

# Sinteza izovalentnih spojeva $\text{EuMnBi}_2$ i $\text{YbMnBi}_2$

---

**Brezak, Mihael**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2024**

*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:217:684726>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-05**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

Mihael Brezak

Sinteza izovalentnih spojeva  $\text{EuMnBi}_2$  i  $\text{YbMnBi}_2$

Diplomski rad

Zagreb, 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ  
FIZIKA; SMJER ISTRAŽIVAČKI

**Mihael Brezak**

Diplomski rad

**Sinteza izovalentnih spojeva  $\text{EuMnBi}_2$   
i  $\text{YbMnBi}_2$**

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

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

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

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

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

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

Zagreb, 2024.

Zahvaljujem svojem mentoru izv. prof. dr. sc. Mariju Novaku za mentorstvo i pomoć pri izvedbi ovog rada te za svo teorijsko i praktično znanje koje sam uspio naučiti od njega. Također zahvaljujem doktorskim studentima Petru Sačeru, Bruni Gudcu i Priyanki Reddy za pomoć u laboratoriju pri provedbi mjerenja. Također zahvaljujem svim pripadnicima i suradnicima Laboratorija za sintezu na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu za priliku sudjelovanja u radu laboratorija i obavljenim mjerenjima. Na kraju zahvaljujem svojoj majci Lidiji-Barbari za njezinu potporu kroz cijeli period studiranja.

## Sažetak

$\text{EuMnBi}_2$  i  $\text{YbMnBi}_2$  navode se kao eksperimentalni primjeri topoloških materijala, tj. materijala čije su elektronske vrpce opisane ne-trivijalnom topologijom, u suvremenim istraživanjima u području fizike čvrstog stanja. Ova dva spoja su izovalentna što znači da dijele slične kemijske formule i formiraju isti broj veza s okolnim atomima. Unatoč tome svojstvu oni ne kristaliziraju u iste kristalne strukture te imaju različita svojstva. U nastavku rada dat će se opis teorija otpornosti i magnetizma, koji su relevantni za ova dva spoja, i specifičnih svojstava  $\text{EuMnBi}_2$  i  $\text{YbMnBi}_2$ . Diskutirat će se mehanizam rasta jediničnih kristala i proces sinteze te komentirati rezultati sinteza i način na koji se sinteza optimizirala. Dobiveni jedinični kristali karakterizirani su koristeći razne eksperimentalne tehnike čiji će glavni principi rada biti opisani. Bit će komentirana kvaliteta sintetiziranih kristala i kako se ona mijenjala s optimizacijom metode sinteze. Prezentirani su dobiveni rezultati karakterizacije i uspoređeni s rezultatima iz literature.

Ključne riječi: izovalentni spojevi, sinteza jediničnih kristala, rendgenska difrakcija, spektroskopija, magnetska svojstva, transportna svojstva

# Synthesis of isovalent compounds $\text{EuMnBi}_2$ i $\text{YbMnBi}_2$

## Abstract

$\text{EuMnBi}_2$  i  $\text{YbMnBi}_2$  are given as experimental examples of topological materials, materials which have electronic bands described by a non-trivial topology, in current research in the field of condensed matter physics. The two compounds are isovalent, which means that they share similar chemical formulas and form the same number of bonds with the surrounding atoms. Despite this property, they crystallize in different crystalline structures and have very different properties. The following work presents theories of resistivity magnetism relevant for these compounds, the specific properties of  $\text{EuMnBi}_2$  and  $\text{YbMnBi}_2$  and the influence of the difference in their crystalline structures over their properties. The mechanism of single crystal growth and the process of synthesis will be discussed in detail, as well as the experimental results and the optimization of the method. The compounds were characterized using various experimental techniques whose main working principle will be described. The quality of synthesized crystals will be discussed, as well as how it changed as the method of synthesis was optimized. The results of characterization are presented and compared to the corresponding results from the literature.

Keywords: isovalent compounds, single crystal synthesis, x-ray diffraction, spectroscopy, magnetic properties, transport properties

# Sadržaj

<b>1</b>	<b>Uvod</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Električna i magnetska svojstva materijala</b>	<b>2</b>
2.1	Električna otpornost . . . . .	2
2.2	Magnetska svojstva . . . . .	6
<b>3</b>	<b>Pregled svojstava <math>\text{EuMnBi}_2</math> i <math>\text{YbMnBi}_2</math></b>	<b>11</b>
3.1	Svojstva i struktura $\text{YbMnBi}_2$ . . . . .	11
3.2	Svojstva i struktura $\text{EuMnBi}_2$ . . . . .	14
<b>4</b>	<b>Metoda sinteze materijala</b>	<b>18</b>
4.1	Metoda rasta iz fluksa . . . . .	19
4.2	Opis procesa sinteze . . . . .	25
<b>5</b>	<b>Metode karakterizacije i mjerenja</b>	<b>30</b>
5.1	Energetski disperzivna rendgenska spektroskopija . . . . .	30
5.2	Laueova difrakcija . . . . .	32
5.3	Rendgenska difrakcija . . . . .	35
5.4	Mjerenje magnetizacije . . . . .	36
5.5	Električna transportna svojstva . . . . .	38
<b>6</b>	<b>Rezultati sinteze</b>	<b>40</b>
6.1	Rezultati sinteze $\text{EuMnBi}_2$ i $\text{YbMnBi}_2$ spojeva . . . . .	40
6.2	Optimizacija metode . . . . .	42
<b>7</b>	<b>Rezultati karakterizacije</b>	<b>45</b>
7.1	Rezultati energetski disperzivne rendgenske spektroskopije . . . . .	45
7.2	Rezultati mjerenja Laueovom difrakcijom . . . . .	48
7.3	Rezultati rendgenske difrakcije . . . . .	50
7.4	Rezultati mjerenja magnetizacije . . . . .	52
7.5	Rezultati mjerenja električne otpornosti . . . . .	56
<b>8</b>	<b>Zaključak</b>	<b>60</b>
	<b>Dodaci</b>	<b>62</b>

<b>A Wyckoffove pozicije</b>	<b>62</b>
<b>Literatura</b>	<b>63</b>



# 1 Uvod

Glavna tema ovog rada je sinteza i karakterizacija izovalentnih spojeva  $\text{EuMnBi}_2$  i  $\text{YbMnBi}_2$ . Izovalentni spojevi su spojevi koji se mogu sastojati od različitih gradivnih elemenata, ali valencija im se ne mijenja. U slučaju izovalentnih kristalnih spojeva moguće je da spojevi imaju različite kristalne rešetke što je slučaj za  $\text{EuMnBi}_2$  i  $\text{YbMnBi}_2$ .  $\text{YbMnBi}_2$  ima primitivnu tetragonalnu kristalnu rešetku s prostornom grupom  $P4/nmm$ , dok  $\text{EuMnBi}_2$  ima volumno centriranu tetragonalnu rešetku s prostornom grupom  $I4/mmm$ .

Spojevi  $\text{EuMnBi}_2$  i  $\text{YbMnBi}_2$  izabrani su za sintezu i karakterizaciju jer recentni članci u području fizike čvrstog stanja navode jedinstvenu magnetsku strukturu i jak utjecaj magnetske strukture na vodljiva svojstva te ih identificiraju kao Diracove materijale [1–3]. Sama sinteza jediničnih kristala  $\text{EuMnBi}_2$  i  $\text{YbMnBi}_2$  nije trivijalan proces i sastoji se od šest koraka opisanih u pododjeljku 4.2 u kojima se koristi sofisticirana oprema poput komore s inertnim plinom (eng. *glovebox*), difuzne vakuumske pumpe i mufolne peći koja može postići temperature do  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . Također, bit će prikazane slike uzoraka koji su dobiveni sintezama kao i komentar na optimizaciju metoda dobivanja tih uzoraka. Dobiveni uzorci karakterizirani su koristeći četiri različite eksperimentalne metoda čiji će principi rada biti opisani u odjeljku 7. Najbitnije od tih metoda su mjerenje magnetizacije uzorka pomoću supravodljivog kvantnog interferometra (eng. *superconducting quantum interference device*), skraćeno SQUID i mjerenje otpornosti metodom četiri kontakta u području temperatura od  $2\text{ K}$  pa sve do sobne temperature.

## 2 Električna i magnetska svojstva materijala

U polju fizike čvrstog stanja postoji bogatstvo različitih svojstava materijala koje se mogu eksperimentalno određivati i ta svojstva mogu se grupirati u različite kategorije. Primjer svojstava grupiranih u kategorije su mehanička svojstva koja su opisana npr. Youngovim modulom elastičnosti  $E$ , brzinom zvuka u materijalu  $c_s$  itd. Dvije glavne kategorije svojstava koje su bitne za ovaj rad su električna transportna te magnetska svojstva materijala. Generalno, transportna svojstva opisuju transportne fenomene, odnosno fenomene prilikom kojih dolazi do prijenos čestica, naboja, energije ili topline unutar nekog materijala. Transportno svojstvo koje je najbitnije za ovaj rad je električna otpornost uzorka na temelju koje se može procijeniti kvaliteta uzorka ako se izmjeri na niskim temperaturama. Magnetska svojstva materijala opisuju njegovu magnetsku strukturu i odgovor te strukture na primijenjeno vanjsko magnetsko polje. U idućim odjeljcima izloženi su opisi ponašanja električne otpornosti i magnetskih svojstava koja su bitna za usporedbu s dobivenim eksperimentalnim rezultatima.

### 2.1 Električna otpornost

U teoriji fizike čvrstog stanja električna otpornost  $\rho$  opisana je tenzorom otpornosti  $\hat{\rho}$  i definira se koristeći tenzor vodljivosti:

$$\hat{\rho} = \hat{\sigma}^{-1}. \quad (2.1)$$

Tenzor vodljivosti može se shvatiti kao makroskopska odzivna funkcija koja povezuje primijenjeno električno polje  $\vec{E}$  i induciranu gustoću struje  $\vec{J}$  pomoću mikroskopskog Ohmovog zakona. Komponente inducirane gustoće struje  $J_i$  dane su sa sljedećom jednadžbom:

$$J_i = \sum_j \sigma_{ij} E_j, \quad (2.2)$$

gdje su indeksi  $i, j \in \{x, y, z\}$ . Mikroskopski Ohmov zakon je koristan, ali u ovom obliku ne daje informacije o ponašanju vodljivih elektrona. Prvi model koji je razvijen za opis vodljivih elektrona u metalu je Drudeov model. Drudeov model pretpostavlja da gibanje vodljivih elektrona slijedi drugi Newtonov zakon, ali prilikom gibanja dolazi raspršenja elektrona na kristalnoj rešetci. Prosječno vrijeme između

dva raspršenja naziva se relaksacijsko vrijeme  $\tau$  i fenomenološki je parametar teorije. Gibanje pojedinog elektrona opisano je sljedećom jednađbom:

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F} - \frac{\vec{p}}{\tau}. \quad (2.3)$$

Sila koja djeluje na elektron potječe od električnog polja  $\vec{E} = E\hat{x}$ , uz početni uvjet  $\vec{p}(t=0) = (p_{x0}, p_{y0}, p_{z0})$ . Komponente impulsa  $\vec{p}$  dobivaju se rješavanjem jednađbe (2.3) i iznose:

$$\begin{aligned} p_x(t) &= p_{x0} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) - e\tau \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right] E, \\ p_y(t) &= p_{y0} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \\ p_z(t) &= p_{z0} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \end{aligned} \quad (2.4)$$

Jednađbe dane s (2.4) opisuju mikroskopsko ponašanje elektrona na skali vremena relaksacije, koje je reda veličine  $10^{-14}$  s. Makroskopsko ponašanje, koje opisuje veliki broj raspršenja i relaksacija može se dobiti aproksimacijom  $t \gg \tau$ :

$$\begin{aligned} p_x(t) &= -e\tau E, \\ p_y(t) &= 0, \\ p_z(t) &= 0. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Na većim vremenskim skalama ostaje samo impuls u smjeru primijenjenog polja što znači da se elektron giba brzinom:

$$v_x = -\frac{e\tau E}{m_e}, \quad (2.6)$$

gdje je  $m_e$  masa elektrona. Ova se brzina može smatrati prosječnom brzinom vodljivog elektrona u primijenjenom polju i još se naziva driftna brzina  $v_d$ . Gustoća struje je po definiciji:

$$J_x = -env_x = \frac{e^2 n \tau}{m_e} E, \quad (2.7)$$

gdje je  $n$  gustoća broja elektrona. Vodljivost se može utvrditi usporedbom jednadžbe (2.7) s mikroskopskim Ohmovim zakonom danim izrazom (2.2):

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau}{m_e}, \quad (2.8)$$

dok otpornost metala iznosi:

$$\rho = \frac{m_e}{e^2 n \tau}. \quad (2.9)$$

Izraz za vodljivost dan s jednadžbom (2.8) zapravo predstavlja  $\sigma_{xx}$  komponentu tenzora vodljivosti. Isto vrijedi za izraz za otpornost dan s jednadžbom (2.9), koji predstavlja  $\rho_{xx}$  komponentu tenzora otpornosti. U slučaju izotropnog metala bez primijenjenog vanjskog magnetskog polja vrijedi jednakost  $\rho_{xx} = \sigma_{xx}^{-1}$ , ali u općenitom slučaju ta jednakost ne vrijedi, već se koristi izraz (2.1). Vodljivost u Drudeovom modelu opisuje odgovor sustava na primijenjene istosmjerne struje, dok vodljivost za izmjenične struje iznosi:

$$\sigma_{AC} = \frac{\sigma}{1 - i\omega\tau} = \frac{e^2 n \tau}{m_e} \frac{1}{1 - i\omega\tau}, \quad (2.10)$$

gdje je  $\omega$  frekvencija izmjenične struje.

Otpornost u Drudeovom modelu karakterizirana je svojstvima elektrona  $e$  i  $m_e$  i svojstvima sustava  $n_e$  i  $\tau$ , ali jednadžba (2.9) ne pokazuje eksplicitnu ovisnost o temperaturi. Jedina veličina koja može ovisiti o temperaturi je relaksacijsko vrijeme jer naboj i masa elektrona ne ovise o temperaturi, dok za fermionski plin gustoća elektrona ovisi o Fermijevoj energiji:

$$n = \frac{k_F^3}{3\pi^2} = \frac{\sqrt{2m}}{3\pi^2 \hbar^3} E_F^{\frac{3}{2}}, \quad (2.11)$$

koja se jako sporo mijenja s temperaturom. Ovisnost Fermijeve energije o temperaturi može se izračunati koristeći Sommerfeldov razvoj:

$$E_F = E_{F,0} \left( 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{E_{F,0}} \right)^2 \right). \quad (2.12)$$

Tipične vrijednosti Fermijeve energije za metale su između 2 eV i 12 eV što na temperaturi od 300 K daje najveću korekciju kvadratnog člana od  $3.8 \times 10^{-6}$ . Ovo znači kako se gustoća elektrona može smatrati konstantnom i da glavna ovisnost o temperaturi

dolazi od relaksacijskog vremena. Relaksacijsko vrijeme je posljedica raspršenja elektrona na npr. fononima i može se utvrditi iz brzine emisije fonona, koja je izračunata u [4]:

$$W = \frac{C^2 m_{ef} |\vec{k}| k_B T}{\pi c_s^2 \rho \hbar^3} = AT, \quad (2.13)$$

gdje  $C$  opisuje povezuje deformaciju kristalne rešetke i energije elektrona,  $m_{ef}$  je efektivna masa elektrona,  $c_s$  je brzina zvuka u kristalu i  $\rho$  je gustoća kristala. Relaksacijsko vrijeme je inverz brzine emisije fonona  $\tau = 1/W$  što znači da je ovisnost otpornosti o temperaturi za dovoljno visoke temperature dana sa sljedećim izrazom:

$$\rho(T) = \frac{m_e A}{e^2 n} T. \quad (2.14)$$

Drudeov model je jednostavan model koji dobro opisuje ponašanje metala na dovoljno visokim temperaturama, ali ima svoja ograničenja. Na temperaturi 0 K model predviđa beskonačnu vodljivost, odnosno nultu otpornost zbog odsutnosti fonona. Kako bi se dobro opisala otpornost na niskim temperatura treba uzeti u obzir i druge vrste raspršenja elektrona. Ta raspršenja mogu se događati na statičkim defektima kristalne rešetke, ioniziranim nečistoćama ili drugim elektronima. Efekti raspršenja na defektima kristalne rešetke opisani su kao konstantan član  $\rho_0$  u ovisnosti otpornosti u temperaturi:

$$\rho(T) = \rho'(T) + \rho_0, \quad (2.15)$$

gdje  $\rho'(T)$  predstavlja dio otpornosti koji je ovisan o temperaturi. Na temperaturama manjim od Debyeve temperature  $\Theta$  postoji puno manje fonona dostupnih za raspršenje i ponašanje otpornosti opisano je Bloch-Grüneisenovim zakonom [5]:

$$\rho'(T) = A \left( \frac{T}{\Theta} \right)^5 \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{t^5}{(e^t - 1)(1 - e^{-t})} dt. \quad (2.16)$$

Na vrlo niskim temperaturama ( $T \ll E_F/k_B$ ) moguća je pojava Fermijeve tekućine te je otpornost opisana sa sljedećim izrazom:

$$\rho'(T) = AT^2. \quad (2.17)$$

Fizikalna interpretacija ovisnosti otpornosti o  $T^2$  je povećanje značaja elektron-elektron interakcija zbog smanjenja značaja fononskih doprinosa [4].

## 2.2 Magnetska svojstva

Magnetska svojstva su svojstva kojima se opisuje magnetsko uređenje sustava i odziv tog uređenja na vanjsko magnetsko polje. Postoji pet osnovnih klasifikacija magnetskog uređenja bilo kojeg materijala od kojih su tri relevantna za ovaj rad: paramagnetsko, feromagnetsko i antiferomagnetsko. Fizikalne veličine kojima se opisuje magnetsko uređenje nekog uzorka su magnetizacija  $\vec{M}$  i tenzor magnetske susceptibilnosti  $\hat{\chi}$ . Magnetizacija je definirana kao magnetski moment po volumenu:

$$\vec{M} = \frac{\vec{m}}{V}, \quad (2.18)$$

dok su komponente tenzora magnetske susceptibilnosti definirane kao:

$$\chi_{ij} = \frac{\partial M_i}{\partial H_j}. \quad (2.19)$$

Tenzor magnetske susceptibilnosti opisuje magnetizaciju  $\vec{M}$  kao odgovor na djelovanje vanjskog magnetskog polja  $\vec{H}$ . Iz tog razloga magnetsko uređenje uzorka može se ustanoviti na temelju mjerenja komponenti tenzora magnetske susceptibilnosti.

Paramagnetsko uređenje nekog sustava je uređenje u kojem su magnetski momenti svakog podsustava orijentirani nasumično u odnosu na ostatak sustava. Ti podsustavi najčešće su magnetske domene, područja uzorka koje imaju isti smjer i iznos magnetizacije. Magnetizacija u magnetskim domenama javlja se kao posljedica magnetskog momenta elektrona  $\vec{\mu}$  koji je proporcionalan sa spinom:

$$\vec{\mu} = \mu_B \vec{\sigma}, \quad (2.20)$$

gdje je  $\vec{\sigma}$  vektor Paulijevih matrica  $(\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z)$ , dok je  $\mu_B = 9.274 \times 10^{-24}$  J/T Bohrov magneton. Paramagnetsko uređenje bitno je u kontekstu ovog rada za spoj EuMnBi<sub>2</sub> jer se europij nalazi u stanju Eu<sup>2+</sup> i ima spin  $S = 7/2$  s polu-popunjenom vanjskom ljuskom, odnosno maksimalan spin za f-elektronsku ljusku. Za ione prijelaznih elemenata i rijetkih zemalja s polu-popunjenom ljuskom karakterističan je Langevinov paramagnetizam [6].

U modelu nezavisnih magnetskih momenata element tenzora magnetske susceptibilnosti dan je Curievim zakonom [6]:

$$\chi(T) = \frac{C}{T}, \quad (2.21)$$

gdje je  $\mu_0$  permeabilnost vakuuma,  $\mu_{\text{ef}}$  efektivan magnetski moment elektrona,  $k_B$  Boltzmannova konstanta, dok se konstanta  $C$  naziva Curieva konstanta. Model nezavisnih magnetskih momenata odgovara slučaju u kojem je interakcija magnetskog momenta s tzv. srednjim poljem slaba. Srednje polje je efektivno polje koje predstavlja interakciju pojedinog magnetskog momenta sa svim ostalima.

Sam Curie-Weissov zakon ne predviđa iznos konstante  $C$ , već se ona mora odrediti primjenom kvantne teorije. Magnetizacija  $N$  čestica, svaka s ukupnim angularnim momentom  $J$ , koje slabo interagiraju s vanjskim magnetskim poljem opisana je sa sljedećom jednačinom [4]:

$$M = Ng_L J \mu_B B_J(x). \quad (2.22)$$

Funkcija  $B_J(x)$  je Brillouinova funkcija i jednaka je:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right), \quad (2.23)$$

dok je argument funkcije  $x$  omjer Zeemanove i termalne energije:

$$x = \frac{g_L J \mu_B B}{k_B T}. \quad (2.24)$$

Za dovoljno mali  $x$  Brillouinova funkcija ima razvoj:

$$B_J(x) \approx \frac{1}{3} \frac{(2J+1)^2 - 1}{4J^2} x = \frac{J(J+1)}{3J^2} x. \quad (2.25)$$

Magnetizacija je tada dana sljedećim izrazom:

$$M = \frac{Ng_L^2 J(J+1) \mu_B^2}{3k_B T} B. \quad (2.26)$$

Konvencionalno je uvesti efektivni magnetski moment  $\mu_{ef}$ :

$$\mu_{ef} = g_L \sqrt{J(J+1)} \mu_B. \quad (2.27)$$

Dovoljno mali parametar  $x$  znači dovoljno slabu interakciju čestica s magnetskim poljem, stoga se može uzeti  $B \approx \mu_0 H$ . Susceptibilnost je tada jednaka:

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B} = \frac{N \mu_0 \mu_{ef}^2}{3k_B T}. \quad (2.28)$$

Usporedbom jednadžbi (2.21) i (2.28) moguće je identificirati strukturu Curiejeve konstante:

$$C = \frac{N \mu_0 \mu_{ef}^2}{3k_B}. \quad (2.29)$$

Jedno od učestalih magnetskih uređenja u kojem je interakcija sa srednjim poljem jaka je feromagnetsko uređenje. Spinovi u feromagnetskom uređenju minimiziraju unutarnju energiju ako su svi poravnati paralelno jedni s drugima, odnosno paralelno efektivnom polju. Ovaj visoki stupanj reda ima za posljedicu pojavu zamjetne magnetizacije. Magnetsko polje koje potječe od magnetizacije proporcionalno je magnetizaciji [4]:

$$\vec{B}_M = \mu_0 \lambda \vec{M}, \quad (2.30)$$

gdje je  $\lambda$  Weissova konstanta molekularnog polja. Ukupno magnetsko polje uzorka tada je dano sa zbrojem vanjskog polja i polja koje potječe od magnetizacije:

$$\vec{B}_u = \vec{B} + \vec{B}_M = \vec{B} + \mu_0 \lambda \vec{M}. \quad (2.31)$$

Za dovoljno male susceptibilnosti  $\chi_C \ll 1$ , magnetizacija se može izraziti pomoću ukupnog polja:

$$\mu_0 \vec{M} = \frac{\chi_C}{\chi_C + 1} \vec{B}_u \approx \chi_C \left( \vec{B} + \mu_0 \lambda \vec{M} \right), \quad (2.32)$$

gdje je  $\chi_C$  označava Curiejevu susceptibilnost danu izrazom (2.21). Susceptibilnost uzorka dana je sa sljedećim izrazom:

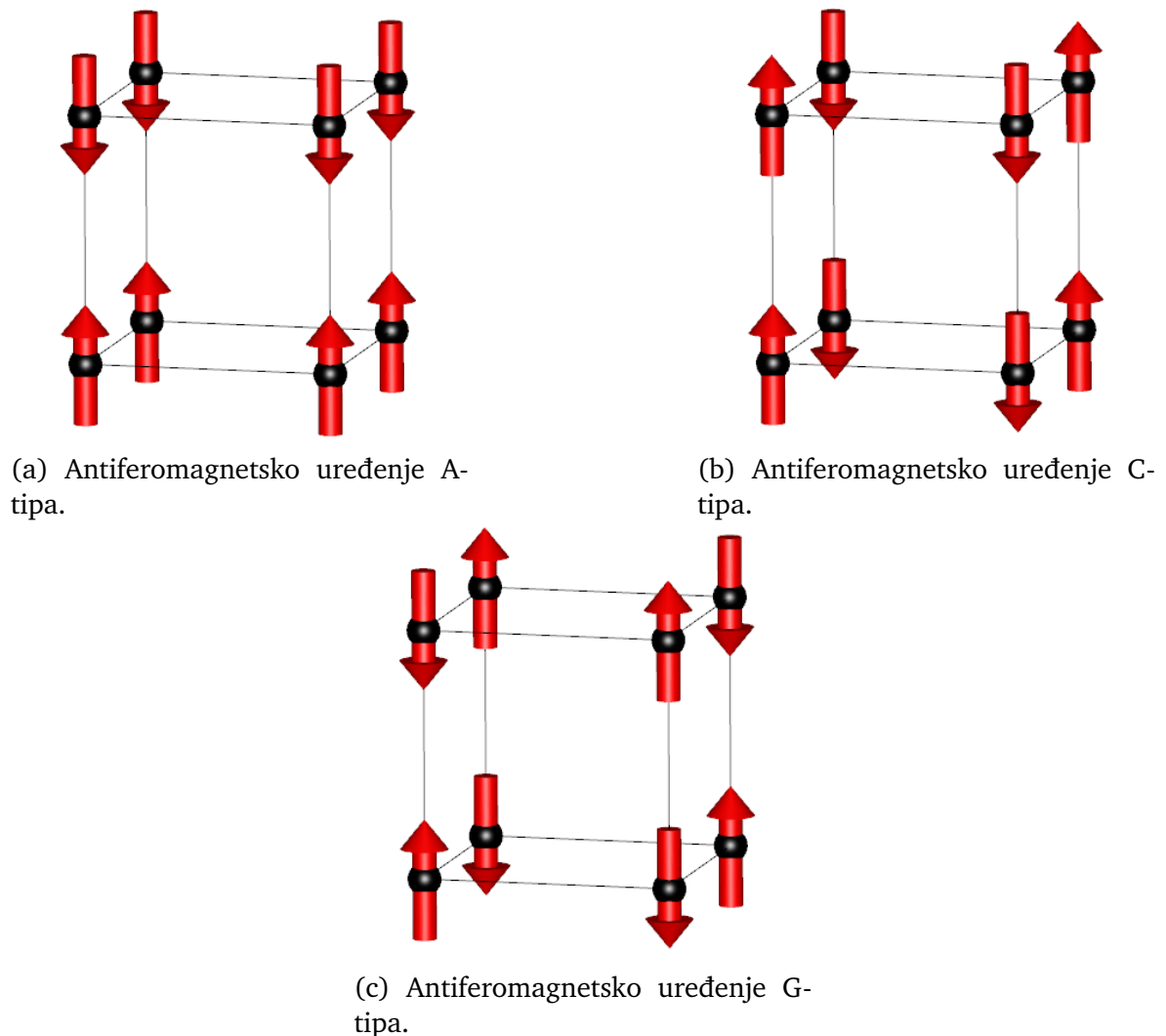
$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B} = \frac{\mu_0 \chi_C B}{\mu_0 (1 - \lambda \chi_C) B} = \frac{C}{T - C \lambda} = \frac{C}{T - T_c}. \quad (2.33)$$

Jednadžba (2.33) naziva se Curie-Weissov zakon i ona opisuje ponašanje magnetskog



sustava u paramagnetskoj fazi, odnosno dovoljno daleko od temperature faznog prijelaza. Konstanta  $C$  ista je kao za Curiejev zakon dan s (2.21), dok je parametar  $T_c$  Curiejeva temperatura i u principu predstavlja temperaturu na kojoj se dešava fazni prijelaz, odnosno predstavlja mjeru jakosti interakcije između momenata [4]. Curie-Weissov model zasnovan je na aproksimaciji srednjeg polja i zbog toga se ne očekuje da će dobro opisati ponašanje u blizini same točke faznog prijelaza.

Još jedno magnetsko uređenje pri kojem se javlja jaka interakcija sa srednjim poljem je antiferomagnetsko uređenje. Antiferomagnetski uređeni spinovi u dvodimenzionalnom sustavu imaju isti smjer, ali suprotnu orijentaciju u odnosu na prve susjede. U trodimenzionalnim kristalima javljaju se tri različita tipa antiferomagnetizma koji su prikazani na slikama 2.1a, 2.1b i 2.1c.



Slika 2.1: Sheme antiferomagnetskih uređenja spinova u tri dimenzije. Crvene strelice predstavljaju spinove, dok crne kugle predstavljaju atome ili ione [7].

Antiferomagnetsko uređenje u kristalnoj rešetci može se shvatiti kao feromag-

netsko uređenje na dvije zasebne podrešetke čiji spinovi imaju suprotne orijentacije. Konstanta molekularnog polja za svaku podrešetku iznosi  $\lambda_{pod}$ , dok Curiejeva konstanta za svaku podrešetku iznosi:

$$C_{pod} = \frac{C}{2} = \frac{N\mu_0\mu_{ef}^2}{6k_B}. \quad (2.34)$$

Posljedica takvog uređenja je iščezavanje ukupnog magnetskog momenta ispod temperature faznog prijelaza. Za dovoljno visoke temperature susceptibilnost je dana modificiranim Curie-Weissovom zakonom:

$$\chi = \frac{C}{T + T_N}. \quad (2.35)$$

gdje je konstanta  $C$  ista kao za jednadžbu (2.21), dok se parametar  $T_N$  naziva Néelova temperatura. Néelova temperatura predstavlja mjeru jakosti antiferomagnetske interakcije i može se izraziti pomoću Curiejeve konstante i konstante molekularnog polja podrešetke  $\lambda_{pod}$ :

$$T_N = C_{pod}\lambda_{pod}. \quad (2.36)$$

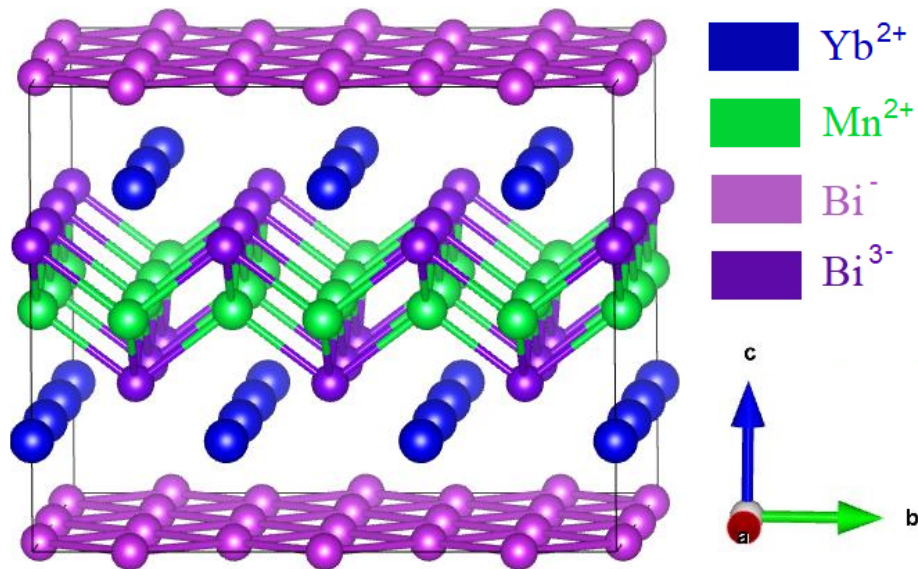
Specifičnost antiferomagnetskog uređenja spinova je mogućnost pojave metamagnetskog eng. *spin-flop* prijelaza te naginjanja (eng. *canting*) spinova kad iznos primijenjenog vanjskog magnetskog polja poprimi, odnosno pređe kritičnu vrijednost  $B_c$ . Do ovih magnetskih fenomena dolazi jer anti-paralelna konfiguracija spinova nije stabilna iznad kritične vrijednosti primijenjenog polja. *Spin-flop* prijelaz također se naziva Morinov prijelaz u hematitu ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), ali u literaturi koja se bavi spojevima  $\text{EuMnBi}_2$  i  $\text{YbMnBi}_2$  koristi se termin *spin-flop* pa će se ovaj rad držati te konvencije. Obje pojave mogu se uočiti u našem promatranom materijalu i bit će detaljnije diskutirane u odjeljku 7.4, dok su prikazi tih pojava dani na slikama u pododjeljku 3.2.

### 3 Pregled svojstava $\text{EuMnBi}_2$ i $\text{YbMnBi}_2$

U ovom odjeljku diskutirat će se svojstva i fenomeni opaženi na Diracovim spojevima  $\text{EuMnBi}_2$  i  $\text{YbMnBi}_2$  koji su od ranije poznati iz drugih publikacija. Navedeni spojevi mogu se razdvojiti na tri cjeline te svaka od njih ispunjava drugačiju funkciju unutar navedenih spojeva. Prva funkcionalna cjelina sastoji se od podrešetke  $\text{Bi}^-$  iona koja je jedina vodljiva komponenta spojeva i tvori kvadratnu mrežu [1, 2]. Druga funkcionalna cjelina sastoji se od tetraedarskih jedinica  $\text{MnBi}_2$  s Mn atomima kao središtem pojedinih tetraedara. Takva podrešetka je izolatorskog tipa i primarno karakterizirana antiferomagnetskim uređenjem spinova iona  $\text{Mn}^{2+}$ . Treća funkcionalna cjelina su ioni  $\text{Eu}^{2+}$  i  $\text{Yb}^{2+}$  koji su umetnuti na slobodna mjesta između podrešetaka Bi i tetraedara  $\text{MnBi}_2$ .  $\text{Eu}^{2+}$  i  $\text{Yb}^{2+}$  su izovalentni, ali imaju vrlo različite magnetske momente.

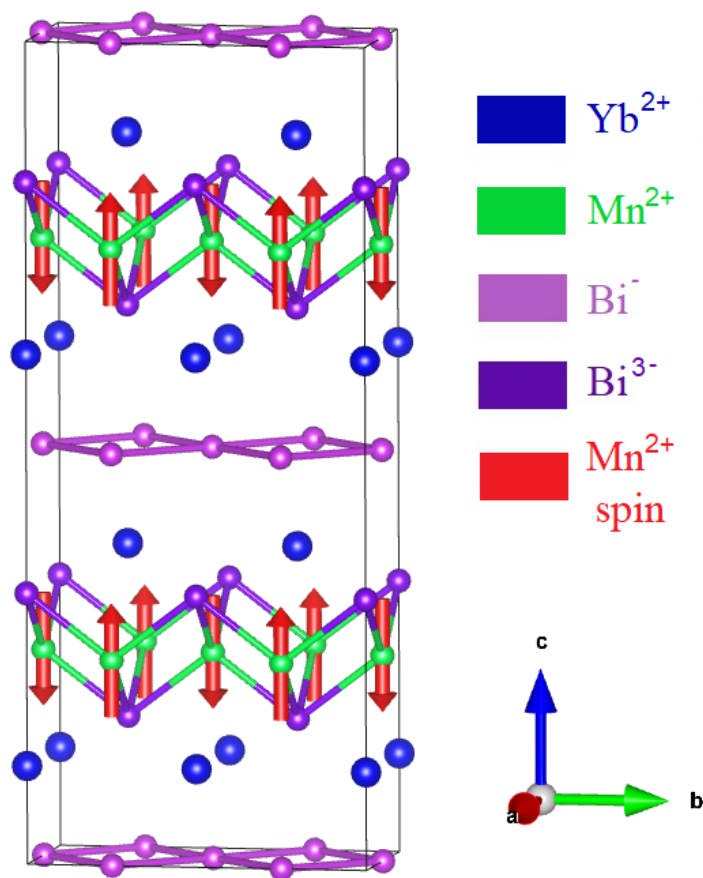
#### 3.1 Svojstva i struktura $\text{YbMnBi}_2$

Na slici 3.1 nalazi se prikaz kristalne strukture  $\text{YbMnBi}_2$  u obliku super-ćelije izgrađene od 9 jediničnih ćelija. Kristalna struktura je tetragonalnog tipa i njezine simetrije opisane su prostornom grupom  $P4/nmm$ . Konstante rešetke dane u [8] su  $a = b = 4.46 \text{ \AA}$  i  $c = 10.73 \text{ \AA}$ , dok će izmjerene konstante rešetke biti navedene u pododjeljku 7.3.



Slika 3.1: Kristalna struktura  $\text{YbMnBi}_2$  [7]. Legenda (gore desno) prikazuje kojim bojama su označene pojedine vrste iona. Ioni  $\text{Bi}^-$  te ioni  $\text{Bi}^{3-}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  prikazani su povezani vezama kako bi se bolje istaknule funkcionalne cjeline spoja. Koordinatne osi (dolje desno) prikazuju glavne osi kristala.

Kristalna rešetka  $\text{YbMnBi}_2$  sastoji se od podrešetke  $\text{Bi}^-$  iona, prikazanih na vrhu i dnu jedinične ćelije, tetraedara  $\text{MnBi}_2$ , prikazanih u sredini, te iona  $\text{Yb}^{2+}$  koji se nalaze na kristalografskim pozicijama između tetraedara i podrešetke  $\text{Bi}^-$ . Ioni  $\text{Yb}^{2+}$  imaju elektronsku konfiguraciju  $[\text{Xe}] 4f^{14}$  i takva konfiguracija čini potpuno popunjenu ljusku. Prema Hundovim pravilima ukupan spin iznosi  $S = 0$  te su orbitalni i ukupni angularni momenti također jednaki  $J = L = 0$ . Magnetski moment također iščezava  $\mu = 0$  te jedini doprinos susceptibilnosti potječe iz Langevinovog dijamagnetizma [6]. Zbog popunjene f-ljuske ioni  $\text{Yb}^{2+}$  nemaju elektrone koji mogu voditi struju, stoga je njihov doprinos vodljivosti zanemariv.

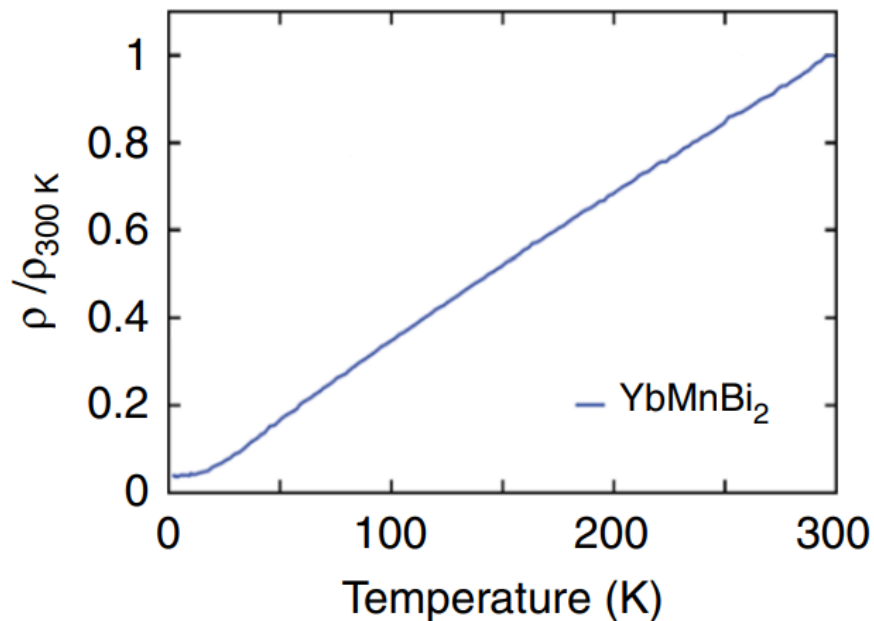


Slika 3.2: Spinska struktura  $\text{YbMnBi}_2$  prikazana super-ćelijom izgrađenom od 4 jedinične ćelije [7]. Koordinatne osi (desno dolje) prikazuju glavne osi kristala.

Za magnetsko uređenje spinova u kristalnoj rešetci  $\text{YbMnBi}_2$  gotovo potpuno su zaslužni ioni  $\text{Mn}^{2+}$  i to uređenje je prikazano na slici 3.2. Na temperaturama ispod temperature faznog prijelaza spinovi iona  $\text{Mn}^{2+}$  uređeni su antiferomagnetski kao posljedica Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida (RKKY) interakcije [2, 3, 9]. Specifičan tip magnetskog uređenja je antiferomagnetizam C-tipa, prikazan na slici 2.1b u pododjeljku 2.2. Ioni  $\text{Mn}^{2+}$  imaju ukupan spin  $S = 5/2$  i teoretski predviđen efektivni

magnetski moment  $5.92\mu_B$  [4], dok izmjereni efektivni magnetski moment na 4 K iznosi  $\mu_{ef} = 4.3\mu_B$  s temperaturom faznog prijelaza  $T_N = 285$  K [3, 10]. Zanimljivost vezana uz magnetsko uređenje  $Mn^{2+}$  iona je to što za njih nije moguće nagnjanje, odnosno *canting* spinova jer postoji jaka antiferomagnetska interakcija između njih [3].

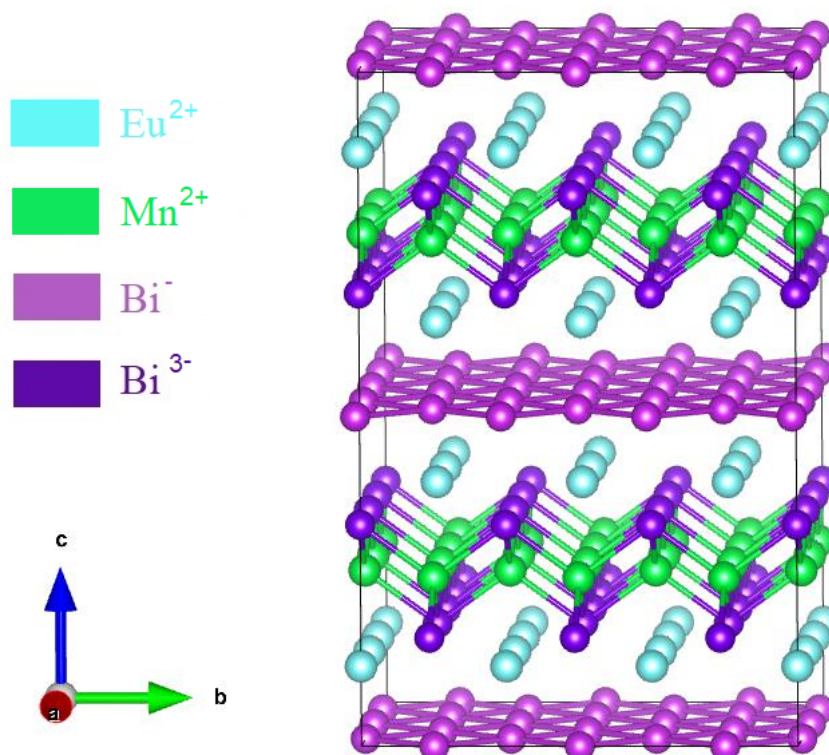
S obzirom na to da su tetraedri  $MnBi_2$  izolatorski [2] jedini doprinos vodljivosti dolazi od podrešetke iona  $Bi^-$ . Ioni  $Bi^-$  formiraju ravnine koje sadrži elektrone opisane Diracovom disperzijom te to čini ovaj materijal zanimljivim sustavom za proučavanje [2]. Na slici 3.3 prikazana je ovisnost otpornosti o temperaturi danoj u [2] za uzorak  $YbMnBi_2$ . Slika prikazuje tipičan primjer metalične otpornosti s  $\rho \propto T$  na visokim temperaturama. Egzaktna ovisnost otpornosti o temperaturi na niskim temperaturama nije jasno vidljiva iz slike 3.2, ali može se vidjeti pojava rezidualne otpornosti. Rezidualna otpornost u [3] iznosi  $\rho_0 = 4.77 \mu\Omega\text{cm}$  i dobivena je linearnom regresijom otpornosti na  $\rho = AT^2 + \rho_0$  zakon. Zbog konzistencije s izvorima izmjereni podatci također su prilagođeni na  $\rho = AT^2 + \rho_0$  u pododjeljku 7.5.



Slika 3.3: Ovisnost otpornosti o temperaturi za spoj  $YbMnBi_2$  dana u literaturi [2].

### 3.2 Svojstva i struktura $\text{EuMnBi}_2$

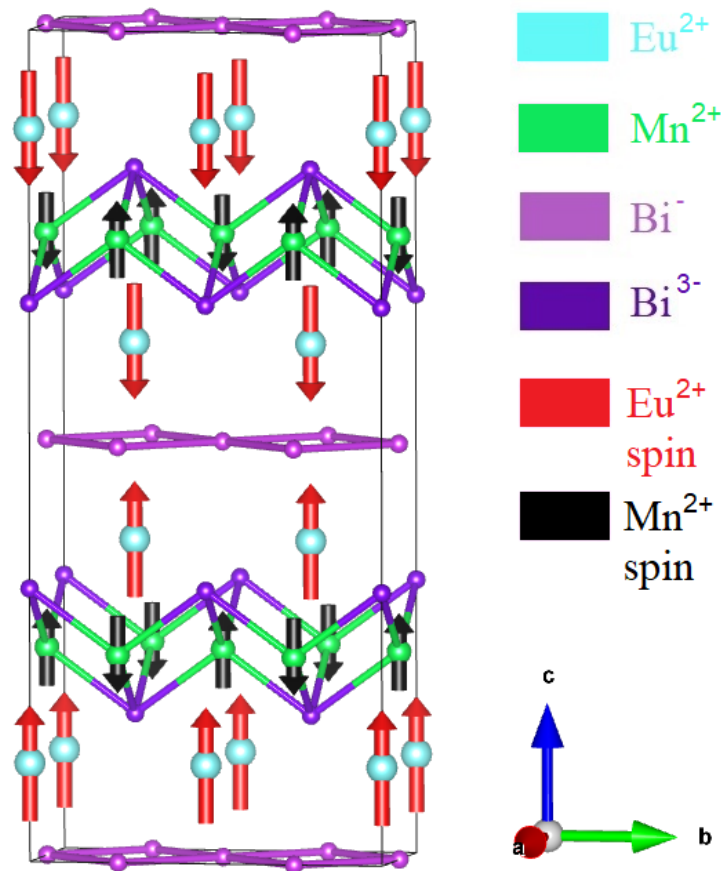
Na slici 3.4 nalazi se prikaz kristalne strukture  $\text{EuMnBi}_2$  u obliku super-ćelije izgrađene od 9 jediničnih ćelija. Kristalna struktura je tetragonalnog tipa i njezine simetrije opisane su prostornom grupom  $I4/mmm$ . Konstante rešetke dane u [1] su  $a = b = 4.5416 \text{ \AA}$  i  $c = 22.526 \text{ \AA}$ , dok će izmjerene konstante rešetke biti navedene u pododjeljku 7.3.



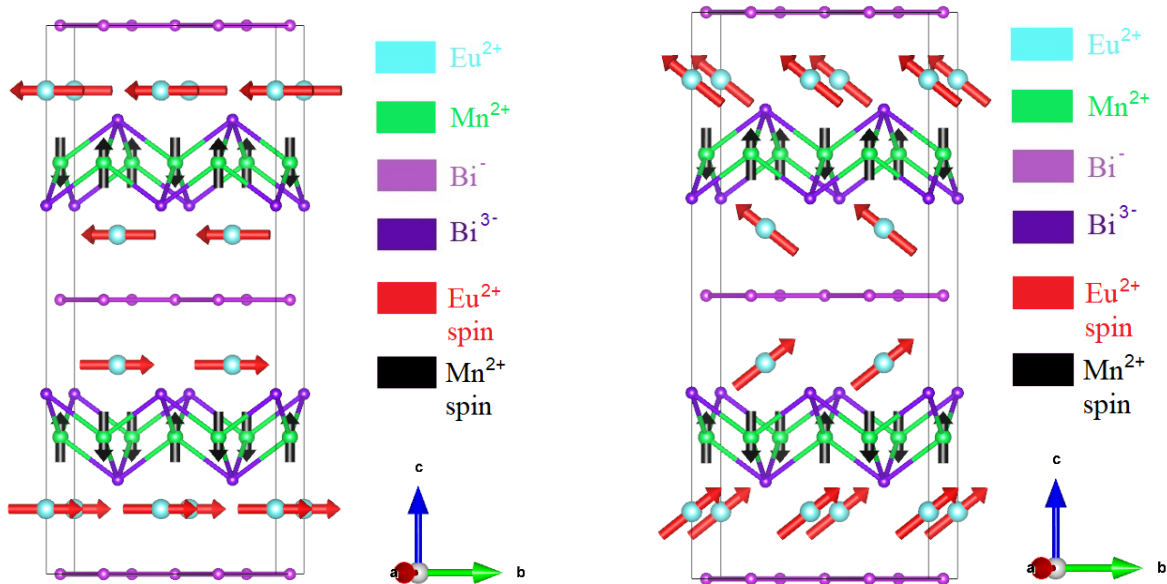
Slika 3.4: Kristalna struktura  $\text{EuMnBi}_2$  [7]. Legenda (lijevo gore) prikazuje kojim bojama su označene pojedine vrste iona. Ioni  $\text{Bi}^-$  te ioni  $\text{Bi}^{3-}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  prikazani su povezani vezama kako bi se bolje istaknule funkcionalne cjeline spoja. Koordinatne osi (lijevo dolje) prikazuju glavne osi kristala.

Kristalna rešetka  $\text{EuMnBi}_2$  vrlo je slična kristalnoj rešetci  $\text{YbMnBi}_2$  i sastoji se od istih funkcionalnih cjelina: vodljive podrešetke  $\text{Bi}^-$ , tetraedara  $\text{MnBi}_2$  i iona  $\text{Eu}^{2+}$  koji su umetnuti na slobodna mjesta između vodljive podrešetke i tetraedara. Prva razlika u kristalnoj strukturi između  $\text{EuMnBi}_2$  i  $\text{YbMnBi}_2$  je gotovo dvostruki volumen jedinične ćelije  $\text{EuMnBi}_2$  u odnosu na volumen jedinične ćelije  $\text{YbMnBi}_2$ . Druga razlika u kristalnoj strukturi je prisutnost simetrije na prostornu inverziju oko središnje točke za kristalnu rešetku  $\text{EuMnBi}_2$ , dok je ta simetrija odsutna za kristalnu rešetku  $\text{YbMnBi}_2$ .

Na slici 3.5 prikazano je magnetsko uređenje spinova u kristalu  $\text{EuMnBi}_2$  ispod temperature faznog prijelaza  $T_N = 22.5$  K. Prikazano magnetsko uređenje vrlo je kompleksno i cijeli magnetski sustav može se razdvojiti na dva podsustava. Prvi podsustav čine već spomenuti spinovi iona  $\text{Mn}^{2+}$ , dok drugi podsustav čine spinovi iona  $\text{Eu}^{2+}$ . Može se vidjeti kako u ovom slučaju spinovi iona  $\text{Mn}^{2+}$  slijede antiferomagnetsko uređenje G-tipa, koje je prikazan na slici 2.1c. Temperatura faznog prijelaza u paramagnetsku fazu iznosi 337 K [1]. Za razliku od spinova iona  $\text{Mn}^{2+}$ , magnetsko uređenje spinova iona  $\text{Eu}^{2+}$  je antiferomagnetizam A-tipa, koji je prikazan na slici 2.1a, s temperaturom faznog prijelaza od 22.5 K [1]. Elektronska konfiguracija  $\text{Eu}^{2+}$  je  $[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$  i on ima polupopunjenu ljusku, stoga je prema Hundovim pravilima ukupan spin jednak  $S = 7/2$ . Landéov g-faktor iznosi  $g_L = 2$  jer  $J = S$  i  $L = 0$ , stoga je teoretski predviđen efektivni magnetski moment jednak  $\mu_{ef} = g_L \sqrt{J(J+1)} \mu_B = 7.94 \mu_B$ . Ioni  $\text{Mn}^{2+}$  imaju spin  $S = 5/2$  [4] te izmjereni efektivni magnetski moment  $4.3 \mu_B$  [3], dok izmjereni efektivni magnetski moment iona  $\text{Eu}^{2+}$  iznosi  $7.7 \mu_B$  [10].



Slika 3.5: Spinska struktura  $\text{EuMnBi}_2$  [7] prikazana super-ćelijom izgrađenom od 2 jedinične ćelije. Koordinatne osi (desno dolje) prikazuju glavne osi kristala.



(a) Uređenja spinova  $\text{Eu}^{2+}$  iona točno nakon *spin-flop* prijelaza.

(b) Prikaz *cantinga* spinova u  $\text{EuMnBi}_2$  kao posljedica primijenjenog polja u  $c$ -smjeru.

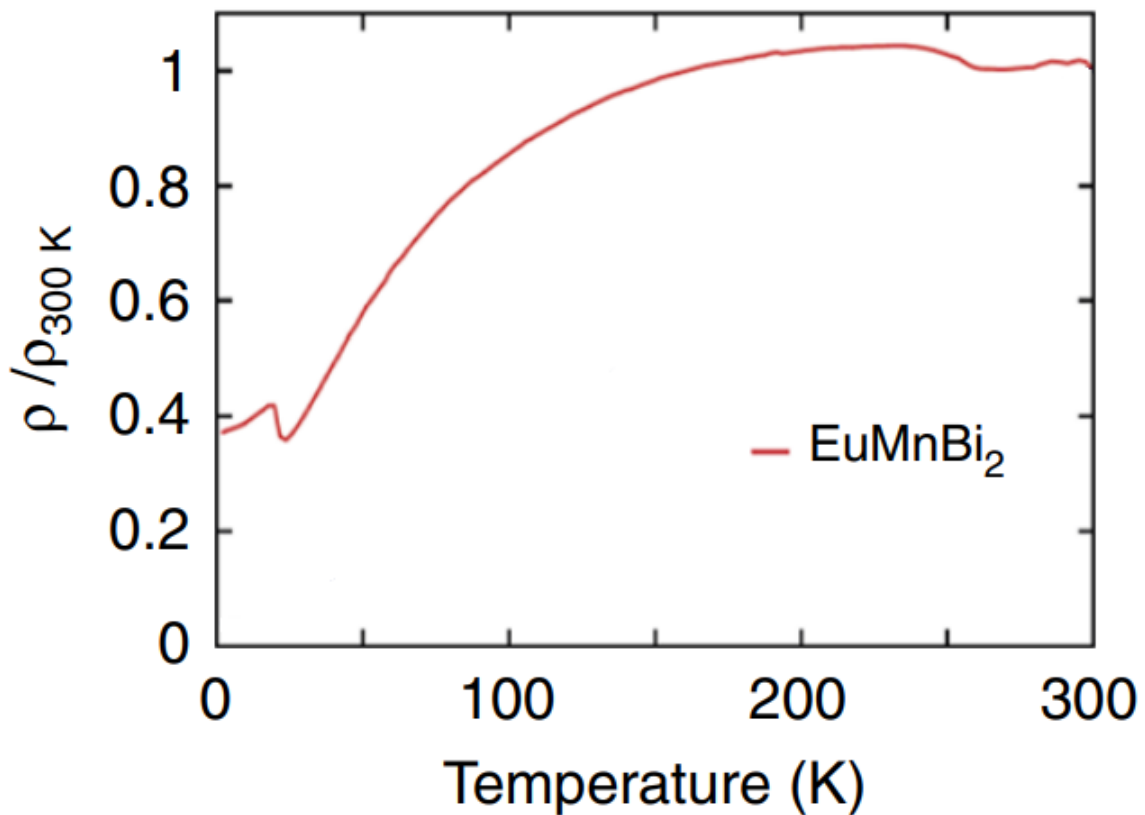
Slika 3.6: Prikaz nekonvencionalnih magnetskih pojava u spoju  $\text{EuMnBi}_2$  kao posljedica primjene vanjskog magnetskog polja. Koordinatne osi (desno dolje) prikazuju glavne osi kristala. Slike su napravljene po uzoru na radove [1, 11].

Magnetski sustav  $\text{EuMnBi}_2$  pokazuje dva tipa magnetskih prijelaza. Prvi tip faznog prijelaza je prijelaz u antiferomagnetsku fazu i on je induciran snižavanjem temperature kad magnetska interakcija nadvlada termalnu energiju. Drugi tip faznog prijelaza je prijelaz iz antiferomagnetske fazu u fazu s induciranom feromagnetskom komponentom (slika 3.6) i nije ostvaren direktno, već se ostvaruje metamagnetskim prijelazom pri kritičnom polju  $B_c$ . Taj prijelaz naziva se *spin-flop* prijelaz i on se ostvaruje naglom re-orijentacijom spinova u smjer okomit na smjer primijenjenog vanjskog polja i tzv. osi lagane magnetizacije. Daljnjim povećanjem polja dolazi do kontinuirane rotacije, odnosno *cantinga* spinova u smjeru magnetskog polja sve do jakosti primijenjenog polja od 22 T kada su spinovi orijentirani paralelno s vanjskim poljem i dolazi do saturacije [1]. *Spin-flop* uređenje spinova  $\text{Eu}^{2+}$  prikazano je na slici 3.6a, dok je *canting* spinova prikazan na slici 3.6b.

Svojstva vodljivog sustava  $\text{EuMnBi}_2$  potječu od sve tri funkcionalne cjeline spoja. Podrešetke  $\text{Bi}^-$  iona pokazuje metalično ponašanje i izotropiju u otpornosti,  $\rho_{xx} = \rho_{yy}$  te tvore kvadratne ravnine koje sadrže elektrone opisane Diracovom disperzijom pa je iz tog razloga ovaj materijal zanimljiv sustav za proučavanje [1, 11, 12]. Tetraedri  $\text{MnBi}_2$  su izolatorski, što otežava vodljivost u  $c$ -smjeru kristala i uzrokuje izraženu



anizotropiju u otpornosti,  $\rho_{zz}/\rho_{xx} \approx 10^3$ . Ključna razlika u otpornosti u odnosu na  $\text{YbMnBi}_2$  su ioni  $\text{Eu}^{2+}$  koji uzrokuju jaku spin-orbit interakciju s elektronima podrešetke  $\text{Bi}^-$  i zaslužni su za kompleksno ponašanje otpornosti [1]. Ovisnost otpornosti o temperaturi dana je na slici 3.7 i može se vidjeti ponašanje koje je metalično jer otpornost pada s padom temperature. Na višim temperaturama otpornost nije linearna te sugerira postojanje dodatnih doprinosa mimo standardnog elektron-fonon raspršenja. Otpornost u a-b ravnini iznosi  $\rho_{xx} = 10 \mu\Omega\text{cm}$  na temperaturi od 5 K, dok otpornost u c-smjeru iznosi  $\rho_{zz} = 100 \mu\Omega\text{cm}$  na istoj temperaturi.



Slika 3.7: Ovisnost električne otpornosti  $\rho_{zz}$  o temperaturi, preuzeto iz [2].

## 4 Metoda sinteze materijala

Sinteze izovalentnih spojeva  $\text{EuMnBi}_2$  i  $\text{YbMnBi}_2$  centralna je tema ovog rada. Jedan od prvih koraka u procesu sinteze bilo kojeg materijala je odabir metode kojom će se materijal sintetizirati. Postoji mnogo metoda koje se mogu koristiti, kao što su kemijski transport putem para (eng. *chemical vapour transport*), sinteza rastom iz *fluksa* (eng. *flux*), odnosno otapanjem materijala u drugom metalu ili oksidu niske temperature taljenja (eng. *flux growth synthesis*), sinteza rastom iz vlastite taljevine (eng. *melt growth synthesis*), svaka sa svojim prednostima i manama. Ilustrativan primjer razlika metoda jest činjenica kako se npr. kristali  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ne mogu dobiti metodom rasta iz *fluksa*, dok su jedinični kristali  $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ , koji imaju vrlo slična svojstva, dobiveni metodom rasta iz *fluksa*, izvrsne kvalitete [13]. Za proizvodnju jediničnih kristala svakog pojedinog materijala postoji optimalna metoda te je za spojeve  $\text{EuMnBi}_2$  i  $\text{YbMnBi}_2$  ta metoda rast iz *fluksa* [1, 2].

Sinteza kristala visoke kvalitete je ključna jer uvelike utječe na kvalitetu rezultata mjerenja provedenih na njima. Neki parametri pomoću kojih se procjenjuje kvaliteta kristala su veličina uzorka, broj kristalnih domena, orijentacija kristalnih domena, homogenost, koncentracija nečistoća i defekata. Uzorak koji ima samo jednu kristalnu domenu te je homogen bez vidljivih defekata s jasno definiranim fasetiranim stranicama snažnog odsjaja vrlo je dobar kandidat da bude jedinični kristal. Ispitivanje je li neki uzorak jedinični kristal ili nije utvrđuje se putem rendgenske difrakcije na jediničnom kristalu, Laueove difrakcije ili ponekad analizom uzorka putem polarizirane svjetlosti.

## 4.1 Metoda rasta iz fluksa

*Fluks*-metoda sinteze je jedna od zahtjevnijih metoda sinteze jediničnih kristala, no također jedna od robusnijih i tolerantnijih na varijacije u procesu. Sama metoda temelji se na principu otapanja jednog elementa u drugome materijalu niske temperature taljenja, koji se naziva *fluks*, te kasnijom kristalizacijom sporog hlađenja iz taljevine. Kao *fluks* može poslužiti jedan kemijski element, kao što su Sn i Bi, koji je korišten u sintezi  $\text{EuMnBi}_2$  i  $\text{YbMnBi}_2$  ili spojevi složenije kemijske strukture, kao što je CuO, koji se može koristiti u sintezi  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ili čak mješavina različitih kemijskih spojeva, kao što je mješavina  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ , koja se koristi u sintezi rubina za lasere. U većini slučajeva *fluks* zapravo funkcionira kao otapalo za ostale materijale iznad svoje točke tališta te se koristi količina puno veća iznad stehiometrijskih omjera, nekad i do 10 puta veća. Mogući je i slučaj u kojemu je spoj koji se koristi kao *fluks* materijal zapravo jedan od spojeva potrebnih za sintezu materijala, što će poboljšati kvalitetu dobivenih jediničnih kristala, jer će se broj inkluzija *fluks* zarobljenih u kristalu drastično smanjiti ili čak eliminirati u potpunosti. Osim spomenutog problema potencijalne kontaminacije sintetiziranog uzorka inkluzijom *fluks*, još jedan problem koji korištenje *fluks* zadaje jest odvajanje uzorka od *fluks* u zadnjem koraku sinteze. Taj se problem generalno rješava centrifugiranjem i ne predstavlja poteškoće u procesu sinteze.

Postoji sedam kriterija na temelju kojih se *fluks* bira za danu sintezu nekog uzorka [13], od kojih je moguće izdvojiti tri najbitnija:

1. niska točka tališta *fluksa*, značajno niža od točke tališta gradivnih materijala uzorka
2. *fluks* može otopiti vrlo visoku količinu ostalih materijala na visokim temperaturama te se topivost gradivnih materijala u *fluks* mora drastično smanjivati s padom temperature
3. *fluks* ne smije kemijski reagirati s gradivnim materijalim tako da formira stabilne spojeve.

Od ova tri kriterija, kriterij broj 2. mora se izdvojiti kao apsolutno najbitniji jer metoda sinteze iz *fluksa* počiva na mehanizmu kristalizacije iz prezasićene otopine. Prezasićenost funkcionira kao sila koja tjera formiranje kristala u otopini i rast formiranih kristala te je povezana sa smanjenjem slobodne energije prilikom rasta kristala.

Prezasićenost se može definirati koristeći krivulju zasićenosti  $C(T)$ , gdje je  $T$  temperatura otopine, dok je  $C$  koncentracija otopljene tvari na kojoj je otopina zasićena. Ako je koncentracija otopljene tvari u otopini ispod krivulje zasićenosti, ona je nezasićena i termodinamički stabilna pa ne može krenuti kristalizacija. Ako je otopina zasićena koncentracija otopljene tvari leži na krivulji zasićenosti i otopina se nalazi u ravnotežnom stanju u kojem se kristali spontano formiraju i otapaju nazad u otopinu jednakom brzinom. Jedini način da krene kristalizacija je da se koncentracija otopljene tvari u otopini uspije povećati iznad krivulje zasićenosti što otopinu čini prezasićenom i termodinamički nestabilnom. Ako se topivost povećava s porastom temperature, što je ekvivalentno tome da koncentracija otopljene tvari na kojoj je otopina zasićena raste s temperaturom, prezasićenost se postiže dovođenjem otopine do zasićenosti i smanjenjem temperature otopine. Na temelju ovog procesa definira se parametar prezasićenosti.

Ako se krene s početnom zasićenom koncentracijom otopine  $C_0 = C(T_0)$  i temperatura se smanji na  $T_1 < T_0$ , sa zasićenošću  $C_1 = C(T_1)$ , onda je prezasićenost otopine definirana kao relativna promjena koncentracija:

$$\sigma = \frac{C(T_0) - C(T_1)}{C(T_0)} \quad (4.1)$$

Fizikalna interpretacija ovakve definicije prezasićenosti jest kako ona predstavlja količinu otopljenog materijala koja može sudjelovati u kristalizaciji. Ako je prezasićenost veća od nule,  $\sigma > 0$ , postoji dostupan materijal i u tom slučaju moguće je odvijanje kristalizacije. Čim je  $\sigma$  veći, tim je sila koja tjera kristalizaciju veća. S obzirom na to kako se kristalizacijom prezasićenost smanjuje, temperatura otopine također se mora smanjiti kako proces kristalizacije ne bi stao.

Formiranje kristala nije nužna pojava ako se u otopini postigne stanje prezasićenosti. Kako bi započelo formiranje kristala otopljene čestice moraju se povezati pomoću nekog mehanizma i moraju ostati stabilno povezane te se taj proces naziva nukleacija. Vjerojatnost formiranja grozda čestica ovisi o slobodnoj energiji grozda koja se može

razdvojiti na dva doprinosa. Prvi doprinos je volumni doprinos i on pridonosi stabilizaciji grozda te se može aproksimirati kao:

$$\Delta G_{\text{Vol}} = -\frac{B}{3}r^3, \quad (4.2)$$

gdje je  $\Delta G_{\text{Vol}}$  volumni doprinos promjene slobodne energije, dok je  $B$  konstanta proporcionalnosti, a  $r$  polumjer grozda. Fizikalna interpretacija negativnog predznaka ovog člana je to što su čestice okružne velikim brojem drugih čestica koje ih privlače. S druge strane, čestice na površini imaju manji broj susjeda, stoga se lakše mogu odvojiti od grozda i površinski doprinos je pozitivan i destabilizira grozd:

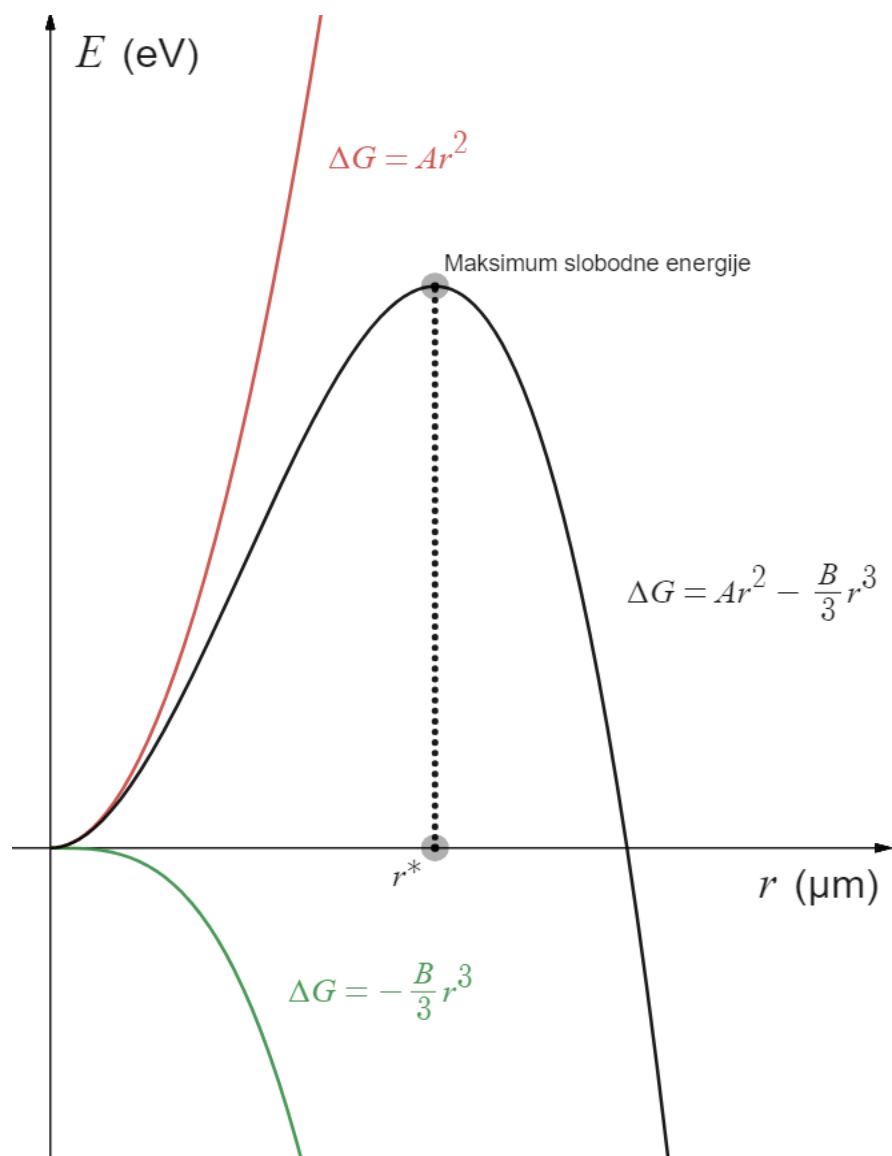
$$\Delta G_{\text{Pov}} = Ar^2, \quad (4.3)$$

gdje je  $\Delta G_{\text{Pov}}$  površinski doprinos promjene slobodne energije, dok je  $A$  konstanta proporcionalnosti. Ukupna slobodna energija je tada zbroj ta dva doprinosa i jednaka je:

$$\Delta G = Ar^2 - \frac{B}{3}r^3. \quad (4.4)$$

Kao što se može vidjeti iz slike 4.1, postoji kritičan polumjer grozda  $r^* = \frac{2A}{B}$  koji određuje vjerojatnost formiranja. Ako se formira grozd s polumjerom manjim od  $r^*$ , grozd može smanjiti svoju slobodnu energiju ako smanji veličinu, što znači otapanje grozda u otopinu. S druge strane, ako se formira grozd s polumjerom većim od  $r^*$ , povećanjem veličine smanjuje slobodnu energiju, što znači daljnji rast.

Formiranje grozdova veličine iznad kritičnog polumjera  $r^*$  naziva se homogena nukleacija. Broj atoma potrebnih za pojavu homogene nukleacije procjenjuje se na red veličine 100 atoma [13], što ovaj proces čini izrazito nevjerojatnim. S druge strane, moguć je proces u kojem se čestice vežu na nečistoće ili na stijenke posude u kojima se otopina nalazi te se taj proces zove heterogena nukleacija i vjerojatnost tog procesa je mnogo veća. Smatra se kako je ovo dominantan proces za sintezu rasta iz *fluksa*.

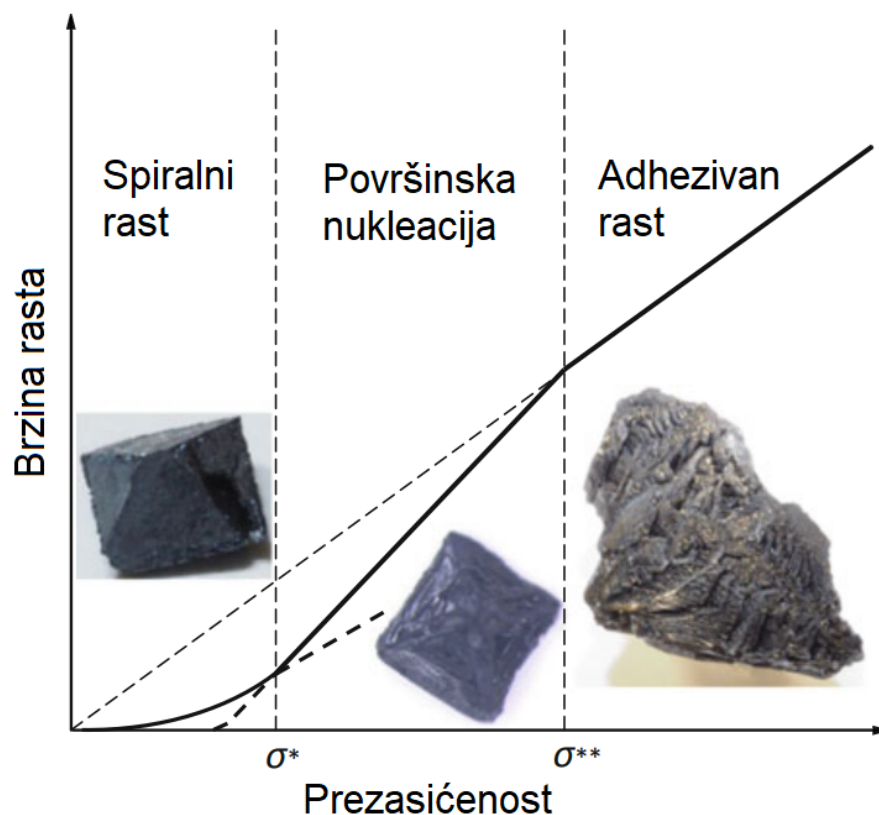


Slika 4.1: Grafovi površinskog doprinosa (crveno), volumnog doprinosa (zeleno) i ukupne promjene slobodne energije (crno).

Jednom kada se nukleacijom formira sjemeni kristal, zasićenost otopine u području oko sjemenog kristala se smanji te se koncentracije unutar i izvan tog područja počinju izjednačavati difuzijom što dovodi nove čestice u okolinu unutar kristala i nastavlja se kristalizacija. S obzirom na to da nukleacija zahtijeva puno veću zasićenost otopine u odnosu na rast kristala [13], ovaj mehanizam je povoljan jer se tako sprečava formiranje dodatnih sjemenih kristala u otopini koji bi služili kao drugi izvori kristalnih domena te dobiveni uzorak ne bi bio jedinični kristal. Eksperimentalna realizacija niže razine zasićenja postiže se vrlo sporim hlađenjem otopine. Sam rast kristala iz sjemenog kristala odvija se na mnogo načina, ali generalno za sve je potrebno postojanje defekata na površini kristala ili se odvija na rubovima kristala.

Glavne vrste rasta kristala su rast u slojevima, spiralni rast, ljevkasti rasti i dendritski rast, koji zahtijeva stepenasti defekt na površini, te spiralni rast. Mehanizam rasta u slojevima sastoji se od formiranja malih jedinica rasta koje su slabo vezane za površinu. Jedinice rasta kreću se po površini sve dok ne naiđu na prikladno mjesto gdje se mogu jako vezati za ostatak kristala. Ta mjesta najčešće su bridne dislokacije površine, gdje se jedinice rasta mogu vezati za više od jedne površine, stoga je veza nje jače. Prije nego se jedinica rasta može ugraditi u kristal, mora doći do uklanjanja *fluksa* koji ju okružuje te se taj proces naziva desolvatacija.

Spiralni rast također je tip površinskog rasta, ali odvija se u okolini vijčane dislokacije te se može odvijati u uvjetima puno manje zasićenosti,  $\sigma \approx 10\%$  za rast u slojevima, dok za vijčani rast iznosi  $\sigma \approx 1\%$ . Mehanizam vezanja jedinica rasta na površinu je tjeran istim silama kao kod rasta u slojevima gdje se jedinice rasta formiraju te slabo vežu za površinu sve dok ne nađu prikladno mjesto jačeg vezanja. Značajna razlika u odnosu na rast u slojevima je što se pri spiralnom rastu vijčani defekti gotovo nikad ne isprave.



Slika 4.2: Utjecaj prezasićenosti na brzinu rasta i oblik kristala [13].

Rast kristala ne odvija se isključivo na samoj površini kristala, već se događa i na bridovima gdje dolazi do spajanja dvije stranice kristala te na rubovima gdje dolazi do spajanja tri stranice kristala. Rast karakterističan za bridove je ljevkasti rast, dok je za rubove karakterističan dendritski rast. Mehanizam koji pokreće ljevkasti rast naziva se Bergov efekt [13] i opisuje fenomen u kojem su bridovi kristala okruženi područjem veće prezasićenosti u odnosu na samu površinu jer su područja iste prezasićenosti sfere. To znači da bridovi imaju pristup većem broju jedinica rasta, stoga rastu brže od ostatka kristalne površine. Sličan mehanizam odvija se na rubovima kristala i omogućava rast samih rubova brže od svih ostalih dijelova kristala. Takav rast naziva se dendritski rasti i zahtjeva najvišu prezasićenost otopine u okolini kristala pa nije poželjan jer postoji tendencija zarobljavanja *fluksa* u kristalu tijekom dendritskog rasta.

S obzirom na to kako ljevkasti i dendritski rast zahtijevaju određene razine prezasićenosti otopine  $\sigma_{\max}$ , postoji raspon prezasićenosti, čija je viša granica  $\sigma_{\max}$ , unutar kojeg dolazi do optimalnog rasta. Interval optimalnih prezasićenosti može se procijeniti na  $\sigma \in [1, 10]\%$  jer taj interval omogućava rast u slojevima i spiralni rast. Idealno, za bolju kvalitetu kristala treba se držati donje granice, ali to također znači dulje vrijeme rasta. Sama brzina rasta i oblici kristala ovise o razini prezasićenosti što se može vidjeti na slici 4.2.



## 4.2 Opis procesa sinteze

Prvi korak procesa sinteze je pripremanje svih potrebnih predmeta, alata i uređaja koji su potrebni. U tu svrhu potrebno je načiniti epruvete od kvarcnog stakla u kojima će stajati posudice za sintezu (eng. *crucible*) načinjene od aluminijevog oksida (eng. *alumina*) ili grafita koje sadrže gradivni materijal i *fluks*. Razlog zašto se koristi epruveta je zato što se sinteza mora odvijati u okolišu vakuuma jer je elementarni europij jako reaktivan te bi prisutnost kisika uvelike kontaminirala sintezu. Same epruvete dobivaju se rezanjem cijevi kvarcnog stakla vanjskog promjera 20 mm na duljinu od 50 cm te se tale na sredini pomoću plamena na smjese propana i butana.

Drugi korak sinteze je unosenje pribora u *glovebox*. Taj se pribor sastoji od prethodno pripremljenih epruveta, posudica od *alumine*, balona, ventila i kemijskog pribora koji se mogu vidjeti na slici 4.3. Vrlo je bitno da taj pribor bude kompaktno zapakiran u aluminijsku foliju jer je pretkomora *gloveboxa* ograničenog volumena, a prolazak kroz proces vakuumiranja pretkomore više puta nego što je potrebno rezultirao bi u nepotrebnom gubljenju argona.



Slika 4.3: Pribor potreban za rad u *gloveboxu*. Pribor nabrojan u tekstu prikazan je redom s lijeva na desno.



Slika 4.4: Slika *gloveboxa* izvana. Na slici su prikazane gumene rukavice, optički mikroskop i materijali korišteni za razne sinteze izvedene u laboratoriju.

*Glovebox* ima strogo kontroliranu atmosferu argona s jednom prozirnom stranom načinjenom od pleksiglasa te ugrađenim gumenim rukavicama koje omogućuju rad izvana bez kontaminacije unutrašnjeg prostora. Unutar *gloveboxa* nalaze se svi gradivni elementi i *fluks* koji se koriste u sintezi danog uzorka te se slika prozirnog dijela može vidjeti na slici 4.4. Razlog skladištenja elemenata u strogoj atmosferi argona je izbjegavanje kontaminacije zrakom i vodom te se zbog strogo kontrolirane atmosfere elementi mogu skladištiti vrlo dugo vrijeme. Glavna funkcija koju *glovebox* ispunjava nije skladištenje materijala, već pružanje okoline strogo kontroliranih uvjeta. U takvoj okolini može se vršiti miješanje gradivnog materijala i *fluksa* bez prisutnosti vanjske kontaminacije. Osim toga, okolina argona u *gloveboxu* pruža veliku prednost jer postoje ograničenja postignutog vakuuma difuznom pumpom pri nastavku procesa sinteze. Vakuum koji se može postići difuznom pumpom iznosi oko  $10^{-6}$  mbar, što je vrlo dobar vakuum, ali nije savršen pa u epruveti ostaje rezidualna kontaminacija. Puno je bolje da ta kontaminacija bude od argona, koji je plemeniti plin i ne reagira ni s kojim od materijala korištenih u sintezi, nego da rezidualna kontaminacija dolazi od kisika i vode prisutnih u zraku koji vrlo lagano reagiraju sa svim elementima korištenim u sintezama uzoraka.

U epruvetu se stavlja komadić kvarcne vate i na tu vatu stavlja se posudica koja sadrži materijal za sintezu, a na tu posudicu stavlja se veća količina kvarcne vate. Za sinteze oba materijala koristi se omjer množina  $n_A : n_{Mn} : n_{Bi} = 1 : 1 : 10$ , gdje je  $A = Eu, Yb$ . Mase Eu i Yb fiksiraju se na 1 g i prema tome se računaju mase ostalih elemenata. U tablici 4.1 prikazani su izračuni svih masa i množina za korištene elemente.

	Eu	Mn	Bi		Yb	Mn	Bi
n [mmol]	6.58	6.58	65.81	n [mmol]	5.78	5.78	57.79
m [g]	1.00	0.36	13.75	m [g]	1.00	0.31	12.08

Tablica 4.1: Mase i množine svih elemenata korištenih u sintezama s točnošću dvije decimale.

Volumen vate koja se stavlja u epruvetu određen je prijašnjim iskustvima i varira, ali ukupan volumen vate i posudice ne smije prijeći polovicu volumena epruvete. Razlog za ovo ograničenje na volumen vate je što bi se ta vata prilikom zataljivanja epruvete mogla rastaliti i izbušiti rupu u stijenci epruvete, a to bi uzrokovalo kontaminaciju materijala te ponavljanje cijelog procesa sinteze. Na epruvetu se stavlja ventil za zrak s gumenim balonom na svojem kraju. Taj balon služi kao sustav kompenzacije za argon prilikom stanjivanja epruvete. Epruveta se stanjuje blizu gornjeg dijela u blizini vakuumske nastavka iza kojeg slijedi ventil. Ventil se otvara prilikom tog procesa kako bi argon prilikom zataljivanja mogao ući u područje balona, balansirajući tako tlak što sprečava pojavu mjehura na samoj stijenci epruvete te osigurava da se profil epruvete na mjestu zataljivanja smanjuje. Epruveta se stanjuje sve dok se profil na mjestu zataljivanja ne stanji dovoljno usko. Potom se zatvara ventil, skida balon i ventil priključuje na vakuumske pumpe.



Slika 4.5: Radna stanica za vakuumsko zataljivanje kvarcnih cijevi. Kvarcne cijevi se zataljuju pomoću plamena nastalog miješanjem kisika i smjese propana i butana.

Prva pumpa koja se uključuje je rotacijska pumpa te ona može postići vakuum od  $10^{-3}$  mbar unutar epruvete uz uporabu tekućeg dušika u hladnoj zamci (eng. *cold trap*). Zamka predstavlja zapreku nepoželjnim tvarima da ostvare kontakt s uljem iz pumpe prilikom vakuumiranja. Potom se uključuje difuzna pumpa te se pumpa vakuum sve dok tlak unutar epruvete ne dosegne vrijednost od oko  $10^{-6}$  mbar. Nakon što je dostignut željeni vakuum, plamenom se zataljuje stanjeni dio cijevi što daje uzorak zapečaćen u okolišu vrlo dobrog vakuuma, a to je nužno zbog visoke reaktivnosti elementarnog europija. Potom se ovako pripremljena ampula pažljivo stavlja u peć te naslanja na cigle *alumine*, što osigurava da se ampule ne prevrnu tijekom procesa sinteze jer bi u suprotnom cijeli sadržaj posudice ispao na vatu te bi bilo potrebno ponoviti cijeli proces sinteze.

Peć je moguće programirati i program se sastoji od sljedećih koraka:

- 1. Porast temperature na 1050 °C preko perioda od 24 h.
- 2. Držanje temperature na 1050 °C kroz period od 48 h.
- 3. Polagano spuštanje temperature na 350 °C kroz period od 120 h.
- 4. Držanje temperature na 350 °C do centrifugiranja.



Slika 4.6: Slika mufolne peći za rast kristala. Peć je elektronički upravljana s finom regulacijom temperature te može doseći temperaturu do 1200 °C.

Nakon što peć postigne temperaturu od 350° C, ampula se okreće na suprotnu stranu kako bi se *fluks* separirao od sintetiziranog kristala. Potom se cijela ampula stavlja u uređaj za centrifugu zajedno sa protuutegom slične mase. Masa ampule se prethodno izmjerila, ali iskustveno se zna da je dovoljan protuuteg s masom do 50 g. Završetkom centrifuge, ampula se hladi, razbija te se posudica vadi i od nje se odvajaju kristali. Tipične dimenzije dobivenih kristala su oko 1 mm×1 mm×1 mm, ali najveći kristali izrasli su do dimenzija 5 mm×3 mm×1 mm.

## 5 Metode karakterizacije i mjerenja

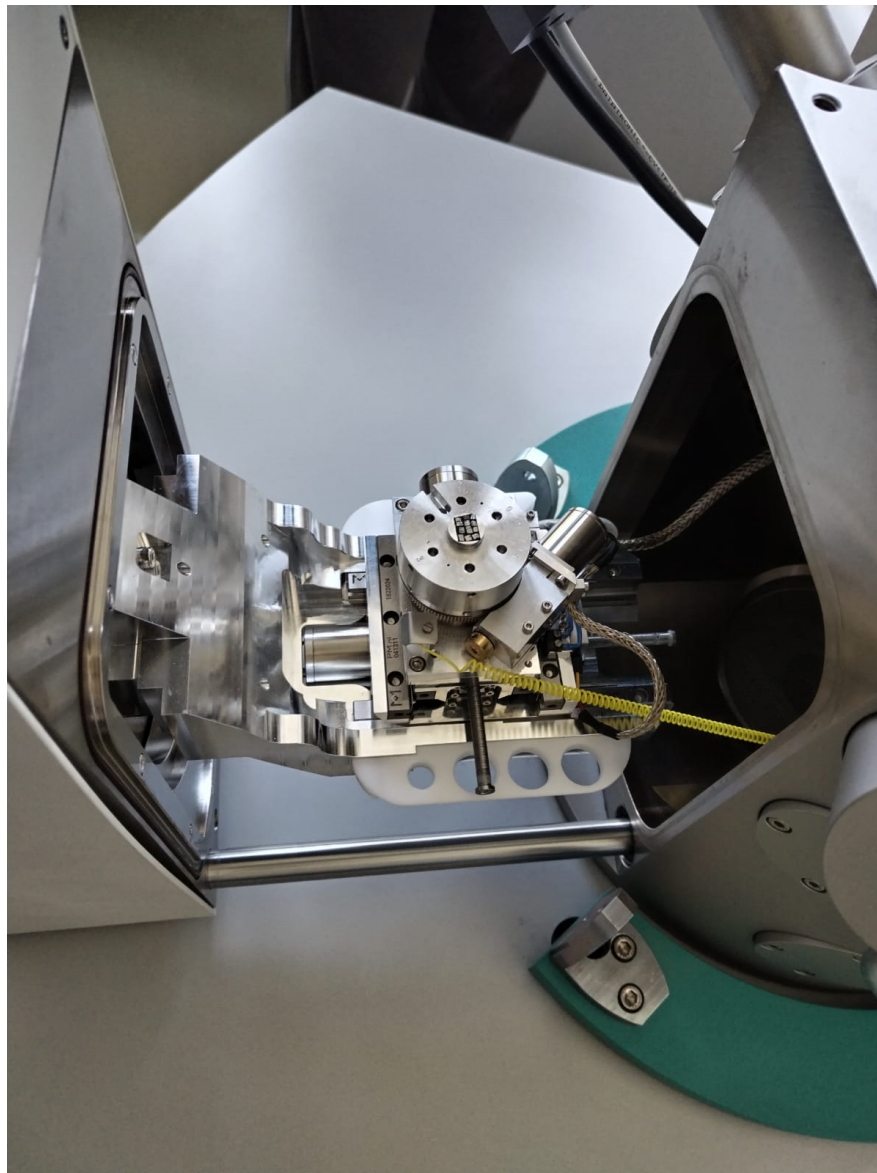
Kriterij prema kojim se prosuđuje kvaliteta kristala je usporedba svojstava s već postojećim ili s prethodno zabilježenim svojstvima kristalima istog spoja i strukture. Svojstva kristala utvrđuju se eksperimentalnim metodama, koje mogu biti kvalitativne i kvantitativne. Raspon tih metoda kreće se od brzih i jednostavnih, npr. vizualna provjera uzorka pod mikroskopom, do sporih i kompliciranih, npr. mjerenje transportnih svojstava na niskim temperaturama. U sljedećim pododjeljcima bit će diskutirana svaka metoda koja se koristila za karakterizaciju dobivenih uzoraka, izuzev vizualne provjere pod mikroskopom.

### 5.1 Energetski disperzivna rendgenska spektroskopija

Energetski disperzivna rendgenska spektroskopija (eng. *Energy dispersive x-ray spectroscopy*, skraćeno EDX) je metoda karakterizacije materijala koja se koristi za analizu elemenata i kemijsku karakterizaciju uzorka. Metoda se zasniva na principu pobuđenja emisije karakterističnog zračenja u rendgenskom dijelu spektra. Specifičan način na koji se takva pobuđenja postižu je korištenjem fino fokusirane zrake elektrona koji se sudaraju s elektronima iz nisko ležećih energetskih stanja. Sudar izbacuje niskoenergetske elektrone iz atoma i ostavlja prazno energetsko stanje na niskoj energiji. Elektroni iz viših energetskih stanja popunjavaju prazna niskoenergetska stanja i emitiraju fotone valne duljine proporcionalne razlici energija  $\lambda = \Delta E/hc$ . Emisijski spektar je jedinstven za svaki element i vrhove predviđene Moseleyevim zakonom.

Uređaj za rendgensku spektroskopiju može se vidjeti na slici 5.1. Njegovi glavni elementi su izvor elektrona, detektor rendgenskog zračenja i elektronički sustav za procesiranje. Detektor zračenja najčešće se sastoji od poluvodičkog elementa načinjenog od Si(Li) ili čistog Ge. Operacija detektora zahtjeva niske temperature koje se postižu hlađenjem putem Peltier članka te primjenu baždarnog prednapona na poluvodički element. Prilikom apsorpcije rendgenskog zračenja u detektoru dolazi do generiranja parova elektrona i šupljina, čiji je ukupan broj proporcionalan energiji zračenja.

Parovi elektrona i šupljina gibaju se prema krajevima detektora zbog primijenjenog prednapona i generiraju višak naboja. Inducirani naboj aktivnim se elementima pretvara u puls napona, šalje u sustav za procesiranje te se iz njega utvrđuje energija zračenja [14].



Slika 5.1: Slika unutarnje komore uređaja za rendgensku spektroskopiju kojim su izvršena mjerenja s Instituta za Fiziku, Zagreb.

## 5.2 Laueova difrakcija

Laueova difrakcija je metoda analize kristalnih uzoraka rendgenskim zračenjem. Za razliku od rendgenske difrakcije kod koje se uzorci moraju usitniti u fini prah, prilikom mjerenja Laueovom difrakcijom koriste se kristalni uzorci. Kod Laueove difrakcije koristi se kontinuirani spektar zračenja, a ne samo jedna valna duljina kao kod difrakcije na praškastim uzorcima. Laueova difrakcija funkcionira na principu elastičnog raspršenja zračenja na kristalnoj rešetci. Elektroni kristalne rešetke mogu se opisati funkcijom gustoće broja elektrona  $n(\vec{r})$  koja je periodična:

$$n(\vec{r}) = n(\vec{r} + \vec{R}_n), \quad (5.1)$$

gdje je  $\vec{R}_n$  vektor Bravaisove rešetke. Ta se funkcija može izraziti preko doprinosa elektorna primitivnih ćelija:

$$n(\vec{r}) = \sum_{kl} n_l(\vec{r} - \vec{R}_k - \vec{r}_l), \quad (5.2)$$

gdje u ovom slučaju  $\vec{R}_k$  predstavlja vektor k-te primitivne ćelije, dok  $\vec{r}_l$  predstavlja vektor položaja l-tog atoma ili iona. Elektroni opisani funkcijom gustoće apsorbiraju zračenje valnog vektora  $\vec{k}_{ul}$  te emitiraju zračenje valnog vektora  $\vec{k}_{iz}$ , s razlikom valnih vektora  $\vec{q} = \vec{k}_{ul} - \vec{k}_{iz}$ . Amplituda raspršenja može se zapisati kao:

$$F(\vec{k}_{ul}, \vec{k}_{iz}) \approx a(\vec{q}) \int dV e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} n(\vec{r}). \quad (5.3)$$

Uvrštavanjem izraza (5.3) u izraz (5.2) amplituda raspršenja može se zapisati koristeći dva faktora. Prvi od tih faktora je atomski faktor  $f_l(\vec{q})$  i definiran je kao:

$$f_l(\vec{q}) = a(\vec{q}) \int dV' e^{-i\vec{q}\cdot\vec{\rho}} n_l(\vec{\rho}), \quad (5.4)$$

gdje je  $\vec{\rho} = \vec{r} - \vec{r}_l$ . Drugi faktor je geometrijski strukturni faktor  $S(\vec{q})$  i definiran je kao:

$$S(\vec{q}) = \sum_l f_l(\vec{q}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_l}. \quad (5.5)$$



Ukupna amplituda raspršenja jednaka je:

$$F_{sc} = \sum_k S(\vec{q}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_k}. \quad (5.6)$$

Uvjet difrakcije na rešetci zahtijeva da vektor  $\vec{q}$  pripada skupu vektora recipročne rešetke [15]:

$$\vec{q} = \vec{G}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3, \quad (5.7)$$

gdje je  $\vec{G}_{hkl}$  vektor recipročne rešetke i može se zapisati koristeći vektore baze  $\vec{b}_1, \vec{b}_2$  i  $\vec{b}_3$  te Millerove indekse  $(h, k, l)$ . Za elastična raspršenja može se pokazati da vrijedi [15]:

$$|\vec{k}_{ul}| = |\vec{k}_{iz}| = k, \quad (5.8)$$

što vodi na skalarni oblik Laueove formule:

$$\vec{k}_{ul} \cdot \vec{G}_{hkl} = \frac{1}{2} |\vec{G}_{hkl}|^2. \quad (5.9)$$

Jednadžba (5.9) može se podijeliti faktorom  $|\vec{G}_{hkl}|$  što vodi na Braggovu jednadžbu:

$$2k \sin\left(\frac{\theta_{hkl}}{2}\right) = G_{hkl}. \quad (5.10)$$

Kut  $\theta_{hkl}$  je kut između  $\vec{k}_{ul}$  i  $-\vec{k}_{iz}$  i naziva se Braggov kut.

Eksperimentalni postav može se vidjeti na slici 5.2 i sastoji se od komore u kojoj se nalaze izvor rendgenskog zračenja, detektor i nosač uzorka kojem se može mijenjati položaj i orijentacija u odnosu na detektor zračenja. Rendgensko zračenje generira se u katodnoj cijevi, napunjenoj smjesom Ar i CO<sub>2</sub> i hlađenoj vodom. Odabirom vrijednosti napona i električne struje zadaje se spektar generiranog zračenja. Zračenje se fokusira u tanku zraku čiji je promjer na skali milimetra koristeći specifične nastavke. Detektor zračenja spojen je na računalo te se na njemu može vidjeti difrakcijski uzorak u stvarnom vremenu, što omogućuje laganu promjenu položaja i orijentacije uzorka pomoću vanjskog kontrolera sve dok se ne nađu optimalni uvjeti. Mjerenja se provode pod fiksnim kutem uzorka u odnosu na detektor i fiksnom udaljenošću do detektora uz odabir duljine ekspozicije.

Pri kratkim duljinama ekspozicije moguće je vidjeti formiranje glavnih difrakcijskih uzoraka visokog intenziteta unutar nekoliko sekundi, ali nije uvijek moguće



Slika 5.2: Eksperimentalni postav za mjerenje Laueove difrakcije u laboratoriju za mikroskopiju, PMF, Zagreb.

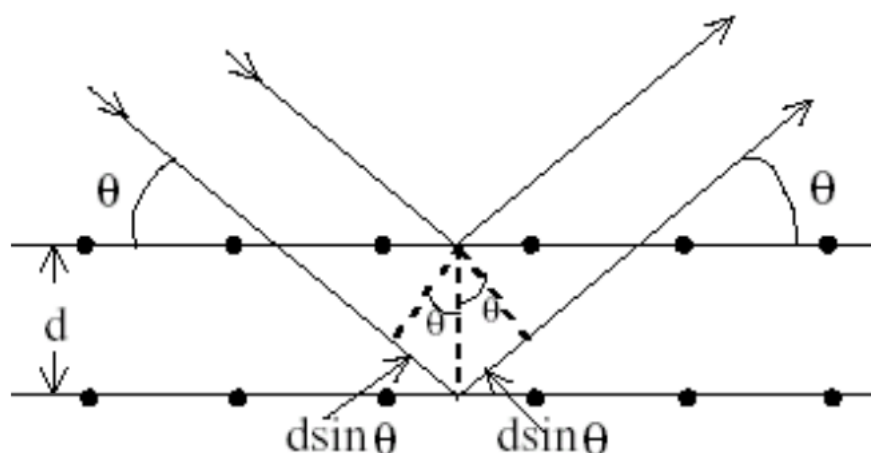
vidjeti doprinose od ravnina s visokim Millerovim indeksima  $(h, k, l)$  zbog njihovog slabog intenziteta. Ako se odabere dovoljna duljina ekspozicije, moguće je jasno vidjeti doprinose cijelog niza difrakcijskih točaka te doprinose kristalnih defekata i višestrukih kristalnih domena (ako postoje). Svaka točka koja se može vidjeti na difrakcijskom uzorku odgovara jednoj točki recipročne rešetke. Ovisno o smjeru orijentacije kristala moguće je odmah, bez potrebe korištenja računalnih paketa za simuliranje difrakcijskih uzoraka, vidjeti koja je simetrija ravnine kristala okomita na izlazni snop rendgenskog zračenja, odnosno vrlo se lako uočava ima li kristalna ravnina  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  ili  $C_6$  simetriju.

### 5.3 Rendgenska difrakcija

Rendgenska difrakcija praškastih uzoraka (eng. *powder X-ray diffraction*) kvalitativna je metoda karakterizacije uzoraka koja se koristi za određivanje kristalne strukture. Metoda funkcionira na principu difrakcije rendgenskog zračenja na kristalnim ravninama. Međuatomski razmaci atoma u kristalnoj rešetci su reda veličine  $1 \text{ \AA}$ , dok rendgensko zračenje ima valne duljine u između  $0.1 \text{ \AA}$  i  $100 \text{ \AA}$ , što znači kako je moguće imati zračenje s valnim duljinama istog reda veličine kao i međuatomski razmaci. Kristalna struktura služi kao difrakcijska rešetka i difraktirani valovi interferiraju. Uvjet interferencije dan je Braggovim zakonom:

$$2d \sin(\theta) = n\lambda, \quad (5.11)$$

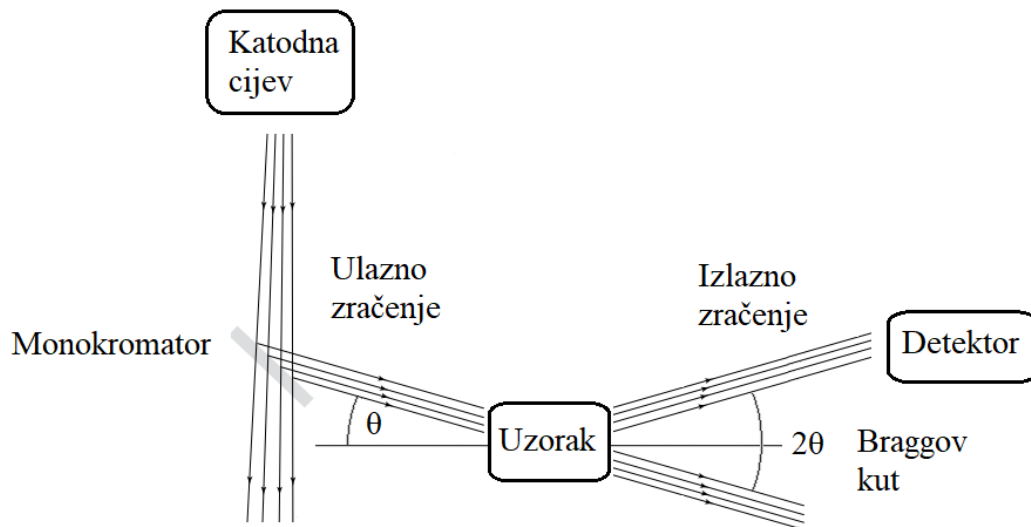
gdje je  $d$  udaljenost dvije susjedne ravnine,  $\theta = \theta_{hkl}/2$  je kut upadnog zračenja,  $\lambda$  valna duljina upadnog zračenja, dok je  $n$  red difrakcijskog maksimuma.



Slika 5.3: Shema difrakcije zračenja na dvije susjedne kristalne ravnine.

Na slici 5.3 prikazana je difrakcija zračenja na dvije susjedne kristalne ravnine. Zrake rendgenskog zračenja koje konstruktivno interferiraju dat će interferencijski maksimum za točno određeni kut  $\theta$  dan jednadžbom (5.11). Mjerenje rendgenskom difrakcijom provodi se tako da se mijenja kut upadne zrake, generalno u rasponu  $2\theta \in [10^\circ, 80^\circ]$ . Bilježe se intenziteti izlazne zrake, koji na kutevima danim jednadžbom (5.11) imaju vrlo izražene šiljke te odgovaraju difrakciji na specifičnim  $(h, k, l)$  kristalnim ravninama. Za razliku od Laueove difrakcije, kod rendgenske difrakcije koristi se monokromatsko zračenje, što znači da je  $\vec{k}$  fiksiran. Mjerenja se najčešće provode na praškastim uzorcima zato što se oni sastoje od mikrokristala na-

sumičnih relativnih orijentacija što garantira difrakciju na svakoj kristalnoj ravnini.



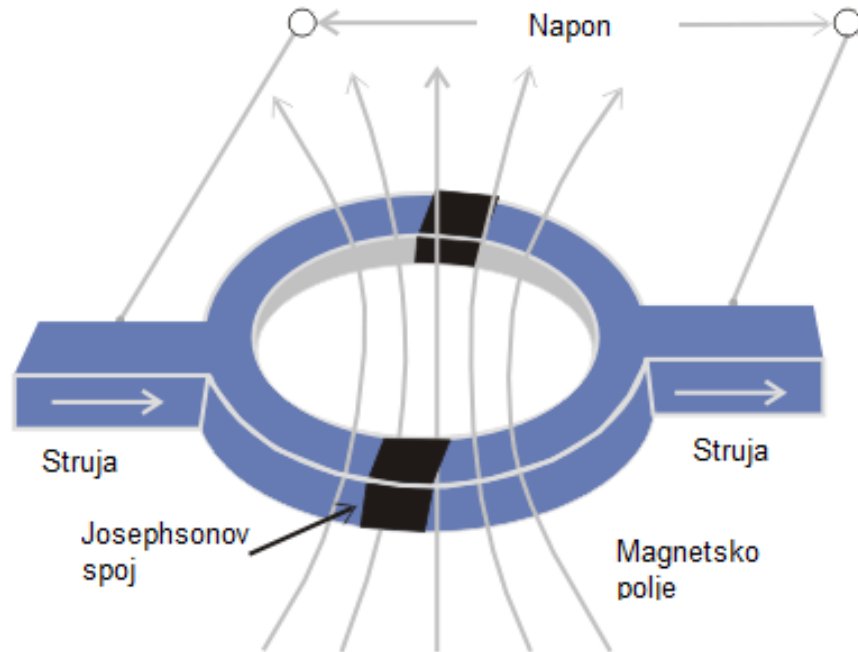
Slika 5.4: Shematski prikaz difraktometra s označenim glavnim dijelovima.

Eksperimentalni postav za mjerenje rendgenske difrakcije sastoji se od komore, difraktometra i sustava za procesiranje podataka. Glavni elementi difraktometra su katodna cijev, detektor zračenja i monokromator, te se njegova shema može vidjeti na slici 5.4. Katodna cijev proizvodi zračenje specifične valne duljine koja ovisi o materijalu anode. Najčešći materijal koji se koristi za anodu je bakar i proizvedeno zračenje označava se s  $\text{CuK}_\alpha$  valne duljine  $\lambda = 1.5417 \text{ \AA}$  [16]. Tipičan izbor detektora zračenja je scintilator ili CCD (eng. *charge-coupled device*) kamera jer se detektirano zračenje lagano može pretvoriti u napon. Kao monokromator najčešće se koristi postav načinjen od posebnih kristala, npr. kristala germanija orijentiranih u [113] smjeru.

#### 5.4 Mjerenje magnetizacije

Postoji mnogo eksperimentalnih tehnika pomoću kojih se može mjeriti magnetizacija uzorka. Najčešće korištena metoda u modernim laboratorijima je mjerenje magnetizacije pomoću magnetometra sa supravodljivim kvantnim interferometrom (eng. *Superconducting quantum interference device* - SQUID). Navedena metoda je pogodna za vrlo precizno mjerenje magnetizacije malih uzoraka jer ima osjetljivost do  $10^{-14}$

T i može se koristiti na temperaturama od 300 mK [17] do nekoliko stotina kelvina. Glavni mehanizam koji omogućuje rad SQUID-a je Josephsonov efekt koji se pojavljuje kod supravodiča. Josephsonov efekt nastaje kada se između dva supravodiča umetne tanka izolatorska barijera ili metal koji nije u supravodljivoj fazi i naziva se Josephsonov spoj.



Slika 5.5: Shema glavnog dijela supravodljivog kvantnog interferometra [18].

Glavni dio SQUID-a može se vidjeti na slici 5.5 te se sastoji od dvije polupetlje supravodljivog materijala između kojih je umetnut izolatorski materijal te tako formiraju Josephsonove spojeve. Josephsonovi spojevi karakterizirani su parametrom kritične struje  $I_c$ , iznad koje dolazi do pojave razlike potencijala na krajevima spoja što je režim tzv. DC Josephsonovog efekta. Ako je nametnuta gustoća magnetskog toka jednaka nuli, struja kroz obje grane je jednaka  $I_0$ . Za gustoću magnetskog toka manje od polovice kvanta magnetskog toka  $\frac{\Phi_0}{2} = \frac{h}{4e}$  dolazi do indukcije struje unutar petlje koja smanjuje struju u jednoj grani na  $I = \frac{I_0}{2} - I_{\text{ind}}$  te povećava drugu struju na  $I = \frac{I_0}{2} + I_{\text{ind}}$ . Ako gustoća magnetskog toka prijeđe vrijednost polovice kvanta magnetskog toka, za petlju je energetski povoljnije inducirati struju  $I_{\text{ind}}$  koja povećava ukupan magnetski tok na sljedeću cjelobrojnu vrijednost kvanta toka  $\Phi = n\Phi_0$ , stoga inducirana struja mijenja smjer. Ova pojava je periodička za gustoće magnetskog toka u intervalu  $[n\Phi_0, (n+1)\Phi_0], n \in \mathbb{N}$ . Mjerenje gustoće magnetskog toka radi se u režimu gdje je  $I_0 \geq I_c$  jer onda uvijek postoji razlika potencijala preko barem

jednog od Josephsonovih spojeva. Veza između gustoće magnetskog toka i razlike potencijala je aproksimativno linearna:

$$\frac{dV}{d\Phi} = \frac{R}{L}, \quad (5.12)$$

gdje je  $R$  otpor petlje ili otpor spojen paralelno s petljom, a  $L$  induktivitet petlje. Invertiranjem jednadžbe (5.12) dobiva se gustoća magnetskog toka u ovisnosti o naponu spojeva, stoga se mjerenjem napona spojeva može mjeriti gustoća magnetskog toka koja proizlazi iz magnetizacije uzorka.

## 5.5 Električna transportna svojstva

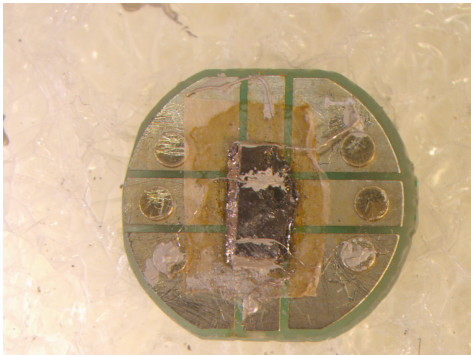
U području fizike čvrstog stanja transportna svojstva materijala opisuju odgovor elektronskog podsustava kristala u obliku inducirane gustoće struje na vanjske pobude. Unutar poluklasične aproksimacije vremenska evolucija funkcije raspodjele elektrona opisana je formalizmom Boltzmannove jednadžbe, a inducirane gustoće struje opisane su neravnotežnim dijelom funkcije raspodjele [19]. Postoji mnogo parametara kojima se opisuju transportna svojstva, no za električna transportna svojstva najbitniji su tenzor električne otpornosti, magnetootpora i Hallova konstanta. U ovom pododjeljku diskutirat će se mjerenje temperaturne ovisnosti električnog otpora.

Najprecizniji i najpouzdaniji način mjerenja električnog otpora bilo kojeg uzorka je mjerenje metodom četiri kontakta. Metoda četiri kontakta izvodi se spajanjem dva naponska kontakta i dva strujna kontakta na uzorak. Strujni kontakti spojeni su s vanjske strane uzorka što jamči tok struje kroz uzorak, a mjeri se pad napona između dva međusobno razdvojena naponska kontakta. Naponski kontakti izvedeni su pomoću vrlo tankih žica (načinjenih od platine) što omogućava vrlo malu površinu spoja na uzorku. Strujni kontakti izvedeni su pomoću srebrnih žica koje imaju veću debljinu nego žice od platine te zbog toga smanjuju kontaktni otpor i sprečavaju zagrijavanje uzorka na niskim temperaturama. I naponski i strujni kontakti spajaju se na uzorak koristeći pastu na bazi srebra, organskih molekula i otapala koje brzo isparava. Kontakti se zbog male veličine izrađuju pod optičkim mikroskopom. Važno je da su konakti pravilno izrađeni jer se na taj način izbjegavaju neželjeni dodatni otpori i šum u mjerenjima. Električna struja primjenjuje se pomoću podesivog izvora konstantne struje te se mjeri razlika potencijala pomoću naponskih kontakata. S

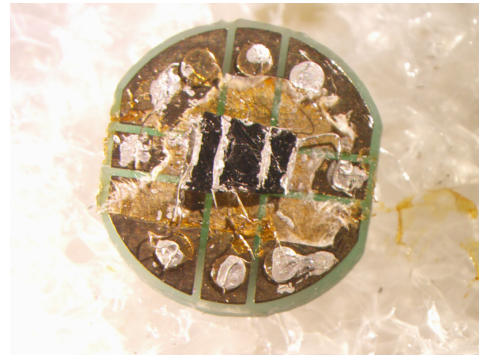
obzirom na to kako su sintetizirani uzorci  $\text{EuMnBi}_2$  i  $\text{YbMnBi}_2$  vrlo pravilnog oblika, što se može vidjeti na slikama 5.6a i 5.6b, jednostavno je odrediti vezu otpora i otpornosti:

$$\rho = R \frac{A}{L}, \quad (5.13)$$

gdje je  $A$  poprečni presjek uzorka okomit na smjer toka električne struje, a  $L$  duljina uzorka. Zbog pravilne geometrije otpornost ne ovisi o prostornoj koordinati, već je homogena kroz uzorak. Na slikama 5.6a i 5.6b mogu se vidjeti uzorci  $\text{EuMnBi}_2$  i  $\text{YbMnBi}_2$  sa spojenim kontaktima. Kontakti na rubovima dulje strane uzorka su strujni kontakti, dok su kontakti na vrhu i kraćim stranama naponski kontakti.



(a) Kontakti spojeni na uzorak  $\text{EuMnBi}_2$ .



(b) Kontakti spojeni na uzorak  $\text{YbMnBi}_2$ .

Slika 5.6: Slike uzorka  $\text{EuMnBi}_2$  i  $\text{YbMnBi}_2$  spremnih za mjerenje transportnih svojstava.

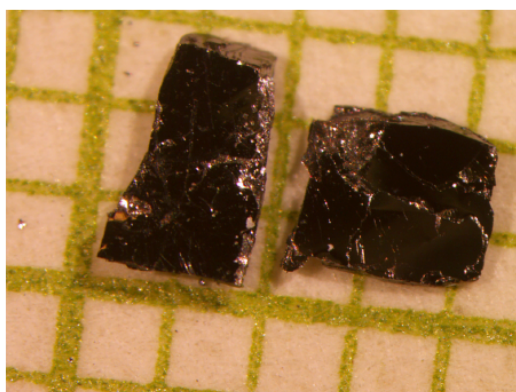
Uzorak se postavlja na specijalan nosač koji se umeće u helijev kriostat. Kriostat ima mogućnost promjene temperature u rasponu od sobne temperature do 1.5 K. Na uzorak se preko umetnutog nosača spajaju vrlo precizan strujni izvor i nanovoltmetar koji svoja mjerenja šalju u računalo. Kontrola procesa mjerenja postiže se pomoću računalnog programa izrađenog u 'LabVIEW' paketu koji ima sposobnosti kontrole parametara temperature kriostata, primijenjene struje i prikupljanja podataka. Prikupljeni podatci sastoje se od temperature kriostata, jakosti struje i razlike potencijala na danoj temperaturi. Pomoću makroskopskog Ohmovog zakona  $R = U/I$  izmjerene vrijednosti napona i struje na danoj temperaturi pretvaraju se u otpor na danoj temperaturi koji će biti prikazani u pododjeljku 7.5.

## 6 Rezultati sinteze

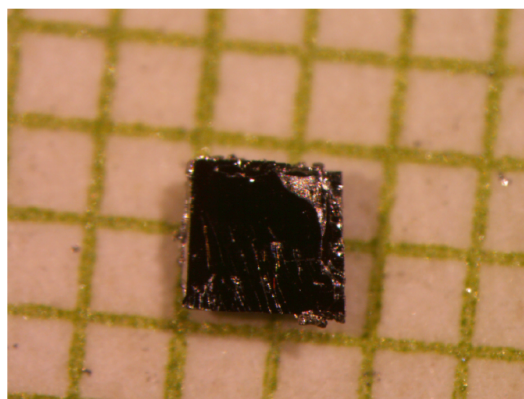
### 6.1 Rezultati sinteze $\text{EuMnBi}_2$ i $\text{YbMnBi}_2$ spojeva

U sklopu ovog rada obavljeno je šest pokušaja sinteze spoja  $\text{EuMnBi}_2$  i pet pokušaja sinteze spoja  $\text{YbMnBi}_2$ . Prvi pokušaj sinteze  $\text{EuMnBi}_2$  bio je uspješan, ali smatralo se kako je moguće poboljšati kvalitetu dobivenih kristala. Zbog jasnoće prva sinteza  $\text{EuMnBi}_2$  brojat će se kao sinteza 0 u sljedećem tekstu. Sljedeće dvije sinteze  $\text{EuMnBi}_2$  i  $\text{YbMnBi}_2$  bile su neuspješne iz tada nepoznatog razloga. Varijable koje su razmotrene kao mogući uzroci neuspjeha sinteza su "ljudski faktor", čistoća materijala, kvaliteta vakuuma unutar kojeg se sinteza provodi i temperaturni parametri programa peći. Varijabla koji se utvrdila kao uzrok neuspjeha sinteze bila je završna temperatura programa peći jer su sve ostale varijable promijenjene, ali sinteza nije uspijevala. Detalji parametara temperaturnog programa bit će diskutirani u pododjeljku 6.2.

Prva sinteza koja je uspjela i dala kristale  $\text{EuMnBi}_2$  i  $\text{YbMnBi}_2$  zadovoljavajuće kvalitete bila je sinteza broj 3. Slike kristala  $\text{EuMnBi}_2$  i  $\text{YbMnBi}_2$  mogu se vidjeti na slikama 6.1a i 6.1b.



(a) Kristali  $\text{EuMnBi}_2$ .



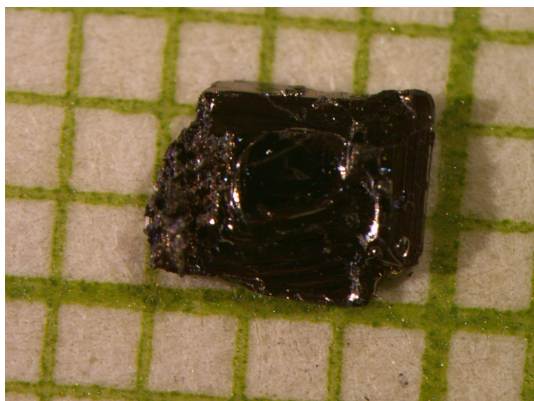
(b) Kristal  $\text{YbMnBi}_2$ .

Slika 6.1: Kristali  $\text{EuMnBi}_2$  i  $\text{YbMnBi}_2$  snimljeni pod mikroskopom sa povećanjem 6.3 puta uz pozadinu milimetarskog papira. Jedan kvadrat odgovara površini  $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ .

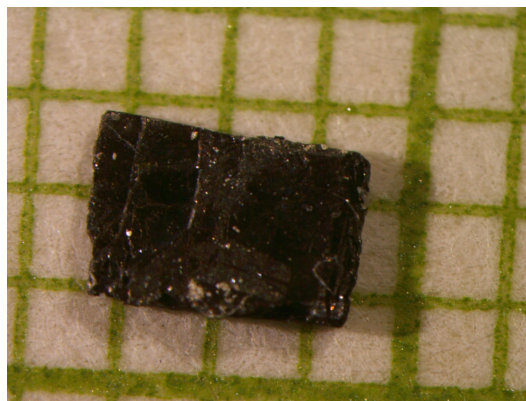
Kao što se može vidjeti sa slika 6.1a i 6.1b dobiveni kristali nisu pogodni za ispitivanje transportnih svojstava zbog nepravilne geometrije i suviše malih dimenzija. Kako bi kristal bio pogodan za mjerenje električnih transportnih svojstava, mora imati pravokutan profil s omjerom stranica barem  $2 : 1$  i mora biti prikladne debljine.



Uvjet prikladne debljine može se postići kаланjem uzoraka, ali površina uzoraka nije bila dovoljno velika za praktičnu provedbu karakterizacije. Budući da niti jedan od dobivenih kristala nije zadovoljavao te kriterije provedene su dodatne sinteze. U sintezi broj 4 nastavilo se s promjenom parametara peći što je imalo za posljedicu poboljšanje rezultata. Neki od kristala  $\text{EuMnBi}_2$  i  $\text{YbMnBi}_2$ , koji su dobiveni ovom sintezom, mogu se vidjeti na slikama 6.2a i 6.2b.



(a) Jedinični kristal  $\text{EuMnBi}_2$ .



(b) Jedinični kristal  $\text{YbMnBi}_2$ .

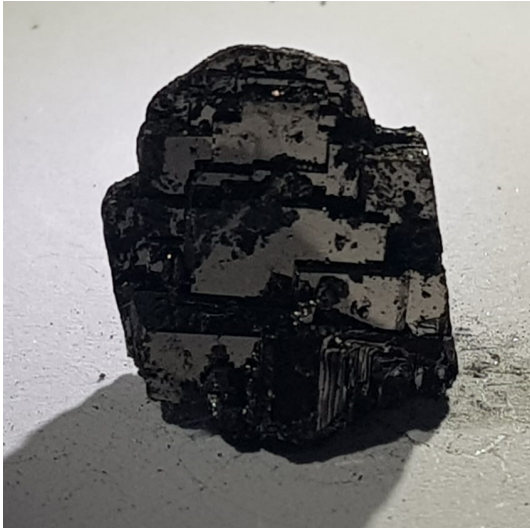
Slika 6.2: Jedinični kristali  $\text{EuMnBi}_2$  i  $\text{YbMnBi}_2$  snimljeni pod mikroskopom sa povećanjem 6.3 puta uz pozadinu milimetarskog papira. Jedan kvadrat odgovara površini  $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ .

Nakon sinteze broj 4 identificirano je osam uzoraka oba spoja koji su prikladne veličine za daljnje mjerenje svim eksperimentalnim metodama diskutiranim u odjeljku 5. Usporedbom slika 6.1a, 6.1b i 6.2a, 6.2b može se vidjeti kako su kristali dobiveni sintezom 4 puno bolji od kristala dobivenih sintezom 3. Kriteriji po kojima se može prosuditi poboljšanje kvalitete su povećanje geometrijskih dimenzija te rezultati karakterizacije koji će biti diskutirani u odjeljku 7.

Sinteza 5 je zadnja sinteza  $\text{EuMnBi}_2$  i  $\text{YbMnBi}_2$  koja se provela te je ispitivala sposobnost rekristalizacije spojeva iz otopine bizmuta. Kristali dobiveni sintezom 5 iste su kvalitete kao kristali dobiveni sintezom 4, stoga se oni neće ovdje prikazivati.

Prilikom rada sa spojevima  $\text{EuMnBi}_2$  i  $\text{YbMnBi}_2$  također su ispitana njihova fizička svojstva. Oba spoja su krutine na sobnoj temperaturi, stabilni na zraku i imaju metaličan odsjaj glatkih površina na vrhu i dnu kristala. Prilikom ekstrakcije kristala iz izrasle mase pokazalo se kako  $\text{EuMnBi}_2$  ima preferenciju rasta u slojevima na jednom mjestu, dok  $\text{YbMnBi}_2$  ima preferenciju spiralnog rasta.

Slike 6.3a i 6.3b prikazuju neobrađene produkte sinteze 5. Prilikom vađenja  $\text{EuMnBi}_2$  i  $\text{YbMnBi}_2$  iz izrasle mase uočeno je postojanje preferiranog smjera za



(a) Neobrađeni produkt sinteze  $\text{EuMnBi}_2$ .



(b) Neobrađeni produkt sinteze  $\text{YbMnBi}_2$ .

Slika 6.3: Neobrađeni produkti sinteze  $\text{EuMnBi}_2$  i  $\text{YbMnBi}_2$ . Može se vidjeti kako  $\text{EuMnBi}_2$  raste lokalizirano, dok  $\text{YbMnBi}_2$  raste iz više sjemenih kristala.

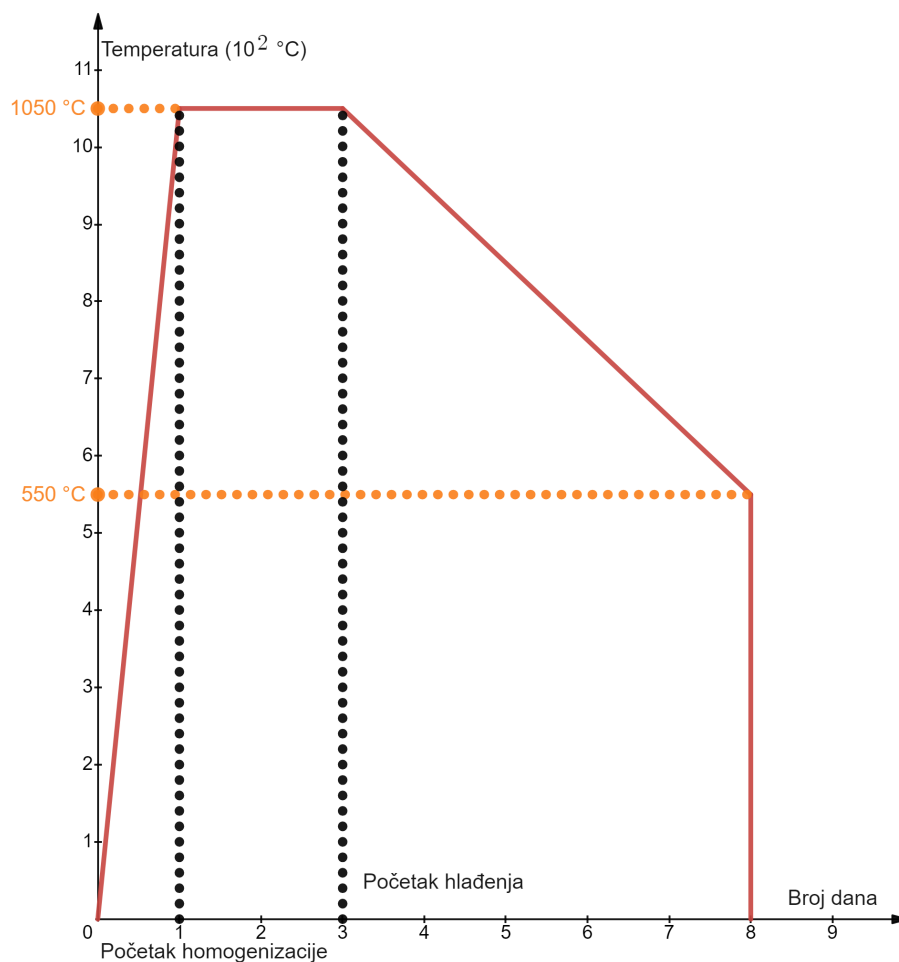
odvajanje kristala. Kristali se odvajaju gotovo bez otpora ako se režu paralelno s jasno izraženim ravninama za  $\text{EuMnBi}_2$ . Te ravnine su također uočljive kod uzoraka  $\text{YbMnBi}_2$ , ali tek kada se kristali odvoje iz izrasle mase. S druge strane javlja se veliki otpor rezanju kristala okomito na te ravnine. S obzirom na to, moguće je identificirati smjer c-osi kristalne rešetke u kristalu, koji je uvijek okomito na velike površine ako je uzorak jediničan kristal.

Prilikom pripreme uzoraka za mjerenje rendgenske difrakcije pokazalo se kako se  $\text{EuMnBi}_2$  i  $\text{YbMnBi}_2$  vrlo lagano mrve u tarioniku, dok se prilikom pripreme uzoraka za mjerenje transporta pokazalo kako  $\text{EuMnBi}_2$  i  $\text{YbMnBi}_2$  nisu topivi u vodi, etanolu ni acetonu. Sva ova ispitivanja ukazuju na fizičku i kemijsku stabilnost spoja, ali dobra je praksa držati ih u komori s argonom kako bi se usporila oksidacija površine.

## 6.2 Optimizacija metode

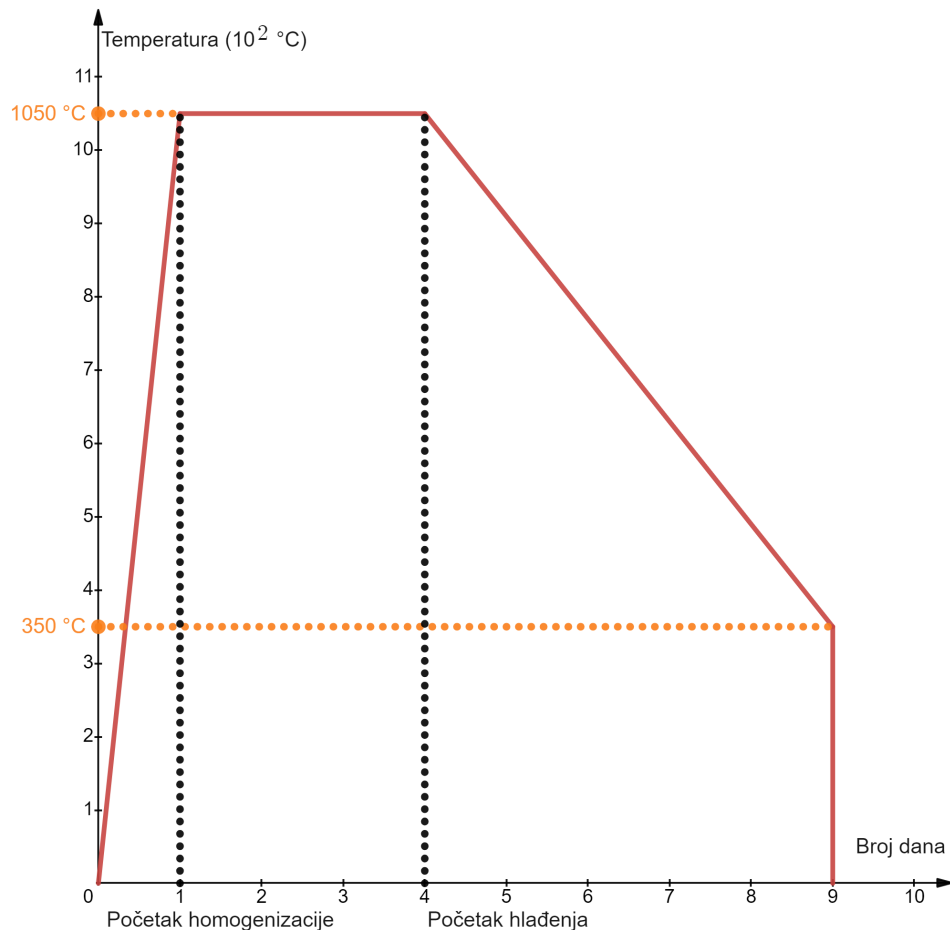
U ovom odjeljku ukratko će biti diskutirani utjecaj promjene nekih varijabli na konačnu kvalitetu sintetiziranih uzoraka. Prva od tih varijabli je materijal od kojega je načinjena posudica (*crucible*) u kojoj se odvija sinteza. Tradicionalno, sinteze rastom iz *fluksa* se provode u posudici načinjenoj od *alumine*, dok se kod sinteze 4 te sinteze 5 koristila posudica izrađena od grafita. Takva posudica se izrađuje od komada grafitne anode vanjskog promjera 16 mm izrezane na duljinu od oko 6 cm bušenjem unutarnje rupe promjera 12 mm i dubine više od 4.5 cm strojem za tokarenje. Bitne razlike

između posudice od *alumine* i posudice od grafita su toplinska vodljivost i oblik dna. Dno posudice od *alumine* je oblika polovice sfere, dok dno posudice od grafita ima specijalan profil jednakokravnog tupokutnog trokuta zbog profila glave za bušenje. Dobra toplinska vodljivost je bitna, jer osigurava homogeno zagrijavanje materijala, dok je oblik dna bitan, jer specijalni profil grafitne posudice osigurava mjesto gdje nukleacija može započeti i odakle se rast kristala može nastaviti. Kvaliteta kristala poboljšala se korištenjem grafitnih posudica u odnosu na posudice od aluminijskog oksida što znači kako su bolja toplinska vodljivost i širi profil puno bolji za kristalizaciju.



Slika 6.4: Ovisnost temperature peći o vremenu korišten za inicijalne sinteze. Temperatura se mijenja sporo, s najvećom promjenom od 0.01 K/s tijekom prvog dana.

Druga varijabla koja se mora diskutirati je sam program temperature mufolne peći. Prilikom prve sinteze  $\text{EuMnBi}_2$  koristio se program koji je predstavljen na slici 6.4. Program se sastojao od zagrijavanja peći do 1050 °C tijekom 24 h, homogenizacije na istoj temperaturi tijekom 48 h i hlađenja do temperature od 550 °C tijekom 120 h. Iz neuspjelih rezultata sinteze zaključeno je kako se većina kristalizacije  $\text{EuMnBi}_2$  i



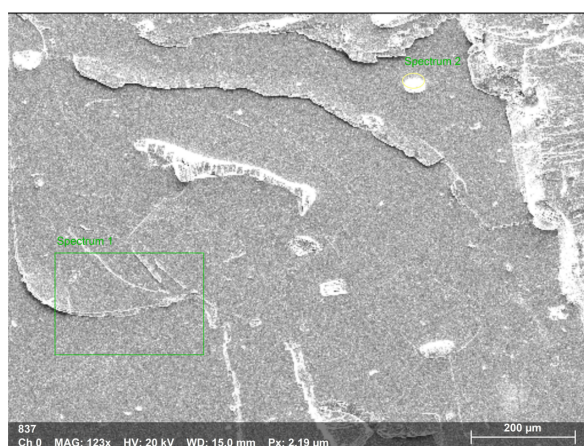
Slika 6.5: Ovisnost temperature peći o vremenu korišten za konačnu sintezu. Temperatura se mijena vrlo sporo, s najvećom promjenom od  $\approx 0.01 \text{ K/s}$  tijekom prvog dana.

$\text{YbMnBi}_2$  događa između  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ . Prva promjena kojom se poboljšala metoda sinteze je snižavanje krajnje temperature programa s  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  na  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ta promjena je odmah dala rezultate jer su sve daljnje sinteze koristile ovaj program i bile uspješne. Prilagođeni program mufolne peći može se vidjeti na slici 6.5. Druga promjena koja se primijenila tek prilikom zadnje sinteze je produljenje vremena homogenizacije s 48 h na 96 h što je rezultiralo u povećanju dimenzija dobivenih uzoraka.

## 7 Rezultati karakterizacije

### 7.1 Rezultati energetske disperzivne rendgenske spektroskopije

Kako bi se utvrdio kemijski sastav sintetiziranih uzoraka, nad njima je provedeno mjerenje rendgenskom spektroskopijom (eng. EDX). Slika 7.1 prikazuje snimku površine uzorka  $\text{EuMnBi}_2$  s naznačenim područjima mjerenja. Podatci izmjereni za  $\text{EuMnBi}_2$  uzeti su za područje naznačeno s "Spectrum 1" zato što područje naznačeno s "Spectrum 2" izgleda kao površinska nečistoća.

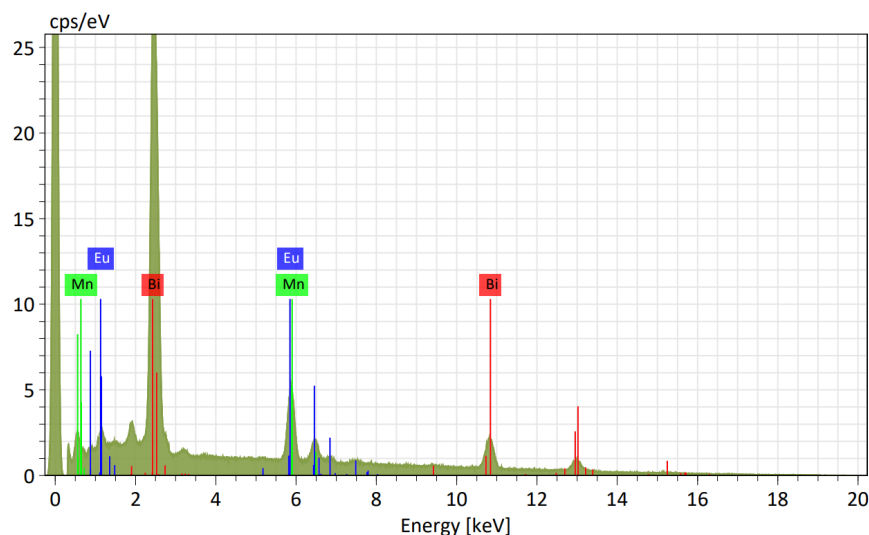


Slika 7.1: Snimka površine uzorka  $\text{EuMnBi}_2$ . Područje naznačeno sa "Spectrum 1" nalazi se u donjem lijevom djelu slike, dok se područje naznačeno sa "Spectrum 2" nalazi u gornjem desnom djelu slike.

Na slici 7.2 prikazan je spektrogram dobiven provođenjem rendgenske spektroskopije na uzorku  $\text{EuMnBi}_2$ , na području označenom s "Spectrum 1". Na spektrogram su nadodani karakteristični vrhovi europija, mangana i bizmuta. Može se vidjeti kako spektrogram dobro opisuje položaje karakterističnih vrhova elemenata, ali postoji odstupanje u predviđenim i mjerenim intenzitetima.

Računalna obrada spektrograma vršila se putem dvije metode naziva metoda 1 i metoda 2. Razlika između tih metoda je što metoda 1 ne prilagođuje podatke ako je zbroj postotaka masa danih elemenata manji od 100%. Postotni udjeli brojnosti atoma danih elemenata izračunati metodama 1 i 2 te međusobni omjeri tih postotaka prikazani su u tablici 7.1.

Kao što se može vidjeti iz tablice 7.1, postoji velika razlika između rezultata danih metodama 1 i 2. Metoda 2 ima tendenciju precjenjivanja postotnog sadržaja bizmuta



Slika 7.2: Rezultati rendgenske spektroskopije za uzorak  $\text{EuMnBi}_2$  s označenim karakterističnim vrhovima svakog elementa. Jedinice cps označavaju skraćenicu *count per second* i imaju dimenziju Hz.

	$n_{\text{Eu}}[\%]$	$n_{\text{Mn}}[\%]$	$n_{\text{Bi}}[\%]$	Omjer Eu : Mn : Bi
Metoda 1	25.63	27.54	46.83	1.09 : 1.18 : 2
Metoda 2	17.16	21.44	60.95	0.56 : 0.70 : 2

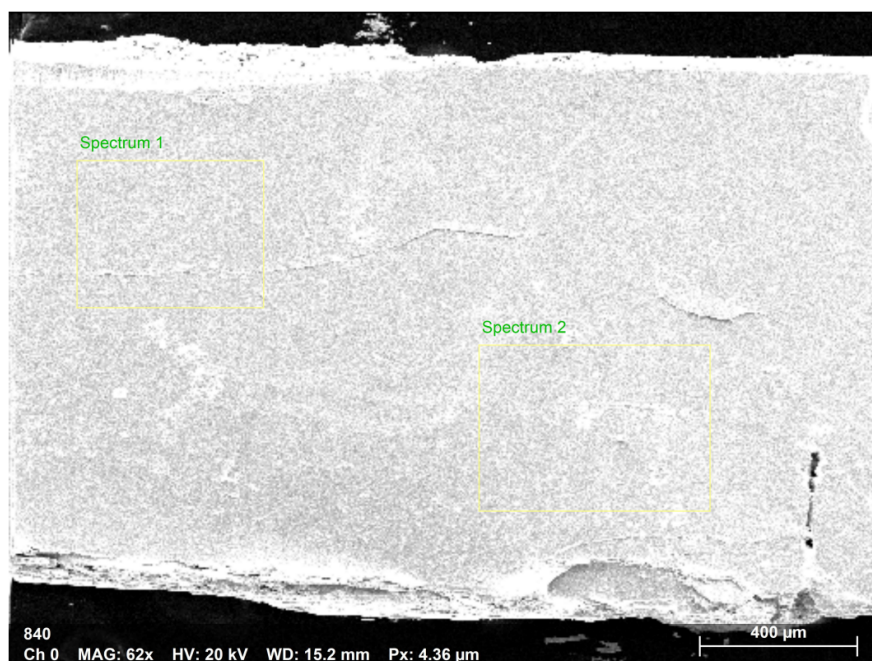
Tablica 7.1: Prikaz podataka izračunatih metodama 1 i 2 za uzorak  $\text{EuMnBi}_2$ .

u uzorcima zbog prilagođavanja izmjerenih podataka tako da se maseni postotci elemenata zbroje u 100%. Ponovno računanje masenih postotaka temelji se na relativnim intenzitetima karakterističnih vrhova u spektrogramu, što objašnjava navedeni postotni sadržaj bizmuta od 60.95%. Metoda 1 daje rezultate koji su puno bliži teoretskom stehiometrijskom omjeru elemenata za spoj kemijske formule  $\text{EuMnBi}_2$ .

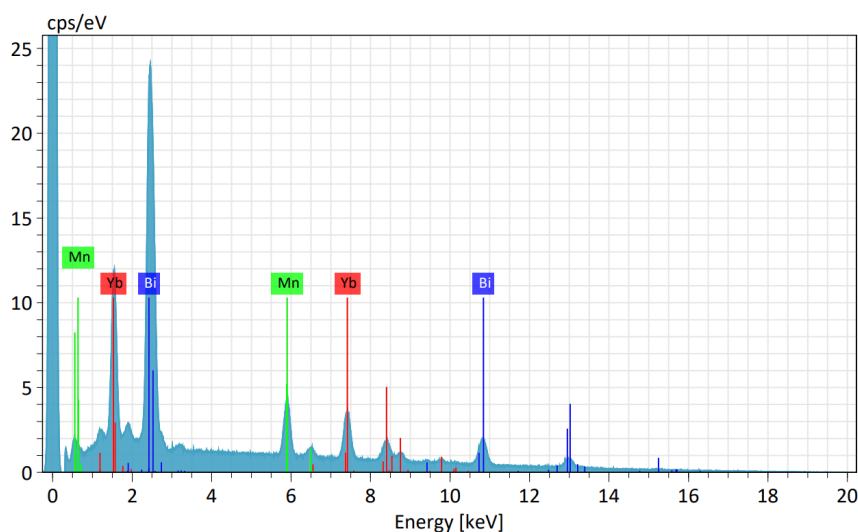
Slika 7.3 prikazuje snimku površine uzorka  $\text{YbMnBi}_2$  s naznačenim područjima mjerenja. Podatci izmjereni za  $\text{YbMnBi}_2$  uzeti su iz oba područja jer nisu primijećene površinske nečistoće koje bi mogle potjecati od sloja bizmuta.

Na slici 7.4 prikazan je spektrogram dobiven provođenjem rendgenske spektroskopije na uzorku  $\text{YbMnBi}_2$  u oba područja označena na slici 7.3. Na spektrogram su nadodani karakteristični vrhovi iterbija, mangana i bizmuta. Može se vidjeti kako i u ovom slučaju spektrogram dobro opisuje položaje vrhova elemenata s odstupanjima u intenzitetu.

Tablica 7.2 prikazuje postotne udjele brojnosti atoma danih elemenata izračunatih metodama 1 i 2. Ponovo se može vidjeti kako su rezultati izračunati metodom 1 bliži



Slika 7.3: Snimka površine uzorka YbMnBi<sub>2</sub>. Područje naznačeno sa "Spectrum 1" nalazi se u gornjem lijevom djelu slike, dok se područje naznačeno sa "Spectrum 2" nalazi u donjem desnom djelu slike.



Slika 7.4: Rezultati rendgenske spektroskopije za uzorak YbMnBi<sub>2</sub> s označenim karakterističnim vrhovima svakog elementa. Jedinice cps označavaju skraćenicu *count per second* i imaju dimenziju Hz.

stehiometrijskom omjeru, dok metoda 2 precjenjuje postotni sadržaj bizmuta. Omjeri brojnosti dobiveni metodom 1 dobro se slažu s teoretskim stehiometrijskim omjerom elemenata za spoj kemijske formule YbMnBi<sub>2</sub>. Postotni omjeri brojnosti dobiveni iz područja "Spectrum 1" i "Spectrum 2" međusobno su konzistentni za obje metode što otklanja mogućnost sloja bizmuta na površini kristala. Može se zaključiti kako je precjenjenje postotnog sadržaja bizmuta sistematska greška opreme, a ne dokaz

Područje 1	$n_{Yb}[\%]$	$n_{Mn}[\%]$	$n_{Bi}[\%]$	Omjer Yb : Mn : Bi
Metoda 1	26.49	26.84	46.68	1.13 : 1.14 : 2
Metoda 2	16.23	21.54	62.23	0.52 : 0.69 : 2
Područje 2	$n_{Yb}[\%]$	$n_{Mn}[\%]$	$n_{Bi}[\%]$	Omjer Yb : Mn : Bi
Metoda 1	26.40	27.15	46.44	1.14 : 1.17 : 2
Metoda 2	16.01	23.21	62.68	0.52 : 0.74 : 2

Tablica 7.2: Prikaz podataka izračunatih metodama 1 i 2 za uzorak  $YbMnBi_2$ .

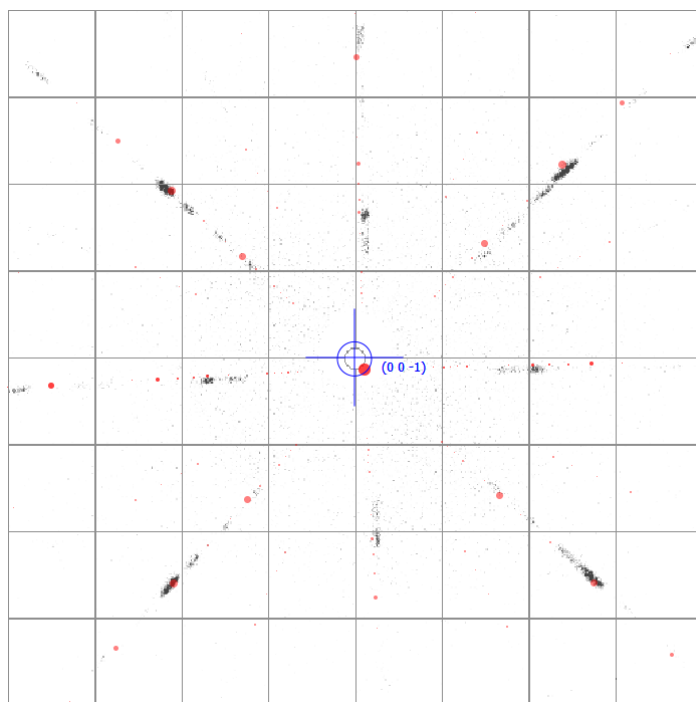
loše kvalitete uzoraka. Greške u omjeru brojnosti za oba uzorka mogu dolaziti od prekidanja jedinične ćelije na površinama kristala ili od oksidacije same površine. Može se zaključiti kako su sintetizirani uzorci kemijske strukture  $EuMnBi_2$  i  $YbMnBi_2$ .

## 7.2 Rezultati mjerenja Laueovom difrakcijom

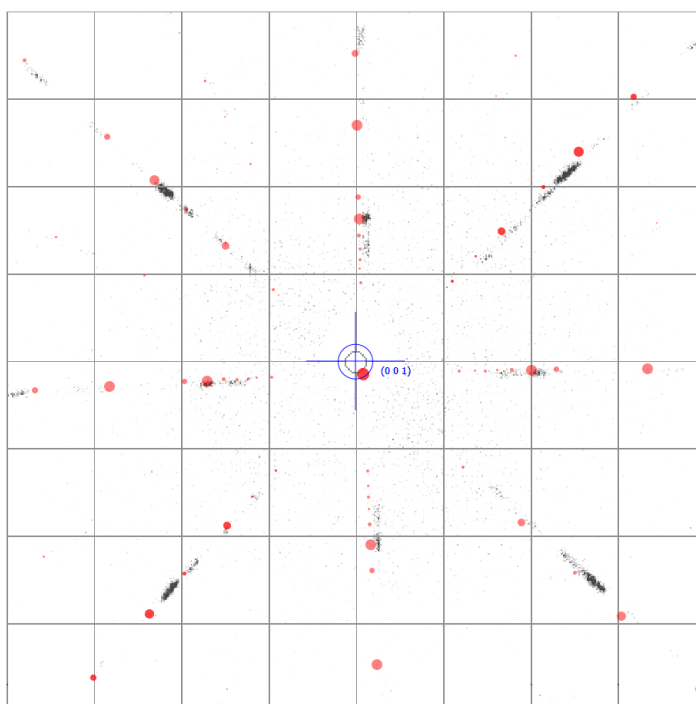
Kako bi se ispitalo jesu li uzorci uistinu jedinični kristali koristila se metoda Laueove difrakcije. Na slikama 7.5 i 7.6 mogu se vidjeti rezultati koji su analizirani softverskim paketom QLaue 0.2. Taj paket ima mogućnost simulacije Laueove difrakcije na uzorku ako se unesu prostorna grupa spoja, parametri rešetke te Wyckoffovi položaji elemenata. Wyckoffovi položaji  $EuMnBi_2$  i  $YbMnBi_2$  dani su u Dodatku A i dobiveni su na temelju javno dostupnih strukturalnih podataka [20, 21]. Na simuliran difrakcijski uzorak moguće je postaviti sliku izmjerene difrakcije što se može vidjeti na slikama 7.5 i 7.6.

Crne točke odgovaraju izmjerenim difrakcijskim maksimumima na uzorcima  $EuMnBi_2$  i  $YbMnBi_2$ , dok su crvene točke simulirani difrakcijski maksimumi. Na obje slike označen je centralni difrakcijski maksimum koji potječe od difrakcije na (001), odnosno a-b, ravnini uzoraka. Svi ostali simulirani difrakcijski maksimumi su vrlo visokog reda s  $l$  indeksom između 9 i 14. Napon katode od  $U = 10$  kV sugerira minimalnu valnu duljinu zračenja od  $\lambda_{min} = 1.2398$  Å što je dovoljno za difrakciju na kristalnoj rešetci. Obrada mjerenja jasno pokazuje dobro slaganje simuliranih i izmjerenih difrakcijskih maksimuma za oba uzorka. Mjerenja jasno pokazuju simetriju na rotaciju za  $\pi/2$  oko c-osi, odnosno  $C_4$  simetriju, što je jedna od simetrija prostornih grupa  $I4/mmm$  i  $P/4nm$ . Dobiveni difraktogrami pokazuju da se kristali sastoje od jedan faze, nema domena, također kristali nisu sraslaci, odnosno nema (eng. *twinning*) defekata. Pojedini maksimumi su nešto prošireni što može biti posljedica naprezanja u kristalu.





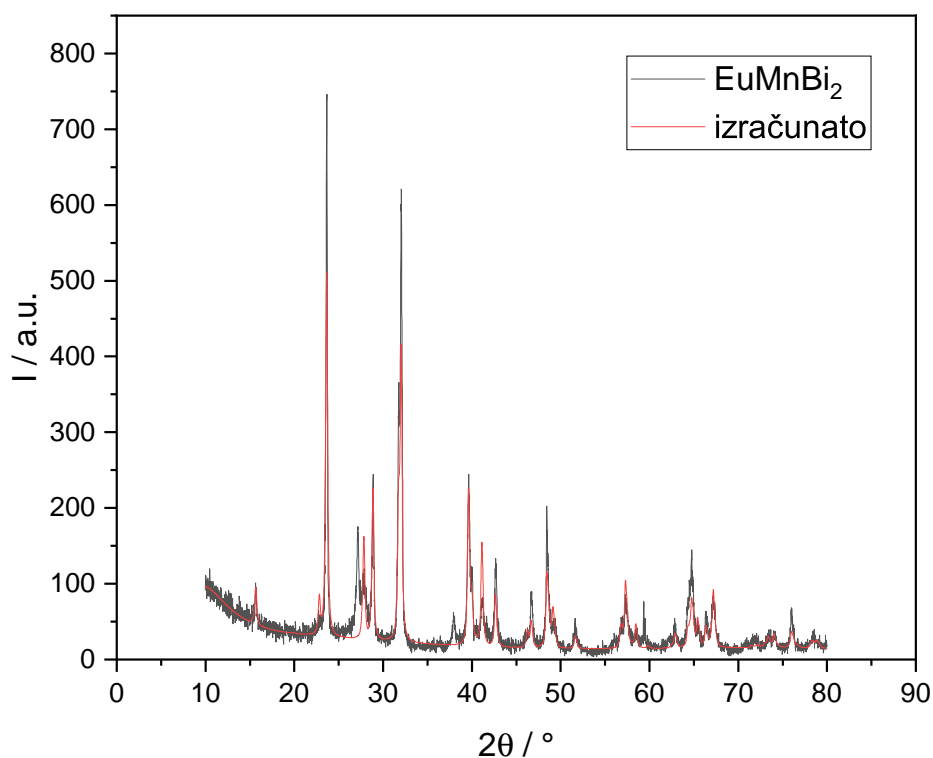
Slika 7.5: Mjerenje uzorka  $\text{EuMnBi}_2$  udaljenog 35 mm od izvora Laueovom difrakcijom. Napon vakuumske cijevi iznosi 10 kV, dok struja iznosi 10 mA. Slika je obrađena softverskim paketom QLaue 0.2.



Slika 7.6: Mjerenje uzorka  $\text{YbMnBi}_2$  udaljenog 35 mm od izvora Laueovom difrakcijom. Napon vakuumske cijevi iznosi 10 kV, dok struja iznosi 10 mA. Slika je obrađena softverskim paketom QLaue 0.2.

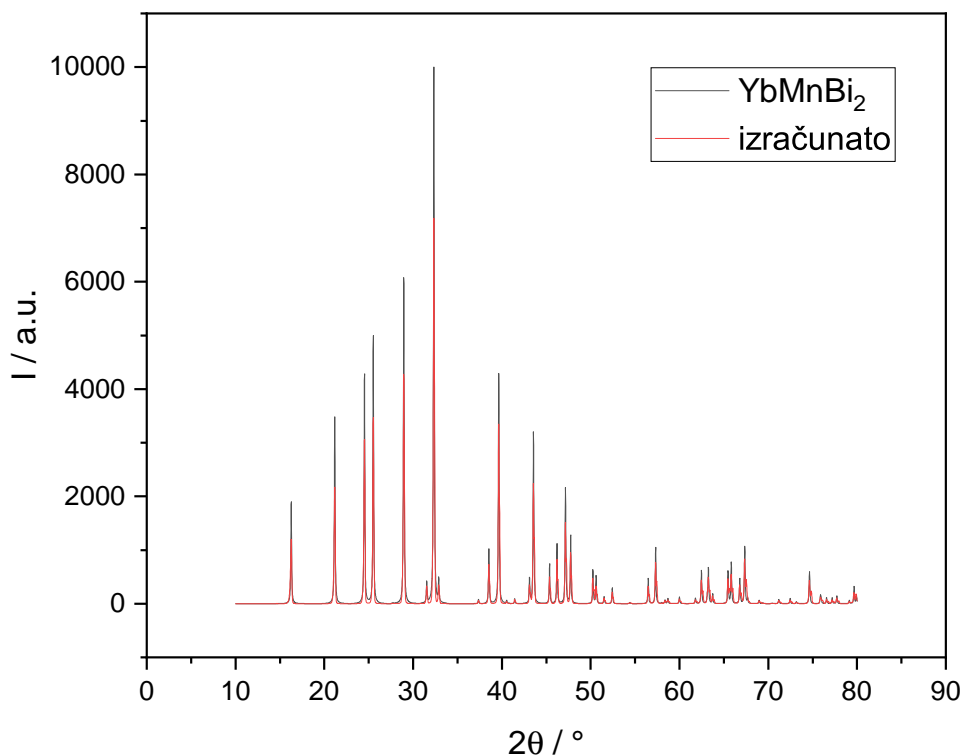
### 7.3 Rezultati rendgenske difrakcije

Završetkom sinteza opisanih u pododjeljku 6.1 dobiveni su uzorci koji su se pokazali obećavajućim kandidatima za jedinične kristale, ali bilo je nužno provjeriti njihovu kristalnu strukturu. Izmjereni podatci obrađeni su pomoću Profex programskog paketa koji je specijaliziran za obradu podataka izmjerenih rendgenskom difrakcijom putem Rietveld metode.



Slika 7.7: Spektrogram rendgenske difrakcije EuMnBi<sub>2</sub>. Prikazani su izmjereni podatci (crno) i podatci rafinirani Rietveld metodom (crveno).

Slika 7.7 prikazuje rezultate rendgenske difrakcije na prahu EuMnBi<sub>2</sub>. Crna krivulja prikazuje podatke izmjerene rendgenskom difrakcijom, dok crvena krivulja prikazuje rafinirane podatke. Tip rešetke je tetragonalni, prostorne grupe  $I/4\ mmm$  s konstantama rešetke  $a = b = 4.5426 \pm 0.0006 \text{ \AA}$  i  $c = 22.518 \pm 0.004 \text{ \AA}$ . Ovi rezultati slažu se s mjerenjima danim u ostalim izvorima [2] što potvrđuje tip kristalne rešetke i prostorne grupe EuMnBi<sub>2</sub>. Moguće je vidjeti odstupanje izmjerenih i rafiniranih podataka za vrh  $2\theta \approx 25^\circ$ . Ovo odstupanje je najbitnije i ukazuje na prisustvo Bi fluksa koji najvjerojatnije dolazi s površine smrvljenog kristala. Većina ostalih od-



Slika 7.8: Spektrogram rendgenske difrakcije YbMnBi<sub>2</sub>. Prikazani su izmjereni podatci (crno) i podatci rafinirani Rietveld metodom (crveno).

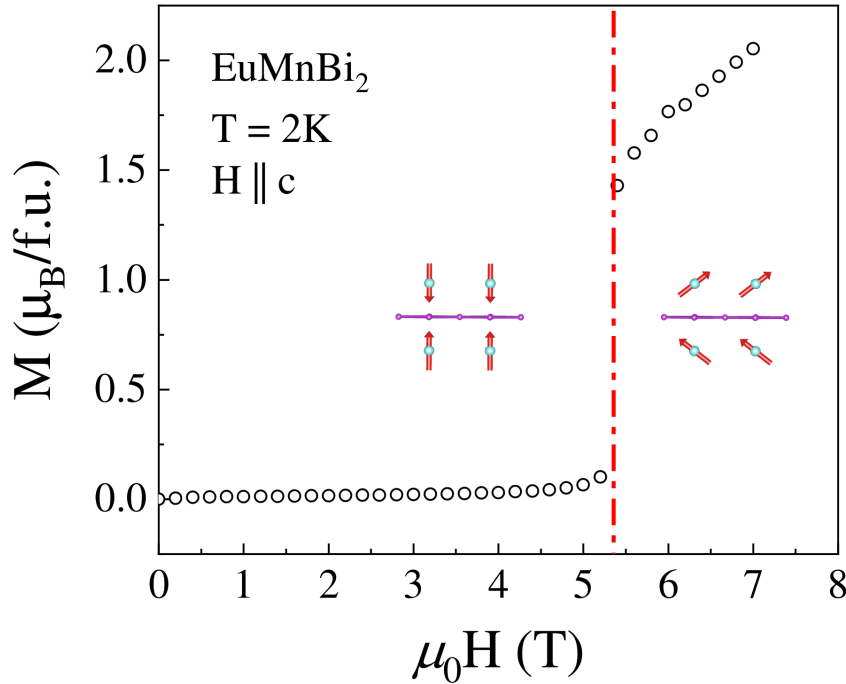
stupanja očituje se samo u razlici relativnih intenziteta što je zanemarivo na ovom nivou analiza jer su bitni samo položaji vrhova.

Na slici 7.8 prikazan je rezultat mjerenja rendgenske difrakcije na prahu YbMnBi<sub>2</sub>. Crna krivulja prikazuje izmjerene podatke, dok crvena krivulja prikazuje rafinirane podatke. Tip rešetke je tetragonalni, prostorne grupe P/4 nmm s konstantama rešetke  $a = b = 4.54478 \pm 0.0001 \text{ \AA}$  i  $c = 10.88774 \pm 0.0004 \text{ \AA}$ . Ova mjerenja također se slažu s mjerenjima danim u izvoru [3]. Moguće je vidjeti odlično poklapanje izmjerenih i rafiniranih podataka. Jedino odstupanje prisutno je odstupanje intenziteta što je također zanemarivo jer su za karakterizaciju bitni samo položaji vrhova.

Oba promatrana uzorka pokazuju dobru kvalitetu kristala bez neočekivanih sekundarnih faza. Konstanta rešetke  $c$  za EuMnBi<sub>2</sub> veća je za faktor 2 u odnosu na konstantu rešetke  $c$  za YbMnBi<sub>2</sub>, dok su konstante rešetke  $a$  i  $b$  vrlo slične, što je u skladu s rezultatima iz literature [2, 3].

## 7.4 Rezultati mjerenja magnetizacije

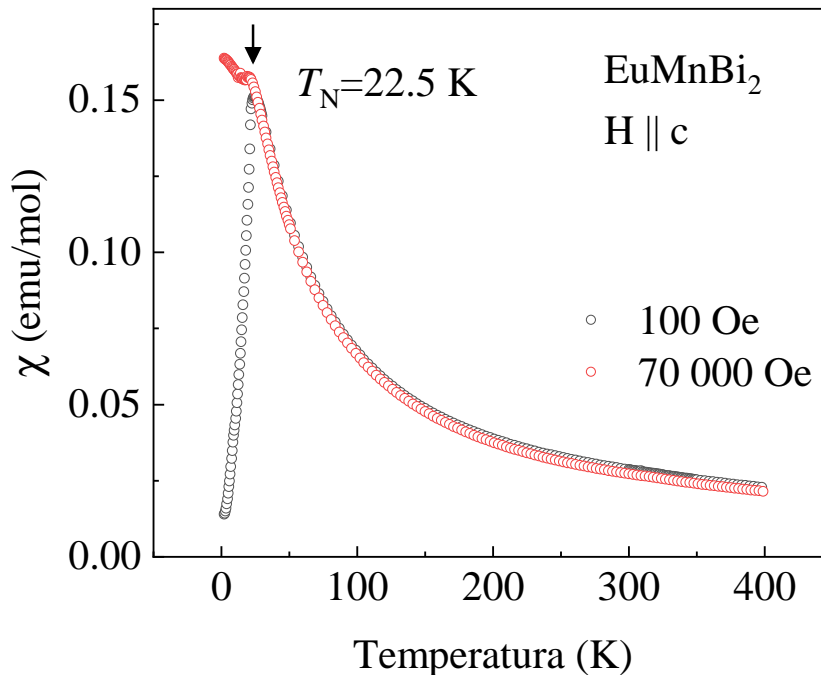
Mjerenja magnetizacije izvršena su samo za  $\text{EuMnBi}_2$  koristeći SQUID na Federalnom tehnološkom institutu u Lausannei (EPFL). Na slici 7.9 prikazana je ovisnost magnetizacije  $\text{EuMnBi}_2$  u ovisnosti o jakosti vanjskog magnetskog polja. Mjerenja su izvedena na temperaturi uzorka od 2 K s magnetskim poljem paralelnim s c-osi. Mogu se uočiti dva različita ponašanja magnetizacije, iznad i ispod kritičnog polja  $B_c \approx 5.4$  T. Ispod kritičnog polja uzorak pokazuje slabi odziv s povećanjem magnetskog polja što se očekuje za antiferomagnetski vezane momente. U  $\text{EuMnBi}_2$  magnetski momenti tvore antiferomagnetsku konfiguraciju A-tipa koja je prikazana na slici 2.1a u pododjeljku 2.2.



Slika 7.9: Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju na temperaturi od 2 K. Na polju od 5.4 T magnetizacija pokazuje snažan porast koji je posljedica re-orijentacije magnetskih Eu momenata, odnosno *spin-flop* prijelaza. Prikazan je antiferomagnetiizam A-tipa (lijevo) i *canting*  $\text{Eu}^{2+}$  spinova (desno). Prikazani su spinovi  $\text{Eu}^{2+}$  iona (crveno) i Bi-ravnina (ljubičasto).

Na polju od 5.4 T dolazi do nagle re-orijentacije magnetskih Eu momenata te oni sada imaju dodatnu komponentu magnetskog momenta okomitu na smjer magnetskog polja što predstavlja *spin-flop* prijelaz te magnetizacija počinje rasti približno linearno s porastom polja. Ovakvo magnetsko uređenje prikazano je na slici 3.6b u pododjeljku 3.2. Opaženo je slaganje izmjerenih rezultata s prije objavljenim rezulta-

tima. Saturacija magnetizacije, prema objavljenim radovima, očekuje se na oko 22 T gdje sustav prelazi u prisilno feromagnetsko stanje sa svim Eu magnetskim momentima usmjerenim paralelno s vanjskim poljem [1, 11].



Slika 7.10: Ovisnost magnetizacije o temperaturi. Prikazane su magnetizacije za slabo polje od 0.01 T (crno) i jako polje od 7 T (crveno). Iznad 22.5 K sustav pokazuje paramagnetsko ponašanje, dok ispod navedene temperature sustav prelazi u antiferomagnetsko uređenje (za polja ispod 5.4 T).

Na slici 7.10 prikazana su mjerenja magnetske susceptibilnosti EuMnBi<sub>2</sub> u ovisnosti o temperaturi. Mjerenja su obavljena s vanjskim poljem paralelno c-osi uzorka, odnosno okomito na a-b ravninu. Ispitana je ovisnost susceptibilnosti o temperaturi za jakost primijenjenog polja od  $H_1 = 100$  Oe i  $H_2 = 70000$  Oe što odgovara jakosti magnetske indukcije od  $B_1 = 0.01$  T i  $B_2 = 7$  T. Posebno je istaknuta točka s temperaturom  $T_N = 22.5$  K jer je to točka na kojoj dolazi do faznog prijelaza. Za temperature veće od temperature faznog prijelaza  $T_N$  susceptibilnost se ponaša isto za jakosti polja od 0.01 T i 7 T što sugerira paramagnetsku fazu. Suprotno tome, ispod temperature faznog prijelaza  $T_N$  može se uočiti značajna razlika u ponašanju susceptibilnosti ovisno o jakosti primijenjenog magnetskog polja.

Kako bi se stekao bolji uvid u magnetsku strukturu izračunata je ovisnost inverza susceptibilnosti  $1/\chi(T)$  o temperaturi. Susceptibilnost paramagnetskog uređenja je opisana Curie-Weissovom zakonom te je inverz susceptibilnosti linearan u temperaturi

i opisan s:

$$1/\chi(T) = \frac{1}{\chi(T)} = \frac{T - T_c}{C}. \quad (7.1)$$

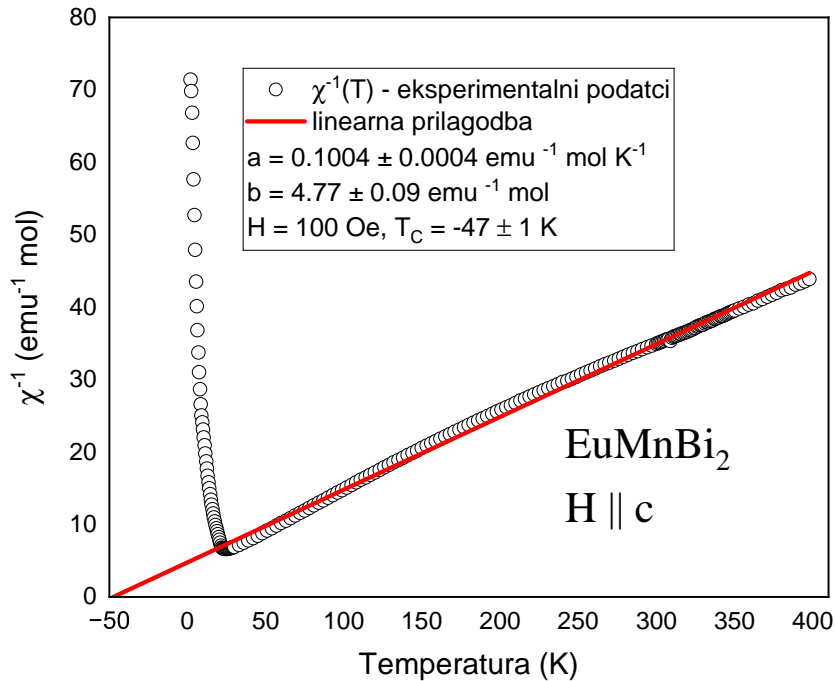
S obzirom na to da je izmjerena molarna susceptibilnost, Curiejeva konstanta izražena je kao:

$$C = \frac{\mu_0 N_A \mu_{ef}^2}{3k_B}, \quad (7.2)$$

gdje je  $\mu_0$  permeabilnost vakuuma,  $N_A$  Avogadrova konstanta,  $k_B$  Boltzmannova konstanta te  $\mu_{ef}$  efektivni magnetski moment. Efektivni magnetski moment dan u jedinicama Bohrovog magnetona iznosi:

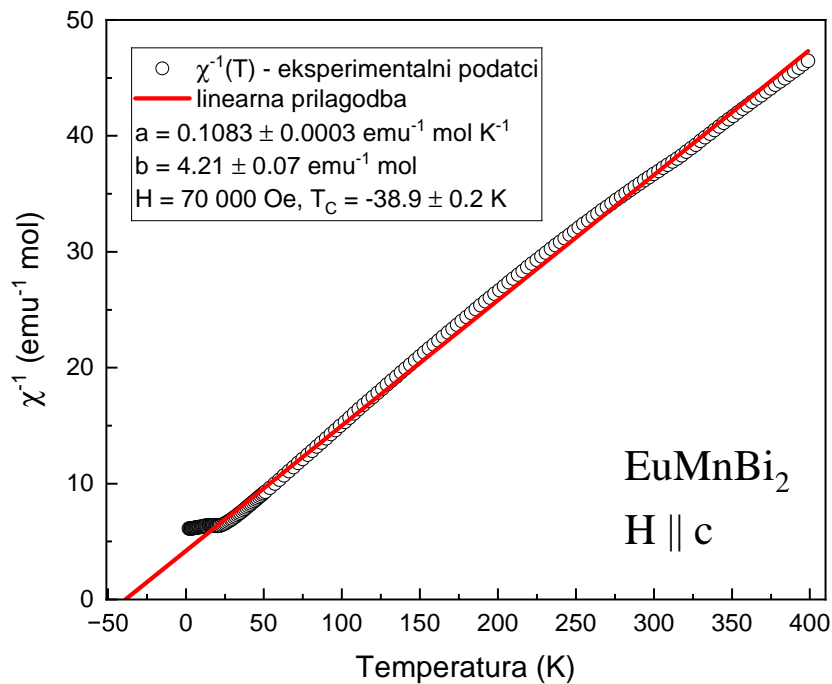
$$\mu_{ef} = g_L \sqrt{J(J+1)} \mu_B. \quad (7.3)$$

Ioni europija  $\text{Eu}^{2+}$  imaju spin  $S = 7/2$  te prema Hundovim pravilima angularni moment jednak  $L = 0$ , što daje  $J = 7/2$  i Landéov g-faktor  $g_L = 2$ . Uvrštavanjem dobijemo teorijsku vrijednost za magnetski moment  $\text{Eu}^{2+}$  iona  $\mu_{ef} = 7.94 \mu_B$ .



Slika 7.11: Graf  $1/\chi(T)$  za polje od 100 Oe. Susceptibilnost je definirana kao  $\chi = M/H$ . U prikazanom skaliranju paramagnetski dio pokazuje linearnu temperaturnu ovisnost do točke antiferomagnetskog prijelaza. Efektivni magnetski moment utvrđen je iz nagiba pravca i iznosi  $\mu_{ef} = (8.92 \pm 0.02) \mu_B$ . Curie-Weissova temperatura iznosi  $T_C = -47 \pm 1$  K što sugerira antiferomagnetsko uređenje.

Na slici 7.11 prikazana je ovisnost inverza susceptibilnosti o temperaturi za slabo polje od  $H_1 = 100$  Oe. Navedeno skaliranje nam omogućuje jednostavniju analizu paramagnetskog ponašanja susceptibilnosti te utvrđivanje o kakvom se prijelazu radi. Na dobivenim podacima izvršena je linearna regresija s pretpostavljenom ovisnošću  $y = ax + b$ , gdje je  $y = 1/\chi(T)$ ,  $x = T$ ,  $a = C^{-1}$  i  $b = -T_c/C$ . Linearizirani podatci pokazuju dobro slaganje s pretpostavljenom ovisnošću o temperaturi. Konstanta proporcionalnosti iznosi  $a = 0.1004 \pm 0.0004$  mol emu $^{-1}$ K $^{-1}$ , dok odsječak pravca iznosi  $b = 4.77 \pm 0.09$  mol emu $^{-1}$ . Kritična temperatura predviđena odsječkom pravca iznosi  $T_c = -47 \pm 1$  K i ona je negativna, što sugerira antiferomagnetske korelacije ispod temperature faznog prijelaza. Curiejeva konstanta iznosi  $C = 9.94 \pm 0.04$  emu $^{-1}$  mol K $^{-1}$ , što daje efektivan magnetski moment  $\mu_{ef} = (8.92 \pm 0.02) \mu_B$  te je usporedivo s gore navedenom teorijskom vrijednošću.



Slika 7.12: Graf  $1/\chi(T)$  za magnetsko polje  $H = 70000$  Oe. Susceptibilnost je definirana kao  $\chi = M/H$ . Paramagnetski dio  $\chi$  i dalje pokazuje linearno ponašanje do točke faznog prijelaza. Efektivni magnetski moment utvrđen je iz nagiba pravca i iznosi  $\mu_{ef} = (8.60 \pm 0.01) \mu_B$ . Curie-Weissova temperatura iznosi  $T_C = -38.9 \pm 0.2$  K što sugerira antiferomagnetsko uređenje.

Na slici 7.12 prikazana je ovisnost inverza susceptibilnosti o temperaturi za jako polje od  $H_2 = 70000$  Oe. Na dobivenim podacima izvršena je linearna regresija s

pretpostavljenom ovisnošću  $y = ax + b$ , gdje je  $y = 1/\chi(T)$ ,  $x = T$ ,  $a = C^{-1}$  i  $b = -T_c/C$ . Linearizirani podatci pokazuju dobro slaganje s pretpostavljenom ovisnošću o temperaturi. Konstanta proporcionalnost iznosi  $a = 0.1083 \pm 0.0004 \text{ mol emu}^{-1} \text{K}^{-1}$ , dok odsječak pravca iznosi  $b = 4.21 \pm 0.07 \text{ mol emu}^{-1}$ . Kritična temperatura predviđena odsječkom pravca iznosi  $T_c = -38.9 \pm 0.2 \text{ K}$  i ona je također negativna. Curiejeva konstanta iznosi  $C = 9.24 \pm 0.03 \text{ emu mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  što daje efektivan magnetski moment  $\mu_{ef} = (8.60 \pm 0.01) \mu_B$ . Ova vrijednost magnetskog momenta pokazuje zadovoljavajuće slaganje s vrijednošću magnetskog momenta izmjerenom za slabo polje.

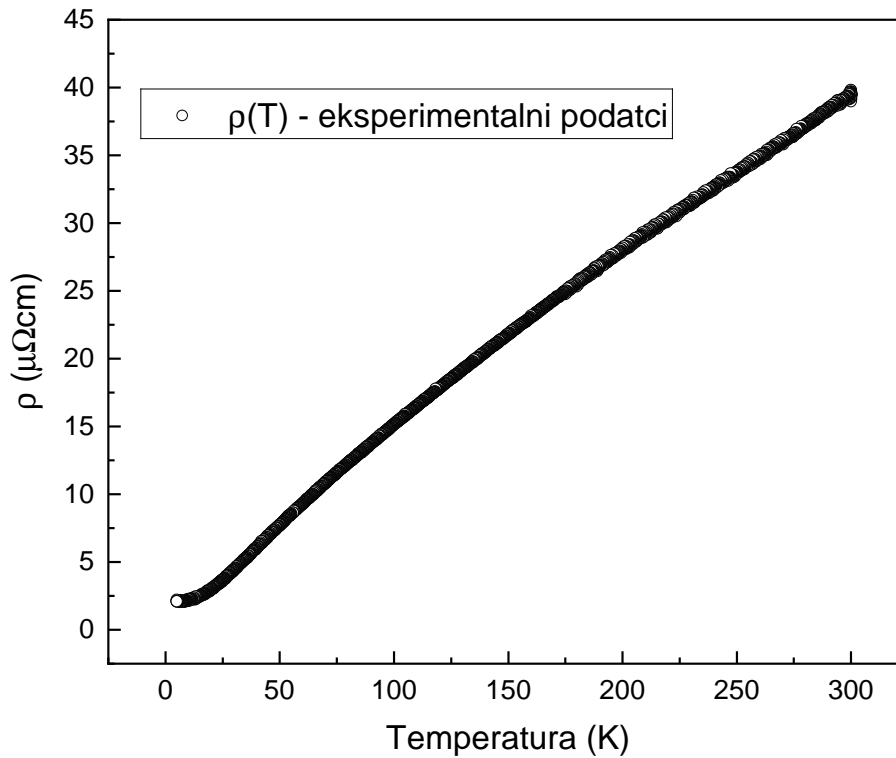
Izmjereni podatci jasno pokazuje različita ponašanja susceptibilnosti za temperature ispod i iznad temperature faznog prijelaza. Utvrđeno je paramagnetsko ponašanje susceptibilnosti iznad temperature faznog prijelaza s efektivnim magnetskim momentima od  $(8.92 \pm 0.01) \mu_B$  za slabo polje i  $(8.60 \pm 0.02) \mu_B$  za jako polje. Utvrđeni magnetski momenti konzistentno su veći od teoretskog magnetskog momenta koji iznosi  $7.94 \mu_B$  što pokazuje da doprinosi magnetskih momenata  $\text{Mn}^{2+}$  nisu zanemarivi [10]. Izmjerena Curie-Weissova temperatura za nisko polje iznosi  $T_c = -47 \pm 1 \text{ K}$  dok za visoko polje iznosi  $T_c = -38.9 \pm 0.2 \text{ K}$  i negativni predznaci pokazuju antiferomagnetske korelacije ispod Néelove temperature. Néelova temperatura smanjuje se s porastom jakosti magnetskog polja jer magnetsko polje potiskuje antiferomagnetske korelacije. Promjena Néelove temperature s magnetskim poljem odgovara tome da linearna aproksimacija Brillouinove funkcije  $B_J(x)$  nije dobra za jaka magnetska polja, već se moraju uzeti u obzir korekcije reda  $\mathcal{O}(x^3)$ . Dobiveni rezultati pokazuju odlično slaganje s rezultatima iz literature.

## 7.5 Rezultati mjerenja električne otpornosti

Transportno svojstvo koje je izmjereno za spojeve  $\text{EuMnBi}_2$  i  $\text{YbMnBi}_2$  je temperaturna ovisnost električne otpornosti u odsutnosti vanjskog magnetskog polja na način opisan u pododjeljku 5.5. Električna otpornost mjerila se u smjeru paralelno s a-b ravninom kristala za oba uzorka što odgovara mjerenju elementa tenzora otpornosti  $\rho_{xx}$ . Graf na slici 7.13 predstavlja električnu otpornost uzorka  $\text{YbMnBi}_2$  u odsutnosti vanjskog magnetskog polja. Graf pokazuje jasno izraženu linearnu ovisnost otpornosti o temperaturi što je posljedica raspršenja elektrona na fononima. Na temperaturama ispod 10 K dolazi do saturacije otpornosti što je posljedica raspršenja na nečistoćama



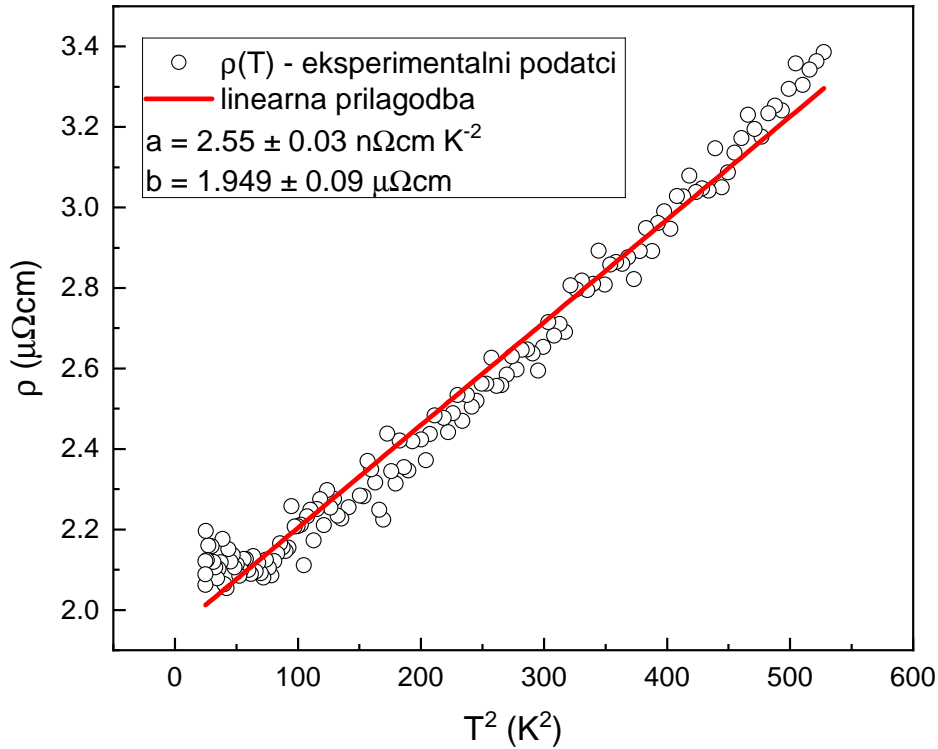
i defektima i time temperaturno neovisna. Otpornost uzorka na temperaturi od 5 K iznosi  $\rho(5 \text{ K}) = 2.12 \pm 0.01 \mu\Omega\text{cm}$ , dok otpornost na temperaturi od 300 K iznosi  $\rho(300 \text{ K}) = 39.6 \pm 0.03 \mu\Omega\text{cm}$ .



Slika 7.13: Graf ovisnosti električne otpornosti  $\text{YbMnBi}_2$  o temperaturi. Otpornost pokazuje jednostavno metalično ponašanje, sa saturacijom na niskim temperaturama te linearnim ponašanjem na višim temperaturama gdje dominiraju fononska raspršenja.

Referentne vrijednosti otpornosti navedene su iz rada [3] jer je to najnoviji članak koji ih eksplicitno navodi. Navedena je rezidualna otpornost od  $\rho_{ref}(0 \text{ K}) = 4.77 \mu\Omega\text{cm}$  s omjerom rezidualne otpornosti  $\text{RRR} = 20$  što daje otpornost na sobnoj temperaturi od  $\rho_{ref}(300 \text{ K}) = 95.4 \mu\Omega\text{cm}$ . Za usporedbu s tim referentnim vrijednostima, izračunata je rezidualna otpornost metodom linearizacije podataka za temperature ispod 20 K, prikazana na slici 7.14. Zbog konzistencije s navedenim izvorom [3] pretpostavljena je ovisnost  $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$ , s linearizacijom  $y = \rho(T)$ ,  $x = T^2$ ,  $b = \rho_0$  i  $a = A$ . Rezidualna otpornost u našem slučaju iznosi  $\rho_0 = 1.975 \pm 0.009 \mu\Omega\text{cm}$ , dok konstanta proporcionalnosti iznosi  $A = 2.35 \pm 0.04 \text{ n}\Omega\text{cm}/\text{K}^2$ . Za usporedbu, konstanta proporcionalnosti dana u [3] iznosi  $A = 5.74 \text{ n}\Omega\text{cm}/\text{K}^2$ . Referentna rezidualna

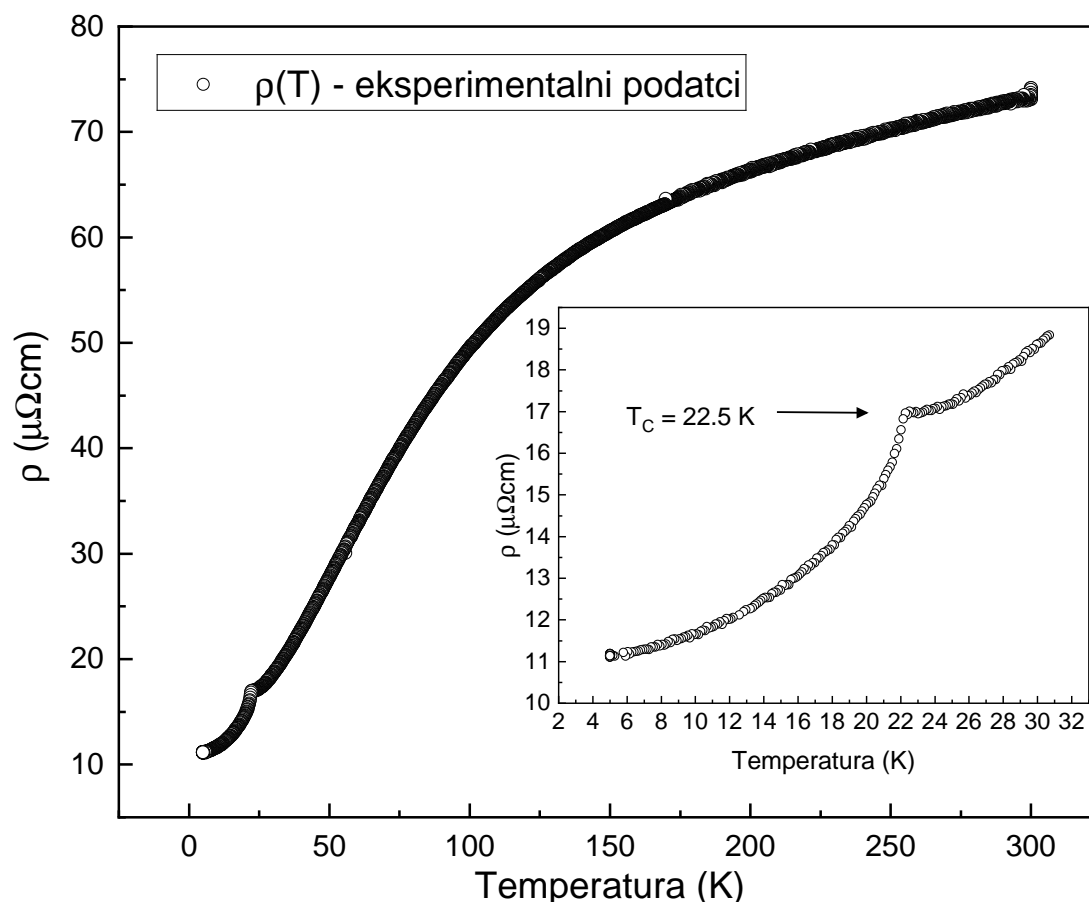
otpornost 2.4 puta je veća u odnosu na izmjerenu u našem uzorku. Iz navedenih vrijednosti može se zaključiti da su naši dobiveni uzorci po kvaliteti usporedivi s uzorcima drugih autora.



Slika 7.14: Graf linearne prilagodbe otpornosti  $\text{YbMnBi}_2$  na kvadrat temperature  $T^2$  za temperature ispod 25 K.

Slika 7.15 prikazuje ovisnost otpornosti o temperaturi za sintetizirani uzorak  $\text{EuMnBi}_2$  u odsutnosti vanjskog magnetskog polja. Uzorak pokazuje metalno ponašanje iako otpornost ne opada linearno s padom temperature što bismo očekivali za raspršenje elektrona na fononima te sugerira dodatan kanal raspršenja. Otpornost uzorka na 300 K iznosi  $\rho(300 \text{ K}) = 73.667 \pm 0.004 \mu\Omega\text{cm}$  što je usporedivo s otpornošću danoj u [12] od  $100 \mu\Omega\text{cm}$ . Na niskim temperaturama ( $T < 10 \text{ K}$ ) vidljiva je saturacija otpornosti te otpornosti na temperaturi 5 K iznosi  $\rho(5 \text{ K}) = 11.149 \pm 0.004 \mu\Omega\text{cm}$ , što je usporedivo s vrijednostima danima u [1, 12], koja iznosi  $\rho_{ref}(0 \text{ K}) = 10 \mu\Omega\text{cm}$ . Nadalje, jasno je uočljiv potpis faznog prijelaza koji dolazi od antiferomagnetskog uređenja  $\text{Eu}^{2+}$  magnetskih momenata. Umetnut graf na slici 7.15 prikazuje otpornost uzorka  $\text{EuMnBi}_2$  za temperature blizu temperature faznog prijelaza. Analizom podataka utvrđeno je kako temperatura faznog prijelaza iznosi  $T_c = 22.5 \text{ K}$  što se

savršeno poklapa s dobivenom vrijednošću iz mjerenja magnetizacije.



Slika 7.15: Ovisnost električne otpornosti  $\text{EuMnBi}_2$  o temperaturi. Umetnut je po- bliži prikaz ovisnosti otpornosti o temperaturi na niskim temperaturama. Na 22.5 K uočava se anomalija (označeno strelicom) koja je posljedica antiferomagnetskog uređenja opaženog u magnetizaciji.

Provedbom mjerenja električne otpornosti na uzorku  $\text{EuMnBi}_2$  utvrđeno je kompleksno ponašanje otpornosti s jasnom pojavom faznog prijelaza. Temperature faznih prijelaza utvrđenih za vodljivi i magnetski sustav savršeno se poklapaju, što ukazuje na utjecaj  $\text{Eu}^{2+}$  magnetskih momenata na vodljive elektrone u Bi ravnini. Otpornost uzorka na 5 K vrlo je niska i slaže se s vrijednošću danom u [12] što sugerira nizak stupanj statičkog nereda u uzorku  $\text{EuMnBi}_2$ . Za razliku od uzorka  $\text{EuMnBi}_2$ , uzorak  $\text{YbMnBi}_2$  pokazuje klasično metalno ponašanje otpornosti koje proizlazi iz svojstva vodljive rešetke atoma bizmuta. Izmjereni podatci ne pokazuju utjecaj magnetskog podsustava na vodljivi podsustav, kao kod  $\text{EuMnBi}_2$ , te također ne dolazi do pojave faznog prijelaza koji je uočljiv u vodljivom podsustavu. Izmjerena rezidualna otpornost uzorka je 2.5 puta manja u odnosu na rezidualnu otpornost danu u literaturi [3], što sugerira nizak stupanj statičkog nereda u uzorku  $\text{YbMnBi}_2$ .

## 8 Zaključak

Kao glavni dio ovog rada provedene su sinteze i karakterizacije uzoraka spojeva  $\text{EuMnBi}_2$  i  $\text{YbMnBi}_2$ . Razlog odabira ovih materijala leži u želji da se prouče Bi-ravnine koje postoje u oba sustava te čije orbitale grade elektronski podsustav s Diracovom disperzijom, odnosno, Bi-ravnine sadrže Diracove elektrone.  $\text{EuMnBi}_2$  i  $\text{YbMnBi}_2$  su izovelentni spojevi, Eu i Yb su iste 2+ valencije. Kristalna struktura im je slična, ali ne identična.  $\text{YbMnBi}_2$  kristalizira u primitivnu tetragonalnu rešetku s prostornom grupom 129 (P4/nmm), dok  $\text{EuMnBi}_2$  kristalizira u volumno centriranu tetragonalnu rešetku s prostornom grupom 139 (I4/mmm). Gledano s aspekta Bi-ravnina jednina bitna razlika leži u tome što je Eu magnetičan, a Yb nije te će nam buduća proučavanja oba spoja dat jasnu sliku koji je utjecaj magnetskih momenata Eu na transportna svojstva Diracovih elektrona u Bi-ravninama.

U eksperimentalnom djelu dani su rezultati sinteza svih spojeva u obliku slika uzoraka. Prosječna veličina površine uzorka  $\text{EuMnBi}_2$  iznosi  $3 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ , dok za  $\text{YbMnBi}_2$  ona iznosi  $3 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ , što je dovoljno za provođenje mjerenja na uzorcima i praktičnu primjenu. Metoda energetski disperzivne rendgenske spektroskopije potvrdila je sastav  $\text{EuMnBi}_2$  i  $\text{YbMnBi}_2$ . Metoda Laueove difrakcije pokazala je da su uzorci jedinični kristali. Metodom rendgenske difrakcije precizno su određene konstante rešetke  $\text{EuMnBi}_2$   $a = b = 4.5426 \pm 0.0006 \text{ \AA}$ ,  $c = 22.518 \pm 0.004 \text{ \AA}$  i konstante rešetke  $\text{YbMnBi}_2$   $a = b = 4.54478 \pm 0.0001 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.88774 \pm 0.0004 \text{ \AA}$ . Mjerenjem magnetskih svojstava na uzorku  $\text{EuMnBi}_2$  utvrđen je antiferomagnetski fazni prijelazi na temperaturi od  $T_N = 22.5 \text{ K}$  te *spin-flop* prijelaz  $B_c = 5.4 \text{ T}$  na temperaturi od 2 K. Mjerenje električnih transportnih svojstava provedeno je na uzorcima  $\text{EuMnBi}_2$  i  $\text{YbMnBi}_2$ . Temperaturna ovisnost električne otpornosti oba materijala pokazuje metalno ponašanje s time da  $\text{EuMnBi}_2$  sadrži potpis antiferomagnetskog faznog prijelaza u obliku lokalnog maksimuma u otpornosti koji je centriran na 22.5 K te se podudara s Néelovom temperaturom određenom iz magnetskih mjerenja. Lokalni maksimum u otpornosti centriran na  $T_N = 22.5 \text{ K}$  nastaje zbog toga što spuštanjem temperature i približavanjem Néelovoj temperaturi magnetski momenti počinju sve jače fluktuirati što dovodi do porasta raspršenja, a time i otpornosti. Ispod Néelove temperature magnetski momenti su uređeni što rezultira smanjenim raspršenjem. Za uzorak spoja  $\text{EuMnBi}_2$  utvrđena je rezidualna otpornost  $\rho_0 = 11.149 \pm 0.004 \mu\Omega\text{cm}$ , dok je

za uzorak spoja  $\text{YbMnBi}_2$  utvrđena rezidualna otpornost  $\rho_0 = 1.975 \pm 0.009 \mu\Omega\text{cm}$ . Svi rezultati odlično se slažu s rezultatima iz literature što sugerira da su sintetizirani uzorci kemijske formule  $\text{EuMnBi}_2$  i  $\text{YbMnBi}_2$  i da su jedinični kristali visoke kvalitete.

# Dodaci

## Dodatak A Wyckoffove pozicije

U ovom dodatku mogu se naći Wyckoffove pozicije  $\text{EuMnBi}_2$  i  $\text{YbMnBi}_2$  korištene za simuliranje uzoraka Laueove difrakcije. Wyckoffove pozicije su način opisivanja vektora položaja svih atoma u jediničnoj ćeliji gdje se atomi koji dijele iste simetrije opisuju jednom koordinatom. U stupcu pozicije stoje oznake kojima su kategorizirane specifične simetrije za danu poziciju.

	x	y	z	Pozicija
Yb	0.50000	0.50000	0.76143	4f
Yb	0.00000	0.00000	0.23857	4f
Mn	0.00000	0.50000	0.50007	2c
Mn	0.50000	0.00000	0.49993	2c
Bi	0.00000	0.50000	0.00046	2c
Bi	0.50000	0.00000	0.99954	2c
Bi	0.50000	0.50000	0.34171	4f
Bi	0.00000	0.00000	0.65829	4f

Tablica A.1: Wyckoffove pozicije za  $\text{YbMnBi}_2$ .

	x	y	z	Pozicija
Eu	0.50000	0.50000	0.38139	4e
Eu	0.00000	0.00000	0.11861	4e
Eu	0.00000	0.00000	0.88139	4e
Eu	0.50000	0.50000	0.61861	4e
Mn	0.00000	0.50000	0.25000	4d
Mn	0.50000	0.00000	0.25000	4d
Mn	0.50000	0.00000	0.75000	4d
Mn	0.00000	0.50000	0.75000	4d
Bi	0.50000	0.00000	0.00000	4c
Bi	0.00000	0.50000	0.00000	4c
Bi	0.50000	0.50000	0.17168	4e
Bi	0.00000	0.00000	0.32832	4e
Bi	0.00000	0.50000	0.50000	4e
Bi	0.50000	0.00000	0.50000	4e
Bi	0.00000	0.00000	0.67168	4e
Bi	0.50000	0.50000	0.82832	4e

Tablica A.2: Wyckoffove pozicije za  $\text{EuMnBi}_2$ .

## Bibliography

- [1] Masuda, H.; Sakai, H. et al.: Quantum Hall effect in a bulk antiferromagnet  $\text{EuMnBi}_2$  with magnetically confined two-dimensional Dirac fermions // *Science Advances* 2, 1(2016), str. 1501117 - 1501124.
- [2] Borisenko, S.; Evtushinsky, D.; Gibson, Q. et al : Time-reversal symmetry breaking type-II Weyl state in  $\text{YbMnBi}_2$ . // *Nat Commun* 10, 1(2019), str. 3424-3435.
- [3] Wang, A.; Zaliznyak, I.; Ren, W.; Wu, L.; Graf, D.; Garlea, V. O.; Warren, J. B.; Bozin, E.; Zhu, Y.; Petrović, C. : Magnetotransport study of Dirac fermions in  $\text{YbMnBi}_2$  antiferromagnet. // *Phys. Rev. B*. Vol. 94, 16(2016), str. 165161-165167.
- [4] Kittel, C. *Introduction to Solid State physics*. 8th ed. USA: Wiley, 2004.
- [5] Ziman, J. M. *Electrons and Phonons : the theory of transport phenomena in solids*. Clarendon, Oxford 2001
- [6] Kupčić, I. *Fizika čvrstog stanja 2. predavanja i zadaci*. 2021/2022.
- [7] Momma, K.; Izumi, F.: VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // *J. Appl. Crystallogr.* 44, 1(2011) str. 1272-1276.
- [8] Ni, Xiao-Sheng; Chen, Cui-Qun; Yao, Dao-Xin; Hou, Yusheng : Origin of the type-II Weyl state in topological antiferromagnetic  $\text{YbMnBi}_2$  // *Phys. Rev. B* 105, 13(2022), str. 134406 - 134412.
- [9] Kasuya, T.: A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener's Model // *Progress of Theoretical Physics* 16, 1(1956), str. 45–57.
- [10] Zhu, F.; Wang, X.; Meven, M.; Song, J.; Mueller, T.; Yi, C.; Ji, W.; Shi, Y.; Ma, J.; Schmalzl, K.; Schmidt, F. W.; Su, Y.; Brückel, T. : Magnetic structures, spin-flop transition, and coupling of Eu and Mn magnetism in the Dirac semimetal  $\text{EuMnBi}_2$ . // *Phys. Rev. Research* Vol. 2, 4(2020), str. 043100 - 043114.

- [11] Masuda, H.; Sakai, H.; Tokunaga, M.; Ochi, M.; Takahashi, H.; Akiba, K.; Miyake, A.; Kuroki, K.; Tokura, Y.; Ishiwata, S. : Impact of antiferromagnetic order on Landau-level splitting of quasi-two-dimensional Dirac fermions in  $\text{EuMnBi}_2$ . // *Phys. Rev. B* Vol 98, 16(2018), str. 161108 - 161114.
- [12] Shiomi, Y.; Masuda, H.; Takahashi, H. et al. : Large Magneto-piezoelectric Effect in  $\text{EuMnBi}_2$  Single Crystal at Low Temperatures. *Sci. Rep.* Vol 10, (2020), str. 7574 - 7582.
- [13] Tachibana, Makoto. *Beginner's Guide to Flux Crystal Growth*. 1st ed. Tokyo: Springer, 2017.
- [14] Wollman, D. A.; Irwin, K. D.; Hilton, G. C.; Dulcie, L. L.; Newbury, D. E.; Martinis, J. M.: High-resolution, energy-dispersive microcalorimeter spectrometer for X-ray microanalysis. // *Journal of Microscopy* 188, 3(1997), str. 196–223.
- [15] Kupčić, I. *Fizika čvrstog stanja 1. predavanja i zadatci*. 2022.
- [16] Bunaciu, A. A.; Udriștioiu, E.; Aboul-Enein, H. : X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications // *Critical reviews in analytical chemistry / CRC* 45, 4(2015), str. 289-299.
- [17] Vettoliere, A.; Silvestrini, P.; Granata, C.: Superconducting quantum magnetic sensing // *Quantum Materials, Devices, and Applications* (2023), str. 43-85.
- [18] Ex situ SQUID magnetometry, (26. 10. 2005.), [http://www.geocities.ws/pranab\\_muduli/squid.html](http://www.geocities.ws/pranab_muduli/squid.html), 19.9.2023.
- [19] Ashcroft, N. W.; Mermin N. D. *Solid State Physics*. 1st ed. USA: Holt-Saunders, 1976.
- [20]  $\text{EuMnBi}_2$  (mp-1078314), (28.10.2022), Materials Project, <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-1078314/>, 9.9.2023.
- [21] MAGNDATA: A Collection of magnetic structures with portable cif-type files, Bilbao Crystallographic Server, [https://www.cryst.ehu.es/magndata/index.php?this\\_label=0.267](https://www.cryst.ehu.es/magndata/index.php?this_label=0.267), 3.2.2024.