



Universidad Autónoma  
de Madrid

## TRABAJO DE FIN DE GRADO

FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE FISICA DE LA MATERIA CONDENSADA

# CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE ALTOS CAMPOS MAGNÉTICOS

AUTOR

Adrián Rodríguez Medina

TUTORES

Isabel Guillamón y Hermann Suderow

MADRID

Junio 2017

## ÍNDICE

<b>0. Abstract.....</b>	<b>Pag. 2</b>
<b>1. Introducción.....</b>	<b>Pag. 3</b>
1.1 Grupos espaciales.....	Pag. 4
1.2 Materiales candidatos.....	Pag. 5
1.3 Diagrama de fases.....	Pag. 7
1.4 Elección del material.....	Pag. 9
<b>2. Métodos.....</b>	<b>Pag. 12</b>
2.1 Método de crecimiento del cristal.....	Pag. 12
2.2 Proceso para crecer un cristal.....	Pag. 13
<b>3. Resultados y discusión.....</b>	<b>Pag. 16</b>
3.1 Problema de ataque químico en los hornos.....	Pag. 16
3.2 Obtención de la muestra.....	Pag. 17
3.3 Relación de resistencia residual.....	Pag. 20
3.4 Oscilaciones de Haas – van Alphen.....	Pag. 20
3.5 Oscilaciones de Shubnikov – de Haas.....	Pag. 21
3.6 Superficie de Fermi.....	Pag. 22
<b>4. Conclusiones.....</b>	<b>Pag. 23</b>
<b>5. Bibliografía.....</b>	<b>Pag. 24</b>
<b>6. Anexos.....</b>	<b>Pag. 25</b>

## 0. ABSTRACT

Los experimentos a campos magnéticos elevados han permitido descubrimientos importantes, como por ejemplo los relacionados con el último premio Nobel. Algunas de las predicciones teóricas que plantearon los premiados fueron verificadas experimentalmente mediante medidas de transporte y efecto Hall en sistemas de gases electrónicos bidimensionales a campos magnéticos muy elevados. Durante los últimos años, se produce un interés creciente en sistemas semimetálicos que presentan propiedades llamadas "topológicas" y que, potencialmente, pueden dar lugar a fenómenos nuevos a campos magnéticos elevados. Este interés está justificado por los avances en cálculos de bandas, que permiten predecir nuevas propiedades y en las técnicas experimentales, que permiten realizar medidas con mucha mayor precisión que anteriormente. En este trabajo se ha realizado un análisis de la literatura, en particular del artículo "*Beyond Dirac and Weyl fermions: Unconventional quasiparticles in conventional crystals*" de Barry Bradlyn, Jennifer Cano, Zhijun Wang, M. G. Vergniory, C. Felser, R. J. Cava y B. Andrei Bernevig<sup>[1]</sup>. En este artículo se analizan con gran detalle la estructura de bandas de numerosos sistemas semimetálicos. Se establecen algunos aspectos de teoría de bandas que pueden dar lugar a nuevas propiedades y se buscan materiales que puedan llegar a cumplir algunos de estos aspectos. En este trabajo se han analizado posibles métodos para crecer monocristales de los materiales mencionados en dicho artículo. A partir de este análisis, se concluye que sería factible, utilizando los medios sencillos del laboratorio, crecer monocristales de  $PdSb_2$ . Se describe el método de crecimiento de dicho sistema, así como el resultado. Los monocristales obtenidos son de gran belleza y se han preparado para caracterizar sus propiedades, mediante resistencia en función de la temperatura y magnetoresistencia. Se describen también en este trabajo algunas dificultades encontradas en el uso de los hornos, que han podido ser solucionadas.

## 1. INTRODUCCIÓN

A continuación, proporcionamos, de forma resumida, los resultados del artículo “*Beyond Dirac and Weyl fermions: Unconventional quasiparticles in conventional crystals*” de Barry Bradlyn, Jennifer Cano, Zhijun Wang, M. G. Vergniory, C. Felser, R. J. Cava y B. Andrei Bernevig<sup>[1]</sup>. En este artículo se parte de la premisa de que en materia condensada se han descubierto algunas propiedades de fermiones que se habían discutido teóricamente en física de alta energía, pero que no se habían podido observar mediante las técnicas disponibles en dicha área. Entre estas propiedades, se encuentran los sistemas llamados de Dirac o de Weyl. En este artículo la discusión se centra en la búsqueda de situaciones donde existe una degeneración importante entre diferentes bandas. En estas situaciones, pueden presentarse excitaciones electrónicas con propiedades radicalmente nuevas.

Hay una diferencia fundamental entre los electrones en un sólido y electrones de alta energía: para los fermiones de alta energía las restricciones impuestas por la simetría de Poincaré limitan en gran medida los tipos de partículas que pueden ocurrir. Mientras que en la física de la materia condensada es menos limitada. Como aprendemos en sólido, se pueden clasificar todas las redes existentes en un número elevado, pero limitado de subgrupos. Se encuentran 230 subgrupos para las redes cristalinas en tres dimensiones. Describimos en el Anexo 1 los grupos que existen y su clasificación.

En las siguientes secciones se encuentran y clasifican estos fermiones exóticos, enumerando todos respecto a sus degeneraciones de 3, 6 y 8 veces llegando a señalar un gran número de diferentes clases de materiales candidatos donde estos fermiones aparecen cerca del nivel de Fermi.

En el artículo<sup>[1]</sup> se hace uso de que existen puntos o direcciones en la primera zona de Brillouin en las que las bandas están degeneradas. Un ejemplo sencillo es el caso de los fonones en el aluminio (se describe en el Anexo 2). En el artículo<sup>[1]</sup> se analiza la estructura de bandas y se busca comprender la degeneración en diversos sistemas.

En el artículo<sup>[1]</sup> se consideran materiales no-magnéticos, es decir, que respetan la simetría de inversión temporal (TR). También se considera el acoplamiento espín-

órbita. Se encuentra que tres de los grupos espaciales alojan excitaciones fermiónicas de momento angular semientero con degeneraciones triples. Dos grupos espaciales consisten en una degeneración triple y su pareja invertida en el tiempo (un punto de Dirac séxtuple) dando degeneraciones séxtuples. Hay otros dos tipos de séxtuple degeneración que se distinguen de las partículas libres de spin  $5/2$ . Se deduce la existencia de una clasificación más fina de los fermiones degenerados 8 veces.

### 1.1 Grupos espaciales:

Debemos encontrar una clasificación de representaciones irreducibles del grupo de simetrías de red en los puntos de alta simetría den la zona de Brillouin para cada uno de los *230 grupos espaciales*. La siguiente tabla resume los resultados de la búsqueda descrita en el artículo<sup>[1]</sup>.

Grupo espacial	Red de Bravais	Punto de alta simetría	Degeneración
130	Tetragonal	A	8
135	Tetragonal	A	8
198	Cúbica simple	R	6
199	BCC	P	3
205	Cúbica simple	R	6
206	BCC	P	6
212	Cúbica simple	R	6
213	Cúbica simple	R	6
214	BCC	P	3
218	Cúbica simple	R	8
220	BCC	P	3
220	BCC	H	8
222	Cúbica simple	R	8
223	Cúbica simple	R	8
230	BCC	P	6
230	BCC	H	8

A través de la tabla se ve que que los grupos espaciales *199*, *214* y *220* tienen una red de Bravais BCC (cúbica centrada en el cuerpo) y el punto *P* es un punto localizado en una esquina de la BZ.

En presencia de simetría TR, seis grupos espaciales pueden albergar degeneraciones séxtuples (estos surgen como degeneraciones triples duplicadas). Cuatro grupos espaciales (*198*, *205*, *212* y *213*) corresponden a una red de Bravais SC (cúbica simple)

y la degeneración séxtuple se produce en el punto  $R$  en la esquina de la BZ. Dos grupos espaciales (206 y 230) corresponden a una red de Bravais BCC y la degeneración séxtuple se produce en el punto  $P$  localizado en la esquina de la BZ.

Finalmente, se puede observar que siete grupos espaciales pueden albergar degeneraciones óctuples. Dos grupos espaciales (130 y 135) tienen una red de Bravais TET (tetragonal) con una degeneración óctuple en el punto invariante  $A$ . Otros tres grupos espaciales (218, 222 y 223) tienen una red de Bravais SC y se produce en el punto  $R$  de la BZ. Y otros dos grupos espaciales (220 y 230) tienen una red de Bravais SC y se produce en el punto  $H$  de la BZ. Cabe mencionar que 218 y 220 difieren de los otros en que carecen de simetría de inversión.

En el Anexo 3 se aclaran cuáles son los puntos de alta simetría de las zonas de Brillouin de las distintas redes de Bravais.

### 1.2 Materiales candidatos:

Se proponen materiales candidatos que realizan cada uno de los nuevos tipos de fermiones cerca del nivel de Fermi. La estructura de banda de cada candidato se ha calculado dentro de la teoría de la densidad funcional<sup>1</sup> (DFT). En el artículo<sup>[1]</sup> se describe pues:

- Los fermiones de triple banda:
  - *Grupo espacial 199* – tenemos el compuesto  $Pd_3Bi_2S_2$  cuyo cruce de la banda en el punto  $P$  está a sólo 0,1eV por encima del nivel de Fermi.
  - *Grupo espacial 214* – tenemos el compuesto  $Ag_3Se_2Au$  cuyo cruce de banda en el punto está situado a 0,5eV por debajo del nivel de Fermi.
  - *Grupo espacial 220* – tenemos los compuestos  $Ba_4Bi_3$  y  $La_4Bi_3$  donde el cruce de banda en el punto  $P$  está situado a 0.25eV y 0.1eV por debajo y por encima del nivel de Fermi respectivamente.

---

<sup>1</sup> Es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, donde el funcional de la energía electrónica es minimizado con respecto a la densidad electrónica.

- Los fermiones de séxtuple banda:
  - *Grupo espacial 198* – tenemos el compuesto  $MgPt$  donde se ve que el cruce de banda en el punto  $R$  está a aproximadamente a  $0,3eV$  por encima del nivel de Fermi. Más ejemplos se pueden encontrar en las familias de  $PdAsS$  y  $K_3BiTe_3$ . Estos cruces de bandas en el punto  $R$  están alrededor de  $0.7eV$  por debajo y  $0.5eV$  por encima del nivel de Fermi, respectivamente.
  - *Grupo espacial 205* – tenemos el compuesto  $PdSb_2$  donde el cruce de bandas en el punto  $R$  está aproximadamente  $0.25eV$  por debajo del nivel de Fermi.
  - *Grupo espacial 212* – tenemos el compuesto  $Li_2Pd_3B$  donde el cruce de bandas en el punto  $R$  está muy cercano al nivel de fermi, a unos  $0.01eV$  por encima del nivel de Fermi.
  - *Grupo espacial 213* – tenemos el compuesto  $Mg_3Ru_2$  donde el cruce de bandas en el punto  $R$  esta aproximadamente a  $0.08eV$  por debajo del nivel de Fermi.
- Los fermiones de óctuple banda:
  - *Grupo espacial 130* – tenemos el compuesto  $CuBi_2O_4$  cuyo cruce de bandas en el punto  $A$  se sitúa casi exactamente al nivel de Fermi. También tenemos el compuesto  $PdBi_2O_4$  cuyo cruce de bandas en el punto  $A$  se situa a  $0.9eV$  por encima del nivel de Fermi.
  - *Grupo espacial 135* – un ejemplo es el compuesto  $PdS$ , sentado  $0.25eV$  por encima del nivel de Fermi.
  - *Grupo espacial 218* – tenemos el compuesto  $CsSn$  y muestra su cruce de bandas en el punto  $R$  a  $0.16eV$  por debajo del nivel de Fermi.
  - *Grupo espacial 220* – tenemos los compuestos  $Ba_4Bi_3$  y  $La_4Bi_3$  donde el cruce de banda en el punto  $H$  esta situado a  $0.25eV$  y  $0.1eV$  por debajo y por encima del nivel de Fermi respectivamente. Estos materiales pueden darse como fermiones de tripe banda también como hemos mencionado anteriormente.
  - *Grupo espacial 223* – tenemos los compuestos  $Ta_3Sb$  y  $LaPd_3S_4$  y muestran el cruce de bandas en el punto  $R$  dentro de casi  $0.1eV$  por debajo y por encima del nivel de Fermi respectivamente. El  $Nb_3Bi$  tiene un cruce de bandas en el punto  $R$  de  $0.1eV$  por encima del nivel de Fermi.

El grupo espacial 205 es de interés ya que es el compuesto del cual realizaremos el crecimiento, más adelante se detallarán las razones. Por ello su estructura de bandas es:

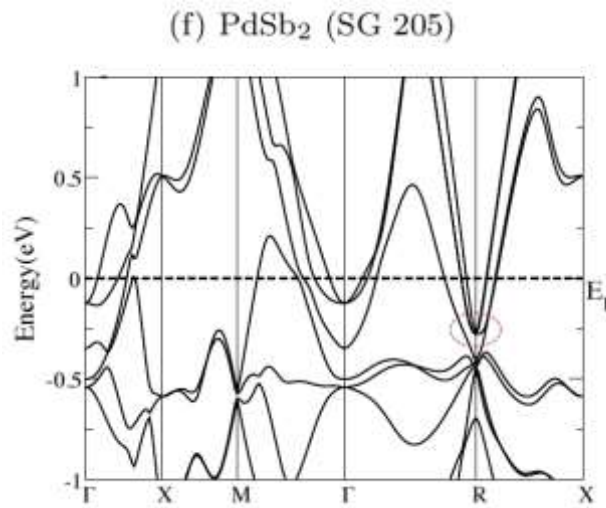


Fig. 1: Cruce de bandas del  $\text{PdSb}_2$ .

Se describe en el Anexo 4 la estructura de bandas de los demás materiales ya mencionados.

### 1.3 Diagrama de fases:

Para poder empezar con un buen crecimiento lo primero que se debe observa es su diagrama de fase y para ello realizaremos una breve introducción de estos a partir de los estudios en la asignatura de *Ciencias de Materiales*<sup>[2]</sup>, de tal forma que definimos:

- Diagrama de fase primario:

En termodinámica, se denomina diagrama de fase a la representación entre diferentes estados de agregación de la materia, en función de variables elegidas para facilitar el estudio del mismo (presión y temperatura).

El punto A se denomina punto triple, es el punto en el cual coexisten las tres fases de agregación de la materia (líquido, sólido y gas).

El punto B se denomina punto crítico, es el punto al que el sistema llega a su máxima temperatura y presión.

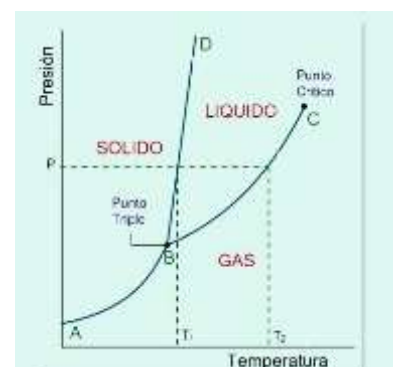


Fig. 2: Aspecto típico de un diagrama de fase



• Diagrama de fase binario:

Un diagrama de fase binario es aquel que tiene dos componentes en la sustancia y existen dos diagramas posibles:

- *Diagrama T-V*: diagrama de fase binario para presión constante, es en función de la temperatura y la composición.
- *Diagrama P-V*: diagrama de fase binario para temperatura constante, es en función de la presión y la composición.

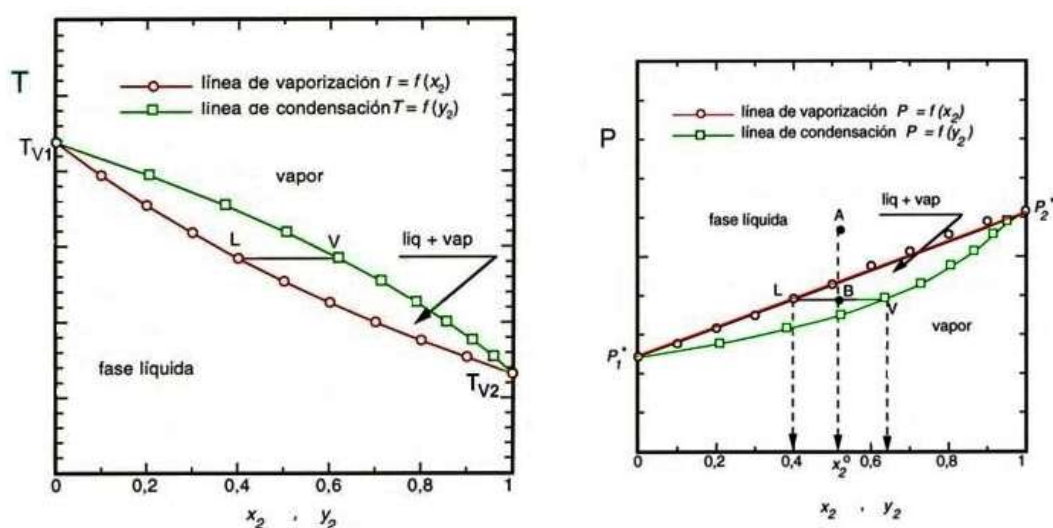


Fig. 3: Diagrama de fases T-V (a presión constante) y diagrama de fases P-V (a temperatura constante) [\[http://apuntescientificos.org/binarios-qfi.html\]](http://apuntescientificos.org/binarios-qfi.html).

Existen diagramas de fase binarios de distintos tipos:

- |  |  |
|--|--|
| - Eutéctico ( $L \rightarrow \alpha + \beta$ )         | - Monotéctico ( $\alpha + L_1 \rightarrow L_2$ )           |
| - Peritéctico ( $L + \alpha \rightarrow \beta$ )       | - Monotectoide ( $\alpha_1 + \beta \rightarrow \alpha_2$ ) |
| - Eutectoide ( $\alpha \rightarrow \beta + \gamma$ )   | - Sintéctico ( $\alpha \rightarrow L_1 + L_2$ )            |
| - Peritectoide ( $\alpha + \beta \rightarrow \gamma$ ) | - Metatéctico ( $\alpha + L \rightarrow \beta$ )           |

Para la determinación de la composición de cada fase, el método es distinto dependiendo de si la región es monofásica o bifásica de tal manera que:

- Si estamos en la región monofásica, la composición de la fase coincide con la composición total de la aleación.
- Si estamos en la región bifásica, a la temperatura deseada del sistema se dibuja una línea horizontal que se extienda solo en la región bifásica. Esta línea se conoce

como recta de reparto o isoterma y la composición se calcula a través de la regla de la palanca.

Ley de la palanca:

- Se traza la recta de reparto.
- Se localiza la composición total de la aleación  $C_0$  en la recta de reparto.
- La fracción de cada fase en peso  $W$  se calcula midiendo la longitud del segmento de la recta de reparto desde  $C_0$  hasta el límite de la otra fase y dividiéndola por la longitud total de la recta de reparto.

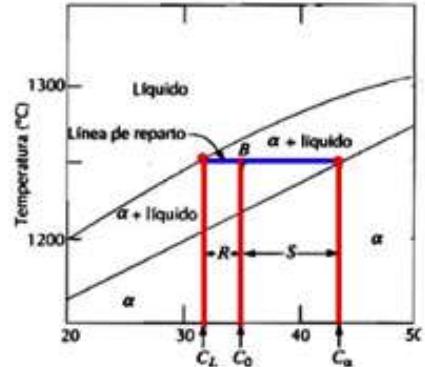


Fig. 4: Explicación ley de la palanca para compuesto bifásico.

Entonces:

$$W_L = \frac{C_\alpha - C_0}{C_\alpha - C_L}; W_\alpha = 1 - W_L = \frac{C_0 - C_L}{C_\alpha - C_L}$$

#### 1. 4 Elección del material ( $PdSb_2$ ):

De entre los materiales candidatos mencionados en el artículo<sup>[1]</sup>, nos hemos fijado en los compuestos binarios por su menor complejidad. De entre estos materiales binarios, miramos cuáles de ellos estaban disponibles en nuestro laboratorio.

Son los siguientes:

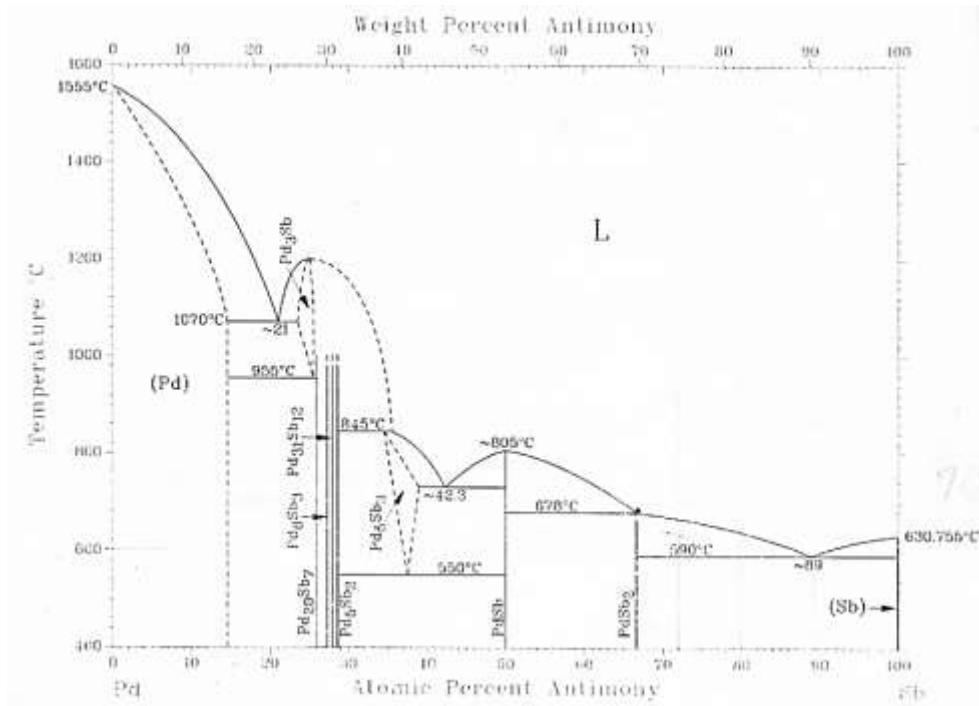


Fig. 5: Diagrama de fases binario del Pd – Sb.

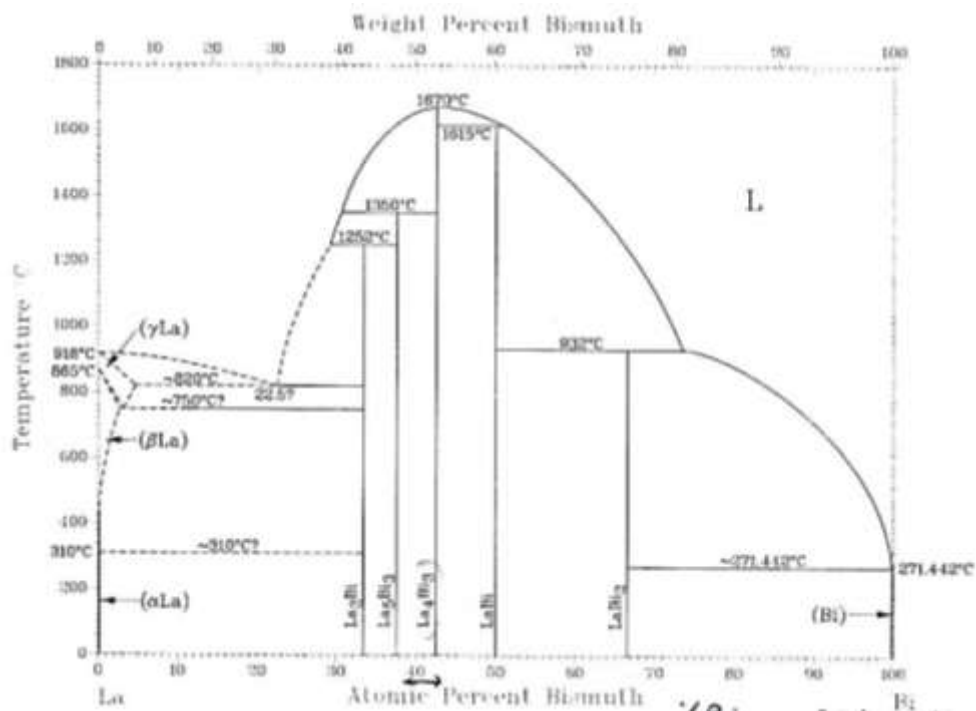
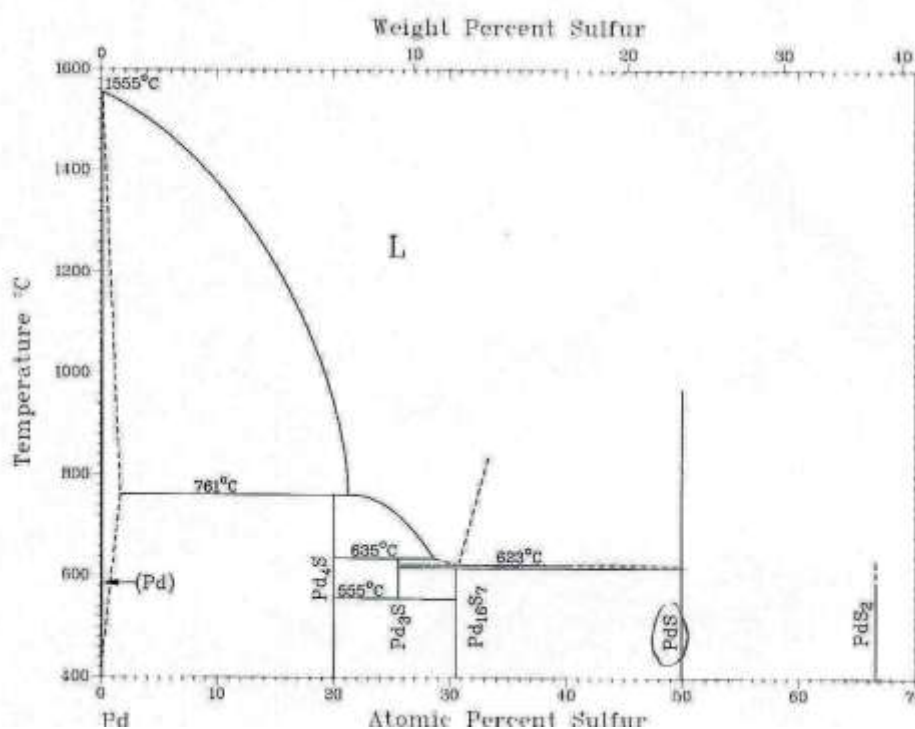


Fig. 6: Diagrama de fases del La – Bi

Fig. 7: Diagrama de fases del  $Pd - S$ 

Descartamos el sistema que contiene  $S$  por la alta presión de vapor del  $S$ . Además, gran parte del diagrama de fases, como se observa en la gráfica, es todavía desconocido. El sistema  $La_4Bi_3$  sería muy interesante de crecer en forma de monocristales, pero requiere un horno capaz de alcanzar  $1500^\circ\text{C}$  o la posibilidad de sacar el crisol del horno a  $1300^\circ\text{C}$  y centrifugarlo. Ambas situaciones no son factibles con los medios de los que disponemos. Además, el  $La$  es una tierra rara que reacciona de forma térmica con la alúmina. Se requerirían crisoles de  $Ta$ , que son caros y complejos de fabricar. Finalmente, el  $La$  puro es un elemento muy caro.  $PdSb_2$  es, sin embargo, accesible, solo hay que calentar hasta unos  $1000^\circ\text{C}$ , y el material se puede centrifugar a unos  $600^\circ\text{C}$ . El  $Pd$  es un elemento muy costoso, sin embargo, dadas las características del diagrama de fase binario, se puede trabajar con poca cantidad de  $Pd$ .

## 2. MÉTODOS

Una vez leído y asimilado todos los conocimientos descritos en el artículo “*Solution growth of intermetallic single crystal: a beginner’s guide*” de Paul C. Canfield.<sup>[3]</sup>

Llevamos a cabo el crecimiento de nuestra muestra de la forma descrita a continuación.

### 2.1 Método de crecimiento del cristal:

Para crecer un cristal se necesita:

- *Una solución:* antes de nada necesitamos tener nuestros dos compuestos para hacer crecer el cristal deseado y conocer bien la pureza de nuestra muestra, para saber con certeza la composición.
- *Recipiente para mantenerlo:* usaremos un crisol. El más usual para crecimiento intermetálico es un crisol de  $Al_2O_3$  (*Pt* para óxidos), la elección del crisol es generalmente determinada por el coste y la estabilidad. El crisol de  $Al_2O_3$  es estable frente al ataque de muchos de los elementos de bajo punto de fusión (*Al, Cu, Zn, Ga, Ge, In, Sn, Sb, Pb, Bi ...*).

Por otra parte, las reacciones de tipo termita son un problema con soluciones que están suficientemente concentradas en metales de tierras raras, *Mg*, o algunos metales de transición (*Ti, Hf, Zr*). Estos metales pueden formar un óxido más estable y liberar a veces *Al* en la fusión. En estos casos deben utilizarse otros crisoles, comúnmente de *Ta*.

- *Recipiente que lo proteja del exterior:* se necesita proteger la muestra del entorno por posibles reacciones con oxígeno, nitrógeno, etc... Esto es fácil si sellamos el crisol en una ampolla de sílice. También se suelen usar vidrio de cuarzo fundido ya que es un material de baja expansión térmica y su bajo coeficiente medio de dilatación térmica le permite ser calentado y enfriado sin riesgo de rotura por choque térmico.

Para el sellado necesitaremos una antorcha de soplado de *H – O*, un banco de trabajo bien ventilado y una estación de bombeo para vaciar y llenar la ampolla antes del sellado.

- *Instrumento que controle su temperatura:* el crecimiento necesita ser calentado y enfriado de manera controlada. Esto se hace generalmente con un horno

programable que puede ir tan alto como 1200°C. Generalmente el calentamiento se hace bastante rápido (100°C/hora) a unos 50°C por encima de la temperatura deseada por un posible caso de nucleación y el enfriado se hace en varios pasos y lentamente (1-10°C/hora).

- *Es recomendable usar un dispositivo de decantación:* una vez que el ciclo de crecimiento se ha completado es necesario decantar la solución restante de los cristales que han crecido. Si el exceso de líquido no se elimina se solidificará alrededor de los cristales y tendrá que ser removido manualmente. La decantación del crecimiento requiere una centrifugadora.

En el proceso intermedio entre sacarlo del horno y llevarlo a la centrifugadora se puede perder temperatura y con ello arruinar el crecimiento, para ello podremos realizar la decantación previamente descrita de forma manual. Lo llevaremos a cabo volteándolas con los brazos como aspas de un molino durante algunos segundos.

## 2.2 Proceso para crecer un cristal:

Ya elegido el compuesto específico es imprescindible ver si existe información sobre este en el diagrama de fases. El crecimiento comenzará con la determinación de una composición inicial de la masa fundida y un perfil de calentamiento y enfriamiento. Esos pueden ser ajustados en crecimientos posteriores, es decir, si un crecimiento es exitoso puede ser optimizado.

Comenzaremos utilizando los materiales descritos anteriormente (2 crisoles y un tubo de sílice). Estos se utilizarán para obtener un entorno de crecimiento. Llenamos los crisoles con los metales necesarios para crear la solución.

Ensamblado el crisol de crecimiento y el crisol “*catcher*” (o crisol de captura) pueden llenarse con lana de sílice, en nuestro caso no ha sido necesario ya que disponíamos de un soporte (*frit disc*).

Tener este segundo crisol (*catcher*) nos permite inmovilizar el exceso de líquido. Si no hay suficiente lana alguno de los cristales puede moverse hacia el lado de la captura y solidificarse junto al líquido, para arreglar este problema se suele usar un *frit disc* entre medias de los dos crisoles que actúa como colador.

Se puede realizar el crecimiento sin necesidad de un segundo crisol y utilizando lana de sílice encima del crisol de crecimiento, pero puede liberar un ataque químico entre la solución y el tubo de sílice o un agrietamiento en la punta de la ampolla que hará que se rompa. Ambos casos pueden conducir a una pérdida de ambiente inerte mientras los cristales todavía están calientes y con frecuencia conducen a oxidaciones superficiales evitando el correcto crecimiento de nuestra muestra.



Fig. 8: Crisoles de crecimiento y “cátcher” con el frit disc.

El siguiente paso es estrechar el tubo de sílice. Se introduce lana de sílice debajo y encima de los crisoles ya juntos, esto nos permitirá que la lana actúe como un dispositivo de amortiguación evitando que los crisoles golpeen con la ampolla y se rompa en mitad del proceso de decantación.

Los tubos estrechados se unen a un sistema de bombeo, se evacúan y se llenan de nuevo con un gas inerte ( $Ar$ ). Dependiendo del crecimiento las ampollas se pueden sellar en vacíos parciales que oscilan desde menos de un torr hasta 0,25 atm. Una vez la ampolla ha sido bombeada y vaciada (unas tres veces) y llenada de nuevo a la presión deseada de  $Ar$ , se sella con la antorcha de  $H-O$ . La ampolla se coloca en un crisol de  $Al_2O_3$  más grande para el soporte mecánico. No obstante, la ampolla debe limpiarse con un disolvente orgánico suave (etanol) para eliminar grasa y/o huellas dactilares que pueden conducir a un ataque químico.



Fig. 9: Ampolla y crisol donde colocamos la muestra

La ampolla sellada ha de colocarse en un horno, empleando materiales de protección como guantes, pinzas y una visera facial. Debemos programar un perfil de temperaturas donde el calentamiento a temperatura máxima se puede lograr en unas pocas horas y el



enfriamiento puede tomar entre decenas y cientos de horas, dependiendo del crecimiento. Después de que se haya alcanzado la temperatura deseada del enfriamiento lento, el horno se debe programar para permanecer a la misma temperatura final durante un tiempo prolongado.



**Fig. 10: Horno y termopar.**

El proceso de decantación es muy útil y crucial, invertir la ampolla y dejar que la propia aceleración gravitatoria tire toda la solución restante a veces no es suficiente para separar los cristales de la solución. Para ello mejor utilizamos una centrifugadora (una ampolla que gira a 1000 rpm a unos 10 cm del eje de rotación proporciona un factor de aumento de 100 veces la aceleración sentida por la solución). Posteriormente, la ampolla se introduce en la centrifugadora, se cierra la tapa y se pone en marcha. Todo el proceso no puede durar más de 5 segundos ya que el tiempo aumenta el riesgo de romper la ampolla e incluso los cristales de crecimiento.

Una vez realizado el proceso se coloca en un lugar seguro para ser enfriado. Cuando la ampolla se enfrió cerca de la temperatura ambiente lo abrimos en un sitio bien ventilado. La ampolla de crecimiento contendrá los cristales individuales bien formados quedando los restantes en la parte superior de la lana de sílice en el crisol de captura.

Pueden existir casos donde el crecimiento no es tan exitoso como el giro total, la inexistencia de giro, crisol de crecimiento roto, cristal pequeño y/o mal formado o crecimiento de una segunda fase. En nuestro caso no se ha dado ninguno de ellos.



**Fig. 11: Muestra una vez realizado todo el proceso de ensamblaje.**



### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

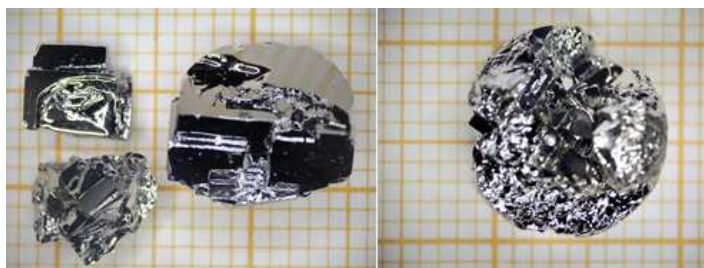
#### 3.1 Problema de ataque químico en los hornos:

En el momento en el cual nos dispusimos a realizar el crecimiento de nuestra muestra nos encontramos con algún problema. Llevamos a cabo el método descrito al inicio de este documento hasta el momento en el cual lo introducimos en el horno.

Fue aquí cuando surgió el problema, al principio no sabíamos que sucedía, al utilizar cuarzo de vidrio y subirlo a 1200°C ya que su temperatura de fusión es muy cercana, lo que se observa es que hay un ataque químico de alguna sustancia la cual desconocemos, esta sustancia provoca que el cuarzo se desvitrifique y se rompa imposibilitando así hacer el crecimiento de la muestra.

Al observar este problema se han llevado a cabo ciertos procesos para limpiar los hornos y solucionar el problema descrito. Para ello se han hecho funcionar los hornos durante varias semanas con crisoles dentro para observar lo que sucede, usando nuevos crisoles de mejor calidad (marca COORS). Con esto se han hecho ensayos y se ha observado que los crisoles si se metían en un tubo de cuarzo abierto acababan siendo atacados por fuera y por dentro mientras que si se metían en uno cerrado solo eran atacados por fuera. Con esto concluimos que, la sustancia que provocaba este ataque químico se encontraba en las cerámicas de los crisoles.

Esto ha provocado una demora de aproximadamente seis semanas ya que los trabajos de mejora de los hornos nos imposibilitaba llevar a cabo el proceso de crecimiento de nuestra muestra. Una vez arreglado el problema con los hornos obtenemos la muestra.



**Fig. 12: Muestra final**

El sistema  $PdSb_2$  muestra una estructura cristalográfica similar a la de la Pirita, es decir cúbica simple, con un parámetro de red de  $a = 5.4584 \pm 0.0005 \text{ \AA}$ .<sup>[4]</sup> Se observa que la

muestra forma caras a  $90^\circ$  (caras planas) por lo tanto lo más probable es que sea un monocristal aunque para asegurarse se deberían realizar rayos X.

### 3.2 Obtención de la muestra:

Sabiendo como es el diagrama de fases del  $Pd - Sb$ , queremos crecer el compuesto  $PdSb_2$  y para ello ampliamos la zona importante del diagrama de fases:

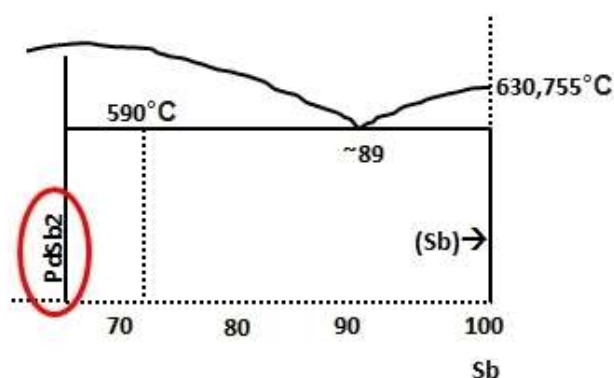


Fig. 13: Diagrama de fases  $Pd - Sb$  ampliado en la zona que nos interesa.

Con  $C_\alpha \sim 66.5\%$  y  $C_L \sim 86.0\%$  a  $T \sim 610^\circ C$  obtenemos la fracción en cada fase en peso con diferentes concentraciones iniciales siguientes:

$C_0$ (%)	$W_\alpha$ (%)	$W_L$ (%)
67	2.56	97.44
68	7.69	92.31
69	12.82	87.18
70	17.95	82.05
71	23.08	76.92
72	28.21	71.79
73	33.33	66.67
74	38.46	61.54
75	43.59	56.41

76	48.72	51.28
77	53.85	46.15
78	58.97	41.03
79	64.10	35.90
80	69.23	30.77
81	74.36	25.64
82	79.49	20.51
83	84.62	15.38
84	89.74	10.26
85	94.87	5.13

Se realizarán dos crecimientos y comenzaran con la determinación de dos composiciones iniciales de la masa fundida y un perfil de calentamiento y enfriamiento. Escogemos dos composiciones que nos sean favorables, por ejemplo,  $C_{0,1} = 72\%$  y  $C_{0,2} = 80\%$  de antimonio para no estar muy cerca de los límites. Para calcular las masas necesarias que necesitamos para hacer crecer nuestro cristal con una  $m_{final} = 5g$  se

realizan los siguientes cálculos (con los datos de las masas atómicas  $m_{at}(Pd) = 106.42 \text{ g/mol}$  y  $m_{at}(Sb) = 121.76 \text{ g/mol}$ ).

$$n = \frac{m_{final}}{m_{at}(Pd) + 2m_{at}(Sb)} = 0.01429 \text{ moles}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} n(Pd) = n = 0.01429 \text{ moles de Pd} \\ \rightarrow n_{total} = n(Pd) + n(Sb) = 0.04286 \text{ moles} \\ n(Sb) = 2n = 0.02858 \text{ moles de S} \end{array} \right.$$

Como comprobación tenemos que la suma de las masas tiene que darnos la masa final:

$$\left\{ \begin{array}{l} m(Pd) = m_{at}(Pd) \cdot n(Pd) = 1.52055 \text{ g de Pd} \\ \rightarrow m_{total} = m(Pd) + m(Sb) = 5 \text{ g} = m_{final} \\ m(Sb) = m_{at}(Sb) \cdot n(Sb) = 3.47945 \text{ g de Sb} \end{array} \right.$$

1. Para una  $C_0 = 72\%$  de Sb y  $C_0 = 28\%$  de Pd obtenemos:

$$m_{necesaria}(Pd) = 0.28 \cdot n_{total} \cdot m_{at}(Pd) = 1.27726 \text{ g de Pd}$$

$$m_{necesaria}(Sb) = 0.72 \cdot n_{total} \cdot m_{at}(Sb) = 3.75781 \text{ g de Sb}$$

Y haciendo mediciones de la masa obtenemos:

$$m_{real}(Pd) = 1.27637 \text{ g} \quad ; \quad m_{real}(Sb) = 3.75729 \text{ g}$$

2. Para una  $C_0 = 80\%$  de Sb y  $C_0 = 20\%$  de Pd obtenemos:

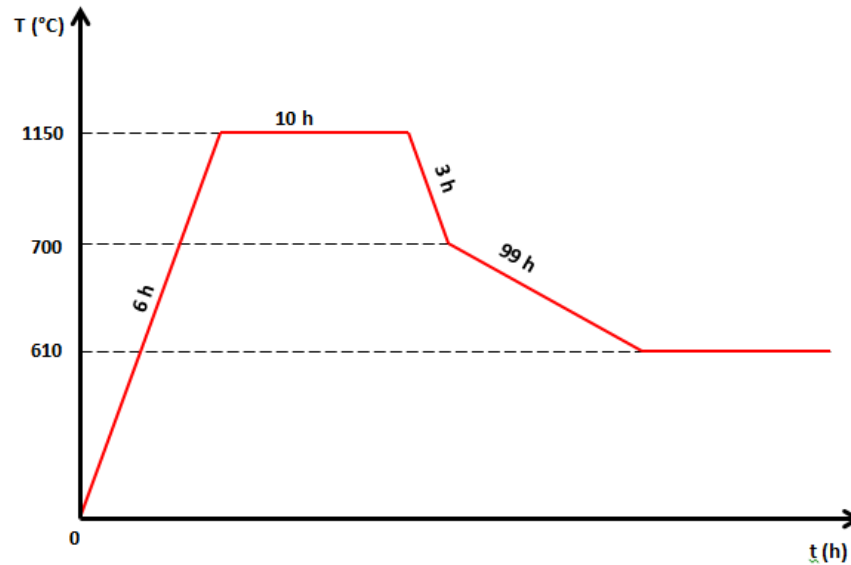
$$m_{necesaria}(Pd) = 0.20 \cdot n_{total} \cdot m_{at}(Pd) = 0.91233 \text{ g de Pd}$$

$$m_{necesaria}(Sb) = 0.80 \cdot n_{total} \cdot m_{at}(Sb) = 4.17534 \text{ g de Sb}$$

Y haciendo mediciones de la masa obtenemos:

$$m_{real}(Pd) = 0.92028 \text{ g} \quad ; \quad m_{real}(Sb) = 4.16355 \text{ g}$$

Usaremos el perfil de calentamiento y enfriamiento siguiente con cinco pasos:



**Fig. 14: Perfil de calentamiento y enfriamiento seguido para el crecimiento de nuestra muestra.**

- Calentamiento rápido – de 25°C a 1150°C en 6 horas (175°C/h). Es deseable detener el enfriamiento del crecimiento a alguna temperatura que sea mayor que la temperatura eutéctica de modo que el exceso de solución pueda decantarse.
- Mantener a 1150°C durante 10 horas.
- Enfriamiento rápido – de 1150°C a 700°C en 3 horas (150°C/h). Dado que el enfriamiento rápido hasta los 610°C puede causar nucleación múltiple y crecimiento dendrítico el enfriamiento lento de la masa fundida debe comenzar a alguna temperatura por encima.
- Enfriamiento lento – de 700°C a 610°C en 99 horas (0.91°C/h). Dado que es la temperatura a la que queremos crecer nuestra muestra.
- Mantener a 610°C hasta su recogida en el laboratorio.

A partir de ahora se describen los métodos de caracterización que se utilizarán para estudiar las propiedades de estas muestras. Durante este trabajo, se han seguido experimentos similares en otros materiales, aunque no hemos llegado a poder realizar estos experimentos en las muestras crecidas.

### 3.3 Relación de resistencia residual<sup>[5]</sup>:

Se define generalmente como la relación de la resistividad de un material a temperatura ambiente a  $0K$ . Puesto que el  $RRR$  puede variar fuertemente para un solo material dependiendo de la cantidad de impurezas y otros defectos cristalográficos, sirve como índice aproximado de la pureza y calidad general de una muestra, entonces un  $RRR$  grande se asocia con una muestra pura.

Normalmente a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente ( $300K$ ) la resistividad de un metal varía linealmente con la temperatura. Si esta línea recta fuera extrapolada hasta cero absoluto, se podría calcular un  $RRR$  teórico.  $RRR = \frac{\rho_{300K}}{\rho_{0K}}$

En el caso más simple de un buen metal que está libre de los mecanismos de dispersión se podría esperar  $\rho_{(0K)} = 0$ , lo que haría  $RRR$  divergir. Sin embargo, generalmente esto no es el caso porque defectos tales como límites de grano, impurezas, etc... actúan como fuentes de dispersión que contribuyen con un valor de  $\rho_0$  independiente de la temperatura.

### 3.4 Oscilaciones de Haas – van Alphen<sup>[6]</sup>:

Es un efecto mecánico cuántico en el cual el momento magnético de un cristal de metal puro oscila a medida que aumenta la intensidad de un campo magnético  $B$  aplicado.

El periodo, cuando se traza contra  $B^{-1}$ , es inversamente proporcional al área  $S$  de la órbita extremal de la superficie de Fermi, en la dirección del campo aplicado. Tal que  $\Delta(B^{-1}) = \frac{e}{hS}$ .

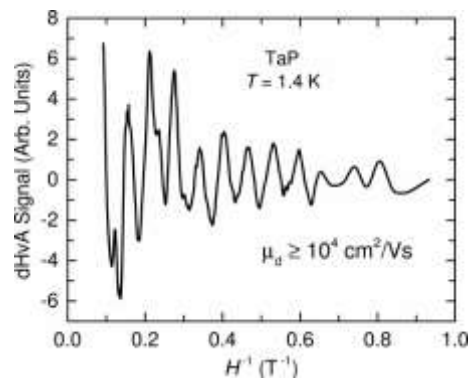


Fig. 15: Oscilaciones de de Haas – van Alphen en una muestra de TaP a  $T = 1.4K$ .

Este efecto se debe a la cuantificación de Landau de la energía de los electrones en un campo magnético aplicado. Un campo magnético fuerte y una temperatura baja se requieren para hacer un material exhibir el efecto de dHvA.

### 3.5 Oscilaciones de Shubnikov – de Haas<sup>[7]</sup>:

A temperaturas suficientemente bajas y campos magnéticos elevados, los electrones libres en la banda de conducción de un metal, semimetal o de un semiconductor se comportarán como simples osciladores armónicos. Cuando se cambia la intensidad del campo magnético, el periodo de oscilación cambia proporcionalmente. El espectro de energía resultante se compone de niveles de Landau separados por la energía de ciclotrón. A medida que el campo magnético aumenta, los niveles de Landau se mueven a una energía más alta. Esto hace que el transporte del material y las propiedades termodinámicas oscilen periódicamente, produciendo una oscilación medible en la conductividad del material.

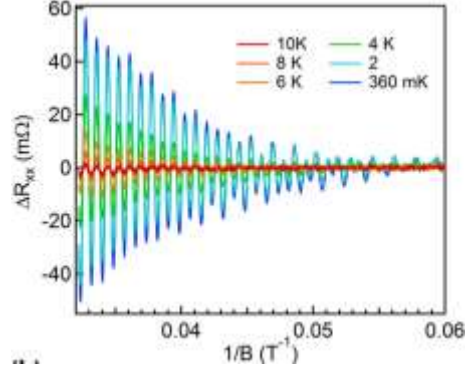


Fig. 16: Oscilaciones de Shubnikov – de Haas en una muestra de  $\text{SrTiO}_3$  para varias temperaturas<sup>[8]</sup>.

Las oscilaciones de Shubnikov – de Haas se pueden utilizar para determinar la densidad electrónica bidimensional de una muestra. Para un flujo magnético dado  $\Phi$  el número máximo  $D$  de electrones con spin  $S = 1/2$  por nivel de Landau es  $D = (2S + 1) \frac{\Phi}{\Phi_0} = 2 \frac{\Phi}{\Phi_0} \rightarrow D = 2 \frac{eBA}{h}$ . Siendo  $\Phi_0 = \frac{h}{e}$  y  $\Phi = B * A$ . Sea  $N$  el número máximo de estados por unidad de área, así que  $D = N * A$ . Entonces  $N = 2 \frac{eB}{h}$ .

Cada nivel de Landau corresponde a un canal de borde de la muestra anterior. Para un número dado  $i$  de canales de borde cada uno lleno de  $N$  electrones por unidad de área, el número total  $n$  de electrones por unidad de área se leerá  $n = iN = 2i \frac{eB}{h}$ .

Ningún electrón desaparece de la muestra, así que la densidad del electrón  $n$  es constante. Resulta que  $B_i = \frac{nh}{2ei} \rightarrow B_i^{-1} = \frac{2ei}{nh} \rightarrow \Delta(B_i^{-1}) = B_{i+1}^{-1} - B_i^{-1} = \frac{2e}{nh}$ .

Las oscilaciones de Shubnikov – de Haas pueden usarse para mapear la superficie de Fermi de electrones en una muestra, determinando los periodos de oscilación para varias

direcciones de campo aplicadas. Cuando se traza el índice  $i$  de un canal de borde frente al recíproco de su densidad de flujo magnético  $B_i^{-1}$ , se obtiene una línea recta.

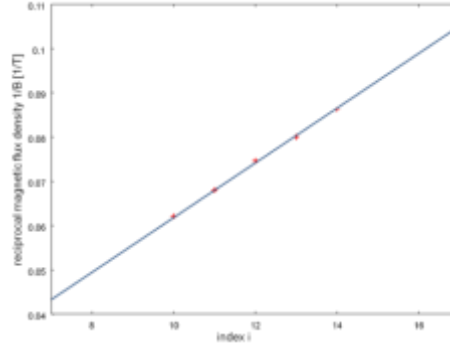


Fig. 17: Gráfica  $i$  vs  $B_i^{-1}$  de una muestra de  $Bi_2Se_3$ .

### 3.6 Superficies de Fermi<sup>[9]</sup>:

En las discusiones anteriores se trata toda la estructura de bandas y las oscilaciones cuánticas permiten estudiar lo que ocurre en la cercanía de la superficie de Fermi.

Se han medido superficies de Fermi electrónicas a través de la observación de la oscilación de las propiedades de transporte en campos magnéticos  $H$ , como por ejemplo el efecto de Haas – van Alphen (dHvA) y el efecto Shubnikov – de Haas (SdH). Las oscilaciones son periódicas en  $H^{-1}$  y ocurren por la cuantización de los niveles de energía en el plano perpendicular a un campo magnético. Los nuevos estados se llaman niveles de Landau y están separados por una energía  $\hbar\omega_c$  donde  $\omega_c = eH/m^*c$ . Se probó que el periodo de oscilación  $\Delta H$  está relacionado con la sección cruzada de la superficie de Fermi perpendicular a la dirección del campo magnético  $S_{\perp}$  por la ecuación  $S_{\perp} = \frac{2\pi e \Delta H}{\hbar c}$ . Así, la determinación de los periodos de oscilación para varias direcciones de aplicación del campo permite mapear la superficie de Fermi, y a partir de ellas comprobar que la estructura de bandas esta correcta. Y como verificación realizar ARPES o STM para medir la superficie de Fermi y así poder observar esas propiedades anómalas interesantes.

La observación de las oscilaciones dHvA y SdH requiere campos magnéticos lo bastante grandes para que la circunferencia de la órbita del ciclotrón sea menor que el camino libre medio.

A partir de las mediciones realizadas por Víctor Barrena y Alex Correa obtenemos una gráfica de resistividad frente a temperatura, que es esta:

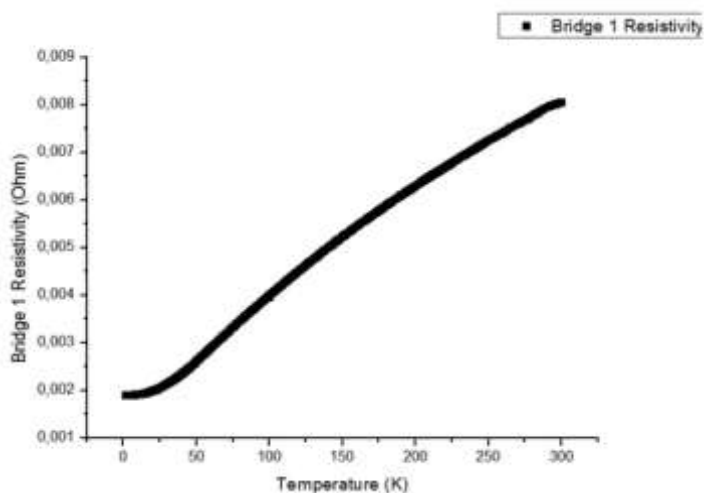


Fig. 18: Gráfica de datos de la resistividad frente a la temperatura de nuestra muestra.

A partir de esta grafica el cálculo de la  $RRR = 4$ , es decir, muy baja y por ello podemos decir que la muestra tiene muchas impurezas.

## 4. CONCLUSIONES

A partir de la comprensión del artículo “*Beyond Dirac and Weyl fermions: Unconventional quasiparticles in conventional crystals*” de Barry Bradlyn, Jennifer Cano, Zhijun Wang, M. G. Vergniory, C. Felser, R. J. Cava y B. Andrei Bernevig<sup>[1]</sup>, hemos encontrado un material factible de crecer por sus propiedades potencialmente interesantes.

En resumen, hemos fabricado y caracterizado una muestra de  $PdSb_2$  a través del método descrito en “*Solution growth of intermetallic single crystal: a beginner’s guide*” de Paul C. Canfield.<sup>[3]</sup> y empleando los diversos instrumentos de crecimiento necesarios para este método que teníamos a nuestro alcance en el laboratorio. Logrando así, por primera vez para mí, el crecimiento y la caracterización de un monocristal.

No obstante y a pesar de la falta de tiempo por el imprevisto surgido con el ataque químico en los hornos, nos hubiera gustado poder trabajar más con nuestra muestra. Pudiendo realizar más experimentos y comprobaciones para saber más sobre ella como por ejemplo su resistencia, su superficie de Fermi, las oscilaciones cuántica, etc...



Por último, este trabajo nos ha servido para ver como es el día a día de un físico experimental en Física de la Materia Condensada. Además nos ha permitido enfocar nuestra carrera desde un mayor conocimiento de uno de los campos más importantes de la física.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] “*Beyond Dirac and Weyl fermions: Unconventional quasiparticles in conventional crystals*” de Barry Bradlyn, Jennifer Cano, Zhijun Wang, M. G. Vergniory, C. Felser, R. J. Cava y B. Andrei Bernevig
- [2] Presentaciones de la asignatura de *Ciencias de Materiales*, profesor Máximo León Macarrón.
- [3] “*Solution growth of intermetallic single cristal: a beginner’s guide*” de Paul C. Canfield
- [4] “*Redetermined crystal structures of PdAs<sub>2</sub>, PdSb<sub>2</sub>, PtP<sub>2</sub>, PtAs<sub>2</sub>, PtSb<sub>2</sub>,  $\alpha$  – PtBi<sub>2</sub> and AuSb<sub>2</sub>*” de Sigrid Furuseth, Kari Selte and arne Kjekshus.
- [5] [https://en.wikipedia.org/wiki/Residual-resistance\\_ratio](https://en.wikipedia.org/wiki/Residual-resistance_ratio)
- [6] [https://en.wikipedia.org/wiki/De\\_Haas%E2%80%93van\\_Alphen\\_effect](https://en.wikipedia.org/wiki/De_Haas%E2%80%93van_Alphen_effect)
- [7] [https://en.wikipedia.org/wiki/Shubnikov%E2%80%93de\\_Haas\\_effect](https://en.wikipedia.org/wiki/Shubnikov%E2%80%93de_Haas_effect)
- [8] “*Quantum oscillations from a two-dimensional electron gas at a Mott/band insulator interface*” de Pouya Moetakef, Daniel G. Ouellette, James R. Williams, S. James Allen, Leon Balents et al.
- [9] [https://es.wikipedia.org/wiki/Superficie\\_de\\_Fermi](https://es.wikipedia.org/wiki/Superficie_de_Fermi)
- [10] <http://descom.jmc.utfsm.cl/proi/materiales/ESTRUCTURAS.htm>
- [11] “*Solid State. Physics.*” de Neil W. Ashcroft. N. David Mermin.
- [12] “*Introduction to Solid State Physics*”, 8th Edition. Charles Kittel.
- [13] <http://scelementary.com/2015/03/26/electronic-structure-of-solids-with-nwchem.html>

## 6. ANEXOS

### Anexo 1 – Grupos espaciales y clasificación<sup>[2]</sup>:

Antes de nada hay que definir los diferentes elementos de simetría:

- Translación: Esta presente en cualquier material cristalino, pues por definición el medio periódico posee la translación.
- Rotación: hace girar un objeto alrededor de un eje imaginario:

Nombre	Se repite el objeto cada	Notación
Primario	$360^\circ$	1
Binario	$180^\circ$	2
Ternario	$120^\circ$	3
Cuaternario	$90^\circ$	4
Senario	$60^\circ$	6

- Reflexión: Produce una imagen especular de un objeto respecto a un plano, se denota con  $m$ .
- Inversión: Produce un objeto invertido a través de un centro de inversión, se denota como  $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$

Existen 32 combinaciones de simetría no idénticas posibles en tres dimensiones que se cortan en un punto:

Sistema cristalino	No-centro simétricas	Centro simétricas
Triclínico	1	$\bar{1}$
Monoclínico	$2, \bar{2}$	$2/m$
Ortorrómbico	$222, 2mm$	$mmm$
Tetragonal	$4, \bar{4}, 422, 4mm, \bar{4}2m$	$4/m, 4/mmm$
Trigonal o Romboédrico	$3, 32, 3m$	$\bar{3}, \bar{3}m$
Hexagonal	$6, \bar{6}, 622, 6mm, \bar{6}2m$	$6/m, 6/mmm$
Cúbico	$23, 432, \bar{4}3m$	$m\bar{3}, m\bar{3}m$

Bravais demostró que solo hay catorce tipos de redes o formas únicas posibles en las que los puntos pueden distribuirse periódicamente en el espacio.

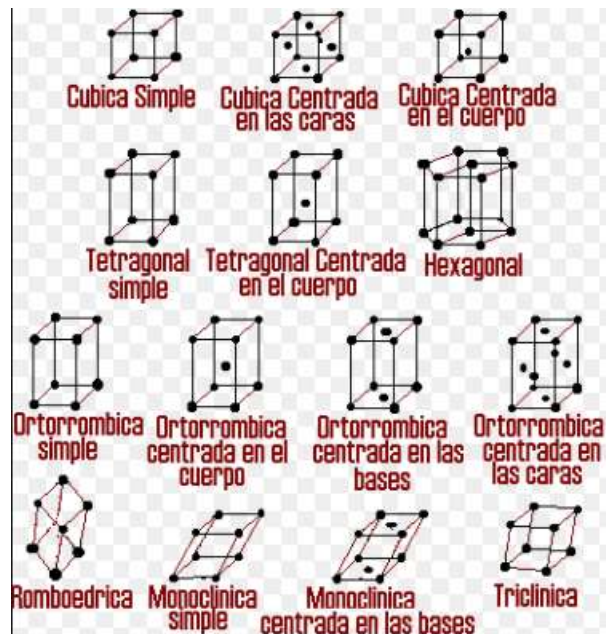


Fig. 19: Los catorce tipos de redes de Bravais<sup>[10]</sup>.

Si cada red dentro de cada sistema cristalino repite un motivo cuya simetría pertenece a alguno de los grupos puntuales de dicho sistema, obtenemos 73 grupos espaciales simples. Mediante la sustitución de planos de reflexión por planos de deslizamiento y ejes de rotación por ejes helicoidales añadimos 157 nuevas combinaciones que junto con las 73 anteriores dan lugar a los 230 grupos espaciales.

## Anexo 2: Scattering de dos fonones en el aluminio<sup>[11]</sup>.

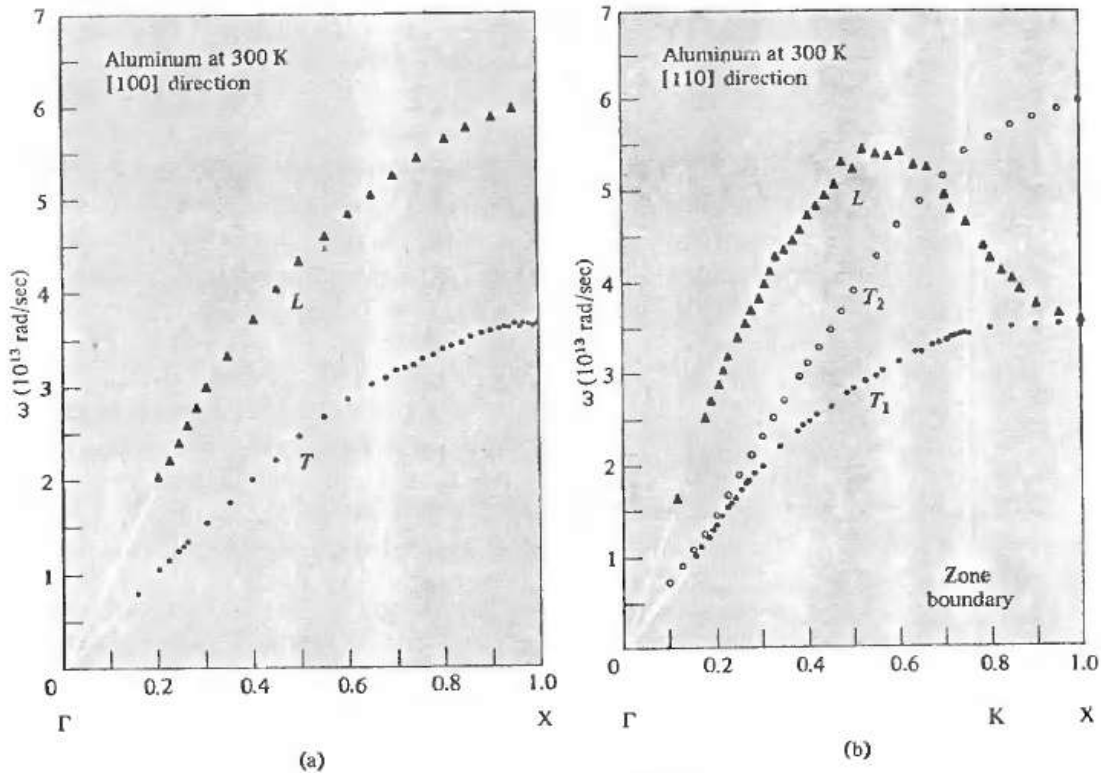


Fig. 20: a) Relación de dispersión a lo largo de la dirección 100. b) Relación de dispersión a lo largo de la dirección 110.

Tenemos dos fonones donde existe el término trasversal y el longitudinal. Al tener una red cubica podemos hacer mover los átomos en cualquier dirección, pero no va a dar el mismo resultado moverlos de forma longitudinal que de forma transversal, son dos modos diferentes porque al moverlo de una u otra forma tienes una constante elástica distinta. A lo largo de cualquier dirección arbitraria vamos a encontrar una relación de dispersión diferente, sin embargo, si te mueves a lo largo de uno de los ejes de alta simetría entonces en ese caso ambos están degenerados como podemos observar en la figura 19.

Cuando nos dirigimos a lo largo de una dirección arbitraria se levanta la degeneración, en este caso la dirección es [100], pero cuando llegamos a una dirección de alta simetría, en este caso la dirección es [110], entonces tenemos un eje de orden 4 y están degenerados los ejes transversales y longitudinales.

**Anexo 3: Puntos de alta simetría de las zonas de Brillouin de las distintas redes de Bravais.**

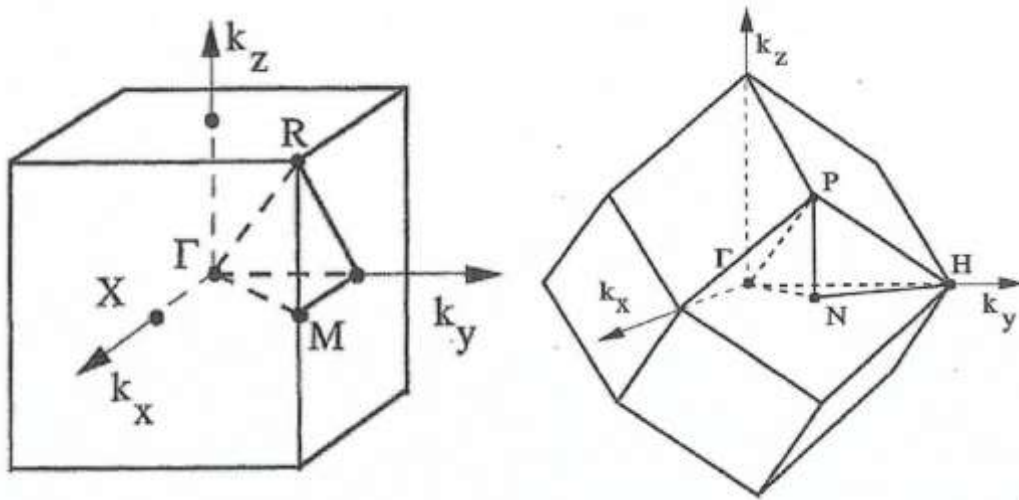


Fig. 21 – Primera zona de Brillouin y puntos de alta simetría: SC y BCC<sup>[12]</sup>.

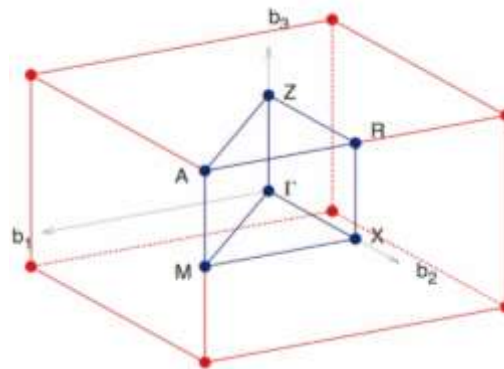


Fig. 22 – Primera zona de Brillouin y puntos de alta simetría: TET<sup>[13]</sup>.

**Anexo 4: Estructura de bandas de los materiales mencionados en el artículo<sup>[1]</sup>.**

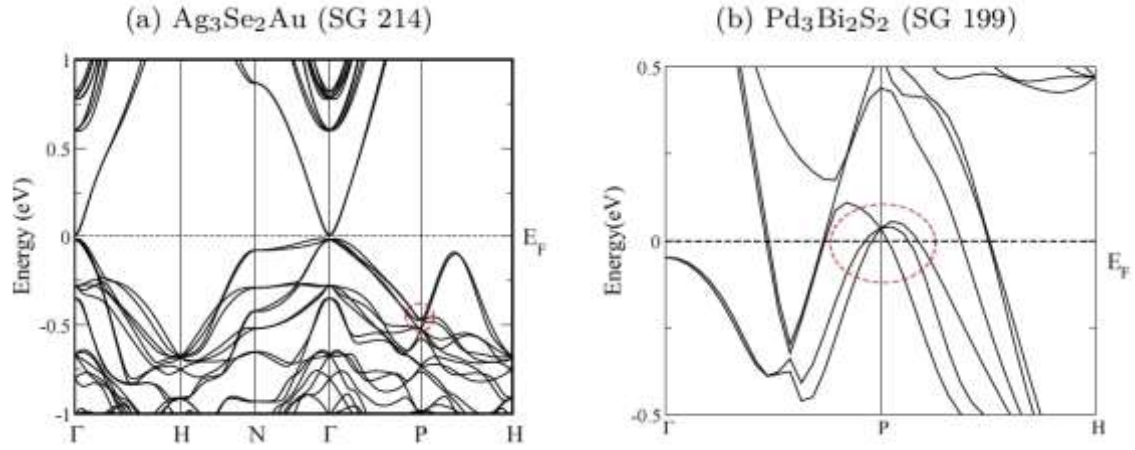


Fig. 23: a) Cruce de bandas del  $\text{Ag}_3\text{Se}_2\text{Au}$ . b) Cruce de bandas del  $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ .

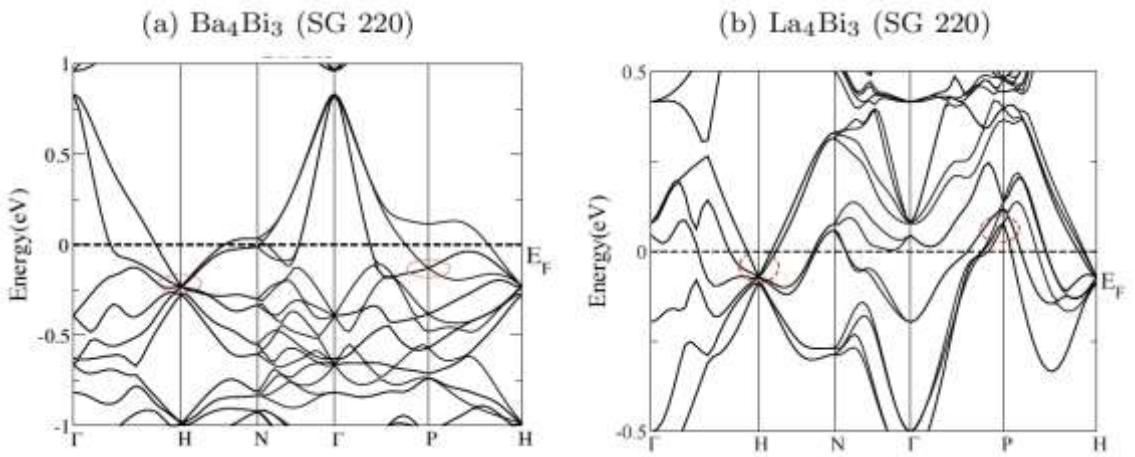
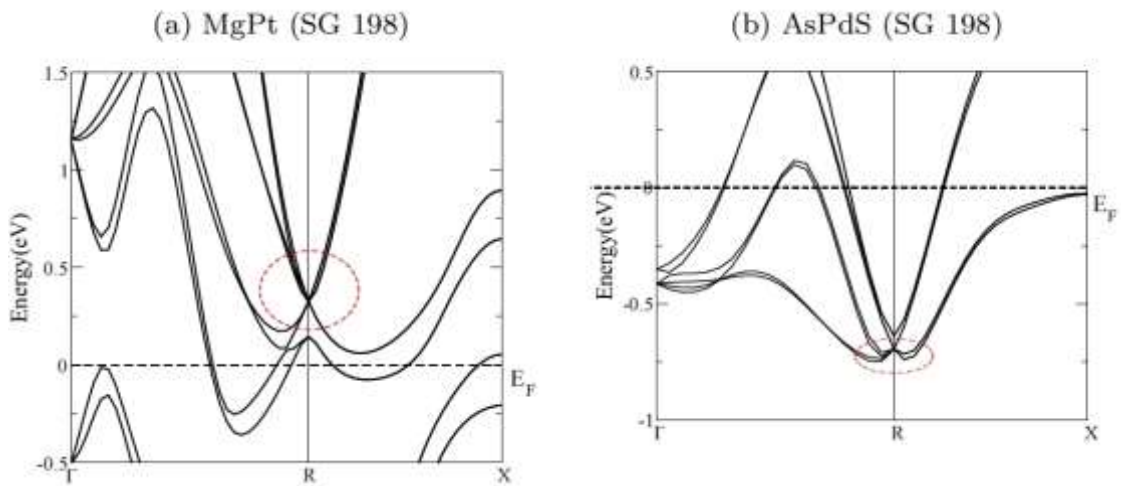


Fig. 24: a) Cruce de bandas del  $\text{Ba}_4\text{Bi}_3$ . b) Cruce de bandas del  $\text{La}_4\text{Bi}_3$ .





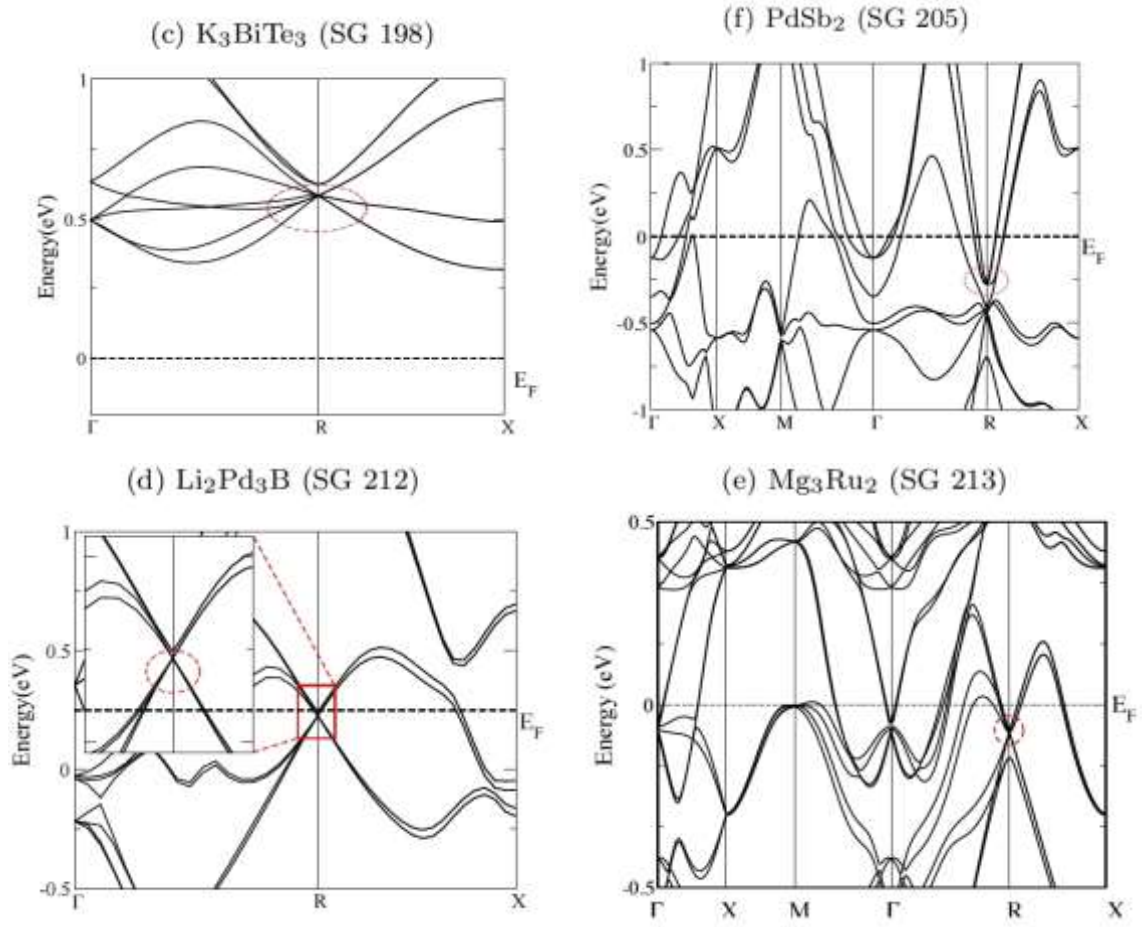
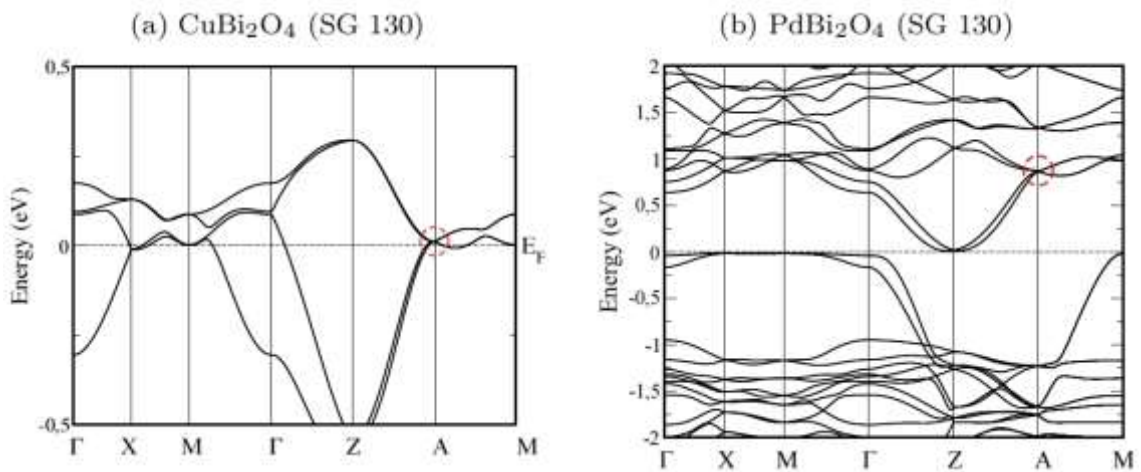


Fig. 25: a) Cruce de bandas del  $MgPt$ . b) Cruce de bandas del  $AsPdS$ . c) Cruce de bandas del  $K_3BiTe_3$ . d) Cruce de bandas del  $Li_2Pd_3B$ . e) Cruce de bandas del  $Mg_3Ru_2$ . f) Cruce de bandas del  $PdSb_2$ .



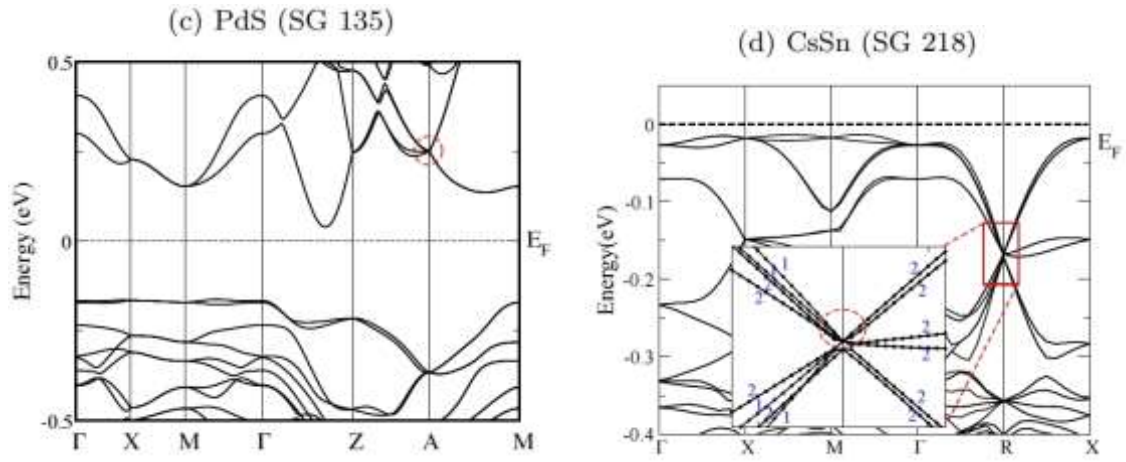


Fig. 26: a) Cruce de bandas del  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ . b) Cruce de bandas del  $\text{PdB}_2\text{O}_4$ . c) Cruce de bandas del  $\text{PdS}$ . d) Cruce de bandas del  $\text{CsSn}$ .

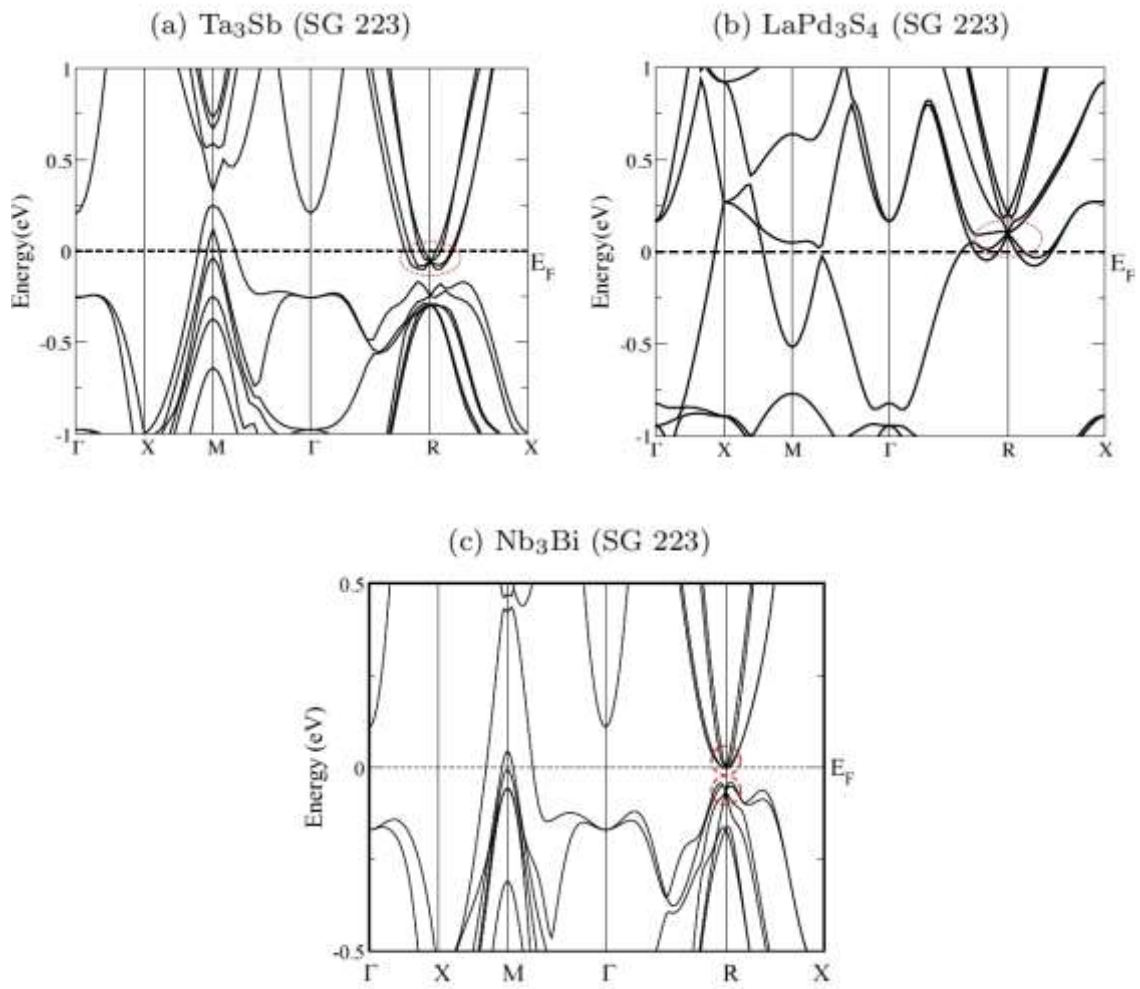


Fig. 27: a) Cruce de bandas del  $\text{Ta}_3\text{Sb}$ . b) Cruce de bandas del  $\text{LaPd}_3\text{S}_4$  c) Cruce de bandas del  $\text{Nb}_3\text{Bi}$ .