

# Sinteza monokristala magnetskih Weyl polumetala

Luka Akšamović

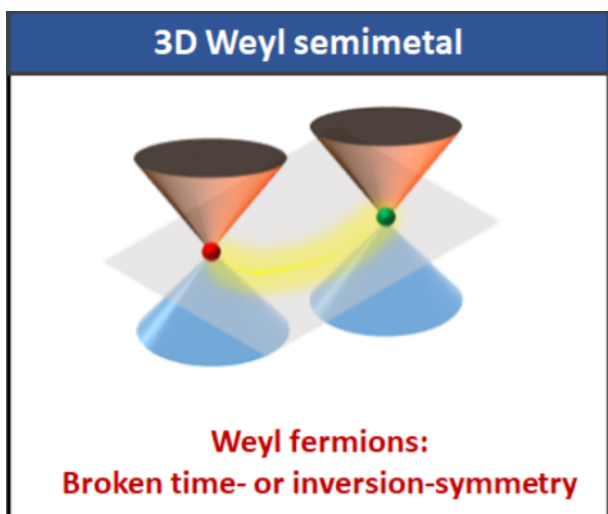
Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Bijenička 32, Zagreb

(Dated: 22. siječnja 2022.)

Weylova jednadžba opisuje kiralne bezmasene fermione. Takve čestice za sada nisu opažene u prirodi te nisu dio standardnog modela. Međutim, postoji klasa materijala zvanih Weylovi polumetali u kojima se pojavljuju kvazičestice koje se matematički mogu opisati potpuno jednako kao Weylovi fermioni. Jedni od takvih materijala su  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$  te  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  čija se niskoenergetska pobuđenja u prisutstvu vanjskog magnetnog polja ponašaju kao Weylovi fermioni. U nastavku seminara biti će detaljno objašnjen postupak sinteze monokristala ovih dvaju magnetskih Weylovih polumetala na bazi europija. Uspješno je ispunjen cilj ovog rada što je bila sinteza visokokvalitetnih monokristala tih dvaju elemenata, dovoljne veličine da budu pogodni za daljna istraživanja njihovih svojstava.

## I. UVOD

Weylovi polumetali spadaju u klasu kvantnih materijala koje karakterizira pojava topoloških Fermijevih lukova na površini te kiralnih magnetskih efekata u unutrašnjosti. U ovoj vrsti materijala u unutrašnjosti postoje točke od posebne zanimljivosti zvane Weylove točke oko kojih je disperzija linearna u sve tri dimenzije u impulsnom prostoru. Niskoenergetska pobuđenja oko Weylovih točaka manifestiraju se kao kvazičestice zvane Weylovi fermioni odakle ovoj vrsti materijala dolazi naziv. Weylovi fermioni su bezmaseni kiralni fermioni koji se pojavljuju u fizici elementarnih čestica kao jedno od mogućih rješenja Diracove jednadžbe, međutim do sada niti jedna otkrivena elementarna čestica nije Weylov fermion već se oni jedino mogu pronaći kao kvazičestice u ovoj vrsti materijala što je jedan od razloga zašto su Weylovi polumetali vrlo zanimljivi za daljna istraživanja.<sup>1,2,3</sup>



Slika 1. Zelenom i crvenom bojom na slici prikazane su Weylove točke. Različite boje točaka predstavljaju suprotne kiralnost, štošci oko tih točaka predstavljaju linearnu disperziju u svim smjerovima. Žutom bojom prikazan je Fermijev luk koji povezuje Weylove točke.<sup>4</sup>

Prvi i najvažniji korak prilikom istraživanja svojstava nekog materijala je sinteza i priprema samog uzorka. Prva istraživanja nekog novog materijala obično se odvijaju na polikristaličnom uzorku jer je njegova sinteza uglavnom znatno jednostavnija od sinteze monokristala. Ako prva istraživanja daju zanimljive rezultate slijedeći korak je sinteza monokristala istog materijala koji je pogodniji i kvalitetniji za razna istraživanja. Kako bi ta istraživanja bila što kvalitetnija bitno je da finalni produkt sinteze bude što veće kakvoće, što znači da dobiveni monokristal ima što manje kemijskih nečistoća te što manje raznih defekata u kristalnoj rešetci. Također je bitno da dobiveni monokristal bude dovoljne veličine da bi se na njemu mogla provoditi sva mjerenja. Ograničenja na veličinu monokristala dolaze od na primjer od mjerenja toplinskog kapaciteta gdje je potrebna masa uzorka od odprilike desetak miligrama ili više kako bi rezultat mjerenja bio precizan.<sup>5</sup> Poželjno je i da uzorak bude što pravilnije geometrije, te da su dimenzije monokristala veće od nekoliko milimetara u svakome smjeru kako bi se na uzorak mogle kvalitetno pričvrstiti dovodne žice za mjerenje transportnih i drugih svojstva materijala. U nastavku seminara biti će diskutirana "flux" metoda rasta kristala, pomoću koje su dobiveni monokristali Weylovih polumetala  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$  te  $\text{EuCb}_2\text{As}_2$  zadovoljavajuće kakvoće i veličine.

## II. FLUX METODA SINTEZE

Flux metoda jedna je od najčešće korištenih metoda prilikom sinteze kristala a zasniva se na činjenici da je mnoge materijale moguće otopiti u nekom otapalu te da je topivost često izrazito ovisna o temperaturi. Bitni koraci u ovoj sintezi su miješanje sastavnih elemenata željenog kristala te dodavanje otapala u smjesu, zagrijavanje smjese na dovoljnu temperaturu kako bi se cijela smjesa otopila, postepeno hlađenje prilikom kojega se formiraju kristali te zadnji korak, odvajanje dobivenih kristala od otapala. Otapalo se u ovom kontekstu naziva flux odakle ovoj metodi i ime, a bitno je i napomenuti da je većina fluxeva u krutom stanju na sobnoj temperaturi zbog čega odvajanje dobivenih kristala od fluxa na kraju sinteze nije trivijalan korak. Za svaki od navede-

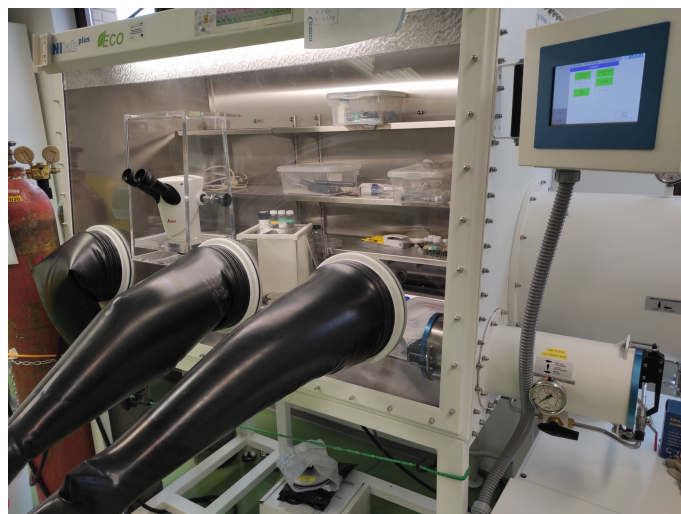
nih koraka moguće su izvedbe na razne načine o čemu će uvelike ovisiti kvaliteta i veličina na kraju dobivenih kristala. Prilikom prvog koraka najvažnije stvari na koje treba obratiti pažnju su čistoća te kakvoća korištenih elemenata i dobar odabir fluxa. Na samom početku stvaranja kristala potreban je neki centar nukleacije oko kojega će kristal dalje rasti. Svaka nečistoća može poslužiti kao centar nukleacije, što je uglavnom loša stvar. Poželjno je imati što manje centara nukleacije kako bi se dobio mali broj velikih kristala umjesto velikog broja malih kristala. Broj nečistoća se može smanjiti korištenjem kvalitetnih materijala i kemikalija prilikom sinteze te njihovim pravilnim skladištenjem, sva oprema kao što su pincete, špatule i posude s kojima materijali dolaze u doticaj moraju biti pravilno očišćeni prije upotrebe, a ako je neki od elemenata u sintezi osjetljiv na npr. kisik ili vodenu paru, onda je potrebno cijeli postupak sinteze obaviti u kontroliranoj atmosferi.

Prva odlika dobrog fluxa je mogućnost otapanja velike količine elemenata potrebnih za sintezu, te je ključno da flux kemijski ne reagira sa niti jednim od korištenih elemenata kako se nebi stvarali nepoželjni spojevi prilikom sinteze. Ostale bitne karakteristike dobrog fluxa su niska temperatura tališta te dobra ovisnost topivosti o temperaturi. Također je poželjno da je flux što manje viskoznosti jer to osigurava homogeniju tekućinu i stabilnije uvjete rasta kristala. Pri odabiru fluxa treba paziti i na to da postoji mogućnost da neki flux nagriza neke materijale korištene u sintezi kao npr. posudu unutar koje se nalaze otopljeni materijali prilikom pečenja zvanu crucible. Na kraju postoji još jedan bitan faktor prilikom odabira fluxa, a to je njegova cijena.

Slijedeći korak u sintezi je "pečenje" kristala. Odbrana mješavina elemenata i fluxa stavljena je u pećnicu unutar crucibla, te je potrebno napraviti dobar odabir temperature te trajanja i brzine hlađenja. Kada je postignuta dovoljna temperatura da se svi sastojci unutar crucibla rastale potrebno je zadržati cijeli sistem na konstantnoj temperaturi neki dulji vremenski period kako bi se svi elementi dobro izmješali. Jednom kada je postignuta homogena otopina može se započeti proces hlađenja. Prvotna temperatura je bila dovoljno visoka da se svi elementi u potpunosti otope u fluxu, no kako se temperatura smanjuje, topivost fluxa pada. U jednom trenutku smjesa postaje prezasićena, međutim dok je god prezasićenost manja od nekih 10% neće doći do kristalizacije ako nepostoji neki centar nukleacije.<sup>5</sup> Kao centar nukleacije može poslužiti bilošto što će slomiti simetriju sustava, kao naprimjer neka nečistoća, a jednom kada se stvori početni kristal on nastavlja rasti dok je god otopina imalo prezasićena. Ako se otopina presporo hladi onda prvi kristal koji nastane jako sporo raste pa se povećava mogućnost da se na drugim mjestima u otopini krenu stvarati novi kristali prije nego je prvi uspio narasti, krajnji rezultat je puno malih kristalića. Ako se pak otopina brzo hladi, prvi kristal koji nastane brzo će narasti prije nego se stignu oformiti drugi kristali. Međutim, prilikom prebrzog rasta, iako zadovoljavajuće veličine, dobi-

veni kristali su često manje kvalitete sa više defekata. Za dobre kristale potrebno je pogoditi optimalnu brzinu hlađenja, te je također jako pogodno napraviti gradijent temperature u sustavu. Gradijentom temperature se postiže da će samo u jednom dijelu otopine temperatura biti dovoljno niska da započne kristalizacija, te će iz tog dijela kristal rasti prema drugim dijelovima otopine kako temperatura pada.

Zadnji korak je odvajanje dobivenih kristala od fluxa. Uglavnom su dostupne dvije opcije, ako postoji neko otapalo, obično neka jaka kiselina, koja može otopiti flux bez da ošteti dobiveni kristal onda se kristali od fluxa mogu lagano odvojiti hlađenjem na sobnu temperaturu, te ispiranjem kiselinom. Često takvo otapalo ne postoji, u tom slučaju se smjesa fluxa i kristala ne hladi na sobnu temperaturu. Proces hlađenja se zaustavlja u trenutku kada je formacija kristala završena ali je temperatura i dalje dovoljno visoka da se flux nalazi u tekućem stanju. Tada se smjesa vadi iz peći i stavlja u centrifugu gdje se centrifugiranjem razdvajaju kristali od fluxa dok je još u tekućem stanju.

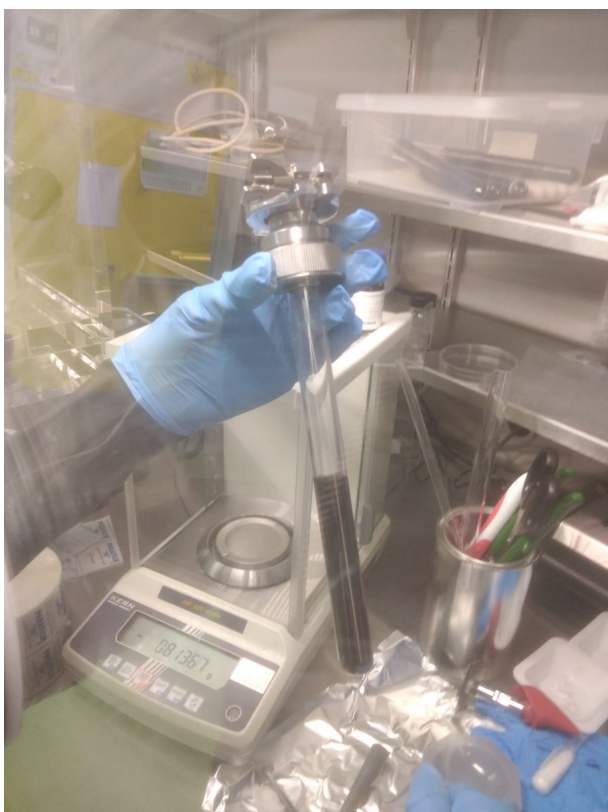


Slika 2. Na slici je prikazan glovebox korišten u sintezi. Atmosfera unutar gloveboxa je argon sa manje od 0.1 ppm kisika i vodene pare.

### III. USPOSTAVA SINTEZE

Sinteza monokristala  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$  i  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  kreće sa 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 nesmiye doći u kontakt sa kisikom ili vlagom iz zraka uvelike diktira daljni proces sinteze. Prvi korak je zato umetanje svih potrebnih sastojaka u glovebox. Glovebox je komad opreme prikazan na slici 2, radi se o komori sa strogo kontroliranom atmosferom čija je jedna strana prozirna i sa

ugrađenim gumenim rukavicama koje omogućuju rad izvana bez kontaminacije unutrašnjeg prostora. Glovebox na slici 1 korišten je za navedenu sintezu, atmosfera unutar tog gloveboxa sačinjena je od argona sa koncentracijama kisika i vodene pare manjima od 0.1 ppm. Unutar gloveboxa 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 sintezi  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$  korišteno je 0.8084 grama europija, 1.1960 grama kadmija te 1.2955 grama antimonija a u sintezi  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  korišteno je 1.0112 grama europija, 1.4960 grama kadmija te 0.9971 grama arsena. Kao flux u obje sinteze korišten je selenij koji je dodan u molarnom odnosu 10 naprema jedan u odnosu na europij. Ta količina fluxa nije ničime strogo uvjetovana već je procjenjena kao dobra količina na temelju iskustva iz sličnih prijašnjih sinteza.



Slika 3. Slika prikazuje zacrnjenu kvarcnu cijev sa vakuumskim ventilom, unutar cijevi nalazi se crucible sa smjesom elemenata za sintezu. Nakon vađenja iz gloveboxa cijev se vakumira te zataljuje na rubu zaštitnog sloja.

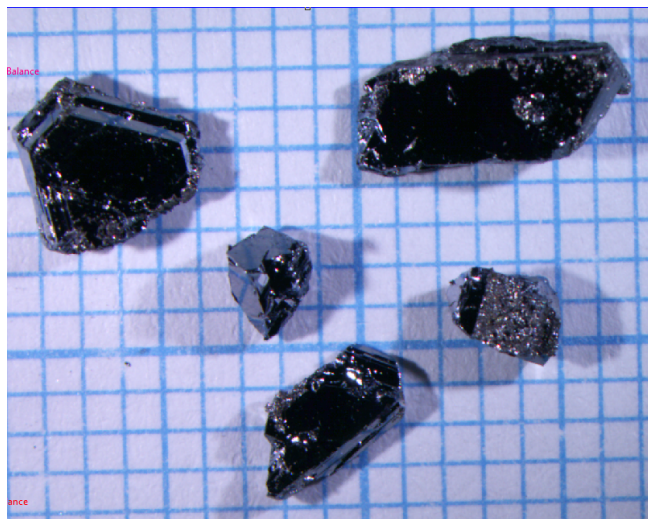
Sam selenij je odabran kao flux jer svi ostali korišteni elementi puno lakše reagiraju međusobno nego sa selenijem, selenij ne oštećuje crucible koji je napravljen od alumine, jeftin je te ima nisko talište i dobro otapa ostale navedene elemente.

Svi izvagani elementi, uključujući flux, su tada stavljani u crucible od alumine, na način da je odprilike polovica fluxa stavljena na dno, tada svi ostali elementi za

sintezu u sredinu te ostatak fluxa 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 sa kisikom niti vodenom parom u glovebox se unosi poluotvorena kvarcna cijev sa vakuumskim ventilom na otvorenom kraju cijevi. Na dno kvarcne cijevi umeće se kamena vuna kako bi ublažila pad prilikom ubacivanja crucibla u cijev. U ovoj sintezi se na crucible ne stavlja poklopac već se nakon umetanja otvorenog cruciblea u kvarcnu cijev umeće još kamene vune iz razloga koji će biti objašnjeni kasnije. Također, neki od elemenata korištenih u sintezi mogu reagirati sa kvarcom na visokim temperaturama. Da bi se to izbjeglo potrebno je prije umetanja u glovebox "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 unutarnjim stijenkama kvarcne cijevi, te se cijev tada zagrijava plamenikom na visoku temperaturu. Rezultat procesa je stvaranje zaštitnog sloja ugljika na unutarnjim stijenkama cijevi. Slijedeći korak nakon stavljanja napunjenog crucibla i kamene vune u zacrnjenu kvarcnu cijev je zatvaranje ventila na otvorenom kraju cijevi kako bi se mogla izvaditi iz gloveboxa a da prilikom toga ostane inertna atmosfera unutar cijevi. Kvarcna cijev sa ventilom prije vađenja iz gloveboxa prikazana je na slici 3. Kvarcna cijev se nakon vađenja iz gloveboxa spaja na vakuumsku pumpu pomoću koje se tlak unutar cijevi smanjuje na manje od  $10^{-4}$  mbar, te se tada otvoreni dio cijevčice zataljuje. Ono što je na kraju dobiveno je crucible 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 peći namješteno je da se temperatura postepeno povećava od sobne do 1050 stupnjeva Celzija u 48 sati. Tada se temperatura drži konstantom u trajanju od 24 sati kako bi se osiguralo dovoljno vremena da se cijela smjesa dobro ishomogenizira. Zadnji stadij je sporo hlađenje sa 1050 na 500 stupnjeva Celzija tijekom 120 sati. 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 flux još uvijek tekuć. U tom trenutku kvarcna ampula se vadi van iz peći te se brzo umeće u centrifugu dok je flux još uvijek tekuć. Prilikom centrifugiranja dolazi do razdvajanja fluxa i željenih kristala koji za razliku od tekućeg fluksa nemogu proći kroz kamenu vunu koja je bila umetnuta na vrh crucibla umjesto poklopca. Nakon centrifugiranja ampula se hladi na sobnu temperaturu te se razbija i iz nje se vade produkti sinteze. Dobiveni kristalići se sortiraju pod mikroskopom. Najveći i najkvalitetniji kristalići se odvajaju kako bi se na njima vršila daljnja mjerenja, kristalići manje veličine se sortiraju po kvaliteti, oni lošije kvalitete sa puno nečistoća se uklanjaju a mali kristalići dobre kakvoće se mrve u tarioniku u fini prah. Mali dio tog praha šalje se na XRD analizu. Ostatak praha se reciklira, cijeli postupak sinteze se ponavlja ispočetka sa razlikom da se sada

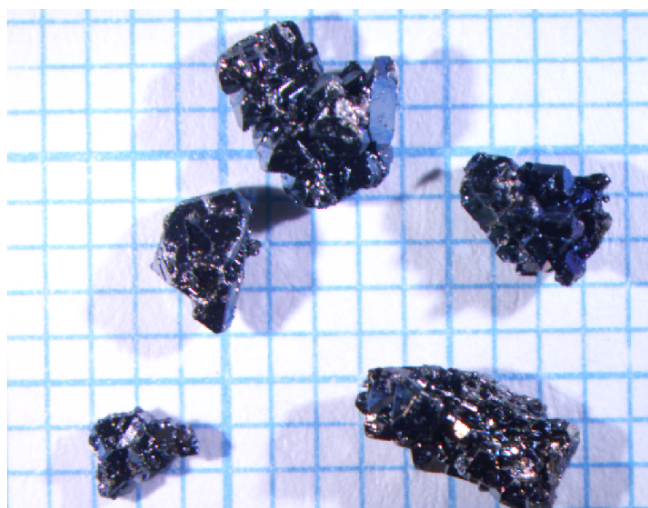


kao početni materijal koristi prah već željenog kristala, pa je smjesi jedino potrebno dodati flux. Recikliranjem se znatno smanjuje cijena sinteze te se omogućava isprobavanje različitih parametara tijekom sinteze kako bi se utvrdilo kojim postupkom se dobivaju najbolji rezultati, bez da se pritom troši mnogo materijala. Također je pretpostavka da je prah dobiven od kristalića željenog materijala veće čistoće od elemenata sa kojima je sinteza započela, što znači da bi se recikliranjem mogli dobiti još veći i kvalitetniji kristali.

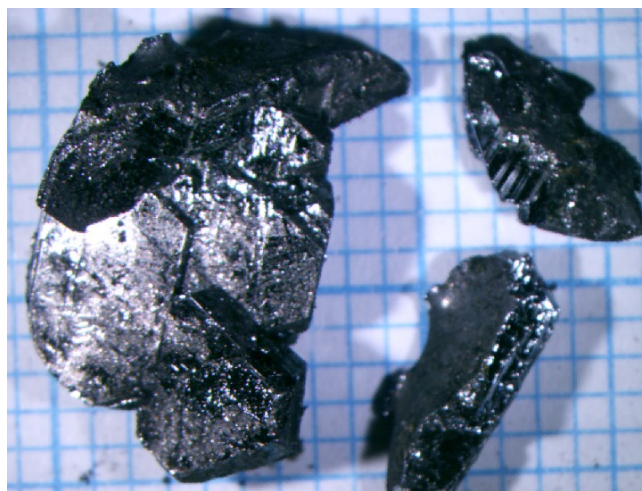


Slika 4. Prikaz dobivenih kristala  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$  na milimetarskom papiru.

#### IV. REZULTATI SINTEZE

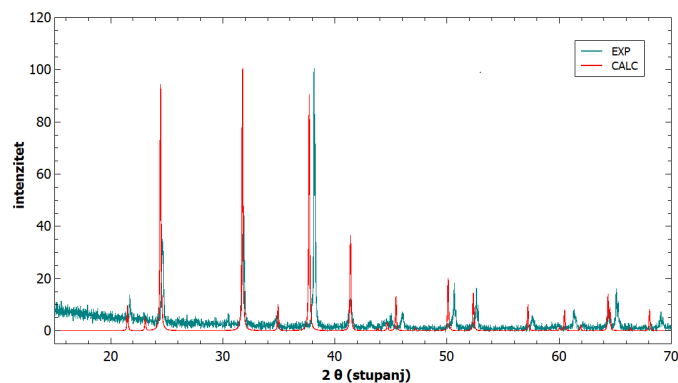


Slika 5. Prikaz dobivenih kristala  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  na milimetarskom papiru.



Slika 6. Prikaz kristala  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  dobivenih recikliranjem manjih kristala iz prijašnjih sinteza.

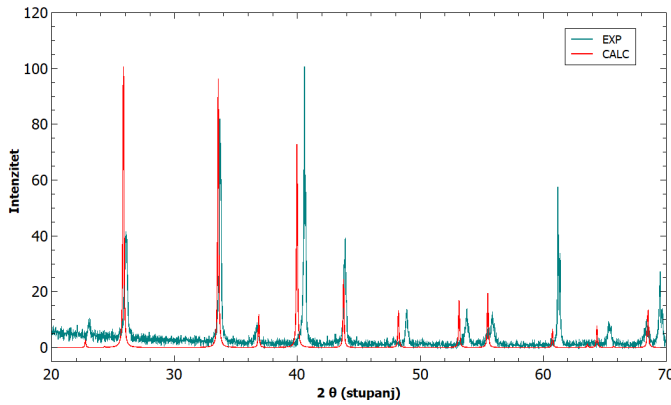
Već opisanim metodama uspješno su sintetizirani monokristali  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$  i  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  dobre veličine i kvalitete. Kristali dobiveni u prvim sintezama od sirovih materijala prikazani su na slikama 4 i 5 dok su na slici 6 prikazani kristali  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  dobiveni recikliranjem prijašnjih kristala. Postupak recikliranja nije proveden za kristale  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$  jer kao što se vidi sa slike 4 već prilikom prve sinteze dobiveni su kvalitetni i veliki kristali pogodni za daljna istraživanja te nije bilo potrebe za proizvodnjom novih kristala. Dimenzije kristala na slikama 4 – 6 iznose oko 5 mm u svim dimenzijama, a mase im iznose oko 0.15 grama što ih čini pogodnima za mnoge vrste istraživanja. Nekoliko kristala  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$  te  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  smrvljeni su u prah te je napravljena XRD analiza čiji su rezultati prikazani na slikama 7 i 8. Na Grafovima su prikazani teorijski očekivani vrhovi te eksperimentalno izmjereni vrhovi.



Slika 7. Rezultati XRD analize za  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$ . Crvenom bojom prikazane su teorijski očekivane vrijednosti a zelenom rezultati eksperimenta.

Odlična podudarnost između teorijski izračunatih te eksperimentalno izmjerenih rezultata XRD analize

potvrđuje da su produkti sinteze upravo željeni spojevi. Također, usporedbeno slika 5 i 6 možemo reći da se pretpostavka da će produkti recikliranja biti veći i kvalitetniji kristali od početnih pokazala ispravnom.



Slika 8. Rezultati XRD analize za  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$ . Crvenom bojom prikazane su teorijski očekivane vrijednosti a zelenom rezultati eksperimenta.

## V. ZAKLJUČAK

Uspješno su sintetizirani monokristali dvaju magnetskih Weylovih polimetala  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$  te  $\text{EuCd}_2\text{As}_2$  flux metodom sinteze. Dimenzije dobivenih kristala su preko 5 milimetara i mase preko 0.1 grama što ih čini pogodnima za sve vrste daljnjih mjerenja. XRD analizom pokazano je da se zaista radi o spomenutim spojevima te se prema širini "peakova" vidi da su visoke kakvoće. Osim toga pokazano je da je dobivene kristale moguće reciklirati ako nisu zadovoljavajućih karakteristika, te se isto tako pokazalo da su reciklirani kristali veći i kvalitetniji nego što su prvotno bili.

## VI. ZAHVALE

Posebno se zahvaljujem mentoru doc. Mariju Novaku na savjetima i pomoći prilikom cijelog procesa sinteze te pisanja seminara. Također, zahvaljujem se doktorskom studentu Brunu Gudcu na prenesenom praktičnom znanju vezanom uz proces sinteze.

<sup>1</sup> Hui Zhang et al, *Intermetallics*, Synthesis and properties of  $\text{CaCd}_2\text{Sb}_2$  and  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$ , 2010.

<sup>2</sup> A.A. Burkov, *Materials*, Topological semimetals, 2016.

<sup>3</sup> Hao Su et al, *APL*, Magnetic exchange induced Weyl state in a semimetal  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$ , 2020.

<sup>4</sup> Junchao Ma et al, *IOP*, Experimental progress on layered topological semimetals, 2019.

<sup>5</sup> Makoto Tachibana (Springer, Tokyo, 2017). *Beginner's Guide to Flux Crystal Growth*. ISBN 978-4-431-56587-1.