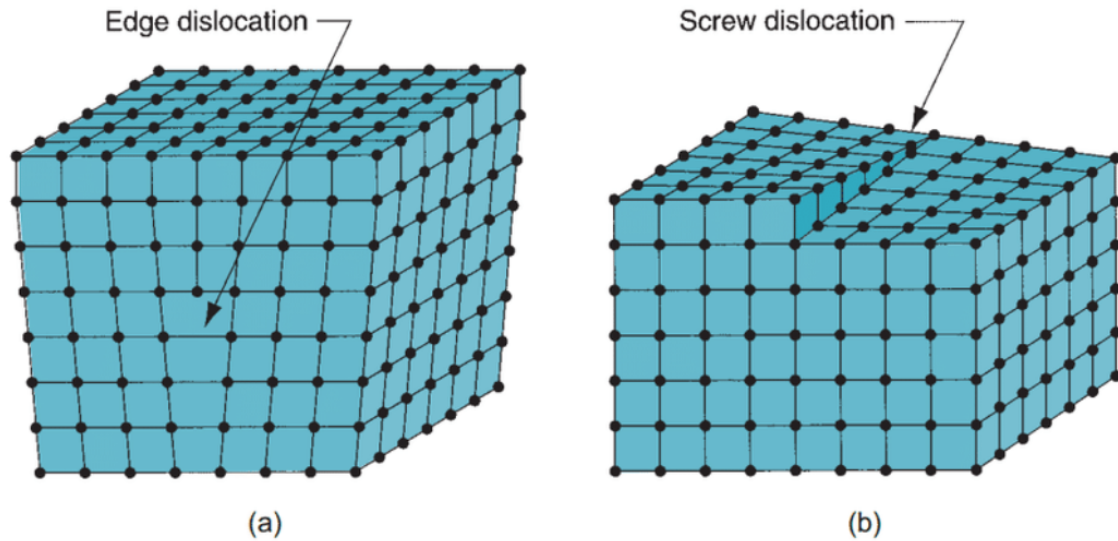
Prije detaljnije diskusije o pojedinim koracima sinteze, potrebno je definirati željeni ishod sinteze. Cilj svake sinteze može biti različit, no jedan od vrlo čestih ciljeva prilikom sinteze je dobivanje što većih te što kvalitetnijih monokristala nekog materijala. To je ujedno bio i cilj sinteza koje su napravljene u sklopu ovoga rada.

Veličina dobivenih kristala bitna je iz više razloga. Prvi razlog je čisto praktični, što je uzorak manji, to je teže raditi s njim, teže ga je pripremiti za razna mjerenja te postoji veća vjerojatnost da ga se slučajno ošteti prilikom rukovanja. Tako, na primjer, prilikom mjerenja raznih transportnih svojstava materijala, na uzorak je potrebno prilijepiti četiri ili više žica. Iako bi se u teoriji transportna mjerenja mogla mjeriti i na uzorcima veoma malih dimenzija, u praksi to često nije moguće jer dobro pričvršćivanje dovodnih žica na uzorak, a da se one međusobno ne dodiruju postaje suviše izazovan posao. Veličina uzorka je također bitna prilikom mjerenja specifičnog toplinskog kapaciteta nekog materijala, gdje je potrebna masa uzorka veća od nekoliko miligrama kako bi mjerenje bilo uspješno. Ako je masa uzorka manja od miligrama, toplinski kapacitet nije moguće izmjeriti na standardnim postavama jer je toplinski kapacitet takvog uzorka toliko mali da postane zamaskiran zbog doprinosa platforme na koji je uzorak pričvršćen te doprinosa neke masti ili ljepila pomoću kojeg se uzorak obično pričvršćuje na mjernu platformu. Veličina uzorka još je bitna prilikom optičkih te nekih drugih mjerenja, kao na primjer prilikom rendgenske difrakcije te rendgenske fluorescentne spektroskopije ili difrakcije neutrona za što je potreban uzorak s dimenzijama većim od centimetra u svakome smjeru. Isto tako, razna mjerenja imaju ograničenja na gornju granicu veličine uzorka. Međutim, ta ograničenja obično ne predstavljaju problem jer se veličina uzorka često može po volji smanjivati rezanjem, kalanjem, poliranjem ili nekom drugom metodom.

Drugi navedeni cilj sinteze je da dobiveni kristali budu što veće kakvoće. Tu je najprije potrebno razjasniti što se točno misli kada se kaže da je kristal više ili manje kvalitetan. Idealni monokristal nekog materijala sastoji se od neke konfiguracije atoma koja se periodički ponavlja u beskonačnost te ispunjava cijeli prostor. Takav

idealni kristal, naravno, u praksi nije moguć, u stvarnosti su svi kristali konačnih dimenzija te u tom slučaju površina narušava svojstva periodičnosti te simetrije kristala. Možemo se međutim ograničiti samo na promatranje unutrašnjosti kristala te zanemariti sve površinske efekte. No, čak ni tad u praksi gotovo nikad ne možemo reći da se radi o idealnom monokristalu zbog raznoraznih defekata te nečistoća koje se pojavljuju u kristalu. Primjerice, umjesto da se kroz cijeli kristal ponavlja isti uzorak nekih atoma na nekim lokacijama u kristalu, neki od tih atoma mogu biti zamijenjeni atomom nekog drugog elementa. U tom slučaju govorimo o kemijskim nečistoćama. Ponekad se takve nečistoće dodaju namjerno u materijal kako bi mu se promijenila svojstva na željeni način, međutim, kemijske nečistoće koje nisu namjerno dodane smatraju se veoma nepoželjnim. U kristalima se također pojavljuju takozvani točkasti defekti. Dva najčešća primjera su vakancije te intersticijalni defekti. Ukoliko bi iz idealnog kristala jednostavno uklonili jedan atom tako da na njegovom mjestu preostane šupljina, dobili bi vakanciju. Intersticijalni defekt je pak suprotan pojam, njega dobivamo umetanjem dodatnog atoma između atoma idealnog kristala. Intersticijalni defekt često bude neki atom malog radijusa, što mu omogućava da lako popuni prazninu između atoma kristala. Osim točkastih defekata postoje i linijski defekti, od kojih su dva najčešća stepenasta (bridna) te vijkasta dislokacija. Kod stepenaste dislokacije jedna cijela ravnina atoma naglo staje, a u slučaju vijkaste dislokacije jedan dio kristala pomaknut je za pola atomskog razmaka u odnosu na drugi dio kristala kao što je prikazano na slici 4.1. Također, unutar kristala može doći do makroskopskih defekata koji izvana nisu vidljivi. Moguće su pukotine te šupljine unutar samog kristala, kao i makroskopske nakupine nečistoća na nekim mjestima unutar kristala. Svaki od navedenih nečistoća i defekata može uveliko promijeniti svojstva kristala, zato ako ti defekti ili nečistoće nisu dodani namjerno u materijal, onda ih smatramo nepoželjnim. Za kraj je potrebno objasniti pojmove monokristal te polikristal. Možemo zamisliti kristal kod kojega se osnovni uzorak atoma ne ponavlja periodično kroz cijeli volumen kristala, već samo kroz neki manji, ali i dalje makroskopski veliki volumen unutar kristala. Jedan takav volumen se onda naziva zrno i unutar zrna postoji pravilnost i uređenost kao u idealnom kristalu. Monokristalom nazivamo kristal koji se sastoji od jednog velikog zrna, a ako se pak kristal sastoji od nakupine zrna koje su sve međusobno orijentirane u nasumičnim smjerovima, onda govorimo o polikristalu. U polikristalu regije između





Slika 4.1: a) Stepenasta dislokacija nastaje naglim prestajanjem protezanja jedne cijele kristalne ravnine. b) Vijkasta dislokacija nastaje kada je jedan dio ravnine pomaknut u okomitom smjeru za vektor kristalne rešetke u odnosu na drugi dio iste ravnine [32].

različitih zrna zovemo granice zrna te se u njima nalazi velik broj defekata. Velik broj defekata na granicama zrna može uvelike promijeniti svojstva materijala. Općenito se polikristali mogu sintetizirati znatno lakše od monokristala, ali monokristali su pogodniji za istraživanje novih svojstava nekog materijala jer daju uvid u intrinzična svojstva materijala.

Sada kada je dobro definiran cilj sinteze, moguće je međusobno uspoređivati različite metode prilikom sinteze te govoriti o tome koja je metoda bolja ili lošija. U nastavku će se tako smatrati da je neki parametar prilikom sinteze najbolji ako od svih dostupnih opcija on za rezultat sinteze daje monokristale koji su najveći i najkvalitetniji.

### 4.3 *Mehanizam rasta*

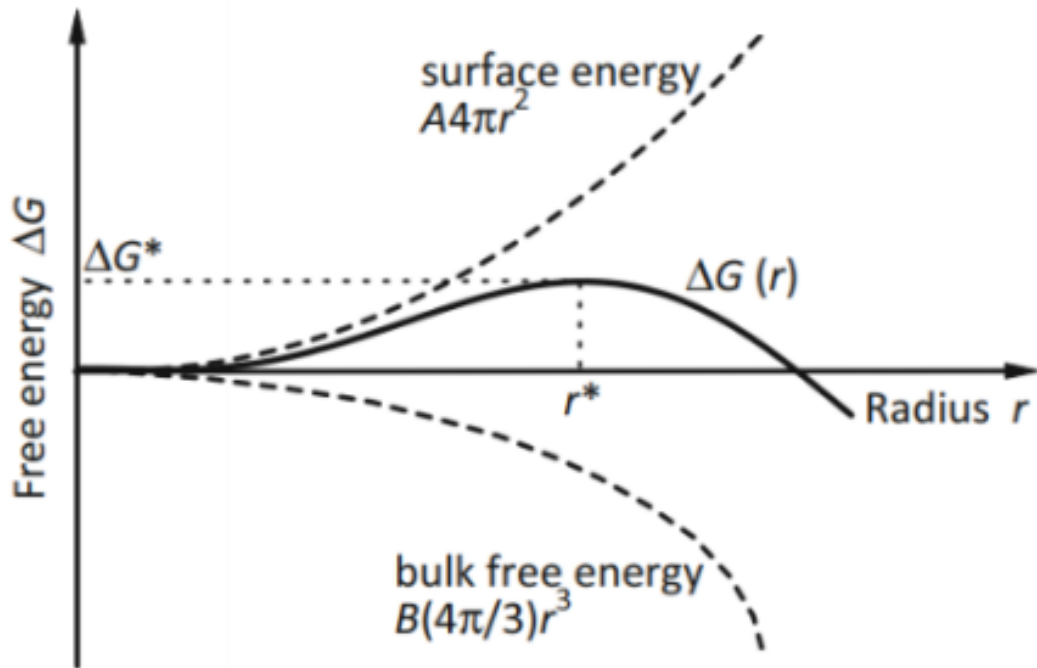
Najvažniji koncept, koji je potrebno razumjeti u kontekstu fluks-metode sinteze, je pojam prezasićenosti otopine. Veličina topivost koja je funkcija temperature govori nam koja je najveća količina neke tvari koja se može otopiti u otapalu na nekoj temperaturi. Ako je u otopini trenutno otopljeno više neke tvari nego što to topivost dopušta, kažemo da je otopina prezasićena. Prezasićene otopine termodinamički su nestabilne što rezultira time da se višak otopljenog materijala iz otopine kristalizira

te prelazi u čvrsto stanje. Fizikalno objašnjenje tog procesa je smanjenje slobodne energije sustava otopine i kristala. Kako je otapanje neke materije u otapalu u biti posljedica smanjenja slobodne energije tog sustava, a slobodna energija je općenito funkcija temperature, to za posljedicu ima i da topivost tvari ovisi o temperaturi. Ako je u otopini otopljeno točno onoliko materije kolika je topivost na toj temperaturi, kažemo da je otopina zasićena. Ako je u otopini otopljeno manje tvari od toga, tada je energetski povoljno za tu materiju da se nastavlja otapati u otopini sve dok ona ne postane zasićena. Međutim, ako je otopina prezasićena, postoji energetska barijera koju je potrebno nadvladati kako bi proces kristalizacije započeo. U prvoj aproksimaciji, slobodna energija novonastalog kristalića u otopini ima dva doprinosa; volumni te površinski. Čestice unutar volumena kristala sa svih strana su okružene kristalom te je njihova slobodna energija manja u odnosu na onu koje bi imale kao otopljene čestice u prezasićenoj otopini. S druge strane, čestice na rubu kristala te otopine vezane su sa suboptimalnim brojem veza te su pod velikim naprezanjem, njihova slobodna energija veća je u odnosu na otopljene čestice u otopini. Za razmatranje nas zapravo zanima razlika slobodne energije sustava, u slučaju kada u otopini postoji kristal, u odnosu na slučaj kada je sva materija otopljena. Tu razliku slobodnih energija označit ćemo s  $\Delta G$  te ju možemo aproksimirati s pozitivnim članom proporcionalnim površini kristala, te negativnim članom proporcionalnim volumenu kristala [33]:

$$\Delta G(r) = Ar^2 - Br^3 \quad (4.1)$$

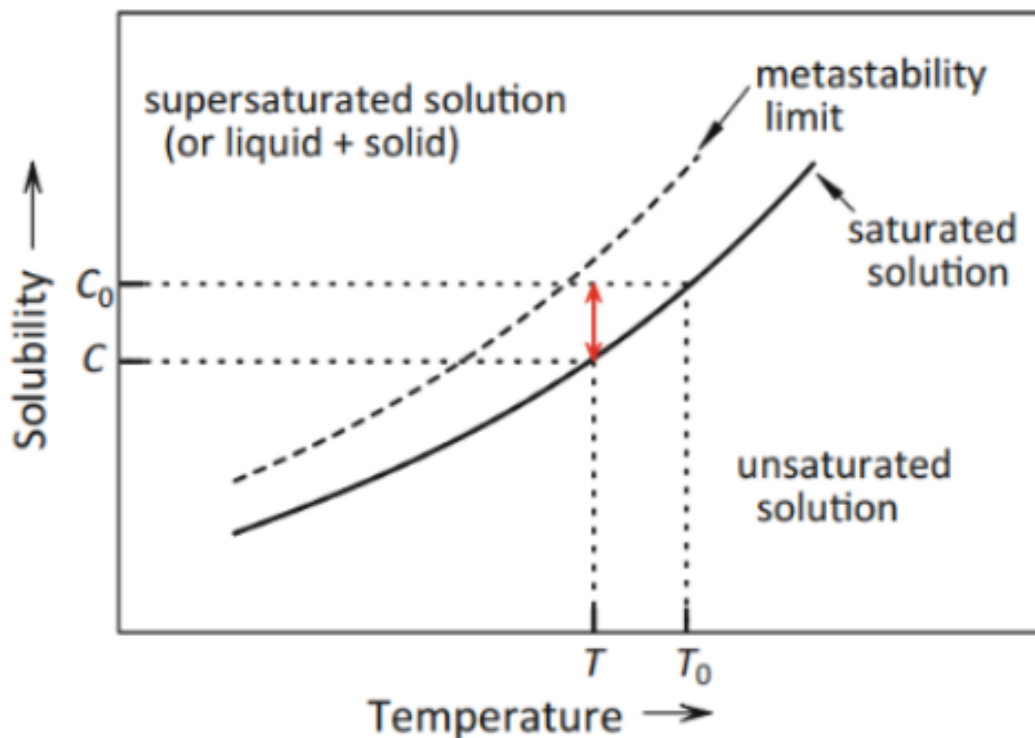
gdje je  $r$  radijus kristala u otopini. Točan iznos prefaktora A i B nije bitan za ovo razmatranje, već je dovoljno da se sa slike 4.2. promotri opći oblik ovakvog potencijala. Na slici je očito da postoji neka energetska barijera  $\Delta G(r^*)$  koju je potrebno prijeći da se rast kristala spontano nastavi. Termodinamički sustav pokušava minimizirati svoju slobodnu energiju. S grafa se može primijetiti da svi kristali manjeg radijusa od  $r^*$  to mogu napraviti tako da se smanje, to jest, ponovno otope u tekućinu. Tek za kristale koji dosegnu neki kritični radijus  $r^*$  postaje termodinamički povoljno nastaviti rasti.

Posljedica tog minimalnog radijusa kristala koji je potreban da se rast nastavi je ta da kristalizacija ne započinje odmah u otopini koja je premalo prezasićena. Nastanak



Slika 4.2: Općeniti oblik potencijala nastalog kristala sastoji se od pozitivnog doprinosa proporcionalnog površini te negativnog doprinosa proporcionalnog volumenu [33].

kristala je nasumičan proces jer je za to potrebno da se dovoljno velik broj otopljenih atoma 'sudari' u relativno kratkom vremenskom intervalu kako bi nastao kristalić većih dimenzija od  $r^*$  koji će tada postati stabilan i nastaviti rasti. U slučaju da se nedovoljan broj atoma poveže unutar nekog vremena i kristal ne dostigne dovoljnu veličinu određenu s  $r^*$ , tada je sa stajališta slobodne energije kristala povoljnije ponovno se otopiti u otopini. Taj efekt dodatno je pojačan činjenicom da, ako se na nekom mjestu u otopini krene formirati kristal, tada će se lokalno oko kristala smanjiti prezasićenost otopine jer je dio otopljenih atoma iz neposredne blizine već prešao u kruto stanje. Posljedica toga je postojanje jednog metastabilnog stanja prikazanog na slici 4.3. Na slici je punom linijom prikazana linija zasićenosti otopine u ovisnosti o temperaturi. Iscrtkanom linijom prikazana je granica metastabilnosti. Sustav koji se nalazi u nekom stanju koje se nalazi između tih dviju linija je prezasićen. Međutim zbog objašnjenog mehanizma u njemu neće doći do spontane kristalizacije, to jest, zbog inherentne nasumičnosti samog procesa moguće je da kristalizacija započne, no uglavnom za to je potrebno dugo vremena. Jednom kada sustav postane toliko prezasićen da se nađe s gornje strane metastabilne granice, onda do kristalizacije dolazi spontano i brzo u svim dijelovima otopine.



Slika 4.3: Punom linijom na grafu ovisnosti topivosti o temperaturi označena je linija zasićenja dok je iscrtkanom linijom označena granica metastabilnosti. Između tih linija nalazi se područje u kojem ne dolazi do formiranja novih kristala, no oni već postojeći mogu nastaviti svoj rast [33].

Gore opisana situacija bitno se mijenja ako u otopinu uvedemo nešto što može poslužiti kao centar nukleacije za otopljene atome u prezasićenoj otopini. To možemo napraviti unošenjem u sustav već gotovog kristala istog materijala kao onog otopljenog u otopini. U tom slučaju, čak i kada se otopina nalazi između granice zasićenosti te metastabilne granice, otopljeni atomi svejedno će kristalizirati. To je zato što se u otopini sad već nalazi kristal dimenzija većih od  $r^*$  koji je stabilan te se u tom slučaju njegov rast nastavlja dok je god otopina u kojoj se nalazi imalo prezasićena. U istu svrhu može poslužiti bilo kakva nečistoća u otopini, bilo to zrno prašine ili kemijska nečistoća u obliku atoma nekog stranog elementa u otopini. Kao centar nukleacije mogu čak poslužiti i fononi tako da u nekom dijelu otopine lokalno povećaju koncentraciju otopljenih atoma na kratko vrijeme, no dovoljno da započne proces kristalizacije. Zašto su nečistoće pogodne kao centri nukleacije, moguće je i slikovito pojasniti. Ako je slabo prezasićena otopina homogena onda je svaki djelić volumena te otopine u potpunosti ravnopravan svakom drugom djeliću volumena te se sustav tada 'ne može odlučiti' iz koje točke će se krenuti kristalizirati. Nečistoće bilo kojih vrsta tada slamaju simetriju sustava, više nije svaki djelić volumena ravnopravan, već

su neki preferirani u odnosu na druge.

## **4.4 Bitni koraci u sintezi**

### **4.4.1 Priprema**

Na početku same sinteze potrebno je proučiti dostupnu literaturu vezanu uz željeni kristal. Za mnoge često korištene kristale uglavnom je moguće pronaći detaljan opis i postupak cijele sinteze, međutim za neke novootkrivene ili rijetko korištene spojeve to nije slučaj. No čak i tada potrebno je proučiti literaturu vezanu uz spojeve i elemente koji se namjeravaju koristiti prilikom sinteze.

Bitno pitanje koje je potrebno proučiti u literaturi je kako reagiraju korišteni elementi u doticaju s kisikom, vodenom parom ili nekim drugim spojevima. Ako je to slučaj, onda je potrebno prilagoditi proces sinteze tako da se spriječi bilo kakva neželjena interakcija korištenih elemenata. Primjerice, doticaj s kisikom ili vodenom parom moguće je spriječiti tako da cijeli proces sinteze bude napravljen u atmosferi nekog inertnog plina ili u vakuumu. Također, čest slučaj je da neki od korištenih elemenata na visokim temperaturama reagiraju s metalima, staklima, ugljikom itd. što je bitno prilikom odabira lončića za sintezu (posudica unutar koje će se nalaziti otopljena smjesa elemenata) koji će se koristiti prilikom sinteze. Čest slučaj na koji je potrebno obratiti pažnju je da neki elementi ili spojevi koji međusobno ne reagiraju na sobnoj temperaturi ipak reagiraju međusobno prilikom visokih temperatura koje se postižu prilikom sinteze. Također, važno pitanje koje je nužno proučiti u literaturi prije ulaska u sam proces sinteze je kako korišteni elementi utječu na ljudsko zdravlje. Ako je neki od korištenih elemenata otrovan, potrebno je koristiti prikladnu zaštitnu opremu, također, potrebno je unaprijed imati plan što napraviti u slučaju nesreće, te na kraju kako pravilno odložiti takav otrovni otpad po završetku sinteze.

Zadnji korak prije nego što proces sinteze može započeti je provjera čistoće svog pribora koji će se prilikom sinteze koristiti. Taj pribor uključuje špatule, žličice, noževe, pincete te sve posude u kojima će se držati elementi za sintezu. Neispravno očišćen pribor nužno će uvesti nečistoće u sustav te rezultirati lošijim ishodom sinteze. Iz istog razloga bitno je da se u sintezi koriste elementi visoke kvalitete koji na pakiranju imaju istaknut maksimalni udio nečistoća, ako je taj udio nezadovoljavajući, taj element je tada potrebno pročistiti prije sinteze.

Za započeti sintezu sve elemente, koji se nalaze u željenom spoju, treba izvagati vrlo preciznom vagom. Elementi se tada miješaju u točno željenom omjeru te se u smjesu dodaje fluks. Ako su korišteni elementi u obliku većih komada, poželjno ih je usitniti u fini prah kako bi se brže otopili u fluksu te homogenije izmiješali. Dobivena smjesa stavlja se u lončić za sintezu za koji je važno odabrati materijal koji neće reagirati na visokoj temperaturi unutar pećnice niti s jednim elementom korištenim u sintezi. Napunjeni lončić se tada umeće u kvarcnu cjevčicu koja se potom vakuumira te zataljuje. Dobivena zataljena kvarcna ampula spremna je za umetanje u pećnicu, pošto je unutrašnjost ampule vakuumirana, ne postoji opasnost da ampula pukne uslijed povećanja tlaka zbog povećanja temperature unutar pećnice.

#### **4.4.2 Odabir fluksa**

Prva odlika dobrog fluksa je mogućnost otapanja velike količine elemenata potrebnih za sintezu, te je ključno da fluks kemijski ne reagira s niti jednim od korištenih elemenata kako se ne bi stvarali nepoželjni spojevi prilikom sinteze. Ostale bitne karakteristike dobrog fluksa su niska temperatura tališta te dobra ovisnost topivosti o temperaturi. Također je poželjno da je fluks što manje viskoznosti jer to osigurava homogeniju tekućinu i stabilnije uvjete rasta kristala. Pri odabiru fluksa treba paziti i na to da postoji mogućnost da neki fluks nagriza neke materijale korištene u sintezi kao na primjer posudu unutar koje se nalaze otopljeni materijali odnosno lončić za sintezu.

#### **4.4.3 Odabir programa pećnice**

Peć u koju će biti umetnuta pripremljena ampula za sintezu mora imati opciju namještanja programa, odnosno kontroliranja temperature u vremenu. Program je potrebno započeti s postepenim podizanjem temperature od sobne do željene temperature, ukoliko bi se taj korak preskočio te bi se uzorak umetnuo u već zagrijanu peć postojala bi opasnost od pucanja kvarcne ampule. Kada je postignuta dovoljno visoka temperatura pri kojoj se svi korišteni elementi mogu u potpunosti otopiti u fluksu potrebno je zadržati tu konstantu temperaturu dovoljno dugo vremena da se proces otapanja dovrši u potpunosti te da se cijela smjesa stigne ishomogenizirati. Nakon toga slijedi najbitniji korak, a to je sporo hlađenje smjese, brzina tog hlađenja može

uvelike utjecati na ishod sinteze. Ukoliko bi se smjesa krenula hladiti prebrzo tada bi se postigla velika prezasićenost te bi u svakom dijelu smjese postojali preduvjeti za spontani nastanak kristala, krajnji ishod sinteze bi tada bio mnogo malih kristala umjesto malog broja velikih kristala. Osim toga, prilikom brzog rasta kristala postoji veća vjerojatnost nastajanja raznih defekata koji umanjuju kvalitetu dobivenog kristala. Mogući su čak i slučajevi u kojima je fluks previskošan u odnosu na brzinu rasta kristala te dolazi do pojave makroskopske količine fluksa koji je preostao zarobljen unutar nastalog kristala. U slučaju sporog hlađenja smjese kvaliteta nastalih kristala će biti veća te u početnom trenutku kada započne kristalizacija nastat će manji broj početnih zrna. Međutim, čak i u tom slučaju, prvotno nastali manji broj kristala jako sporo će rasti te, prije nego li stignu narasti do zadovoljavajuće veličine, nastat će i velik broj novih manjih kristala zbog neizbježnih nečistoća koje se nalaze u smjesi. Idealno, brzina hlađenja bi trebala biti što sporija u početku nukleacije te se povećavati s vremenom. Idealna situacija može se lakše postići u kompliciranijim izvedbama pećnica koje osim kontrole vremenske ovisnosti temperature imaju i mogućnost kontrole prostorne raspodjele temperature, odnosno gradijenta. Gradijent temperature prilikom sinteze vodi na situaciju u kojoj do prezasićenosti ne dolazi u cijelom volumenu smjese istovremena, već u samo jednom malom dijelu tog volumena. U tom manjem volumenu će tada nastati manji broj početnih zrna iz kojih kreće rast kristala, a kada daljnjim hlađenjem i u okolnim područjima dolazi do prezasićenosti neće doći do nastanka novih kristala, nego će se samo nastaviti rast već postojećih. Druga česta tehnika, koja može dovesti do boljih rezultata sinteze, je nakon prvotnog hlađenja ponovno zagrijati otopinu na visoku temperaturu, no samo na dovoljno kratko vremena da se sva sitna zrna otope, no ne dovoljno dugo da se i najveća stignu otopiti.

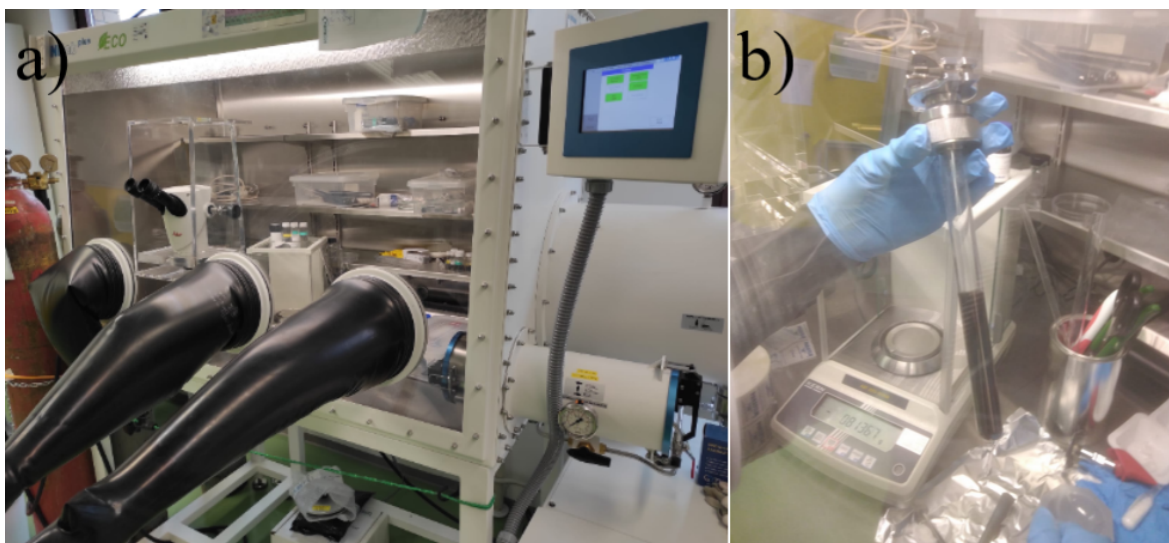
Temperatura do koje će se proces hlađenja nastaviti ovisi o vrsti fluksa korištenog u sintezi. Ako se smjesa ohladi do sobne temperature, nastali kristali ostat će zarobljeni unutar krutog fluksa. To nije problem u slučajevima kada se fluks može otopiti nekim otapalom, no često je slučaj da otapala koja otapaju fluks će ujedno i nagrizzati te uništiti i dobivene kristale. U toj situaciji proces hlađenja ne nastavlja se do sobne temperature, već se zaustavlja na nekoj temperaturi na kojoj je proces kristalizacije već skoro završio, ali je temperatura i dalje dovoljno visoka da je fluks još uvijek tekuć. U tom trenutku ampula se vadi iz pećnice te se brzo ubacuje u centrifugu

pomoću koje se odvajaju nastali kristali od još tekućeg fluksa.

## 5 Sinteza $\text{EuCd}_2\text{X}_2$

### 5.1 Proces sinteze

Sinteza monokristala  $\text{EuCd}_2\text{X}_2$  započinje pažljivom pripremom početnih materijala. Europij, koji je jedan od glavnih sastojaka spoja, najreaktivniji je od svih lantanoida te ga je potrebno skladištiti u strogo kontroliranoj atmosferi. Činjenica da europij ne smije doći u kontakt s kisikom ili vlagom iz zraka uvelike diktira daljnji proces sinteze. Prvi korak je zato umetanje svih potrebnih sastojaka u argonsku komoru s inertnom atmosferom (eng. glovebox). *Glovebox* je komad opreme prikazan na slici 5.1, radi se o komori sa strogo kontroliranom atmosferom čija je jedna strana prozirna te ima ugrađene gumene rukavice koje omogućuju rad izvana bez kontaminacije unutrašnjeg prostora.



Slika 5.1: a) Slika prikazuje argonsku komoru s inertnom atmosferom korištenu prilikom svih navedenih sinteza. U gornjem desnom kutu nalazi se zaslon pomoću kojega se prati količina vodene pare te kisika u inertnoj komori, u normalnim okolnostima koncentracije spomenutih spojeva su manje od 1 ppm. b) Na slici je prikazana poluotvorena kvarcna cijev u inertnoj komori. Napunjeni keramički lončić nalazi se unutar zacrnjenog dijela cjevčice, zaštitni sloj ugljika štiti kvarc od ostalih korištenih elemenata na visokim temperaturama. Na gornjem dijelu cjevčice nalazi se ventil čijim se zatvaranjem osigurava inertna atmosfera u cjevčici nakon vađenja iz inertne komore.

Argonska komora s inertnom atmosferom na slici 5.1 a) korištena je u svim izvedenim sintezama, atmosfera unutar te komore sačinjena je od argona s koncentraci-



jama kisika i vodene pare manjima od 0.1 ppm. Unutar inertne komore nalazi se i visokoprecizna vaga pomoću koje je moguće izvagati početne elemente tako da, nakon što se pomiješaju, budu u točno željenom stehiometrijskom omjeru. U pojedinim sintezama korištena je različita količina materijala, no najčešći odabir je bio koristiti između 0.5 i 1 gram europija te prema tome prilagoditi potrebnu masu ostalih elemenata. Kao fluks u sintezama korišten je kositar koji je, ovisno o sintezama, bio dodavan u različitom molarnom odnosu naprema europiju, no u većini sinteza taj je omjer bio oko 10 : 1. Sam kositar je odabran kao fluks jer svi ostali korišteni elementi puno lakše reagiraju međusobno nego s kositrom, kositar ne oštećuje lončić za sintezu koji je napravljen od aloksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), jeftin je te ima nisko talište i dobro otapa ostale navedene elemente. Osim najčešće korištenog kositra, u nekoliko sinteza isprobano je korištenje kombinacije soli NaCl te KCl kao fluksa. Svi elementi korišteni u sintezi, uključujući fluks, se nakon vaganja stavljaju u lončić od aloksida, tako da je otprilike polovica fluksa stavljena na dno, tada svi ostali elementi za sintezu u sredinu te ostatak fluksa na vrh kako bi se osiguralo što brže postizanje homogene smjese prilikom taljenja. Kako bi se osiguralo da za cijelo vrijeme trajanja sinteze elementi ne dođu u doticaj s kisikom niti vodenom parom, u argonsku komoru s inertnom atmosferom se unosi poluotvorena kvarcna cijev s vakuumskim ventilom na otvorenom kraju kvarcne cijevi. Na dno kvarcne cijevi umeće se vuna od aloksida kako bi ublažila pad prilikom ubacivanja lončića u cijev. Ukoliko je kao fluks korišten kositar, tada se na lončića ne stavlja poklopac, već se nakon umetanja otvorenog lončića u kvarcnu cijev umeće još aloksidne vune zbog razloga što ne postoji otapalo kojim bi se na kraju sinteze uklonio kositar od formiranih kristala a da ih se pritom ne ošteti. U tom slučaju kositar je potrebno odvojiti centrifugom za što bi poklopac na lončiću smetao. Također, neki od elemenata korištenih u sintezi mogu reagirati s kvarcom na visokim temperaturama te na taj način nagrizzati unutrašnjost kvarcne ampule što može dovesti do pucanja unutar pećnice. Da bi se to izbjeglo, potrebno je prije umetanja u inertnu komoru 'zacriniti' kvarcnu cijev. To se radi tako što se stavi mala količina acetona u cijev te se zatvori s druge strane. Cijev se tada protrese kako bi se aceton ravnomjerno rasporedio po unutrašnjim stijenkama kvarcne cijevi te se cijev tada zagrijava plamenikom na visoku temperaturu. Rezultat procesa je stvaranje zaštitnog sloja ugljika na unutrašnjim stijenkama cijevi. Sljedeći korak nakon stavljanja napunjenog lončića i aloksidne vune u zacrnjenu kvarcnu cijev je

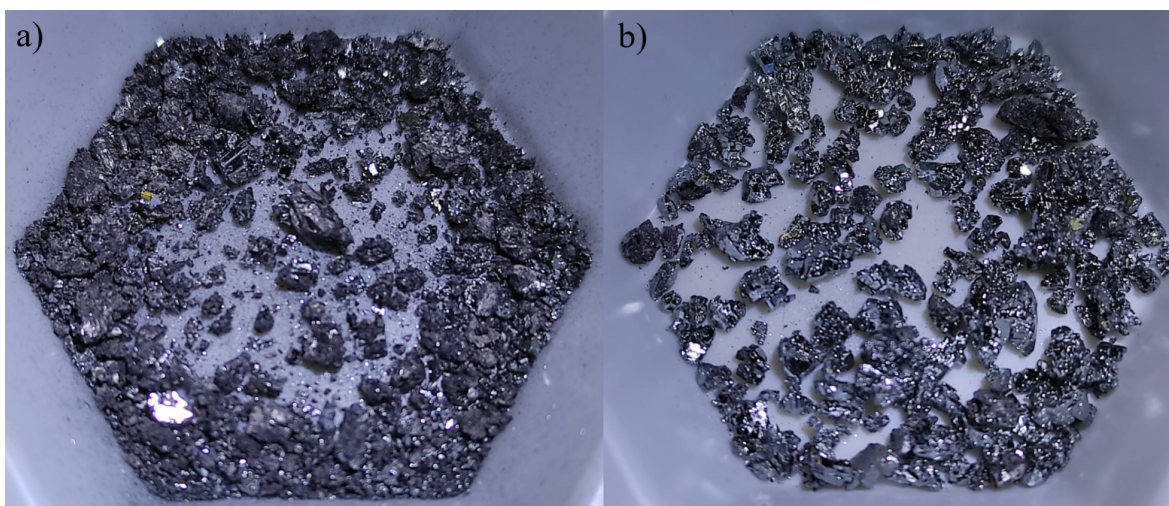
zatvaranje ventila na otvorenom kraju kvarcne cijevi kako bi se ista mogla izvaditi iz inertne komore, a da prilikom toga ostane ispunjena inertnom atmosferom. Kvarcna cijev se nakon vađenja iz inertne komore spaja na vakuumsku pumpu pomoću koje se tlak unutar cijevi smanjuje na manje od  $10^{-4}$  mbar te se tada otvoreni dio cjevčice zataljuje.

Ono što je na kraju dobiveno je keramički lončić u zacrnjenoj kvarcnoj ampuli unutar koje je vakuum, a preostali rijetki plin je argon. Dobivena ampula spremna je za ubacivanje u peć. Pomoću programa na pećnici namještaju se barem tri segmenta. Prvi segment je postupno zagrijavanje od sobne temperature do temperature od 1050 stupnjeva Celzija unutar 48 sati. Tada se u drugom segmentu temperatura drži konstantom u trajanju od 24 sata kako bi se osiguralo dovoljno vremena da se cijela smjesa dobro ishomogenizira. Zadnji segment je sporo hlađenje s 1050 na 500 stupnjeva Celzija. Ovaj segment je u većini sinteza trajao 168 sati, te ga se nekad dodatno podijelilo na dva dijela na način da je hlađenje sporije prilikom prvog dijela, a brže prilikom drugog. Na kraju je bitno da se hlađenje zaustavi na 500 stupnjeva Celzija, a ne na sobnoj temperaturi jer je ta temperatura manja od tališta željenih kristala, ali je dovoljno velika da je korišteni fluks još uvijek tekuć. U tom trenutku kvarcna ampula se vadi van iz peći te se brzo umeće u centrifugu dok je fluks još uvijek tekuć. Prilikom centrifugiranja dolazi do razdvajanja fluksa i željenih kristala koji za razliku od tekućeg fluksa ne mogu proći kroz vunu od aloksida koja je bila umetnuta na vrh lončića umjesto poklopca. Nakon centrifugiranja ampula se hladi na sobnu temperaturu te se razbija i iz nje se vade produkti sinteze. U slučaju kada su kao fluks bile korištene soli, a ne kositar, tada je proces bio isti osim što se na 500 stupnjeva ampula izvadila iz peći te pustila da se ohladi do sobne temperature bez centrifugiranja, a kristali su kasnije odvojeni od fluksa mehaničkim vađenjem.

## **5.2 Rezultati sinteze**

U sklopu izrade ovog diplomskog rada napravljen je velik broj sinteza od kojih neke nisu bile uspješne te iz takvih sinteza nije dobiven niti jedan kristal željenog spoja. Sve ostale sinteze iz kojih su dobiveni bilo kakvi kristali bit će prezentirane u nastavku. Takvih uspješnih sinteza je ukupno bilo 20 te će se na njih referirati rednim brojevima.

1. uspješna sinteza bila je sinteza spoja  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$ . Prilikom sinteze korišteno je 0.8 g europija te su ostali elementi dodani u stehiometrijskom omjeru, a kao fluks je korišten kositar koji je bio dodan u omjeru 6:1 u odnosu na europij. Program pećnice bio je namješten tako da se temperatura podiže od sobne temperature do 1050 stupnjeva Celzija u 48 sati, te stoji na toj konstantnoj temperaturi još 12 sati. Pećnica se tada hladi od 1050 do 650 stupnjeva u 96 sata. Na toj temperaturi su uzorci izvađeni iz pećnice te su centrifugiranjem odvojeni dobiveni kristali od fluksa. Rezultat te sinteze prikazan je na slici 5.2 a).  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$  dobiven u ovoj sintezi bio je pretežito u praškastom obliku te u obliku malih kristalića. Nekoliko većih kristalića koji su nastali bili su nepravilnog oblika te su se na njihovim površinama mogle uočiti i mrlje i točkice žućkaste boje. Pretpostavka je bila da te mrlje ukazuju na prisustvo europijevog oksida te nekih drugih nečistoća koje su umanjile kvalitetu sinteze.



Slika 5.2: a) Slika prikazuje rezultate 1. uspješne sinteze u kojoj su dobiveni kristalići spoja  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$ , međutim veličina te kakvoća dobivenih kristalića nije zadovoljavajuća. b) U 2. pokušaju sinteze spoja  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$  dobiveni su znatno kvalitetniji kristali, no i dalje ne zadovoljavajuće veličine.

U 2. sintezi je tada ponovljena procedura iz 1. sinteze s razlikom da je promijenjen omjer kositra i europija, umjesto 6:1 korišten je omjer 10:1. Bez obzira na svu pažnju prilikom procesa sinteze nikada nije moguće u potpunosti izbjeći pojavljivanje neke male količine nečistoća. Količina fluksa je tada povećana s idejom da nečistoće kao što su europijev oksid imaju manju gustoću od ostatka smjese te se može smanjiti njihov utjecaj na kvalitetu sinteze ako će plutati na vrhu otopine. Veća količina fluksa osim što će povećati ukupni volumen smjese, također će stvoriti manje viskoznu otopinu prilikom sinteze te će nečistoće lakše isplivati na površinu.

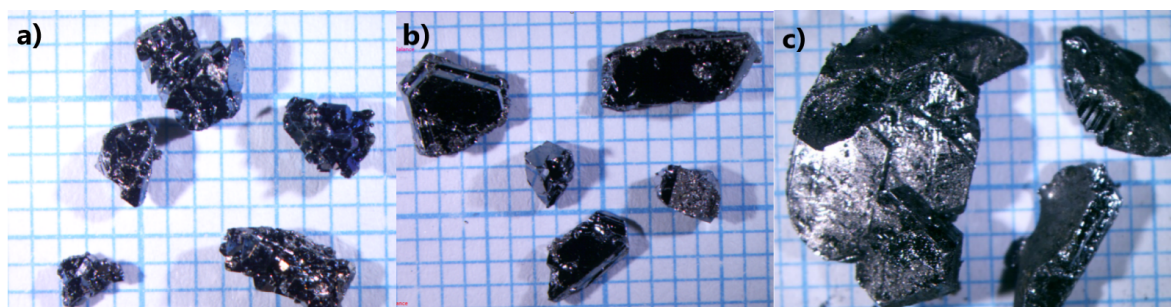
Rezultati te ponovljene sinteze s većim udjelom fluksa prikazani su na slici broj 5.2 b). Kristali dobiveni u drugoj sintezi puno su sjajniji te se ne pojavljuje sitni prah što ukazuje na to da je problem nečistoća smanjen.

U 3. pokušaju sinteze ostavljena je povećana količina fluksa, no promijenjen je program pećnice, period konstantne temperature od 1050 stupnjeva Celzija produžen je na 24 sata kako bi smjesa imala više vremena da se ishomogenizira te dovoljno vremena da nečistoće stignu isplivati na površinu. Također, usporen je proces hlađenja tako da se temperatura mijenja od 1050 do 500 stupnjeva Celzija u 168 sati. Kao rezultat ove sinteze dobiveni su sjajni kristali zadovoljavajuće veličine, no nepravilnog oblika, što upućuje na to da se ne radi o monokristalima, već o polikristalima. Odabrani kristali iz ove sinteze prikazani su na slici 5.3 a) na milimetarskom papiru.

S istom količinom fluksa te jednakim programom pećnice napravljena je i 4. sinteza u kojoj je sintetiziran spoj  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$ . Jedina razlika od prethodne sinteze bila je u zamjeni antimona u smjesi s arsenom u prikladnom stehiometrijskom omjeru. Rezultati 4. sinteze prikazani su na slici 5.3 b). Nastali kristali  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  bili su sjajniji te veći od dobivenih kristala  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$ . Još bitnije, prema pravilnom obliku kristala te sjajnim ravnim površinama može se zaključiti da se radi o monokristalima. Također, prilikom rukovanja s kristalima primijećeno je da su kristali  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  tvrdi te se manje mrve od kristala  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$ . Ova sinteza svakako se pokazala veoma uspješnom te su dobiveni kristali idealni za daljnja mjerenja.

U 5. sintezi isprobana je ideja recikliranja kristala. Kako je prilikom 3. sinteze nastao velik broj kristala  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$  koji su izgledali vrlo čisto i sjajno, a niti jedan od njih nije bio željene veličine te se nije radilo o monokristalima, već o polikristalima, odlučeno je kako će se ti kristali pokušati reciklirati. Ideja recikliranja kristalica iz prethodne sinteze ima dvije glavne svrhe. Prva je ta da su neki materijali korišteni u sintezi, kao na primjer europij, izrazito skupi te se recikliranjem može znatno uštedjeti i omogućiti isprobavanje raznih parametara sinteze, a da se pritom bespotrebno ne troši materijal. Druga svrha recikliranja je pretpostavka da dobiveni kristali imaju manji broj nečistoća od početnih elemenata u sintezi jer je dio nečistoća ostao u fluksu i bio uklonjen. Pretpostavka je tada da bi se recikliranjem mogli dobiti još kvalitetniji kristali od početnih. Kristali iz 3. sinteze su se zato izmrvili u sitni prah kako bi se lakše otopili u fluksu. Nakon usitnjavanja dobiveni prah pomiješan je s čistim fluksom unutar argonske komore s inertnom atmosferom.

Kristali dobiveni u 5. sintezi bili su znatno veći od početnih kristala te se proces recikliranja pokazao izrazito uspješnim. Neki od kristala dobivenih u 5. sintezi prikazani su na slici 5.3 c) te se može primijetiti da su kristali dobiveni recikliranjem puno veći te kvalitetniji od početnih kristala  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$  iz sinteze broj 3. Također na slici se vidi da je dobiven jedan veoma velik kristal koji je zapravo nakupina nekoliko većih monokristala, tako nešto nije problem jer su ti monokristali dovoljno veliki da se mogu međusobno razdvojiti rezanjem te će nakon rezanja preostati monokristali i dalje dovoljne veličine za sva potrebna mjerenja. U prethodne tri sinteze isti program pećnice pokazao se vrlo uspješnim, njega se u daljnjim sintezama više nije mijenjalo, već su se isprobavali mijenjati neki drugi parametri.



Slika 5.3: a) Treći pokušaj sinteze  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$ , dobiveni kristalići zadovoljavajuće veličine nemaju kvalitetan oblik površine. b) Kristali nastali u prvoj sintezi spoja  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  izrazito su visoke kvalitete te pogodni za daljnja mjerenja. c) Recikliranjem kristala  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$  dobiveni su mnogo veći te kvalitetniji kristali istog spoja.

U 6. sintezi ponovljena je ista procedura kao u sintezi broj 4. Kako je 4. sinteza dala izuzetno dobre kristale  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  pokušalo je se ponoviti da bi se prikupio još veći broj kristala za daljnja istraživanja. U toj ponovljenoj sintezi dobiveni su nešto manji kristali, no i dalje vrlo kvalitetni te pogodni za mjerenja kao što se vidi sa slike 5.4 a).

Od svih kristalića  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  dobivenih u sintezama 4 i 6 odvojeni su oni koji nisu pogodni za daljnja mjerenja, bilo to zbog premale veličine ili zbog nepravilnog oblika. Odvojeni kristali su izmrvljeni u prah kako bi se mogli reciklirati. U 7. sintezi recikliran je spomenuti prah te su dobiveni kristali prikazani na slici 5.4 b). Može se vidjeti da su recikliranjem ponovno dobiveni znatno veći kristali, no ipak zamjetno manje kvalitete. Na dobivenim kristalima osim nepravilne površine ističu se i mrlje na površini žućkaste te smeđe boje. Kako su reciklirani samo najmanje kvalitetni kristali iz prethodnih sinteza vjerojatno je ova sinteza bila kontaminirana velikom količinom nečistoća.



U 8. sintezi ponovno je napravljen spoj  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  koji se razlikuje od prethodnih sinteza jedino u načinu na koji je skladišten europij prije rukovanja. Kako je već bilo spomenuto, europij je vrlo reaktivni metal koji lako reagira u doticaju s kisikom te vodenom parom, te iako se cijelo vrijeme nalazi u inertnoj komori u kojoj je kontrolirana atmosfera argona s koncentracijama vodene pare te kisika manjima od 0.1 ppm, svejedno nakon duljeg vremena može doći do oksidacije jer ipak i u inertnoj komori postoji neka vrlo mala količina kisika te vodene pare. Drugi način skladištenja europija je da se i dalje čuva u argonskoj inertnoj komori međutim da se također drži uronjen u mineralno ulje. Pretpostavka je da se takvim načinom skladištenja europija dodatno smanjuje zagađenje kisikom, no postoji mogućnost kontaminacije nekim drugim nečistoćama prisutnim u mineralnom ulju. Kristalići dobiveni u 8. sintezi prikazani su na slici 5.4 c). Kristalići dobiveni od europija skladištenog u mineralnom ulju podjednako su oblika te veličine kao i kristalića istog spoja iz prethodnih sinteza.



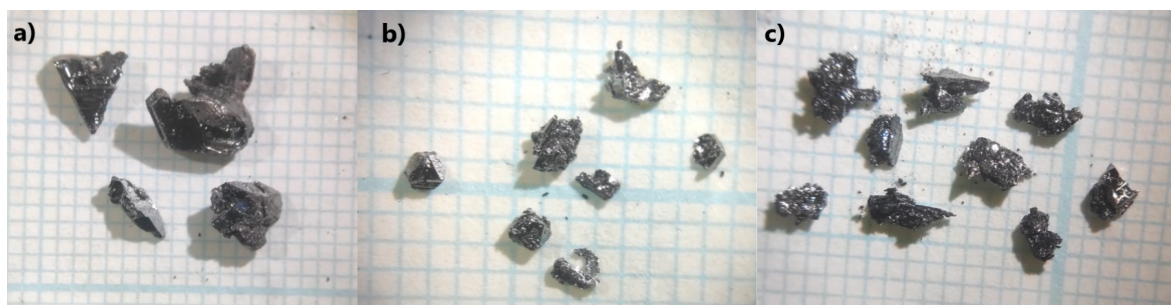
Slika 5.4: a) U drugoj sintezi  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  ponovno su dobiveni kvalitetni kristalići zadovoljavajuće veličine. b) Kristali dobiveni recikliranjem  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  iz prve dvije sinteze. c)  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  dobiven od europija koji je bio skladišten u mineralnom ulju.

U 9. sintezi ponovno je korišten europij čuvan u mineralnom ulju, a sintetizirani spoj je  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$ . Rezultati 9. sinteze prikazani su na slici 5.5 a). Niti u ovoj sintezi nije se primijetilo nikakvo poboljšanje rezultata u odnosu na prethodne sinteze.

10. uspješna sinteza bila je potaknuta radom koji sugerira drugačija svojstva kristala  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  koji je sintetiziran u fluksu soli umjesto kositra. Kao fluks je korištena mješavina soli NaCl te KCl u omjeru 1:1, te je ukupan omjer fluksa naprema europiju bio 10:1. Za razliku od ostalih sinteza kod kojih se uzorci vade iz peći na temperaturi od 500 stupnjeva Celzija te centrifugiraju, u ovoj sintezi su uzorci izvađeni na istoj temperaturi te samo pušteni da se ohlade do sobne temperature. Ohlađeni uzorci su se tada odvajali od fluksa mehaničkim vađenjem te ispiranjem u destiliranoj vodi. Na

ovaj način napravljene su dvije sinteze, jedna  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  i jedna  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$  te su obje bile neuspješne i na kraju sinteze dobiven je samo prah. Treći pokušaj sinteze gdje se koristi sol kao fluks bio je uspješan te su dobiveni kristalići prikazani na slici 5.5 b). Kristali dobiveni korištenjem soli kao fluksa bili su puno lošije kvalitete od kristala iz prijašnjih sinteza. Dobiveni kristali su bili male veličine, nepravilnog oblika te su se vrlo lako mrvili. Nastalo je samo par kvalitetnih kristalića no premale veličine za daljnja mjerenja. Kako bi se koristeći ovaj fluks sintetizirali kristali jednake kvalitete i veličine kao u kositru potrebno je promijeniti uvjete sinteze. Gotovo sigurno je potrebno promijeniti i količinu fluksa te program peći zbog razlike u topivosti te viskoznosti ova dva fluksa. Drugi problem u ovoj sintezi je što se fluks od kristalića odvaja ispiranjem u vodi, a postoji sumnja da voda štetno reagira s površinom nastalih kristalića. U trenutku kada su ove sinteze provedene prioritet istraživanja bilo je dobiti što veći broj kvalitetnih kristala na kojima se mogu obavljati daljnja mjerenja, pa se tako odustalo od pokušaja uspostave kvalitetne sinteze sa solima kao fluksom.

U 11. sintezi prvi puta je uspješno sintetiziran spoj  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$ . U sintezi je dobiveno mnogo kristalića male veličine te je samo nekolicina od njih imala ravne sjajne površine dok je većina dobivenog spoja bila u polikristalnom obliku. Također je prilikom rukovanja s kristalićima iz ove sinteze primijećeno da su znatno krhkiji te se puno više mrve od prethodno dobivenih kristala  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$ . Rezultati ove sinteze prikazani su na slici 5.5 c).

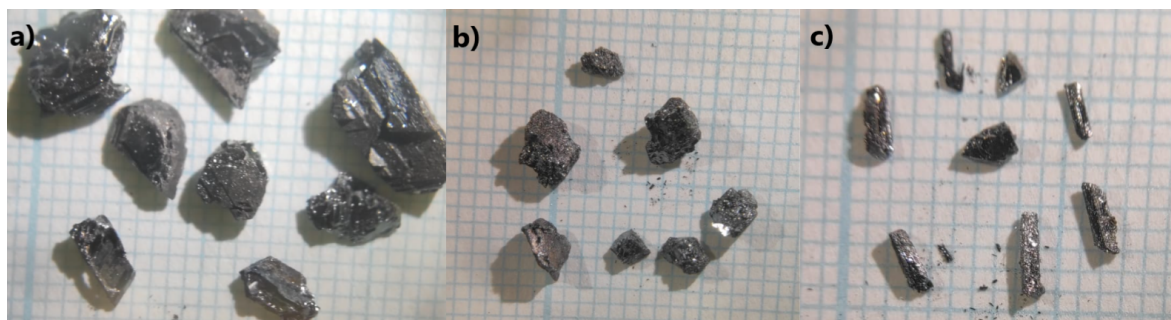


Slika 5.5: a)  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$  dobiven od europija koji je bio skladišten u mineralnom ulju. b) Dobiveni kristalići  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  iz sinteze u kojoj je umjesto kositra kao fluks korištena smjesa NaCl te KCl. c) Rezultati prve sinteze spoja  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$ .

Na slici 5.6 a) prikazani su kristali iz 12. sinteze. Ovom sintezom željelo se na već isprobani način dobiti još kvalitetnih uzoraka  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  što je i postignuto. Jedino što je u ovoj sintezi bilo različito od prijašnje sinteze pod rednim brojem 4 je to što je korišten europij manje čistoće. Ta informacija pokazat će se kasnije bitnom za

razumijevanje nekih rezultata mjerenja.

Kako arsen, antimon i fosfor imaju istu elektronsku konfiguraciju te su svi do sad uspješno sintetizirani spojevi  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$ ,  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  te  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$  izostrukturalni, došlo je do ideje da se pokušaju sintetizirati spojevi oblika  $\text{EuCd}_2\text{AsSb}$ ,  $\text{EuCd}_2\text{AsP}$  te  $\text{EuCd}_2\text{SbP}$ . Takvi spojevi do sada nisu bili istraživani, a kako sva tri već sintetizirana spoja imaju veoma zanimljiva svojstva, tada se i ovakve njihove kombinacije čine veoma zanimljivima za daljnja istraživanja. Sva tri spoja sintetizirana su na isti način, u svakome je korišten europij koji nije bio čuvan u ulju, kao fluks je korišten kositar u omjeru 1:10 naspram europija te je korišten uobičajeni program pećnice. Dakle, u 13., 14. i 15. sintezi uspješno su dobiveni kristali 'miješanih' spojeva te su prikazani na slikama 5.6 b), 5.6 c) i 5.7 a). Nastali kristali su bili manjih dimenzija negoli kristali originalnih triju sintetiziranih spojeva. Također, kao i kristali  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$ , i ovi kristali su bili više skloni mrvljenju nego kristalići  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  koji se od svih sintetiziranih kristalića doimaju najčvršći te najotporniji. Također je zanimljivo primijetiti sa slike 5.6 c) da su se od svih navedenih sinteza jedino u ovoj pojavili kristalići duguljastog pravokutnog oblika što sugerira da kristali dobiveni u sintezi  $\text{EuCd}_2\text{AsP}$  možda nisu izostrukturalni s ostalim sintetiziranim spojevima.

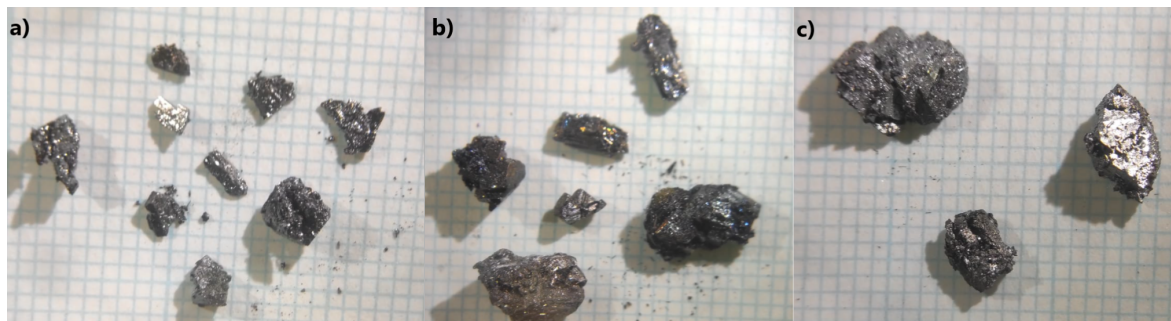


Slika 5.6: a) Još jedna uspješna sinteza  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$ . U ovoj sintezi korišten je europij manje čistoće. b) Prvi pokušaj sintetiziranja spoja  $\text{EuCd}_2\text{AsSb}$ . c) Prvi pokušaj sintetiziranja spoja  $\text{EuCd}_2\text{AsP}$ .

Kako prilikom sinteze spojeva  $\text{EuCd}_2\text{AsSb}$ ,  $\text{EuCd}_2\text{AsP}$  te  $\text{EuCd}_2\text{SbP}$  nisu nastali kristalići zadovoljavajuće veličine, odlučeno je kako će se nekoliko ljepših kristalića odvojiti te sačuvati dok će se svi ostali reciklirati. Recikliranje je provedeno tako da su kristalići izmrvljeni u fini prah te su pomiješani s kositrom u omjeru 15:1 naspram izračunate količine europija. Korištena je veća količina fluksa nego inače kako bi se pospješila homogenizacija smjese, te kako bi više nečistoća bilo uklonjeno iz smjese. Rezultati 16., 17. i 18. sinteze prikazani su na slikama 5.7 b), 5.7 c) te 5.8 a).



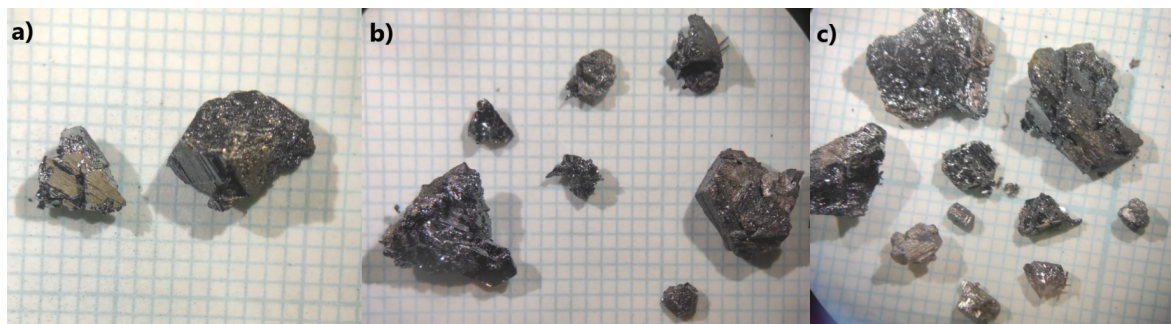
Dobiveni kristalići sva tri 'miješana' spoja nakon recikliranja bitno su veći nego što su bili prije recikliranja. No kod dobivenih kristala se pojavljuje mali broj velikih, pravilnih te sjajnih površina koje ukazuju na to da se radi o monokristalu s malo defekata.



Slika 5.7: a) Prvi pokušaj sintetiziranja spoja  $\text{EuCd}_2\text{SbP}$ . b) Kristali dobiveni recikliranjem kristala  $\text{EuCd}_2\text{AsSb}$  c) Kristali dobiveni recikliranjem kristala  $\text{EuCd}_2\text{SbP}$

19. sinteza potaknuta je člankom u kojem se predlažu različita svojstva materijala  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  ako prilikom sinteze europij nije bio u stehiometrijskom omjeru s ostalim elementima, već je bio u suvišku. Tako je prilikom ove sinteze u smjesu elemenata umiješano 20 posto više europija nego što bi ga trebalo biti da omjer bude stehiometrijski, kao fluks je ponovno korišten kositar u jednakoj količini kao i kad je korišten stehiometrijski omjer europija. Rezultat sinteze prikazan je na slici 5.8 b). Dobiveni su veliki kristali male kvalitete te nekoliko kvalitetnih kristala manjih dimenzija.

U 20. te posljednjoj sintezi isprobano je 'dopiranje'  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  s fosforom. Sinteza je napravljena kao i uobičajena sinteza  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$ , ali je u smjesi 5 posto arsena zamijenjeno s fosforom. Nastali kristali su također vrlo veliki te pogodni za daljnja istraživanja. Rezultati 20. sinteze prikazani su na slici 5.8 c).



Slika 5.8: a) Kristali dobiveni recikliranjem kristala  $\text{EuCd}_2\text{AsP}$ . b) Kristali spoja  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  iz sinteze u kojoj je korišten suvišak europija. c) Kristalići dobiveni iz sinteze  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  gdje je 5% arsena zamijenjeno fosforom.

Prilikom proučavanja rezultata svih navedenih sinteza moglo se doći do nekih ge-

neralnih zaključaka. Od svih sintetiziranih spojeva najveći te najkvalitetniji kristali dobivani su prilikom sinteze spoja  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$ . Taj spoj je također najčvršći te najotporniji što ga čini lakim za rukovanje te se kristalići mogu lijepo rezati u željeni oblik te polirati a da pritom ne dolazi do pucanja kristala. Sintetizirani kristali  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$  često su bili nešto manje veličine te im je površina općenito tamnija od kristala  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$ . Velike ravne i sjajne površine su veoma poželjne za daljnja mjerenja i istraživanja koja se provode nad kristalićima jer upućuju na to da je uzorak monokristal te takve površine često odgovaraju kristalnim ravninama malih Millerovih indexa, a upravo takve ravnine su najpoželjnije za razna mjerenja. Također je primijećeno da je  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$  manje mehanički otporan od  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  što ga čini sklonijim za pucanje prilikom rezanja ili poliranja kristala. Kristali trećeg sintetiziranog spoja  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$  pokazali su se daleko najkrhkijima od navedenih. Prilikom rukovanja kristali se jako lagano mrve u sitan prah te vrlo lagano pucaju. Što se tiče 'miješanih' spojeva  $\text{EuCd}_2\text{SbAs}$ ,  $\text{EuCd}_2\text{SbP}$  te  $\text{EuCd}_2\text{PAs}$  primijećeno je da su svi izrastali u manjim veličinama nego u slučaju sinteza u kojima se koristio isključivo As, P ili Sb. Sva tri spoja su također bili krhkiji te skloni mrvljenju, no ne u tolikoj mjeri kao što je to slučaj kod  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$ . Također, bilo je očekivano da od ta tri 'miješana' spoja kristali najmanje kvalitete će biti od kombinacije P i Sb jer iako P, As te Sb imaju svi isti elektronsku konfiguraciju, P i Sb imaju najveću razliku u veličini atoma, međutim tako nešto nije bilo primijećeno te su sintetizirani kristali  $\text{EuCd}_2\text{PSb}$  bili jednake kvalitete kao i druge dvije kombinacije. Također je generalni zaključak na temelju sinteza da je poželjno koristiti nešto veću količinu fluksa te dulji program pećnice kako bi rezultati sinteze bili uspješniji. Također, veoma bitno opažanje jest da se svi sintetizirani kristali mogu izmrviti u prah te ponovno iskoristiti za sintezu novih kristala istog materijala. Takvi kristali dobiveni recikliranjem od starih kristalića pretežito su većih dimenzija te veće kvalitete od originalnih kristalića od kojih su dobiveni.

redni broj sinteze	spoj	komentar
1	$\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$	dobivena velika količina praha te mali kristali
2	$\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$	povećana količina fluksa
3	$\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$	produljen program pećnice
4	$\text{EuCd}_2\text{As}_2$	dobiveni kvalitetni te veliki kristali
5	$\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$	reciklirani kristali iz sinteze 3
6	$\text{EuCd}_2\text{As}_2$	ponovljena sinteza 4
7	$\text{EuCd}_2\text{As}_2$	reciklirani mali kristali iz sinteza 4 te 6
8	$\text{EuCd}_2\text{As}_2$	korišten europij skladišten u mineralnom ulju
9	$\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$	korišten europij skladišten u mineralnom ulju
10	$\text{EuCd}_2\text{As}_2$	Kao fluks korištene soli NaCl te KCl
11	$\text{EuCd}_2\text{P}_2$	prva uspješna sinteza $\text{EuCd}_2\text{P}_2$
12	$\text{EuCd}_2\text{As}_2$	ponovljena sinteza 4 s europijem manje čistoće
13	$\text{EuCd}_2\text{AsSb}$	pokušaj sinteze 'miješanog' spoja
14	$\text{EuCd}_2\text{AsP}$	pokušaj sinteze 'miješanog' spoja
15	$\text{EuCd}_2\text{SbP}$	pokušaj sinteze 'miješanog' spoja
16	$\text{EuCd}_2\text{AsSb}$	reciklirani kristali iz sinteze 13
17	$\text{EuCd}_2\text{SbP}$	reciklirani kristali iz sinteze 15
18	$\text{EuCd}_2\text{AsP}$	reciklirani kristali iz sinteze 14
19	$\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$	Sinteza s 20% suviška europija
20	$\text{EuCd}_2\text{As}_2$	Prilikom sinteze 5% arsena zamijenjeno fosforom

Tablica 5.1: U tablici se nalazi sažetak uspješnih sinteza te je svakoj dodijeljen redni broj prema kojemu se raspoznaju. Za svaku sintezu osim sintetiziranog spoja dan je i kratki opis.

Osim svih navedenih uspješnih sinteza koje su sažete u tablici 5.1, prilikom ovog istraživanja dogodio se i veći broj neuspjelih sinteza koje ovdje nisu bile predstavljene. Najčešći razlozi za ne uspijevanje sinteza su bili kontaminacija velikom količinom kisika ili vodene pare, pucanje kvarcne cijevi u pećnici ili pucanje kvarcne cijevi prilikom centrifugiranja.

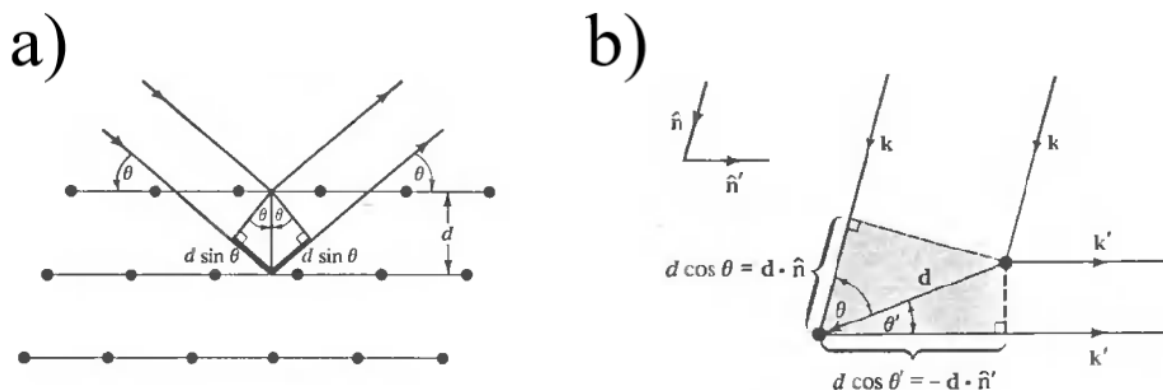
## 6 Eksperimentalne metode karakterizacije

### 6.1 Rendgenska difrakcija

Rendgenska difrakcija, difrakcija rendgenskih zraka ili skraćeno XRD jedan je od osnovnih alata prilikom istraživanja strukture pojedinog kristala. Metoda se temelji na valnoj prirodi elektromagnetskog zračenja te na periodičnoj strukturi kristala. Prosječna međuatomska udaljenost u kristalima je reda veličine  $10^{-10}$  metara, te je istog reda veličine i valna duljina rendgenskog zračenja što omogućava proučavanje kris-

talne strukture materijala pomoću raspršenja rendgenskih zraka.

Dvije najpoznatije matematičke formulacije koje su međusobno ekvivalentne pomoću kojih se opisuje raspršenje rendgenskih zraka na kristalu su Braggova formulacija te Von Laueova formulacija. Bragg u svojoj formulaciji zamišlja kristal kao skup paralelnih ravnina, te se od svake ravnine dio svjetlosti reflektira.



Slika 6.1: a) Rendgensko zračenje upada pod kutem  $\theta$  na površinu kristala te prodire u njega. Od svake ravnine reflektira se dio upadnog zračenja te dolazi do interferencije. b) Prikaz razlike optičkih puteva u situaciji kada postoje dva raspršivača razmaknuta za  $d$  [34].

Svjetlost reflektirana od paralelnih ravnina međusobno interferira, te za neke kutove dolazi do pojave konstruktivne interferencije. Uvjet pojave konstruktivne interferencije dan je Braggovim zakonom:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (6.1)$$

gdje je  $n$  prirodan broj,  $\lambda$  valna duljina, a  $d$  predstavlja udaljenost između paralelnih ravnina. Za drugu formulaciju zaslužan je von Laue koji nije promatrao difrakciju od paralelnih ravnina, već je promatrao svaki pojedini ion na čvoru Bravaisove rešetke kao zasebnog raspršivača. U situaciji u kojoj postoje samo dva takva iona udaljena za  $d$  kao što je prikazano na slici 6.1 b), razlika optičkih puteva dvije paralelne upadne zrake dana je sa:

$$d \cos \theta + d \cos \theta' = \mathbf{d} \cdot (\mathbf{n} - \mathbf{n}') \quad (6.2)$$

Dakle uvjet konstruktivne interferencije je dan sa:

$$\mathbf{d} \cdot (\mathbf{n} - \mathbf{n}') = m\lambda \quad (6.3)$$

Odnosno, ako se iskoristi  $\mathbf{k} = 2\pi\mathbf{n}/\lambda$  dobiva se

$$\mathbf{d} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}') = 2\pi m \quad (6.4)$$

Rezultat 6.4 je dakle uvjet konstruktivne interferencije u slučaju raspršenja s dva iona razmaknuta za  $\mathbf{d}$ , poopćenje s dva iona na cijelu kristalnu rešetku dobiva se tako da  $\mathbf{d}$  zamijenimo vektorom Bravaisove rešetke  $\mathbf{R}$ :

$$\mathbf{R} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}') = 2\pi m, \quad \text{za svaki } \mathbf{R} \quad (6.5)$$

što se ekvivalentno može zapisati i kao:

$$e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}} = 1, \quad \text{za svaki } \mathbf{R}. \quad (6.6)$$

No, upravo to je definicija recipročne rešetke kristala. Dakle, uvjet konstruktivne interferencije rendgenskih zraka za neki kut  $\theta$  je da promjena valnog vektora između ulaznog te izlaznog zračenja  $\Delta\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$  bude vektor recipročne rešetke. Ovaj uvjet potpuno je ekvivalentan Braggovom zakonu difrakcije. Iz formule 6.1 te 6.6 može zaključiti da za proizvoljno odabrane iznose valne duljine te kuta upada zračenja neće doći do konstruktivne interferencije. Pitanje je tada kako eksperimentalno pronaći difrakcijske maksimume koji se još nazivaju i Braggovi vrhovi.

### 6.1.1 Laueova rendgenska difrakcija

Jedan od načina kako detektirati difrakcijske maksimume naziva se Laueova metoda. U toj metodi rendgensko zračenje pada na uzorak pod fiksnim kutom, no zračenje nije monokromatsko, već se koristi širi spektar valnih duljina. Proširivanjem tog spektra valnih duljina pronalazimo sve više Braggovih vrhova pod nekim različitim kutovima. Spektar nije dobro previše proširiti jer je i manji broj Braggovih vrhova dovoljan za određivanje strukture kristala, a veći broj vrhova komplicira analizu podataka. Laueova metoda često se koristi pri određivanju strukture monokristala te prilikom određivanja orijentacije kristalnih osi u kristalu. Za mjerenja u ovom istraživanju korišten je 'Real-time Laue' uređaj koji obasjava uzorak rendgenskim zračenjem dok je god uređaj uključen, a za to vrijeme se putem računala uživo gleda detektirana slika raspršenog zračenja. Tijekom mjerenja također je moguće translirati poziciju

te rotirati uzorak te pritom pratiti promjene dobivene slike na ekranu. Dobivena slika općenito izgleda kao nesimetrična nakupina točkica, a svaka od tih točkica predstavlja neku kristalnu ravninu. Rotiranjem kristala mijenja se uzorak točaka na ekranu te za neke kuteve slika postaje izrazito simetrična što je znak da je kristal u odnosu na upadno zračenje orijentiran duž neke od glavnih osi ili linija visoke simetrije. Na mjernom uređaju je osim *real-time* funkcije omogućeno i korištenje ekspozicije što služi da se za neku fiksnu i zanimljivu orijentaciju kristala sakupe sve točke koje se pojavljuju za kasniju obradu. Daljnjom matematičkom obradom na temelju jedne takve slike moguće je u potpunosti odrediti orijentaciju kristalnih osi u nekom kristalu te je svakoj snimljenoj točki na slici moguće pridružiti točno određenu ravninu od koje potječe.

### **6.1.2 Rendgenska difrakcija na prahu**

Druga eksperimentalna metoda koju možemo koristiti da pronađemo Braggove vrhove je da koristimo monokromatsko zračenje, a umjesto toga variramo upadni kut zračenja. U praksi se to postiže tako da se izvor upadnog zračenja fiksira pod nekim kutom, a uzorak se pričvrsti za postolje koje se može rotirati. Postoji i drugi način na koji se može realizirati ista stvar, a to je difrakcijom rendgenskih zraka na praškastom uzorku. Ako neki monokristal izmravimo u fini prah, dobiti ćemo velik broj malih monokristalića koji su svi međusobno orijentirani pod nasumičnim kutom. Pretpostavka je da je broj takvih kristalića dovoljno velik da možemo smatrati da su sve orijentacije pokrivena. Upad monokromatskog zračenja na takav fiksirani praškasti uzorak ekvivalentan je situaciji u kojoj se koristi monokristal koji se može rotirati te je snimljen iz svih smjerova. Ova metoda koristi se za određivanje strukture kristala te za određivanje njihove kvalitete. Uzorci s puno nečistoća imat će razmazane Braggove vrhove te će se pojavljivati i vrhovi pod kutovima na kojima oni ne bi trebali biti. Ova metoda osim na praškaste uzorke također je primjenjiva i za polikristale.

## **6.2 Rendgenska fluorescentna spektroskopija**

Rendgenska fluorescentna spektroskopija ili skraćeno XRF metoda je koja se koristi za kemijsku te elementalnu analizu uzoraka. Metoda je zasnovana na principu fluorescencije, odnosno reemisiji zračenja nakon prvotnog pobuđenja nekom drugom

frekvencijom zračenja. Uzorak se ozračuje intenzivnim zračenjem visoke energije koje najčešće upada u rendgenski dio spektra, a ponekad se koristi i gama zračenje. Kada atomi u uzorku budu pogođeni fotonom rendgenskog zračenja dolazi do ionizacije, neki duboki elektron iz unutrašnjih orbitala biva izbačen iz atoma te na njegovom mjestu preostaje 'šupljina'. Atom se tada nalazi u nestabilnom stanju te nakon nekog kratkog vremena na mjesto izbačenog elektrona, koje je niže energije, pada neki elektron iz orbitale više energije. Prilikom pada elektrona iz višeg u niže energetske stanje dolazi do emisije fotona čija je energija točno jednaka razlici energija početne i krajnje energetske razine elektrona. Na taj način detekcijom emitiranih fotona moguće je rekonstruirati energetski spektar atoma koji se nalaze u materijalu, a kako je energetski spektar svakog atoma jedinstven, moguće je točno odrediti koji atomi se nalaze u uzorku te prema omjerima intenziteta detektiranih fotona različitih frekvencija može se odrediti i udio pojedinog elementa u uzorku. Međutim, ova metoda ima problema s detekcijom lakih elemenata. Problem nastaje jer laki elementi imaju relativno malu razliku energija među energetske stanjima elektrona te fotoni koje takvi elementi emitiraju su male energije i teško se probijaju kroz ostatak uzorka i okolni zrak prije nego li uspiju doći do detektora.

### **6.3 Transportna mjerenja**

Transportno mjerenje koje se provodilo u okviru ovog rada je određivanje otpornosti materijala u ovisnosti o temperaturi i magnetskom polju. Proces započinje pripremom uzorka te je prvo potrebno odabrati pogodan kristal za mjerenje. Pogodni kristali su oni koji su velike veličine te imaju jednu veliku ravnu te sjajnu plohu. Kada je takav kristal pronađen, orijentira se pomoću Laueove rendgenske difrakcije, a potom se izrezuje u oblik duguljastog pravokutnika. Na kraju se uzorak polira sa stražnje strane kako bi se dobila tanka pločica uniformne debljine. Na takav uzorak se tada pomoću srebrne paste lijepe četiri žice kako bi se otpor mogao mjeriti pomoću metode četiri kontakta. Uzorak koji je spreman za mjerenje prikazan je na slici 6.2.

Dva unutarnja kontakta koriste se za mjerenje razlike potencijala te su za njih korištene tanke žice od platine pomoću kojih je moguće napraviti vrlo precizne i tanke kontakte. Dva vanjska kontakta koriste se za puštanje struje kroz uzorak te



Slika 6.2: Srebrnom pastom zalijepljene su dvije srebrne žice na rubove uzorka te dvije veoma tanke platinske žice u sredini. Pomoću srebrne paste strujni kontakti prošireni su i na cijele bočne strane uzorka kako bi struja kroz uzorak bila uniformna duž poprečnog presjeka.

se za to koriste malo deblje srebrne žice kako bi kontaktni otpor bio što manji te bi se spriječilo zagrijavanje uzorka zbog Jouleove topline na niskim temperaturama. Duguljasta pravokutna geometrija uzorka bila je odabrana jer se u tom slučaju može pretpostaviti da je gustoća struje u uzorku između dva naponska kontakta konstantna te homogena duž presjeka uzorka. Uzorak se tada montira na sondu koja se uranja u helijev kriostat čija se temperatura može po volji mijenjati u rasponu od sobne temperature do otprilike 2 kelvina. Na uzorak se preko uronjenog štapa spajaju nanovoltmetar te precizni strujni izvor koji su također spojeni na računalo. Pomoću koda napravljenog u računalnom programu 'Labwiev' kontrolira se cijeli proces mjerenja te prikupljanja podataka. Iz zabilježenih vrijednosti razlike potencijala  $V$  te struje  $I$  pomoću Ohmovog zakona računa se otpor uzorka, a onda iz poznate geometrije uzorka lako se odredi i otpornost materijala pomoću sljedeće formule:

$$\rho = \frac{V A}{I L} \quad (6.7)$$

gdje je  $A$  površina poprečnog presjeka, a  $L$  duljina uzorka. Također, ako je materijal u pitanju izolator ili poluvodič moguće je odrediti aktivacijsku energiju  $E_a$  materijala. Radi se o veličini koja predstavlja energetska udaljenost između Fermijeve energije i vrha valentne vrpce ili između Fermijeve energije i dna vodljive vrpce. Energiju aktivacije možemo izračunati jednom kada je poznata ovisnost otpornosti  $\rho$  o temperaturi  $T$  koristeći sljedeću formulu:



$$\rho = \text{const} \cdot \exp\left\{\frac{E_a}{k_B T}\right\} \quad (6.8)$$

gdje je  $k_B$  Boltzmannova konstanta. Također, u sklopu ovog istraživanja izmjenjen je i Hallov koeficijent koji se definira u sklopu Hallovog efekta. Radi se o pojavi do koje dolazi kada postoji magnetsko polje u okomitom smjeru u odnosu na struju koja prolazi kroz uzorak. Zbog Lorentzove sile tada dolazi do zakretanja nosioca naboja te nakupljanja naboja na rubovima uzorka. Zbog nakupljenog naboja stvara se razlika potencijala u smjeru okomitom na smjer struje koja se naziva Hallov napon te označava s  $V_H$ . Nakon nekog vremena sustav ulazi u stacionarno stanje u kojem nosioci naboja više nemaju zakrivljene putanje jer je došlo do izjednačavanja Lorentzove sile koja djeluje na njih sa silom koja dolazi od nastalog okomitog električnog polja. Ako postavimo eksperiment kao na slici 6.3 tako da je magnetsko polje duž  $z$  smjera, a struja duž  $x$  smjera, onda Hallov koeficijent  $R_H$  definiramo na sljedeći način:

$$R_H = \frac{E_y}{j_x B_z} \quad (6.9)$$

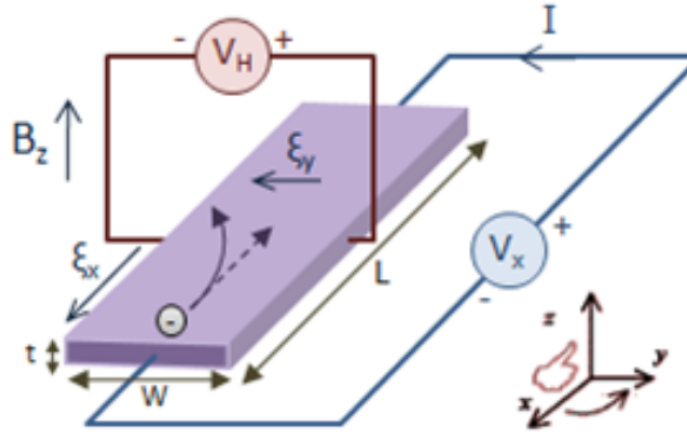
gdje je  $E_y$  električno polje u  $y$  smjeru,  $B_z$  magnetsko polje u  $z$  smjeru, a  $j_x$  gustoća struje u  $x$  smjeru. Za uzorak oblika kvadra ova formula se svodi na sljedeći izraz:

$$R_H = \frac{V_H t}{I B}. \quad (6.10)$$

U eksperimentu je poznata struja  $I$ , jakost magnetskog polja  $B$  i debljina uzorka  $t$  te se tada mjerenjem Hallovog napona  $V_H$  lako određuje Hallov koeficijent. Važnost Hallovog koeficijenta je u tome što se teorijskim razmatranjem može povezati s koncentracijom nosioca naboja  $n$  u materijalu

$$R_H = \frac{1}{ne} \quad (6.11)$$

gdje je  $e$  elementarni električni naboj. Iz prethodne jednadžbe se vidi kako je Hallov koeficijent intrinzično svojstvo nekog materijala. Osim same koncentracije nosioca naboja  $n$ , također je moguće odrediti i vrstu nosioca naboja (elektroni ili šupljine) iz predznaka Hallovog koeficijenta.



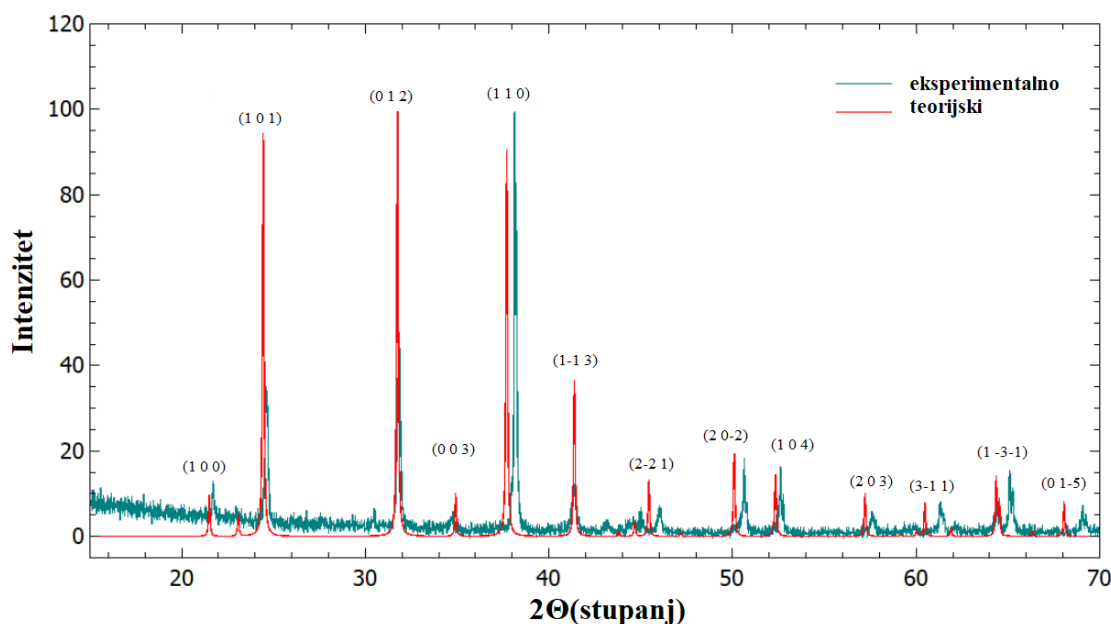
Slika 6.3: Na slici je prikazana shema postava za mjerenje Hallovoeg koeficijenta. Kroz uzorak pravokutne geometrije pušta se struja  $I$  te se magnetsko polje  $B$  postavlja okomito na smjer struje. Hallov napon  $V_H$  mjeri se okomito i na smjer struje i na smjer polja [35].

## 7 Rezultati karakterizacije

### 7.1 Rendgenska difrakcija

Rendgenska difrakcija na prahu jedna je od najlakših metoda provjere da su kristali dobiveni nekom sintezom zaista željeni spoj. Rezultati mjerenja dolaze u obliku grafa koji prikazuje ovisnost intenziteta raspršenog zračenja o kutu. Kako kutevi za koje dolazi do raspršenja ovise o vrsti te parametrima kristalne rešetke, koji općenito nikada nisu u potpunosti isti za dva različita materijala, dobiveni graf može se smatrati potpisom nekog spoja u nekoj određenoj fazi. Za ovu vrstu mjerenja potrebno je željeni spoj izmrviti u fini prah, međutim ukoliko bi sve dobivene kristale izmrvili u prah tada više ne bi imali kristale na kojima možemo obavljati druga mjerenja te istraživanja. Kako bismo to izbjegli, od svih dobivenih kristala nekog materijala odabiremo reprezentativni uzorak kojeg ćemo iskoristiti za mjerenje, a za ostatak ćemo pretpostaviti da je iste strukture kao i izmjereni reprezentativni uzorak. Kako bi ta pretpostavka imala smisla, bitno je napraviti dobar odabir reprezentativnog uzorka. Ako bismo na primjer odabrali isključivo male kristale dok bismo sve najveće ostavili za druga mjerenja, moguće je da bismo dobili u potpunosti pogrešne rezultate jer možda veliki kristali nisu slučajno bili veći, nego su možda baš izrasli toliki jer se radi o nekoj drugoj fazi odnosno drugoj vrsti materijala. Reprezentativni uzorak se zato bira tako da se preostali kristali ne mogu razlikovati od odabranih kristala po boji, obliku i veličini. Kristali odabrani na taj način potom se u tarioniku usitnjuju u fini

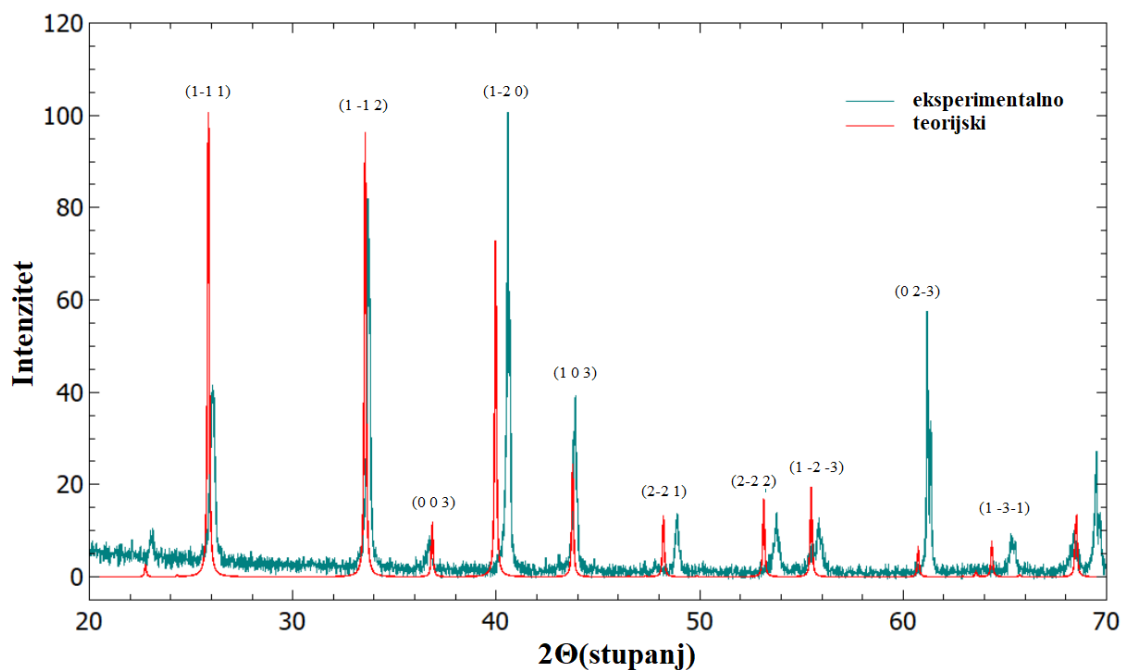
prah na kojem se vrši mjerenje.



Slika 7.1: Na grafu je prikazana eksperimentalno izmjerena krivulja zelenom bojom te teorijski izračunata krivulja crvenom bojom Braggovog raspršenja za spoj  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$ . Millerovim indeksima ( $hkl$ ) naznačeno je od koje familije kristalnih ravnina dolaze signali za pojedine kuteve.

Prvo mjerenje izvršeno je na kristalima spoja  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$  dobivenih u sintezi koja je u tablici 5.1 označena rednim brojem 3. Rezultati mjerenja prikazani su na slici 7.1 te je na vrhovima naznačeno od koje familije ravnina potječe signal. Ravnine su označene standardnom ( $hkl$ ) notacijom. Punom crvenom linijom prikazan je numerički izračunati difraktogram dobiven iz baze MaterialsProject.org dok su punom zelenom linijom prikazani naši eksperimentalno dobiveni podaci. Sa slike se vidi dobra korespondencija između izračunatih i eksperimentalnih Braggovih vrhova. Odstupanja se javljaju na većim kutevima zbog odstupanja u parametrima rešetke između podataka dobivenih iz baze te stvarnim parametrima rešetke. Dakle, dobiveni  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$  kristalizira u obliku trigonalne rešetke koja pripada  $P\bar{3}m1$  prostornoj grupi. Za numerički izračunati difraktogram korišteni su parametri rešetke  $a = b = 4.77 \text{ \AA}$  te  $c = 7.7 \text{ \AA}$ . Stvarne vrijednosti parametara rešetke za naše kristale dobiti će se naknadnom obradom putem FullProf programskog paketa.

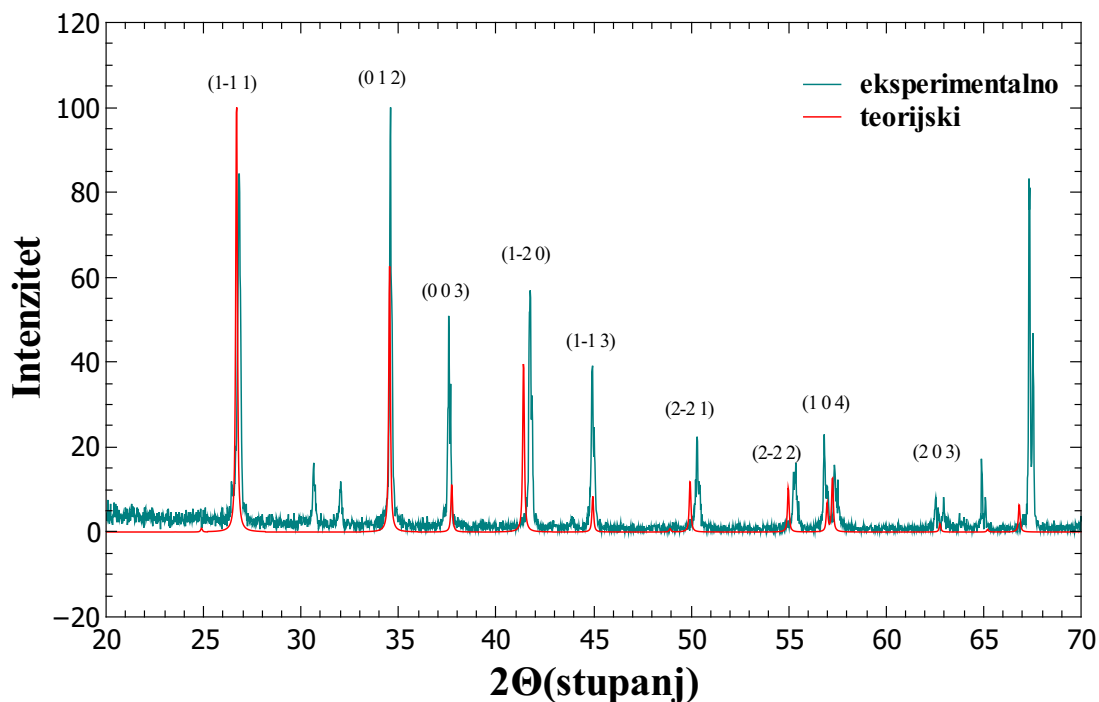
Prilikom drugog mjerenja korišten je prah dobiven od kristala  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  iz dvije različite sinteze. Korišten je prah od kristala dobivenih u sintezi rednog broja 4  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  te prah od recikliranih kristala iz sinteze rednog broja 7 u tablici 5.1. Kad kristali iz te dvije sinteze ne bi imali identičnu strukturu, to bi se jasno vidjelo u rezul-



Slika 7.2: Na grafu je prikazana eksperimentalno izmjerena krivulja zelenom bojom te teorijski izračunata krivulja crvenom bojom Braggovog raspršenja za spoj  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$ . Millerovim indeksima ( $hkl$ ) naznačeno je od koje familije kristalnih ravnina dolaze signali za pojedine kuteve.

tatima mjerenja po pojavljivanju dodatnih vrhova koji tamo ne bi trebali biti. Takvo što nije uočeno u mjerenju pa se može zaključiti da je struktura recikliranih kristala jednaka onim početnima. Rezultati mjerenja prikazana su na slici 7.2 te također postoji dobra korespondencija između izračunatih i eksperimentalnih Braggovih vrhova. Struktura  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  ista je kao nedavno spomenuta struktura  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$  uz drugačije približne vrijednosti parametara rešetke  $a = b = 4.51 \text{ \AA}$  te  $c = 7.31 \text{ \AA}$ . Poznato je da elementi europij, kadmij te arsen mogu još kristalizirati u  $\text{Eu}_2\text{Cd}_2\text{As}_3$  monoklin-ski tip kristalne rešetke, međutim na rezultatima mjerenja rendgenske difrakcije nije uočeno pojavljivanje takve faze.

Zadnje mjerenje provedeno je na kristalima  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$  dobivenima u sintezi rednog broja 11 u tablici 5.1. Većina eksperimentalno izmjerenih vrhova dobro korespondira s teorijskim vrhovima. Na temelju tih vrhova zaključujemo da i ovaj spoj ponovno kristalizira u istu strukturu kao i prijašnji te su mu parametri rešetke približno dani s  $a = b = 4.36 \text{ \AA}$  te  $c = 7.15 \text{ \AA}$ . Međutim, osim teorijski predviđenih vrhova na slici 7.3, vidi se da se eksperimentalno pojavljuje još nekoliko vrhova koji nisu teorijski predviđeni. Pojavljivanje takvih vrhova ukazuje na to da se u analiziranom prahu osim željene faze nalaze i primjese nekog drugog neželjenog spoja, neke druge faze

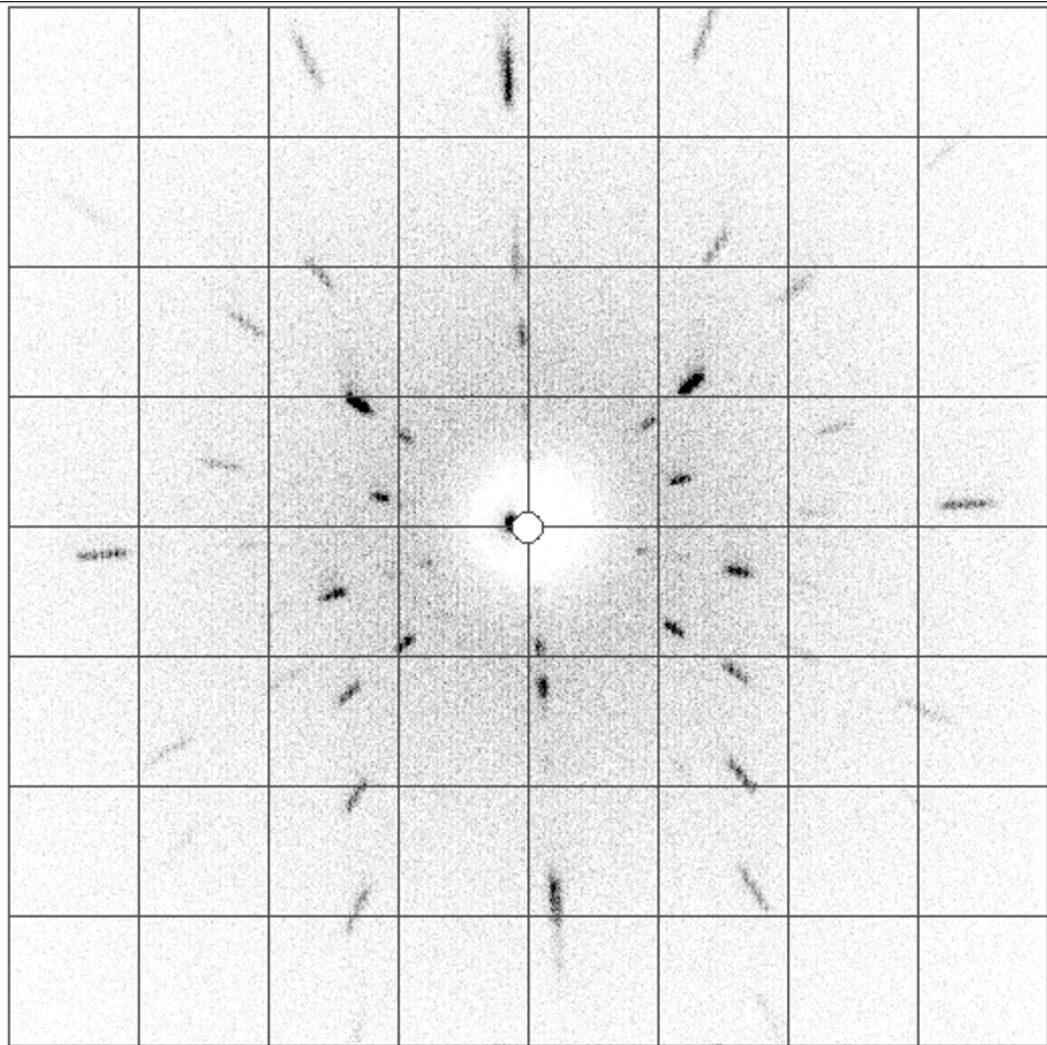


Slika 7.3: Na grafu je prikazana eksperimentalno izmjerena krivulja zelenom bojom te teorijski izračunata krivulja crvenom bojom Braggovog raspršenja za spoj  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$ . Millerovim indeksima ( $hkl$ ) naznačeno je od koje familije kristalnih ravnina dolaze signali za pojedine kuteve.

željenog spoja, ili se možda radi o zaostalom fluksu.

## 7.2 Laueova rendgenska difrakcija

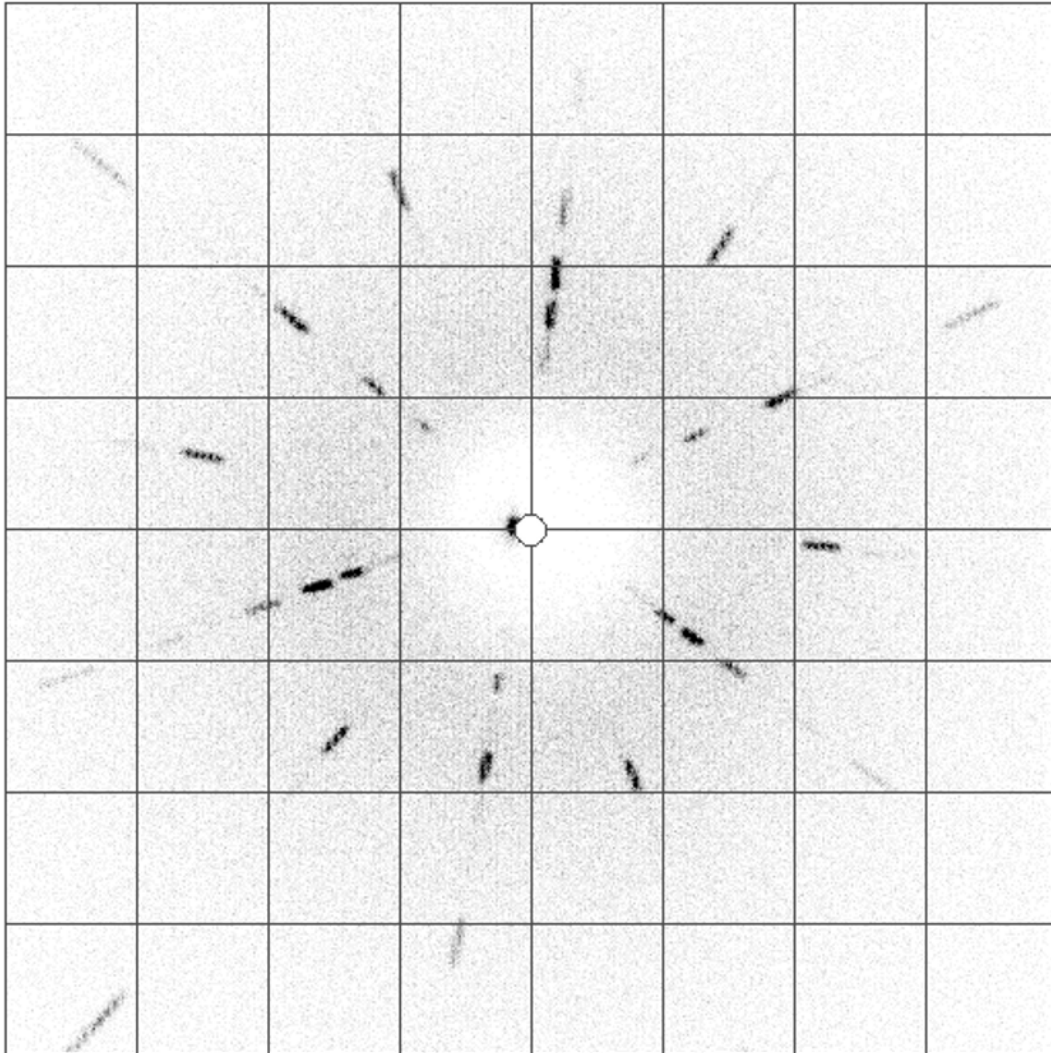
Ovom metodom snimljeni su te orijentirani svi uzorci na kojima su se kasnije provodila transportna mjerenja. Vodljivost i druga transportna svojstva nekog materijala općenito nisu ista u svim smjerovima te se orijentiranjem uzoraka omogućava mjerenje transportnih svojstava duž nekog specifičnog smjera kristalne rešetke. Osim zbog orijentacije kristala, ova metoda karakterizacije korisna je i iz drugih razloga. Primjerice, jednom kada je za neke kristale pomoću rendgenske difrakcije na prahu pokazano da se radi o željenoj fazi nekog materijala, to više nije potrebno ponavljati za kristale istog spoja dobivenih u novim sintezama. Umjesto toga moguće je provjeriti da su novi kristali isti materijal kao i provjereni kristali tako da se usporede njihova Laueova mjerenja. Ako su rezultati za oba kristala isti, radi se o istom materijalu. Također korisna stvar, za koju se koristi Laueovo mjerenje, je otkrivanje defekata u kristalu. Na slici 7.4 prikazan je Lauegram takozvanog sraštanja (eng. twinning), što se odnosi na kristal koji se sastoji od dva ili više monokristala koji



Slika 7.4: Na slici je prikazan rezultat Laueove rendgenske difrakcije na uzorku  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  koji ima velik broj makroskopskih defekata. Na slici se nalaze točke koje tvore pravce koji se radijalno šire te je moguće razaznati grupe takvih linija koje posjeduju simetrijska svojstva kristala  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$ . Postoje više takvih grupa linija ukazuje na to da slika dolazi od uzorka koji nije monokristal, već se sastoji od nekoliko makroskopskih regija koje su međusobno različito orijentirane.

su međusobno različito orijentirani, ali dijele jednu istu kristalnu ravninu. Srašteni kristali se na slici prepoznaju pojavom višestruko većeg broja točaka nego što bi ih trebalo biti, te se uočavaju podskupovi tih točaka koji se nalaze u istom uzorku, ali zarotiranom za neki kut. Takva pojava se lako opaža u slučaju kad je ravnina koja odjeljuje te dvije različito orijentirane domene dovoljno blizu površini kako bi atomi s obje strane te ravnine doprinosili raspršenju rendgenskih zraka. U slučaju da takav defekt postoji dublje u kristalu, svejedno ga je moguće detektirati tako da se željenom kristalu pomoću Laueovog mjerenja orijentira svaka njegova strana zasebno te se tada provjeri postoji li neka relativna razlika u orijentaciji različitih strana

kristala. U slučaju da se radi o polikristaličnom uzorku, također bi se na slici pojavio prevelik broj točaka, no tada se općenito ne bi primjećivala nikakva pravilnost kao što se na primjer na slici 7.4 primjećuje da se sve točke nalaze na pravicima koji se radijalno šire.



Slika 7.5: Na slici je prikazan rezultat Laueove rendgenske difrakcije na monokristalu spoja  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$ . Prema simetriji slike prepoznaje se da se radi o nekom od glavnih smjerova u kristalu. Daljnjom obradom slike utvrđeno je da je upadno zračenje na kristal bilo paralelno s (001) kristalnim smjerom.

Na slici 7.5 prikazan je rezultat Laueove rendgenske difrakcije na uzorku  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  dobivenog u sintezi označenoj rednim brojem 4. u tablici 5.1. Uzorak je u trenutku mjerenja namješten tako da upadno zračenje pada okomito na jednu od njegovih stranica, analizom slike utvrđeno je da je snimljena površina okomita na c kristalni smjer, odnosno radi se o (001) ravnini.

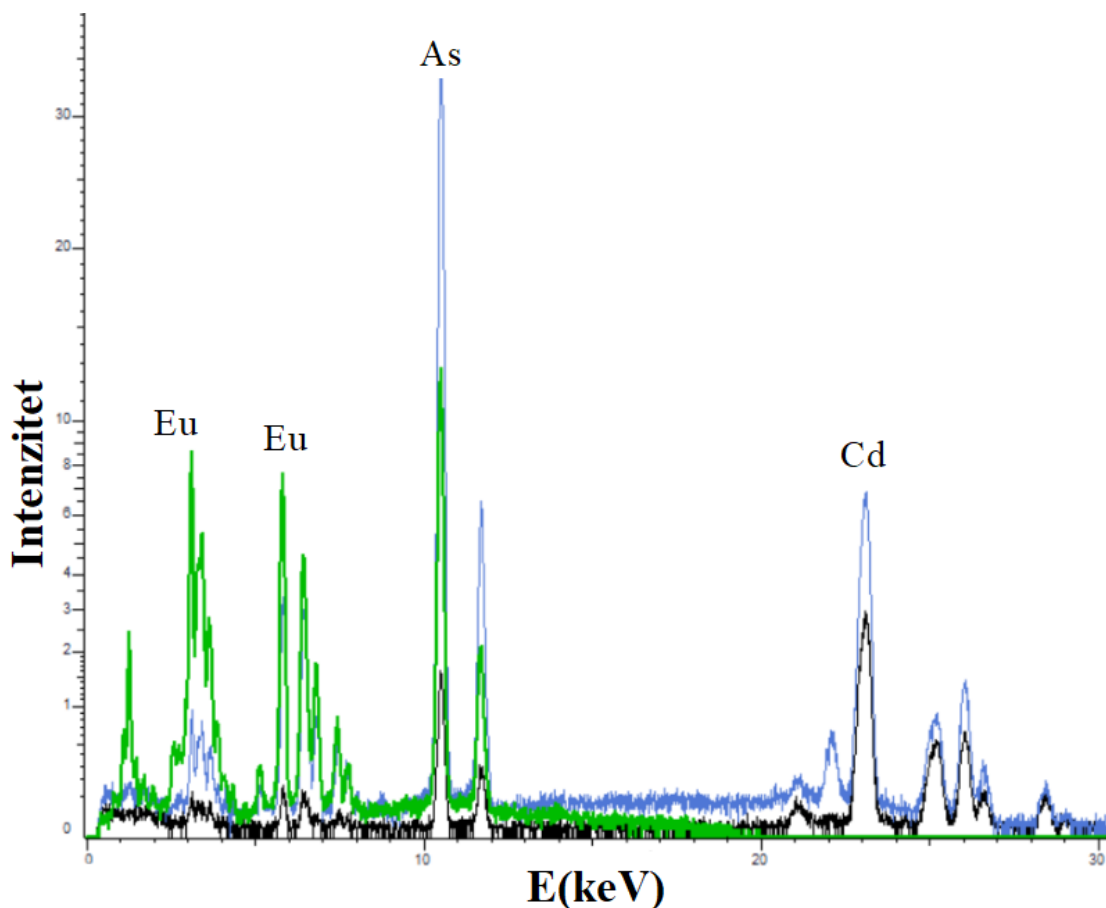


### 7.3 Rendgenska fluorescentna spektroskopija

Rendgenskom fluorescentnom spektroskopijom određuje se udio pojedinih elemenata u uzorku. Na sintetiziranim kristalima ova metoda je korištena kao dodatna provjera da su kristali dobiveni u sintezi zaista željeni kristali, što je bilo od posebne važnosti za 'miješane' kristale kao što su primjerice  $\text{EuCd}_2\text{AsP}$ . U početku nije bilo jasno hoće li kao produkt takve sinteze zaista biti kristali u kojima se arsen i fosfor pojavljuju homogeno u jednakom omjeru ili će pak kao rezultat sinteze nastati pola kristalića koji će biti oblika  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$ , a druga polovica  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$ , ili neka treća opcija. Rezultati mjerenja na kristalićima  $\text{EuCd}_2\text{AsP}$  pokazali su da se zapravo ne radi o prvoj opciji koja je bila željeni ishod sinteze. Dok su rezultati mjerenja za spojeve  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$ ,  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$  te  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$  bili u skladu s očekivanjima te su mjerenja različitih kristala istog spoja bila međusobno konzistentna, kod 'miješanih' kristala to nije bio slučaj. Na primjer, očekivani ishod mjerenja na kristalima iz sinteze  $\text{EuCd}_2\text{AsSb}$  je bilo da se u svakom kristalu nalazi jednaka količina atoma arsena te antimona. Mjerenja su međutim pokazala da se u nekim dobivenim kristalima osim europija i kadmija pojavljuju gotovo isključivo atomi arsena te vrlo malo antimona dok je prilikom mjerenja nekih drugih kristala situacija bila obrnuta. Iz tih rezultata se može zaključiti kako su nastali kristali zapravo oblika  $\text{EuCd}_2\text{As}_{2-x}\text{Sb}_x$  gdje je  $x \approx 0.1$ , odnosno otprilike pola nastalih kristala su  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  s malom primjesom antimona, a druga polovica je  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$  s malom primjesom arsena. Ishod drugih dviju 'miješanih' sinteza  $\text{EuCd}_2\text{AsP}$  te  $\text{EuCd}_2\text{SbP}$  bio je u potpunosti analogan.

Ova metoda je također bitna jer daje uvid u količinu kemijskih nečistoća koje se pojavljuju u kristalu. Rendgenska fluorescentna spektroskopija se više puta pokazala korisnim kada se u uzorku koji se naizgled činio kao savršeni monokristal pokazalo da se u njemu zapravo nalazi velika količina kositra. Ono o čemu se zapravo radilo je makroskopska nakupina kositra koji je kao fluks prilikom sinteze 'zapeo' u unutrašnjosti kristala koji je u potpunosti izrastao oko te nakupine kositra te ju zarobio u sredini. Takvi uzorci su se tada polirali dok se nije došlo do sloja u kojem se primjećuje mrlja drugačije boje od ostatka kristala koja odgovara kositru. Taj dio kristala bi se tada uklonio rezanjem, a na ostatku uzorka bi se ponovno napravila rendgenska spektroskopija kako bi se potvrdilo da je sav kositar uklonjen iz uzorka kako bi se taj uzorak mogao dalje koristiti za druga mjerenja. Kada se takva makroskopska nakupina kositra ne bi primijetila tada bi rezultati drugih mjerenja mogli navesti na

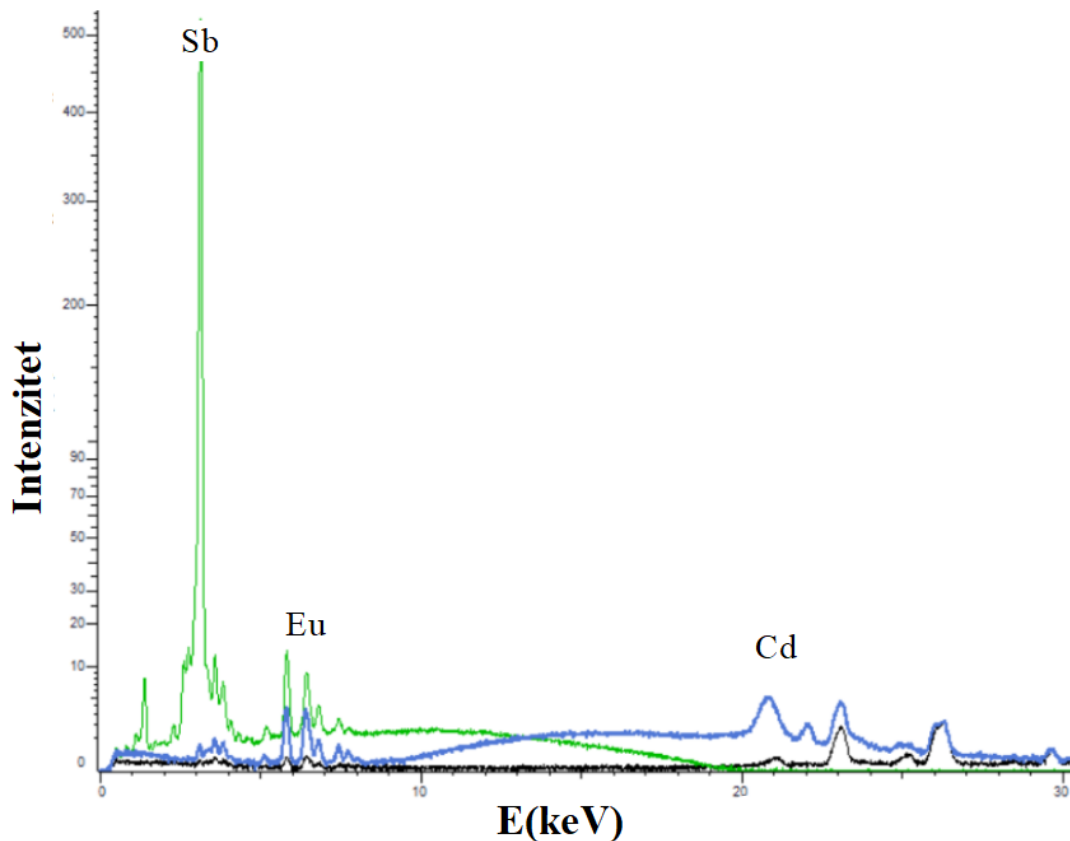




Slika 7.6: Na slici je prikazan graf XRF mjerenja na uzorku  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$ . S tri različite boje označeni su podatci dobiveni od tri različita detektora koji su osjetljivi na različite energije zračenja. Na energijama za koje se pojavljuje najjači signal naznačeno je od kojeg atoma signal potječe. Daljnjom obradom utvrđeno je da dobiveni signal odgovara atomima Eu, Cd te As u očekivanom omjeru 1:2:2 s veoma malim udjelom nečistoća.

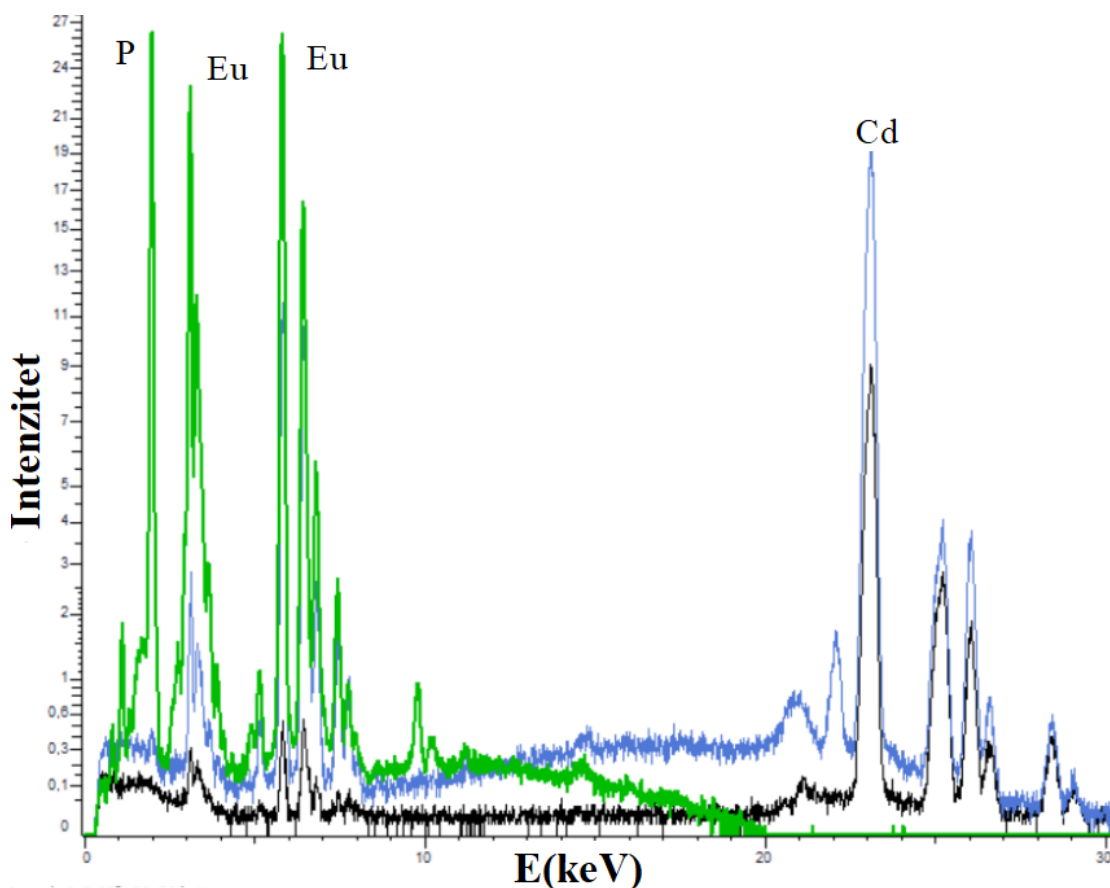
u potpunosti pogrešne zaključke o svojstvima istraživanog materijala.

Na slici 7.6 prikazani su rezultati rendgenske fluorescentne spektroskopije na uzorku  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  dobivenog u sintezi broj 4. Svaki od vrhova koji se pojavljuje na grafu odgovara nekom karakterističnom prijelazu nekog specifičnog atoma. Radi preglednosti na grafu je naznačeno od kojeg atoma potječe signal samo za najizraženije vrhove. Analiza podataka pokazala je da se atomi europija, kadmija te arsena pojavljuju u očekivanom stehiometrijskom omjeru te je količina raznih detektiranih nečistoća usporediva s preciznošću samog uređaja. Na slici 7.7 prikazani su rezultati mjerenja uzorka  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$  iz sinteze rednog broja 9. Atomi europija, kadmija te antimona ponovno se pojavljuju u dobro omjeru, no na grafu se također primjećuje velik pozadinski signal koji dolazi od većeg broja različitih nečistoća. Na slici 7.8 prikazani su rezultati rendgenske fluorescentne spektroskopije na uzorku  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$



Slika 7.7: Na slici je prikazan graf XRF mjerenja na uzorku  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$ . S tri različite boje označeni su podaci dobiveni od tri različita detektora koji su osjetljivi na različite energije zračenja. Na energijama za koje se pojavljuje najjači signal naznačeno je od kojeg atoma signal potječe. Daljnjom obradom utvrđeno je da dobiveni signal odgovara atomima Eu, Cd te Sb u očekivanom omjeru 1:2:2, no velik pozadinski signal koji se na grafu nalazi između vrhova koji pripadaju europiju te kadmiju upućuje na veću količinu nečistoća u snimljenom uzorku.

dobivenog u sintezi rednog broja 11. Podatci potvrđuju očekivani omjer atoma europija, kadmija te fosfora. Uzorak korišten prilikom ovog mjerenja bio je reda veličine milimetra što općenito nije dovoljna veličina uzorka za ovakvu vrstu mjerenja te je to vjerojatan razlog za pojavljivanje šumovitog signala između karakterističnih vrhova, a ne prisutnost nečistoća u uzorku.

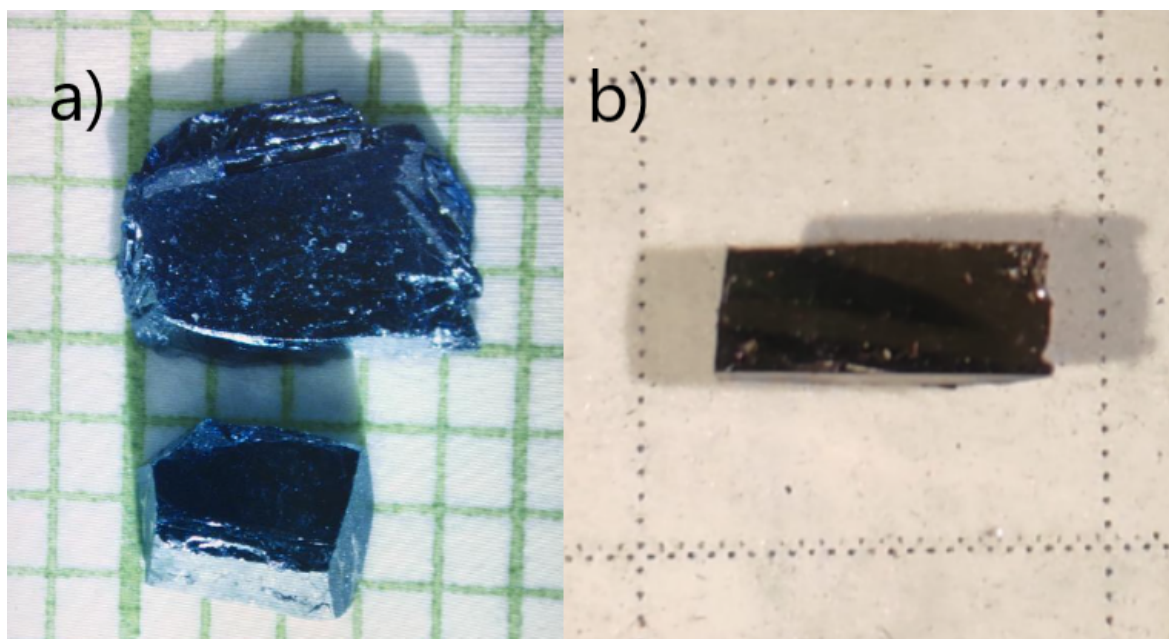


Slika 7.8: Na slici je prikazan graf XRF mjerenja na uzorku  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$ . S tri različite boje označeni su podatci dobiveni od tri različita detektora koji su osjetljivi na različite energije zračenja. Na energijama za koje se pojavljuje najjači signal naznačeno je od kojeg atoma signal potječe. Daljnjom obradom utvrđeno je da dobiveni signal odgovara atomima Eu, Cd te P u očekivanom omjeru 1:2:2. U ovom slučaju također postoji velik pozadinski signal koji nije nužno posljedica nečistoća u uzorku, već je bio i očekivan s obzirom na malu veličinu mjerenog uzorka.

#### 7.4 Transportna mjerenja

Nakon svake pojedine sinteze prilikom proučavanja te razvrstavanja dobivenih kristala standardna praksa je izmjeriti otpor dobivenih kristalića multimetrom. Takvo mjerenje otpora metodom dva kontakta nipošto nije precizno, već se koristi isključivo kao indikator pomoću kojega se otprilike vidi je li dobiveni materijal vodič ili izolator. Prilikom takvih rutinskih pregleda kristalića uočena je jedna veoma zanimljiva stvar vezana uz kristaliće spoja  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$ . Naime, uočeno je da se otpor naizgled istih kristalića dobivenih iz različitih sinteza razlikuje i za više redova veličina što je prevelika razlika da bi se objasnila razlikom u veličini i geometriji kristalića. To zanimljivo opažanje usmjerilo je daljnji tijek istraživanja upravo na ovaj spoj.

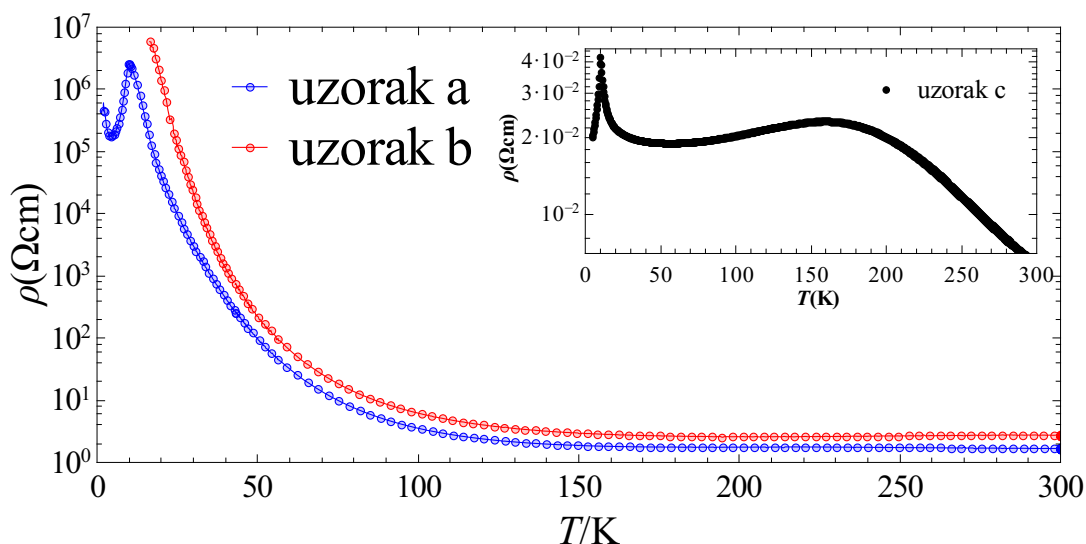
Na slici 7.9 prikazana su tri velika monokristala dobivenih u tri različite sinteze



Slika 7.9: a) Slika prikazuje dva uzorka  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  kakvi su dobiveni u sintezi bez daljnje obrade. Gornji kristal je dobiven u sintezi rednog broja 4, a donji u sintezi rednog broja 6. b) Uzorak  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  dobiven u sintezi rednog broja 12. Uzorak je pripremljen za transportna mjerenja izrezivanjem u pravilni oblik te poliranjem.

koji su odabrani za transportna mjerenja. Na slici 7.9.a) prikazani su kristali kakvi su dobiveni u samoj sintezi prije daljnje obrade, dok je na slici 7.9 b) prikazan uzorak pravilne geometrije dobiven rezanjem te poliranjem odabranog kristala. Tri dobivena kristala potječu iz sinteza označenih u tablici 5.1 s rednim brojevima 4, 6 i 12 te će se odabrani kristali nadalje referirati kao uzorci *a*, *b* i *c*. Uzorci dobiveni iz preostalih sinteza nisu mjereni u sklopu ovog istraživanja zbog ograničene količine dostupnog vremena. Mnogi od tih preostalih uzoraka prosljeđeni su znanstvenim timovima s kojima postoji suradnja kako bi ih oni mogli istraživati. Sva tri uzorka orijentirana su pomoću Laueove rendgenske difrakcije te im je izmjerena ovisnost otpornosti duž (100) smjera u ovisnosti o temperaturi. Rezultati mjerenja prikazani su na slici 7.10.

Graf 7.10 prikazan je u logaritamskoj skali zbog velike promjene otpornosti u mjenom području, naime u rasponu od 100 K otpornost uzoraka *a* i *b* promijeni se za čak 6 redova veličine. Otpornost uzorka *a* raste sa smanjenjem temperature sve od sobne temperature do temperature od 9.7 K pri kojoj se vidi jasan vrh na grafu. Vrh na grafu predstavlja prijelaz materijala iz neuređenog u antiferomagnetsko uređenje. Izmjerena temperatura prijelaza od 9.7 K bliska je prethodno objavljenim vrijednostima Néelove temperature  $T_N = 9.5 \text{ K}$  [28]. U rasponu od 9.7 K do 4.5 K otpornost tada pada sa smanjenjem temperature, na temperaturi od 4.5 K ponovno se jasno vidi



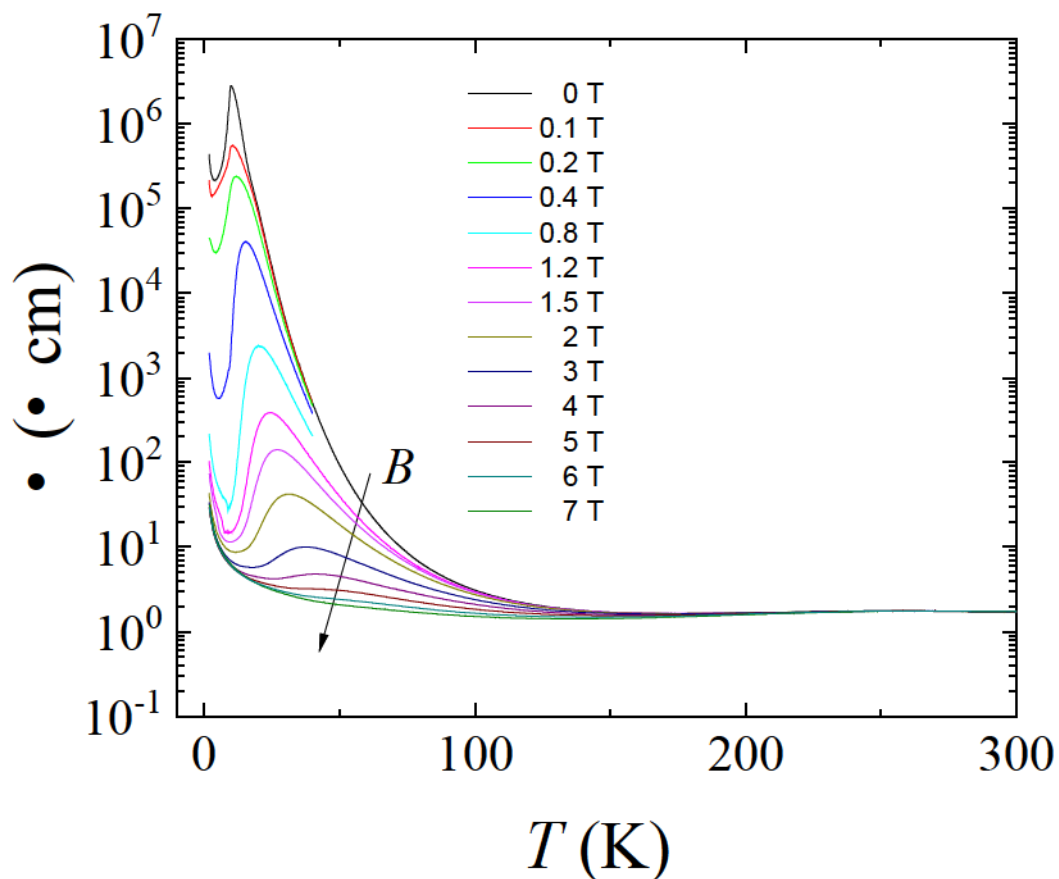
Slika 7.10: Graf prikazuje ovisnost otpornosti o temperaturi za tri uzorka  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  dobivenih u različitim sintezama. Zbog ogromne razlike u otpornosti rezultati uzorka *c* prikazani su na odvojenom grafu. Za sva tri uzorka mjerena je otpornost duž (100) kristalnog smjera.

prijelaz ispod kojeg otpornost ponovno kreće rasti sa smanjenjem temperature. Izmjerena otpornost uzorka *b* vrlo je sličnog izgleda kao i otpornost uzorka *a* međutim primjećuje se da je na cijelom rasponu temperatura otpornost uzorka *b* nešto veća. Ukoliko bi se grafovi otpornosti uzoraka *a* i *b* razlikovali samo za neki konstantni faktor tada bi mogli posumnjati da zapravo oba uzorka imaju jednaku otpornost, no zbog neke greške na primjer prilikom određivanja dimenzija se pojavila konstantna razlika između njihovih otpornosti. Međutim, znamo da to nije slučaj jer se dva grafa ne razlikuju za konstantni faktor. Primjerice, na niskim temperaturama se uočava brži porast otpornosti uzorka *b*. Kod uzorka *b* se također ne vidi pojava oštrog vrha maksimuma otpornosti kao kod uzorka *a*, međutim to ne znači da takvo ponašanje ne postoji, već je na temperaturi 15 K otpor uzorka *b* toliko narastao da je izašao izvan mjernog područja korištene aparature. Izmjereni podaci za manje temperature su tada izbačeni iz analize zbog ogromne količine šuma. Za razliku od uzoraka *a* i *b*, otpornost uzorka *c* je drastično različita. Otpornost uzorka *c* manja je od otpornosti uzoraka *a* i *b* za čak 8 redova veličine na niskim temperaturama. Također, oblik same krivulje znatno je drugačiji, od sobne temperature do otprilike 160 K uzorak se ponaša kao izolator u smislu da mu otpor raste sa smanjenjem temperature, no tada prelazi u režim gdje mu kao kod metala otpornost krene padati sa smanjenjem temperature. Taj metalni trend se nastavlja sve do temperatura od 60 K gdje ponovno dolazi do vrlo

zanimljivog ponašanja. Otpornost uzorka naglo poraste te ponovno padne te je u tom području krivulja otpornosti oblika šiljka s oštrim maksimumom na 9.7 K. Šiljak ponovno ukazuje na prijelaz iz neuređenog u antiferomagnetsko uređenje uzorka te je zanimljivo da je usprkos velikim razlikama uzoraka  $a$  i  $c$  na oba izmjerena ista Néelova temperatura  $T_N$ . Pretpostavka je da razlike u otpornostima uzoraka  $a$ ,  $b$  i  $c$  dolaze od različite količine nečistoća koje se u njima pojavljuju. Činjenica da je prilikom sinteze uzorka  $c$  korišten europij manje čistoće objašnjava zašto je otpornost tog uzorka daleko najmanja. Prilikom sinteza uzoraka  $a$  i  $b$  korišteni su elementi jednakih čistoća što objašnjava njihovu sličnu otpornost. Razlika u otpornosti uzoraka  $a$  i  $b$  ipak postoji te vjerojatno proizlazi iz male razlike u količini nečistoća čije je porijeklo nepoznato. Pretpostavku da na otpornost uzoraka najviše utječe količina nečistoća dodatno je potvrđena zasad neobjavljenim informacijama dobivenim od znanstvenog tima s kojim postoji suradnja prilikom istraživanja ovog istog spoja. Njihova mjerenja napravljena su na uzorcima dobivenim od europija skladištenog u mineralnom ulju. U takvim uzorcima očekuje se najveća količina nečistoća što potvrđuje njihova izmjerena vrijednost otpornosti koja je još manja nego u uzorku  $c$ .

Sljedeće mjerenje provedeno je na izolatorskom uzorku  $a$  te je izmjerena njegova ovisnost otpornosti o temperaturi za različite vrijednosti magnetskog polja. Rezultati mjerenja prikazani su na grafu 7.11 te se s grafa jasno vidi velik pad otpornosti s povećanjem magnetskog polja. S grafa se također može uočiti kako se već spomenuti šiljak odnosno maksimum u otpornosti koji smo povezali s prijelazom iz neuređenog u antiferomagnetsko uređenje (u granici vrlo malih polja) ne pojavljuju na istoj temperaturi na svim krivuljama već se s porastom magnetskog polja pojavljuju na sve višim temperaturama. Pomicanje šiljka prema višim temperaturama sugerira da uzrok šiljka (barem za veća polja) ne dolazi od prijelazu iz neuređenog u antiferomagnetsko uređenje koje se spušta na niže temperature u prisustvu magnetskog polja (ispod 2 T).

Kao što je već rečeno, u prošlom poglavlju izolatori i poluvodiči generalno imaju ovisnost otpornosti o temperaturi opisanu jednadžbom 6.8. Za takve materijale je tada mjerenjem ovisnosti otpornosti o temperaturi moguće izračunati aktivacijsku energiju  $E_a$  (udaljenost između Fermijeve energije i vrha/dna valentne/vodljive vrpce). Na grafu 7.12 prikazani su rezultati mjerenja ovisnosti otpornosti o temperaturi gdje je otpornost prikazana na logaritamskoj skali, a na x osi je prikazana

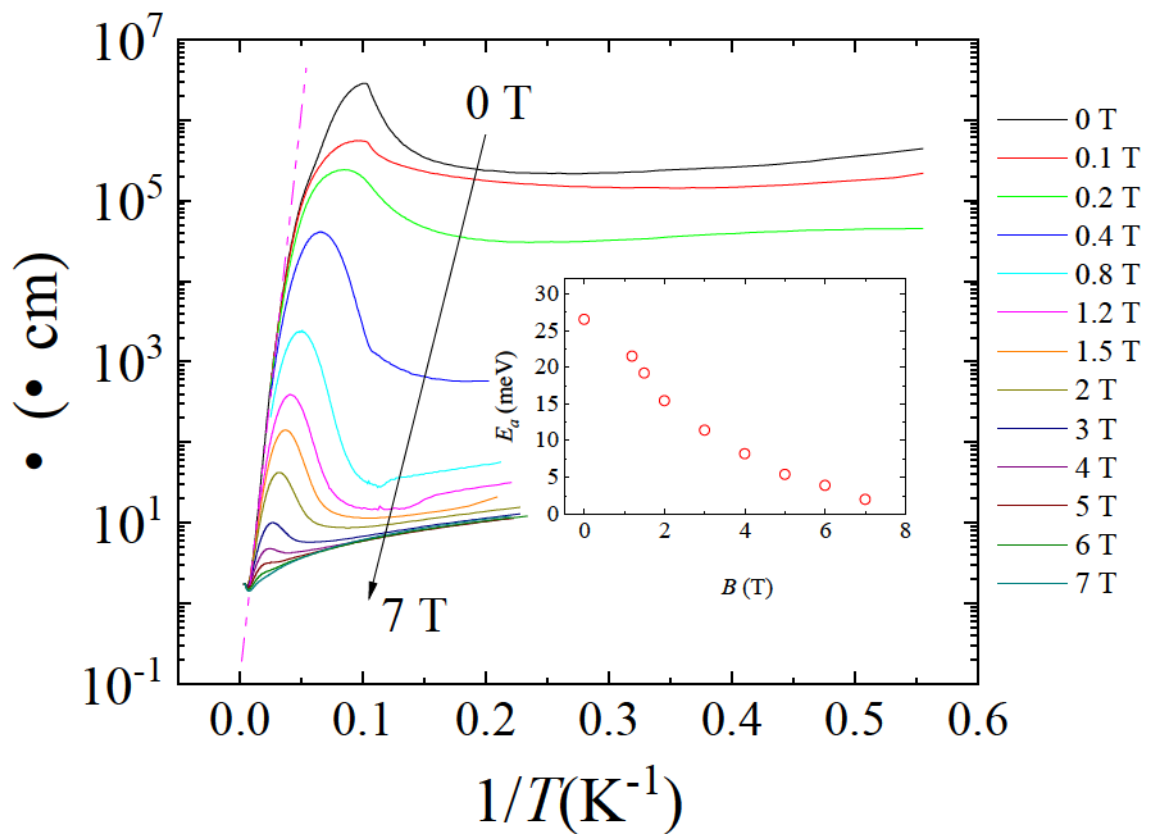


Slika 7.11: Graf prikazuje ovisnost otpornosti uzorka *a* o temperaturi za različite vrijednosti magnetskog polja. Magnetsko polje je usmjereno duž (001) smjera, a otpornost je mjerena duž (100) kristalnog smjera. Vidi se ogroman utjecaj magnetskog polja na niskotemperaturnu otpornost koji dovodi do pada otpornosti od oko pet redova veličine između 0 T i 7 T.

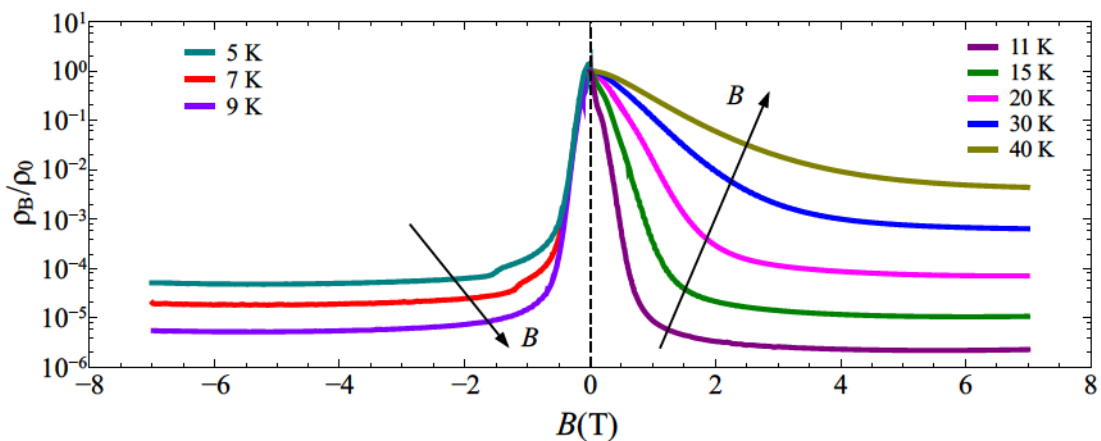
inverzna temperatura. Na takvom grafu krivulje otpornosti koje predstavljaju poluvodiče te izolatore trebale bi izgledati kao pravci čiji nagib predstavlja energiju aktivacije  $E_a$ . Kao što se vidi s grafa krivulje u ovom mjeranju nisu pravci, pogotovo za veće vrijednosti  $T^{-1}$  što odgovara području u blizini te nakon prijelaza materijala u antiferomagnetsko stanje. Međutim ako se razmatranje ograniči samo na dijelove krivulja za male vrijednosti  $T^{-1}$  što odgovara vrijednostima blizu sobne temperature primjećuje se poluvodičko ponašanje u kojem se krivulje mogu vrlo dobro aproksimirati pravcem. Za te dijelove krivulja izračunate su energije aktivacije koje su također prikazani na grafu 7.12. S grafa se uočava velika promjena energije aktivacije od oko  $E_a = 28$  meV u slučaju kad magnetsko polje nije prisutno pa sve do  $E_a = 2$  meV za vrijednost polja od 7 T.

U sljedećem mjeranju određena je ovisnost magnetootpora za vrijednosti polja od





Slika 7.12: Graf prikazuje ovisnost otpornosti o inverznoj temperaturi na logaritamskoj skali. Na zasebnom grafu su prikazane aktivacijske energije u ovisnosti o magnetskom polju izračunate iz nagiba krivulja otpornosti u blizini  $T^{-1} = 0 \text{ K}^{-1}$ .

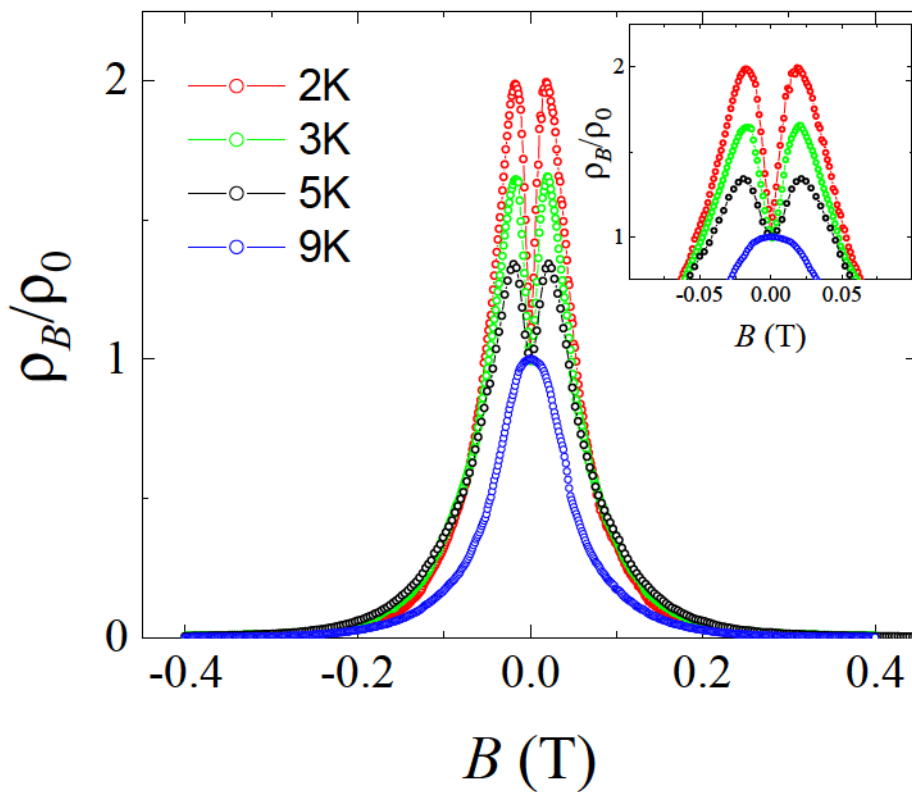


Slika 7.13: Graf prikazuje normirani magnetootpor uzorka *a*  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  u području od -7 T do 7 T. Sve izmjerene krivulje su simetrične s obzirom na  $B=0$  T. Radi preglednosti je za temperature do  $T_N$  prikazan samo  $B < 0$  dio krivulje te samo  $B > 0$  dio krivulje za mjerenja na višim temperaturama.

-7 T do 7 T uzorka *a*. Sve izmjerene krivulje u potpunosti su simetrične s obzirom na predznak polja te su tada radi bolje vidljivosti na grafu 7.13 prikazani samo di-



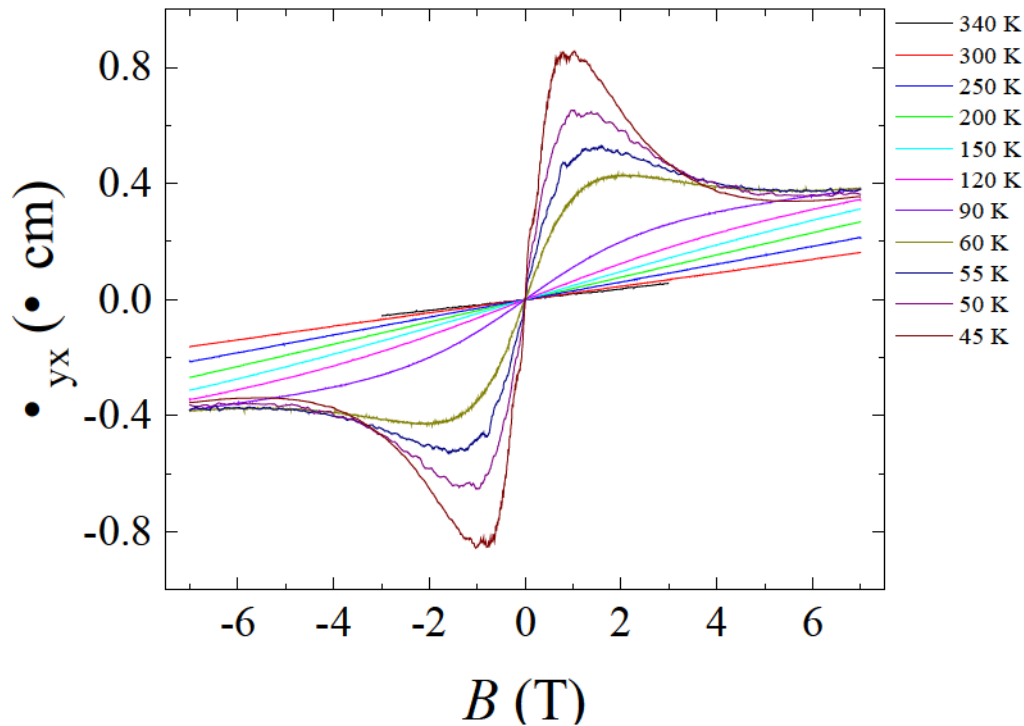
jelovi krivulja za  $B < 0$  za vrijednosti temperatura do  $T_N$ . Na pozitivnom dijelu x osi prikazane su krivulje za više temperature. Na svim krivuljama se uočava zasićenje za velike vrijednosti polja te se također uočava velik utjecaj temperature na magnetootpor, ako promatramo zasićeni dio krivulje na temperaturi od 40 K vidimo da je efekt magnetootpora reda veličine  $10^{-2}$  dok je na 11 K taj efekt reda veličine  $10^{-6}$ . Također je veoma zanimljivo promotriti redosljed u kojem se krivulje pojavljuju na lijevoj i desnoj strani grafa u području zasićenja. Dok se na desnoj strani primjećuje smanjenje efekta s porastom temperature, na lijevoj strani se primjećuje obrnuti trend, odnosno smanjenje efekta sa smanjivanjem temperature ispod 11 K.



Slika 7.14: Graf prikazuje magnetootpor uzorka  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  u zanimljivom režimu koji se pojavljuje na temperaturama manjim od 9 K i za male vrijednosti magnetskog polja. Vidimo da magnetootpor prelazi iz pozitivnog u negativni u vrlo malim poljima od oko 25 mT.

Detaljnije mjerenje magnetootpora ponovljeno je za male vrijednosti polja  $B$  te na niskim temperaturama radi uočenog zanimljivog fenomena prikazanog na grafu 7.14. Na 9 K i višim temperaturama otpornost uzorka uvijek pada s porastom iznosa magnetskog polja, no na temperaturama manjim od 9 K dolazi do novog režima u kojemu otpornost materijala prvo raste s porastom polja do vrijednosti od  $B = 25$  mT, a tek nakon toga otpornost uzorka pada s daljnjim povećanjem polja. Na temperaturi

od 2K taj efekt je veoma izražen te promjenom vrijednosti polja s 0 na  $B = 25$  mT otpornost materijala se udvostručuje, a nakon toga otpornost brzo opada s daljnjim povećanjem polja. Dobiveno ponašanje na vrlo niskim poljima podsjeća na efekt slabe antilokalizacije, koja predviđa snažan porast magnetootpora na niskim poljima. Potrebno je provesti dodatna istraživanja da bismo razumjeli navedeno ponašanje.



Slika 7.15: Graf prikazuje rezultate Hallovog mjerenja za uzorak  $a$   $\text{EuCd}_2\text{As}_2$ . Na visokim temperaturama izmjereno je linearna ovisnost Hallove otpornosti o polju. U tom režimu iz nagiba krivulje može se izračunati koncentracija nosioca naboja koja iznosi  $n = 2.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  na sobnoj temperaturi. Padom temperature Hallova otpornost postaje nelinearna. Uzrok nelinearnosti ćemo istražiti u daljnjem istraživanju ove tematike.

Na posljertku na uzorku  $a$   $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  napravljeno je mjerenje Hallovog efekta te su rezultati prikazani na grafu 7.15. Hallovo mjerenje napravljeno je na temperaturama do 15 K i za magnetska polja do 7 T. Na malim vrijednostima temperature i magnetskog polja magnetootpor ovog uzorka jako raste te je tada mjerenje Hallovog efekta veoma zahtjevno što se i očituje na podacima prikazanim na grafu 7.15. Na višim temperaturama Hallov otpor je pozitivan i proporcionalan magnetskom polju. Koristeći formulu 6.11 može se iz nagiba izmjerenih pravaca izračunati koncentracija nosioca naboja. Na temperaturi od 300 K dobivena je vrijednost  $n = 2.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Također, iz pozitivnog predznaka Hallovog koeficijenta dobivamo važnu informaciju

da su većinski nosioci naboja u ovom uzorku zapravo šupljine, a ne elektroni.

## 8 Zaključak

Tijekom istraživanja u sklopu ovog diplomskog rada napravljeno je 20 uspješnih sinteza u kojima je dobiven velik broj kristala. Mjerenjima rendgenske difrakcije na prahu potvrđeno je da su dobiveni rezultati sinteza zaista željeni spojevi  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$ ,  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  te  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$ . Veličina i kvaliteta dobivenih kristala varirala je od sinteze do sinteze, no generalno najbolji rezultati dobivani su prilikom sinteza kristala  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  gdje su dobiveni veliki ( $> 0.5$  cm) te vrlo kvalitetni monokristali pravilnog oblika i ravnih sjajnih stranica, takvi kristali pogodni su za sve vrste mjerenja. Iz sinteza spoja  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$  prikupljen je mali broj uzoraka koji su također veoma pogodni za daljnja mjerenja, no kristali nastali u sintezama nešto su manje veličine te dosta manje kvalitete od dobivenih kristala  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$ . Sintetizirani kristali spoja  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$  znatno su manje veličine i kvalitete od ostalih dobivenih kristala te je uočeno kako su ti kristali vrlo krhki i lagano se mrve što otežava njihovo rukovanje koje je potrebno kao dio pripreme za mjerenja. Među svim kristalima  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$  ipak je izdvojeno nekoliko vrlo kvalitetnih uzoraka, no zbog njihove male veličine oni nisu pogodni za sva daljnja mjerenja. Također, kako su tri navedena spoja izostrukturalna te se jedino razlikuju po atomima arsena, antimona te fosfora koji svi tri imaju jednaku elektronsku konfiguraciju, pokušane su sinteze miješanog oblika kao na primjer  $\text{EuCd}_2\text{AsSb}$ . Želja je bila dobivanje materijala koji će i dalje biti izostrukturalan s prethodnim spojevima te će se u njemu pojavljivati atomi arsena i antimona u jednakim omjerima i homogeno raspoređeni u kristalnoj rešetci. Kasnije, pomoću rendgenske fluorescentne spektroskopije ustanovilo se da tako nešto nije dobiveno, već su nastali kristali oblika  $\text{EuCd}_2\text{As}_{2-x}\text{Sb}_x$  gdje je  $x \approx 0.1$ , odnosno otprilike pola nastalih kristala su  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  s malom primjesom antimona, a druga polovica je  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$  s malom primjesom arsena. Ishod drugih dviju 'miješanih' sinteza  $\text{EuCd}_2\text{AsP}$  te  $\text{EuCd}_2\text{SbP}$  bio je u potpunosti analogan. Također, kristalići dobiveni u tim sintezama bili su općenito manje veličine i kvalitete. Saznanje koje je također bitno za napomenuti jest da se svi sintetizirani spojevi mogu reciklirati te se recikliranjem ne umanjuje kvaliteta dobivenih uzoraka.

Prilikom rutinskih mjerenja otpora dobivenih uzoraka pomoću multimetra uočena

je veoma zanimljiva i bitna stvar, a to je da otpor kristalića  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  naizgled jednakih oblika i veličina s jedinom razlikom da su potekli iz različitih sinteza imaju otpor koji se međusobno razlikuje i za nekoliko redova veličina. Ta bitna opservacija usmjerila je daljnji tijek istraživanja upravo na spoj  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$ . Odabrani uzorci tog spoja orijentirani su pomoću Laueove rendgenske difrakcije te su izrezani i ispolirani u geometriju prikladnu za transportna mjerenja. Laueovom rendgenskom difrakcijom snimljene su sve stranice kristala te je provjereno postoji li relativna razlika u orijentaciji između različitih strana uzorka kako bi bilo sigurno da se radi o monokristalu. Uzorcima su tada izmjerene ovisnosti otpornosti o temperaturi u rasponu od sobne temperature do 1.8 kelvina te je također izmjerena ovisnost otpornosti o magnetskom polju. Izmjerene krivulje otpornosti u ovisnosti o temperaturi upućuju na postojanje prijelaza iz neuređenog stanja u antiferomagnetsko stanje na temperaturi od 9.7 K što se slaže s dosad poznatim podacima o tom materijalu. Za temperature koje su više od Néelove i dovoljno daleko od nje izmjereno je poluvodičko ponašanje te je određena energija aktivacije u ovisnosti o polju. Energija aktivacije iznosi oko 28 meV na 0 T te 2 meV na 7 T. Na uzorku je također izmjeren magnetootpor u rasponu od -7 T do 7 T za različite vrijednosti temperatura. Magnetootpor se pokazao izrazito velikim te npr. na temperaturi od 5 K otpornost uzorka se promijeni za oko 4 redova veličine između 0 i 3 T. Ta promjena je najveća oko Néelove temperature prijelaza. Na temperaturama ispod 9 K također dolazi do zanimljive promjene ponašanja uzorka, u tom režimu otpornost uzorka prvotno raste s povećanjem polja do vrijednosti od 25 mT, a tek nakon toga se otpornost smanjuje, dok na svim većim temperaturama otpornost uzorka monotonno pada s povećanjem iznosa magnetskog polja. Zbog velikog magnetootpora Hallovo mjerenje pokazalo se veoma zahtjevnim na malim vrijednostima temperature te magnetskog polja, no iz mjerenja na višim temperaturama dobivena je bitna informacija da su većinski nosioci naboja u materijalu šupljine, a ne elektroni. Izmjerena koncentracija nosioca naboja na sobnoj temperaturi iznosi  $n = 2.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

Prilikom istraživanja u sklopu ovog rada uspješno su sintetizirani monokristali spojeva  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$ ,  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$  i  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$  te su izmjerena zanimljiva transportna svojstva spoja  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$ . Ono što je potrebno napraviti kao nastavak ovog istraživanja je prilagoditi uvjete sinteze spojeva  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$  i  $\text{EuCd}_2\text{P}_2$  kako bi se proizveli veći te kvalitetniji monokristali kao što je bio slučaj za  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  te na njima napraviti ista takva

transportna mjerenja. Također, ono što je usmjerilo istraživanje na spoj  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  je uočena činjenica da se otpornost uzoraka ovog spoja dobivenih u različitim sintezama razlikuje za mnogo redova veličine što je vjerojatno uzrokovano parametrima sinteze i količinom nečistoća u materijalu. Kao jako zanimljiv nastavak ovog istraživanja bilo bi traženje parametara sinteze koji su odgovorni za takvo ponašanje kako bi se moglo kontrolirano i konzistentno proizvoditi uzorke spoja  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  čija su svojstva po volji više metalna ili izolatorska, te tada na cijelom tom spektru dobivenih uzoraka provesti detaljna transportna i ostala mjerenja.

U početku ovog istraživanja, na temelju raznih objavljenih članaka, vjerovali smo da su sintetizirani spojevi pripadnici klase Diracovih materijala [27] [28] [30]. Trenutna popularnost Diracovih materijala bila nam je glavna motivacija za upuštanje u zahtjevni proces sinteze triju sintetiziranih spojeva. Međutim, preliminarna mjerenja nas i naših suradnika na kvalitetnim uzorcima  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  dobivenim tijekom ovog istraživanja ne slažu se s našim početnim uvjerenjima. Rezultati upućuju na to da spomenuti spoj nije pripadnik Diracove materije, već se radi o običnom magnetski uređenom izolatoru.

## Literatura

- [1] Junchao Ma, Ke Deng, Lu Zheng, Sanfeng Wu, Zheng Liu, Shuyun Zhou, Dong Sun: Experimental progress on layered topological semimetals. *2D Materials* 6, 032001 (2019).
- [2] S. A. Parameswaran, T. Grover, D. A. Abanin, D. A. Pesin, A. Vishwanath: Probing the chiral anomaly with nonlocal transport in three-dimensional topological semimetals. *Physical Review X* 4, 031035 (2014).
- [3] Shuang Jia, Su-Yang Xu, M. Zahid Hasan: Weyl semimetals, Fermi arcs and chiral anomalies. *Nature Materials* 15, 1140 (2016).
- [4] Shuo Wang, Ben-Chuan Lin, An-Qi Wang, Da-Peng Yu, Zhi-Min Liao: Quantum transport in Dirac and Weyl semimetals: a review. *Advances in Physics: X* 2, 518 (2017).
- [5] Guiyuan Hua, Simin Nie, Zhida Song, Rui Yu, Gang Xu, Kailun Yao: Dirac semimetal in type-IV magnetic space groups. *Physical Review B* 98, 201116(R) (2018).
- [6] M. C. Rahn, J.-R. Soh, S. Francoual, L. S. I. Veiga, J. Stremper, J. Mardegan, D. Y. Yan, Y. F. Guo, Y. G. Shi, A. T. Boothroyd: Coupling of magnetic order and charge transport in the candidate Dirac semimetal. *Physical Review B* 97, 214422 (2018).
- [7] Robert Cava, Nathalie de Leon, Weiwei Xie: Introduction: Quantum Materials. *Chemical Reviews* 121, 2777 (2021).
- [8] Konstantin S. Novoselov: Graphene: Materials in the flatland. Nobel Lecture, 8.12.2010.
- [9] Hugh O. Pierson: Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, processing, and applications. Noyes Publications. ISBN: 978-0-8155-1739-9, str. 40-41.
- [10] Wikipedia: Electronic properties of graphene [https://en.wikipedia.org/wiki/Electronic\\_properties\\_of\\_graphene](https://en.wikipedia.org/wiki/Electronic_properties_of_graphene), 9.9.2022.

- [11] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim: The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics* 81, 109 (2009).
- [12] T.O. Wehling, A.M. Black-Schaffer, A.V. Balatsky: Dirac materials. *Advances in Physics* 63, 1 (2014).
- [13] Yoichi Ando: Topological Insulator Materials. *Journal of the Physical Society of Japan* 82, 102001 (2013).
- [14] Wen Fong Goh, Warren E. Pickett: Topological nature of the class of antiperovskite alkaline earth-pnictide compounds. *Physical Review B* 97, 035202 (2018).
- [15] Binghai Yan, Claudia Felser: Topological Materials: Weyl Semimetals. *Annual Review Condensed Matter Physics* 8, 337 (2017).
- [16] A. A. Burkov: Topological semimetals. *Nature Materials* 15, 1145 (2016).
- [17] 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.: Experimental discovery of Weyl semimetal TaAs. *Physical Review X* 5, 031013 (2015).
- [18] Shin-Ming Huang, Su-Yang Xu, Ilya Belopolski, Chi-Cheng Lee, Guoqing Chang, BaoKai Wang, Nasser Alidoust, Guang Bian, Madhab Neupane, Chenglong Zhang, Shuang Jia, Arun Bansil, Hsin Lin, M. Zahid Hasan: A Weyl Fermion semimetal with surface Fermi arcs in the transition metal monpnictide TaAs class. *Nature Communications* 6, 7373 (2015).
- [19] B. Q. Lv, N. Xu, H. M. Weng, J. Z. Ma, P. Richard, X. C. Huang, L. X. Zhao, G. F. Chen, C. E. Matt, F. Bisti, V. N. Strocov, J. Mesot, Z. Fang, X. Dai, T. Qian, M. Shi, H. Ding: Observation of Weyl nodes in TaAs. *Nature Physics* 11, 724 (2015).
- [20] Q. Lv et al.: Observation of Fermi-Arc Spin Texture in TaAs. *Physical Review Letter* 115, 217601 (2015).
- [21] Heng Gao, Jörn W.F. Venderbos, Youngkuk Kim, Andrew M. Rappe: Topological Semimetals from First Principles. *Annual Review of Materials Research* 49, 153 (2019).

- [22] Shuichi Murakami, Motoaki Hirayama, Ryo Okugawa, Takashi Miyake: Emergence of topological semimetals in gap closing in semiconductors without inversion symmetry. *Science Advances* 3, e160268 (2017).
- [23] Charles Kittel: *Introduction to Solid State Physics* 8. edition. ISBN: 0-471-41526-X USA, str. 302-307, (2005).
- [24] I. Kupčić: *Fizika Čvrstog stanja 2 predavanja i zadaci*, Pog. 11 (2020/2021).
- [25] M. G. Vergniory, L. Elcoro, Claudia Felser, Nicolas Regnault, B. Andrei Bernevig, Zhijun Wang: A complete catalogue of high-quality topological materials. *Nature* 566, 490 (2018).
- [26] H. P. Wang, D. S. Wu, Y. G. Shi, N. L. Wang: Anisotropic transport and optical spectroscopy study on antiferromagnetic triangular lattice  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$ : An interplay between magnetism and charge transport properties. *Physical Review B* 94, 045112 (2016).
- [27] Hao Su, Benchao Gong, Wujun Shi, Haifeng Yang, Hongyuan Wang, Wei Xia, Zhenhai Yu, Peng-Jie Guo, Jinhua Wang, Linchao Ding, Liangcai Xu, Xiaokang Li, Xia Wang, Zhiqiang Zou, Na Yu, Zengwei Zhu, Yulin Chen, Zhongkai Liu, Kai Liu, Gang Li, Yanfeng Guo: Magnetic exchange induced Weyl state in a semimetal  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$ . *APL Materials* 8, 011109 (2020).
- [28] Na Hyun Jo, Brinda Kuthanazhi, Yun Wu, Erik Timmons, Tae-Hoon Kim, Lin Zhou, Lin-Lin Wang, Benjamin G. Ueland, Andriy Palasyuk, Dominic H. Ryan, Robert J. McQueeney, Kyungchan Lee, Benjamin Schrunk, Anton A. Burkoy, Ruslan Prozorov, Sergey L. Bud'ko, Adam Kaminski, Paul C. Canfield: Manipulating magnetism in the topological semimetal  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$ . *Physical Review B* 101, 140402(R) (2020).
- [29] Yingkai Sun, Yong Li, Shuaishuai Li, Changjiang Yi, Hanbin Deng, Xin Du, Limin Liu, Changjiang Zhu, Yuan Li, Zheng Wang, Hanqing Mao, Youguo Shi, Rui Wu,: Experimental evidence for field-induced metamagnetic transition of  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$ . *Journal of Rare Earths* 40, 1606 (2022).



- [30] Lin-Lin Wang, Na Hyun Jo, Brinda Kuthanazhi, Yun Wu, Robert J. McQueeney, Adam Kaminski, Paul C. Canfield: Single pair of Weyl fermions in the half-metallic semimetal  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$ . *Physical Review B* 99, 245147 (2019).
- [31] Zhi-Cheng Wang, Jared D. Rogers, Xiaohan Yao, Renee Nichols, Kemal Atay, Bochao Xu, Jacob Franklin, Ilya Sochnikov, Philip J. Ryan, Daniel Haskel, Fazel Tafti: Colossal Magnetoresistance without Mixed Valence in a Layered Phosphide Crystal. *Advanced Materials* 33, 2005755 (2021).
- [32] Molla, Razin Sazzad: A study on Manufacturing of Deformed Bar (G 60-400W) at Elite Iron and Steel Industries (2018).
- [33] Makoto Tachibana: *Beginner's Guide to Flux Crystal Growth*. ISBN 978-4-431-56586-4, Tsukuba, Japan: Springer, (2017).
- [34] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin: *Solid State Physics*. ISBN 0-03-083993-9 USA: Holt-Saunders, str. 95-105 (1976).
- [35] Wikipedia: Hall effect [https://en.wikipedia.org/wiki/Hall\\_effect](https://en.wikipedia.org/wiki/Hall_effect), 18.10.2022.