

Uspostava procesa sinteze monokristala topoloških polimetala WC i ZrTe

Petar Sačer*

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

(Dated: 22. siječnja 2022.)

Sažetak:

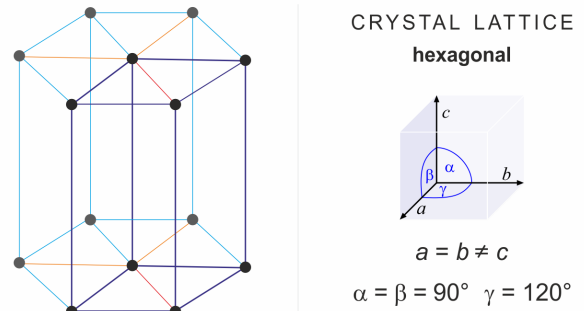
Topološki polimetali zanimljiva su klasa novih materijala koji omogućuju proučavanje niskoenergetskih pobuđenja nedostupnih eksperimentima u visokoenergetskoj fizici. Diracovi i Weylovi materijali teorijski predviđaju takva pobuđenja u točkama dodira valentne i vodljive vrpce, no veliki naponi ulažu se u sintezu takvih materijala. Eksperimentalna realizacija, zbog stabilnosti takvih materijala, nije uvijek jednostavna. Heksagonalna struktura wolframovog karbida (WC) u kojoj kristaliziraju ZrTe i WC, zbog strukture energijskih vrpca, omogućuje da se takva pobuđenja i mjere. U ovom radu su sintetizirani prah ZrTe s primjesom Zr_5Te_4 , te monokristali nusprodukata $ZrTe_2$, $ZrSiO_4$, $Zr_xSi_yTe_z$. Sintezu WC nije bilo potpuno moguće uspješno realizirati zbog propusnosti cijevi od aluminijevog oksida (*eng.* alumine, Al_2O_3) nakon zagrijavanja na visokoj temperaturi.

I. UVOD

Topološki polimetali (TP) klasa su relativno novih materijala koji posjeduju topološki stabilnu fermijevu površinu. Stabilnost je ostvarena dodiranjem energijskih vrpca pri fermijevoj energiji, na određenoj vrijednosti kristalnog momenta iz prve Brillouinove zone. Svojstva svih materijala određena su energijskim vrpcama, njihovom međusobnom udaljenošću te preklapanjem. Preklapanje vrpca može biti potpuno, kao kod metala, ili u točki te liniji, pa tako postoje Weylovi polimetali, Diracovi polimetali i mnogi drugi. Za TP materijale se smatra kako sadrže mnogobrojne mogućnosti niskoenergetskih pobuđenja koja su prikladna za istraživanje kvazičestica još nedostupnih visokoenergetskoj fizici.^{1,2} U literaturi se navodi kako se svojstva niskoenergetskih pobuđenja mogu istraživati na jednostavnoj heksagonalnoj strukturi $P\bar{6}m2$ (No.187) u koju kristaliziraju wolfram Karbid (WC) i ZrTe sustav, jer posjeduju opisanu degeneraciju (preklapanje vrpca) u 3 točke.³

Tvari u prirodi, po svom kristalnom uređenju, se mogu svrstati u monokristalne, polikristalne i amorfne. Monokristali su pravilni kristalni sustavi izgrađeni od jednog zrna, dok su polikristali oni izgrađeni od više njih. Amorfni materijali ne posjeduju pravilnu kristalnu strukturu. U odnosu na monokristalne, polikristalni sustavi mnogo su češći u svijetu koji nas okružuje. Razlog su mnoge dislokacije, nečistoće koje unose drugi elementi te ostale moguće nesavršenosti unutar materijala. Za fizikalnu karakterizaciju nekog kristalnog sustava, što najčešće uključuje mjerenja transportnih, optičkih, mehaničkih svojstava, uvijek se koriste monokristalni sustavi, pa je i njihova sinteza od velikog interesa. Dosadašnja nemogućnost dobrog istraživanja TP materijala leži u tome što ih većinom nije lako sintetizirati i stabilizirati pa se trenutno ulažu veliki naponi u njihovu eksperimentalnu realizaciju. Ovaj rad, posljedica je napora da se probije ruta i uspostavi način za kvalitetnu sintezu ovih materijala u monokristalnom obliku.

Na slici 1. prikaz je heksagonalne strukture u koju kristaliziraju sustav ZrTe i WC.



Slika 1: Heksagonalna kristalna struktura $P\bar{6}m2$ (No. 187), preuzeto s: <https://tinyurl.com/5hxb9m6r>

I.1. Vrste sinteze

Za proučavanje fizikalnih procesa opisanih u uvodu važno je pripremiti što bolje uzorke monokristala kako bi se dobio bolji uvid u određena svojstva od interesa (izgled fermijeve plohe, električnu vodljivost, magnetootpor i dr). Ovisno o željenoj veličini, čistoći te vrsti kristala postoje mnoge tehnike kojima se oni dobivaju. Tako se kristali mogu dobiti flux metodom na način da se odaberu elementi kristala te se njihovi prahovi, granule ili folija stavljaju u lončić za taljenje (*eng.* crucible) u određenom masenom omjeru. Uz to se dodaje neki postotak otapala (*eng.* flux) kojim se smanjuje temperatura taljenja prahova i homogenizira difuzija atoma. Takav se uzorak zatim stavlja u peći, koje mogu postići visoke temperature, na sintezu. Uz flux metodu, postoji i metoda kojom kristali rastu iz taljevine direktno bez otapala. Moguće je također u sustav uvesti i zrno (*eng.* seed) na koje kristal raste. Kristali rastu i CVT metodom (*eng.* chemical vapour transport) gdje se jod ili klor koriste kao transportni elementi u sintezi.

* psacer.phy@pmf.hr

I.2. Mehanizmi rasta

U sintezi kristala važno je znati koji su uvjeti u kojima je moguć rast kristala. Te informacije nalaze se u faznim dijagramima sustava koji se sintetizira.

Povećanjem temperature u otopini se može otopiti više otopljen tvari, pa ona postaje prezasićena. Takva je otopina termodinamički nestabilna pa se smanjivanjem temperature, otopljena tvar kristalizira kao posljedica smanjivanja slobodne energije sustava. Kristalizacija ipak, ne počinje odmah nakon što otopina postaje prezasićena, zbog energijske barijere to se područje naziva metastabilno. Za pojavu kristala potrebno je da otopljena tvar stvori zrno (nukleus) na koji će se kristalizirati ostatak. Nukleacija je dakle, posljedica fluktuacija koje su povezane sa slobodnom energijom, a kritični polunjer zrna za njihovu pojavu je reda stotinjak atoma. Češće se događa heterogena nukleacija, gdje kristal počinje rasti oko neke nečistoće prisutne u uzorku ili na stijenci lončića jer je energetska barijera za nukleaciju manja i time povoljnija. Optimiziranje nukleacije važan je korak u sintezi zato što se tim načinom može direktno kontrolirati raspodjela veličine kristala.

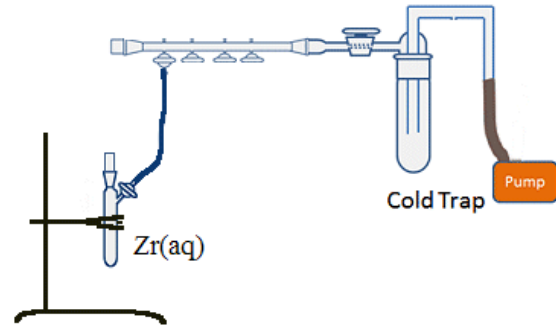
Zrno, nastalo nukleacijom, gotovo je uvijek sfernog oblika. Zrno zatim slojevito raste, dodavanjem na površinu viška otopljen tvari iz otopine. Taj materijal koji kristalizira na zrno, stvara okolinu razrijeđenijom u odnosu na otopinu. Nastali gradijent koncentracije omogućuje difuziju otopljen tvari i njegovu depoziciju na zrno. Ovim mehanizmom nastaju kristali sfernog oblika, koji su rijetki. Kristalno zrno nepravilno je, često stepenasto, ima i vrške, pa se otopljena tvar koja difundira kroz gradijent koncentracije lakše ulovi za nepravilni dio kristala jer ima više strana za koje to može učiniti. Ponekad se također pojavljuje i spiralni rast pri niskoj supersaturaciji, koji se može objasniti prisutstvom vijčanih dislokacija. Na rast kristala utječu još i nečistoće te ostale nepravilnosti u strukturi te je vrlo komplicirano odrediti ili predvidjeti sami ishod nove sinteze.⁴

II. EKSPERIMENTALNA METODA

II.1. Priprema prahova te sinteza cirkonij - telurij (ZrTe) sustava

Sinteza polikristalnog ZrTe sustava je direktna, bez fluxa, a za nju su potrebni cirkonij i telurij u prahu. Polikristalni prah ZrTe će kasnije poslužiti za sintezu monokristala ZrTe CVT metodom. Cirkonij u prahu je skup stoga je za sintezu korištena vodena suspenzija Zr. Da se dobije prah napravljena je vakuumska destilacija. U epruvetu je ulivena otopina cirkonija, te je na epruvetu spojena vakuumska pumpa, čija cijev prolazi kroz hladni tekući dušik (*eng.* cold trap) kako bi se otapalo izdvojilo i nebi došlo do vakuumske pumpe te tako oštetilo ulje unutar pumpe. Nakon nekoliko sati suhi uzorak Zr, stavljen je u *eng.* glovebox s inertnom atmosferom te kasnije

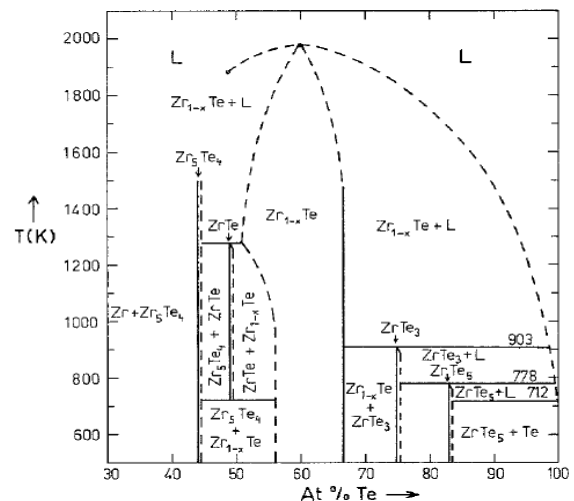
korišten za sintezu. Na slici 2. je prikazan shematski postupak izvršene vakuumske destilacije cirkonija. Telurij je već prethodno kupljen u prahu i nije bilo potrebno raditi pročišćavanje.



Slika 2: Vakuumska destilacija (tzv. Schlenkova linija), preuzeto i adaptirano s: <https://tinyurl.com/ymnceet6>

II.2. Direktna sinteza ZrTe

Na slici 3. nalazi se fazni dijagram ZrTe sustava.



Slika 3: Fazni dijagram ZrTe sustava⁵

U faznom dijagramu faza ZrTe koju želimo sintetizirati nalazi se pri molarnoj koncentraciji Zr i Te u omjeru 1:1 u rasponu temperatura od 750 K do 1250 K. U gloveboxu, u atmosferi argona, u ladici za vaganje izvagano je 1.992 g cirkonija i 2.786 g telurija, čija smjesa je homogenizirana u tarioniku te je prah prebačen u lončić sa sintezu od alumine koji je stavljen u kvarcnu epruvetu promjera

20 mm. Na slici 4. je prikaz uzorka unutar lončića od alumine u kvarcnoj cijevi u gloveboxu.



Slika 4: Lončić s uzorkom u kvarcnoj cijevi u gloveboxu

Nakon završetka pripreme unutar gloveboxa, epruveta je izvađena iz gloveboxa te vakuumirana gdje se argon unutar epruvete ispumpavao 20 minuta do 10^{-4} mbara. Epruveta, pod vakuumom, zataljena je oksidacijskim plamenom smjese plina (propan - butan) i kisika. Takva je epruveta u kojoj je unutra dobar vakuum, stavljena u peć na sintezu. Program peći programiran je da temperaturu u 24 h podigne na $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ na kojoj je držana tjedan dana. Nakon tjedan dana, epruveta je izvađena iz peći i uronjena u hladnu vodu (eng. quenching) da se faza koja je unutar lončića u epruveti zamrzne. Epruveta se potom stavila u glovebox te odrezala dijamentnim nožem, a uzorak je izvađen i stavljen u posudicu koja se poslala na XRD analizu.

II.3. Sinteza ZrTe CVT metodom

Zbog nekoliko neuspješnih sinteza ranije opisanom metodom, pokušana je i sinteza ZrTe sustava CVT metodom u peći s gradijentom temperature. Peć s gradijentom temperature sastoji se od 2 zasebna termočlanka te dvije žice od kantala omotane različitim brojem namotaja oko cijevi od alumine. Na taj način prolaskom struje, kontrolirane relejem zagrijava se kvarcna cijev s uzorkom. Tako je postignut gradijent koji je bitan za CVT sintezu.

Epruveta promjera 16 mm i dužine 16 cm zacrni se iznutra izgaranjem acetona na plamenu visoke temperature (jer Zr lako reagira s kvarcom), pa se očišćena i suha stavi u glovebox. U gloveboxu se izvaga ZrTe dobiven iz prethodne sinteze i ZrCl_4 , masa 1 g i 0.25 g. Prahovi su prebačeni u epruvetu te su na nju stavljeni elementi za vakuumiranje. Epruveta je potom vakuumirana tijekom 20 minuta i zataljena oksidacijskim plamenom visoke temperature te stavljena u peć s gradijentom. Na peći su podešene temperature od $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ te $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ i sinteza je trajala 3 tjedna.

II.4. Sinteza wolfram - karbid (WC) sustava flux metodom

Za sintezu monokristala wolframova karbida koji kristalizira u heksagonalni sustav potrebne su temperature do $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ⁶, pa je bilo potrebno modificirati postojeću peć. Sinteza zahtijeva i inertnu atmosferu argona jer se u uzorku nalazi ugljik koji lako izgori pri visokoj temperaturi (u atmosferi kisika).

Za sintezu WC sustava kupljena je cijev od alumine dugačka 1 m, promjera 24 mm, pa se rupa u koju se stavlja cijev na peći trebala proširiti na određeni promjer. Uz to se i svaki element za držanje vakuuma, posebno istokario na tokarilici na određeni promjer. Cijev je po spajanju s vakuumskim elementima, spojena i zapečena na $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$, kako bi se vidjelo može li izdržati potrebne uvjete za sintezu. Nakon testiranja, koje je bilo zadovoljavajuće, potrebno je još bilo i dovesti argon u sustav. 5M argon, visoke čistoće, tijekom sinteze se pročišćavao prolaskom kroz drugu peć u kojoj je bio titanij u prahu unutar kvarcne cijevi, te je po izlazu iz peći, kroz bakrenu cijev (da se ohladi) ulazio u cijev za sintezu. Po uspješnoj adaptaciji, na zraku su izvagani elementi wolfram, ugljik i kobalt kao flux (otapalo) u omjeru 1:1:5, gdje je masa wolframa 1 g, masa ugljika 0.062 g, i masa kobalta 5 g. Elementi u prahu stavljeni su u ugljični lončić za sintezu s poklopcem, do tri četvrtine popunjenosti. Zatim je grafitni lončić, stavljen u veći lončić od alumine te sve zajedno u veliku cijev za sintezu. Na sve zajedno spojeni su potrebni elementi za vakuum, ulaz argona i izlaz argona u eng. bubbler. Nakon nekoliko minuta vakuumiranja, sinteza je pokrenuta s programom peći na $1730\text{ }^{\circ}\text{C}$ u 24 h i držana na toj temperaturi 36 h, uz konstantno propuhivanje argonom, koje se moglo vidjeti u bubbleru u kojem je bilo ulje, tako spriječavajući ulazak zraka u sustav. Nakon 120 h temperatura se spuštala na $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ pa na sobnu. Iz cijevi je izvađen uzorak dobiven sintezom. Na slici 5. prikaz je modificirane peći koja se koristila za sintezu monokristala wolframova karbida.

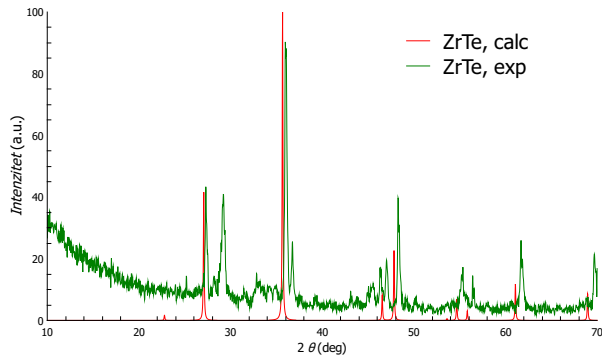


Slika 5: Eksperimentalni postav i peć za sintezu WC

III. REZULTATI

III.1. Direktna sinteza

Rezultati XRD analize praha ZrTe nastalog direktnom sintezom Zr i Te prikazan je na slici 6. Zelenom bojom označen je izmjereni spektar, a crvenom onaj preuzet iz literature. Poklapanja u određenim spektralnim linijama upućuju da je nastala ZrTe heksagonalna struktura, no isto tako su vidljivi i dodatni vrhovi koji potječu od drugih faza, primjerice bliske Zr_5Te_4 i zaostalih reaktanata. Vidljivo je kako su također i crvene linije pomaknute ulijevo u odnosu na zelene, no ta je razlika posljedica podešenosti XRD uređaja.



Slika 6: XRD graf ZrTe praha dobivenog direktnom sintezom

III.2. Sinteza ZrTe CVT metodom

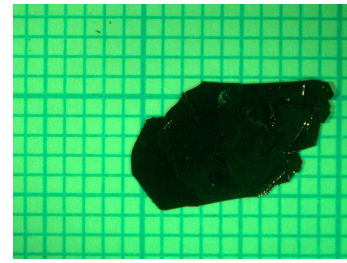
Nakon 3 tjedna epruveta je izvađena iz peći s gradijentom te je prerezana dijamantnim nožem. Novonastale 3 faze kristalizirale su na različitim mjestima unutar kvarcne epruvete, a njihov prikaz dan je na sljedećim slikama.

Nastali su kristali $ZrTe_2$ također heksagonalne strukture koji se lagano listaju zbog slabih Van der Waalsovih sila među slojevima. Neki autori⁷ navode kako se takvi kristali mogu dopirati sa selenom te tako poboljšati električna svojstva prelaskom iz polumetala u poluvodić.

Na slici 7.b) prikazan je pravilni monoklinski kristal $ZrSiO_4$. Iako je epruveta iznutra bila zacrnjena ugljikom, cirkonij je djelomično reagirao s kvarcom (SiO_2) te je tako stvorio stabilni $ZrSiO_4$. Takav je materijal dobar izolator s procijepom između vodljive i valentne vrpce većim od 4 eV. Zbog toga bi trebao biti transparentan kristal, no mogućnost nečistoća unutar (Te, C) objašnjava njegovu ne transparentnost.

Slika 7.c) prikazuje treću fazu nastalu CVT sintezom. Kristal je nepravilan, vrlo je tvrd, ne vodi struju i stehiometrijski odgovara nepoznatoj množinskoj koncentraciji elemenata Zr, Si, Te.

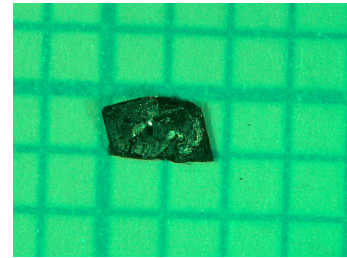
Da se potvrde navedene tvrdnje potrebno je kristale sni-



(a) $ZrTe_2$



(b) $ZrSiO_4$



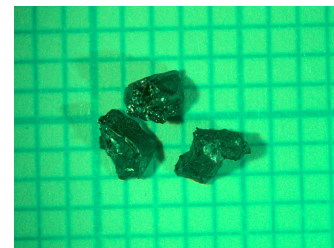
(c) $Zr_xSi_yTe_z$

Slika 7: prikaz 3 faze dobivene CVT sintezom

miti Laue X-ray uređajem te analizirati njihovu kristalnu strukturu. Kako nastale faze ne odgovaraju željenom ZrTe heksagonalnom sustavu, to nije učinjeno.

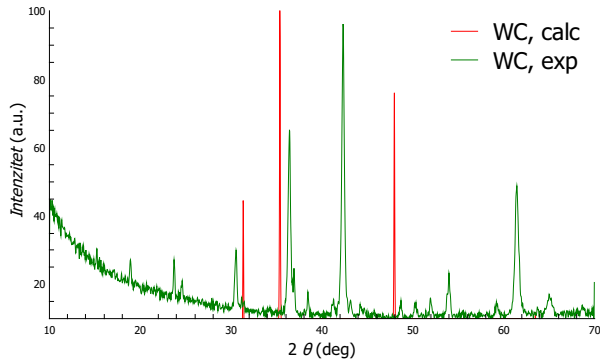
III.3. Sinteza WC flux metodom

Na slici 8. prikazani su kristali dobiveni sintezom wolframova karbida. Kako se peć ohladila na sobnu temperaturu kristali su izvađeni iz cijevi od alumine. Kristali su vrlo tvrdi i nisu vodljivi što upućuje da dobivena faza ne odgovara heksagonalnom WC -u.



Slika 8: CoO kristali dobiveni sintezom WC-a

Nepodudarnost sa strukturom WC prikazana je i na XRD grafu na slici 9. Baza XRD grafova najveću podudarnost izmjerenog spektra daje s CoO.



Slika 9: XRD graf WC praha dobivenog sintezom s fluxom

Prilikom sinteze, korištena je duga cijev od alumine. Cijev je dugo vremena držana na visokoj temperaturi te je unatoč konstantnom propuhivanju s argonom zrak ušao kroz rupe u nju te omogućio da kobalt difundira i reagira s aluminom stvarajući tako spoj kobaltov aluminat CoAl_2O_4 . Dokaz za ovu tvrdnju prikazan je na slici 10.



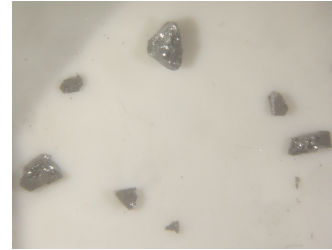
Slika 10: Nastalo kobaltovo modriilo zbog propusnosti cijevi od alumine

Cijev od alumine, pri višim temperaturama, postaje porozna za atmosferu. Na taj je način inertnu atmosferu bilo nemoguće održati. Zbog kisika u cijevi sav je lončić od ugljika izgorio u CO , CO_2 , a preostali dio oksidirao kobalt. Zaostali wolfram u obliku nečistoće, dio je strukture kristala sa slike 8.

Za sintezu WC jedna od mogućnosti je korištenje RF - visokotemperaturnih peći, dok je druga varijacija vremena potrebnog za sintezu. Naime, moguće je sintezu odвити u kraćem vremenu ne dopuštajući ugljičnom lončiću da izgori unutar cijevi, no tad veličina kristala može biti pre-

malena za mjerenja.

Takva sinteza je napravljena istom metodom uz kraći vremenski period i dobiveni su kristali koji odgovaraju kristalima WC, heksagonalne strukture i malog otpora izmjerenog unimetrom. Na slici 11. prikazani su dobiveni kristali, koji odgovaraju WC sustavu.



Slika 11: Kristali dobiveni drugom sintezom WC-a

IV. ZAKLJUČAK

Sinteza ZrTe praha uspješno je izvršena te su rezultati poduprijeti XRD analizom praha. Zbog visoke reaktivnosti Zr i Te te eksploziji unutar kvarcne cijevi već pri temperaturi od 330°C nekoliko sinteza nije bilo uspješno. Za sintezu monokristala, potrebno je prvo sintetizirati prah s visoko zastupljenom heksagonalnom fazom te zatim pospješiti kristalizaciju principom opisanim prethodno u uvodu. Uski fazni dijagram otežava postupak dobivanja takvog sustava. U literaturi još nije zabilježena uspješna sinteza monokristala ZrTe heksagonalnog sustava.

Sinteza ZrTe sustava pokušana je i CVT metodom kojom su nastale 3 faze od kojih je najvažnija ZrTe_2 . Aktualni radovi bave se istraživanjem termoelektričnih i električnih svojstava ditelurida pa ovaj postupak sinteze predstavlja i jednostavan način za dobivanje velikih, kvalitetnih monokristala ZrTe_2 . Uz cirkonijev ditelurid nastale su i preostale 2 sporedne faze opisane u rezultatima. Wolframov karbid zahtijevao je pripremu peći te modifikaciju opreme. Dobiveni rezultat nije zadovoljavajuć zbog velike propusnosti cijevi od alumine koja je onemogućila sintezu. Nastao je sivi kobaltov oksid, CoO , velike tvrdoće i izolatorskih svojstava.

U ovom je radu objašnjen način za dobivanje ZrTe i WC heksagonalnih monokristala, te pokušana sinteza njihovih monokristala. Sinteza ZrTe je otežana zbog uskog koncentracijskog područja unutar faznog dijagrama sustava ZrTe. U daljnjem toku istraživanja prah dobiven iz direktne sinteze, ponovno će se staviti u peć te zagrijati na 1050°C i potom temperatura polagano smanjivati brzinom 1°C/h do 850°C kako bi se pokušali narasti monokristali. Za wolframov karbid, uz sofisticiraniju opremu, potrebno je i dobro kontrolirati uvjete.

V. ZAHVALE

Zahvaljujem se svom mentoru izv. prof. dr. sc. Mariu Novaku, asistentu mag.ing.phys Brunu Gudcu i cijelom Zavodu za eksperimentalnu fiziku na korisnim savjetima i ugodnoj atmosferi prilikom izrade ovog seminar-skog rada.

VI. LITERATURA

- [1.] Gao, H., Venderbos, J. W. F., Kim, Y., Rappe, A. M. (2019). Topological Semimetals from First Principles. *Annual Review of Materials Research*, 49, 153–183.
- [2.] Burkov, A. (2016). Topological semimetals. *Nature Materials*, 15(11), 1145–1148.
- [3.] He, J. B., Chen, D., Zhu, W. L., Zhang, S., Zhao, L. X., Ren, Z. A., Chen, G. F. (2017). Magnetotransport properties of the triply degenerate node topological semimetal tungsten carbide. *Physical Review B*, 95(19), 2–5.
- [4.] Tachibana M., *Beginner's Guide to Flux Crystal Growth* (Springer, Tokyo, 2017.)
- [5.] Sodeck, H., Mikler, H., Komarek, K. L. (1979). Transition metal-chalcogen systems, VI: The zirconium-tellurium phase diagram. *Monatshefte Für Chemie*, 110(1), 1–8.
- [6.] Gietzelt, T., Eichhor, L. (2012). Mechanical Micromachining by Drilling, Milling and Slotting. *Micromachining Techniques for Fabrication of Micro and Nano Structures*.
- [7.] Muhammad, Z., Zhang, B., Lv, H., Shan, H., Rehman, Z. U., Chen, S., Sun, Z., Wu, X., Zhao, A., Song, L. (2020). Transition from Semimetal to Semiconductor in ZrTe₂ Induced by Se Substitution. *ACS Nano*, 14(1), 835–841.