#### DIPLOMAMUNKA

#### Gigantikus mágneses-optikai aktivitás króm spinellekben

Bordács Sándor

Témavezető: Dr. Kézsmárki István

Egyetemi adjunktus BME Fizikai Intézet, Fizika Tanszék

BME 2007

## Tartalomjegyzék

1.	Bevezető	3
2.	Mágneses rendeződési formák króm spinellekben2.1. $CoCr_2O_4$ 2.2. $CuCr_2Se_4$ 2.2. $CuCr_2Se_4$	<b>5</b> 8 10
3.	Mágneses-optikai Kerr-effektus (MOKE) 3.1. Kerr-effektus a klasszikus elektrodinamikában	<b>13</b> 13 18
4.	<ul> <li>Mágneses-optikai spektroszkópia</li> <li>4.1. A komplex Kerr-szög nagy felbontású detektálása</li></ul>	<b>24</b> 24 30 31
5.	Szélessávú MOKE spektrométer	35
6.	<ul> <li>CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mágneses-optikai gerjesztései</li> <li>6.1. CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> MOKE spektruma</li> <li>6.2. Atomi d-d átmenetek indukálta gigantikus Kerr-effektus</li> </ul>	<b>39</b> 39 40
7.	CuCr <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> mágneses-optikai tulajdonságai7.1. CuCr <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> MOKE spektruma7.2. Kerr-effektus felerősödése plazma rezonancia közelében7.3. Infravörös divergencia lehetősége atomi d-d átmenetekre	<b>51</b> 51 53 55
8.	Összegzés 8.1. Új tudományos eredmények	<b>58</b> 58
Kö	öszönetnyilvánítás	61
I.	Függelék: $T_d$ és $O_h$ csoport karaktertáblája	<b>62</b>

II. Függelék: d elektronok hullámfüggvényei tetraéderes kristálytér- ben	63
III. Függelék: Az alkalmazott műszerek	64
Irodalomjegyzék	<b>65</b>

#### 1. fejezet

#### Bevezető

Összetett mágneses rendeződést megvalósító rendszerek egy csoportja, a nemkollineáris mágnesek, napjainkig érdekes alapkutatási feladatot jelentenek mind elméleti mind pedig kísérleti szempontból. Bonyolult mágneses szerkezetük hátterében általában a spin-spin kölcsönhatás kristályszerkezetnek köszönhető geometriai frusztrációja, a kristálytér anizotropiája és a spin-pálya kölcsönhatás áll. A nem-kollineáris mágnesek közé tartoznak az úgynevezett "multiferroic" típusú anyagok, melyek egyszerre mutatnak ferromágneses és ferroelektromos rendeződést. Ezekben az anyagokban a mágneses és elektromos (spin, pálya és töltés) szabadsági fokok erősen kölcsönhatnak: több esetben megfigyelték, hogy az elektromos polarizáció a külső mágneses tér segítségével manipulálható [1, 2, 3]. Olyan rendszerek előállítása, melyben az inverz folyamatot (esetleg mindkét folyamatot egyidejűleg) sikerül megvalósítani, az anyagtudomány és információ technológia egyik központi célkitűzése. Ennek az anyagcsaládnak másik fontos jellemzője az óriási mágneses-optikai aktivitás, amely szintén a nem-kollineáris mágneses szerkezetnek köszönhetően lép fél. Az ebben rejlő technológiai potenciált az optikai adattárolás és adatátvitel esetén már több évtizede kihasználják.

A mágnesezettség optikai úton történő detektálására kiváló módszert jelent a mágneses-optikai Kerr effektus (MOKE) spektroszkópiai vizsgálata, mely a fény mágneses felületről történő visszaverődését követő polarizáció változást vizsgálja [4]. A MOKE a ferromágneses anyagok esetén fellépő anomális Hall-effektus nagy frekvenciás, optikai megfelelője. Mivel a mágnesezettségről szerzett információt a fény polarizáció változása "tetszőleges távolságon" keresztül hordozza, a módszer flexibilisebb a mágnesezettség mérésére szokványosan használt indukciót, fluxust, forgatónyomatékot mérő technikáknál. Általa lehetőség nyílik a felületi mágnesezettség extrém körülmények között – például nagy mágneses térben és nagy hidrosztatikus nyomásokon – történő mérésére [5].

A felületi mágnesezettség meghatározásán messze túlmenően a szélessávú MOKE spektroszkópia alkalmazása nagymértékben kitágíthatja lehetőségeinket. Mérésével fundamentális fizikai paramétereket vizsgálhatunk, beleértve az ionszelektív mágnesezettséget, spin függő állapotsűrűséget, spin-pálya kölcsönhatást, kristálytér felhasadásokat és más sávszerkezeti paramétereket [4]. A mikroszkopikus paraméterek meghatározása lehetőséget ad az óriási mágneses-optikai aktivitás mechanizmusának megértésére és az ezen tulajdonsággal rendelkező anyagok célzott keresésére, előállítására, illetve a nagy mágneses-optikai aktivitást mutató hullámhossz tartományok feltérképezésére.

Ezért diplomamunkám célja egy szélessávú MOKE spektrométer megépítése, amely segítségével az infravörös, a látható és az ultraibolya tartományban nagy felbontással lehet a mágneses-optikai Kerr-effektust detektálni. A kifejlesztett spektrométerrel összetett mágneses rendeződést mutató króm spinelleket, a szigetelő  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ -ot és a fémes vezetést mutató  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$ -et vizsgáltam. Mindkét anyag esetén gigantikus mágneses-optikai aktivitást figyeltem meg. Az ezért felelős optikai folyamatok – a  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  esetén az inverzió szimmetria sértő kristálytér által megengedett d-d átmenetek, illetve a fémes rendszerben a plazma rezonancia által kiváltott erősítés – demonstrálják a mágneses-optikai aktivitás fokozásának szigetelő illetve fémes anyagokban követhető stratégiáit.

#### 2. fejezet

### Mágneses rendeződési formák króm spinellekben

A spinellek általános összegképlete  $AB_2O_4$ , ahol az A és B kationok O, oxigén csoportbeli elem alkotta tetraéder illetve oktaéder középpontjában helyezkednek el  $(2.1./\mathbf{a} \text{ ábra})$ . A B típusú ionok egy piroklór rácsot alkotnak  $(2.1./\mathbf{b} \text{ ábra})$ , amely maga is csúcsain érintkező tetraéderek hálózata. Ebbe a piroklór rácsba ékelődnek be az A típusú ionok önmagukban gyémánt rácsot képezve  $(2.1./\mathbf{b} \text{ ábra})$ . Ez az úgynevezett spinell szerkezet, amelyhez a köbös Fd $\overline{3}$ m tércsoport tartozik.

Az általam vizsgált spinellekben az oktaéderes,  $O_h$  szimmetriájú környezetben elhelyezkedő B kation króm, töltésállapota  $Cr^{3+}$ . Vizsgáljuk meg, hogy a lokális kristálytér hogyan befolyásolja a  $Cr^{3+}$  ion mágneses állapotát! Mivel a szabad ion szimmetriáját az oktaéder csúcsain lévő O anionok elektrosztatikus tere csökkenti, ezért d pályái felhasadnak  $T_{2g}$  és  $E_g$  nívókra (2.1./**a** ábra). Az új állapotokat  $O_h$ irreducibilis reprezentációival (továbbiakban irrep) jellemezzük.  $Cr^{3+}$  ion három d elektronja a  $T_{2g}$  nívót éppen félig tölti be, az  $E_g$  nívó pedig üres. Ennek következménye, hogy míg a szabad  $Cr^{3+}$  ion mágneses momentuma a pálya momentumot is figyelembe véve  $\mu = \frac{3}{5} \mu_B$ , addig erős oktaéderes kristálytérben a  $Cr^{3+}$  ion pálya momentuma kifagy (mivel a félig töltött  $T_{2g}$  nívó L=1 impulzusmomentumú pályának felel meg), tehát mágneses momentuma a három elektron eredő spinjének megfelelően  $\mu=3 \mu_B$  [6].

Abban az esetben, ha az A rácshelyre nem mágneses iont helyezünk (pl.: Zn, Cd, Hg), akkor S=3/2 spinek piroklór rácsához jutunk. Ez a rendszer antiferro-



2.1. ábra.  $AB_2O_4$  összegképletű spinellek szerkezete. Az ábra **a**, részén az A/B kationokat körülvevő, O anion által alkotott tertraéder/oktaéder környezet, valamint a kationok d pályáinak kristálytér felhasadása látható. Az ábra **b**, részén megfigyelhetjük, hogy az A kationok (zöld gömbök) alrácsa gyémánt rács, a B kationok (piros gömbök) pedig piroklór rácsot alkotnak.

mágneses csatolás esetén ( $J_{BB} > 0$ ) erősen frusztrált, alapállapota már egyetlen tetraéder az 2.1./b ábrán szereplő szürke tetraéder, csúcsain a  $Cr^{3+}$  ionokat jelképező piros gömbökkel esetén is degenerált. Elméleti vizsgálatok S=1/2 és  $S=\infty$ spinek esetében arra az eredményre jutottak, hogy ennek a makroszkopikus degenerációnak következtében az antiferromágneses Heisenberg modell alapállapota T=0 K-en is spinfolyadék, azaz hosszútávú mágneses rend nem valósul meg ezen a rácson [7, 8]. A fenti króm spinelleken végzett neutronszórás és ESR vizsgálatok azt mutatják, hogy a szuszceptibilitásból meghatározott  $J_{BB}/k_B \sim 100$  K csatolási állandónál egy nagyságrenddel alacsonyabb hőmérsékleten,  $T\sim 10$  K közelében bonyolult antiferromágneses spin rend jön létre [9, 10]. A hosszútávú mágneses rendeződés rácstorzulás (pl.: ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> és CdCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> esetén tetragonális, HgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> esetén pedig ortorombos) következménye, amely feloldja az alapállapot spin degenerációját csökkentve ezáltal a rács szimmetriáját. Azonban az alapállapot és az első, magasabb spinű gerjesztett állapot még így is közel helyezkedik el egymáshoz, melynek következménye, hogy laboratóriumi mágneses terek segítségével metamágneses átalakulást lehet előidézni. HgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> esetében B=10 T-tól, CdCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> esetén pedig B=30 T-tól széles mágnesezettség plató jelenik meg, melyhez tartozó mágnesezettség a szaturációs érték –  $\mu_{szat}=3\mu_B$  Cr<sup>3+</sup> iononként – fele [11, 12]. A magasabb spinű állapot széles tértartományban tapasztalt stabilitását egy újabb rácstorzulásnak köszönheti [13]. A spin-rács kölcsönhatás miatt bekövetkező kristály szimmetria csökkenést az irodalom spin Jahn-Teller effektusként említi.

A mágneses állapot megváltoztatható, ha az O aniont az oxigénnél kisebb elektronegativitású anionra például S-re, Se-re, vagy Te-ra cseréljük. Az anionok p elektronjainak és a  $Cr^{3+}$  ion d elektronjainak erősödő hibridizációja és a párhuzamosan növekvő kötéstávolságnak köszönhetően a  $J_{BB}$  kicserélődés karaktere megváltozik és a rendeződés ferromágneses lesz, mint például a  $HgCr_2S_4$ ,  $CdCr_2S_4$ esetében, melyek ferromágneses szigetelők. Másrészről az O anionok p elektronjainak energiája a hibridizáció miatt a fenti sorban növekszik, sávja a Fermi energiához kerül, részlegesen betöltötté válik, és egy szigetelő-fém átalakulás zajlik le, melynek jó példája a  $CuCr_2O_4$  és  $CuCr_2Se_4$ . Ezen tendenciákról a 2.2 alfejezetben szereplő 2.4. ábra ad áttekintést.

Ellenkező esetben, amikor az A rácshelyre mágneses ion épül be (pl.: Co, Fe, Mn), az alrácsok között fellépő szintén antiferromágneses  $J_{AB}$  csatolás csökkenti a fenti degenerációt. Ha  $J_{AB}$  erős, azaz  $u = \frac{4J_{BB}S_B}{3J_{AB}S_A}$  kisebb a kritikus 8/9 értéknél, akkor a két alrács (A és B) egy kollineáris ferrimágnest hoz létre. Ha meghaladja a kritikus értéket, akkor úgynevezett konikus spin rendeződés alakul ki [14], mint azt MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ban és CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ban megfigyelték [15, 16]. Az utóbbi esetben a mágneses szerkezetet három alrács építi fel: az A ionok alrácsán kívül, a piroklór rács további két (B<sub>1</sub> és B<sub>2</sub>) mágneses alrácsra bomlik a 2.2./**b** ábrán látható módon. A kúpos rendeződés az egyes alrácsokon az alábbi spin struktúrával írható le:

$$\underline{S} = S \begin{pmatrix} \sin(\beta)\cos(\underline{q}\underline{R}) \\ \sin(\beta)\sin(\underline{q}\underline{R}) \\ \cos(\beta) \end{pmatrix}$$
(2.1)

ahol S a spin hossza,  $\beta$  a kúp félnyílásszöge, <u>a</u> a rendeződés hullámszám vektora és <u>R</u> a rácsvektor. Megfigyelhetjük, hogy a spin operátor S<sub>x</sub>, S<sub>y</sub> komponensei spinsűrűséghullámszerű viselkedést mutatnak, ami a kristályszerkezetből adódó frusztráció és nem az egy dimenziós anyagoknál megszokott Fermi felület instabilitás következménye.

#### $2.1. \quad CoCr_2O_4$

A CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> elektromosan szigetelő, a neutron diffrakciós mérések szerint T=10 K-ig köbös spinell kristály [15, 17]. Kísérletileg meghatározták, hogy a tetraéderes környezetben elhelyezkedő Co<sup>2+</sup> és az oktaéderes környezetben lévő Cr<sup>3+</sup> iononok egyaránt  $\mu$ =3  $\mu_B$  mágneses momentummal rendelkeznek [15], tehát az A rácshelyen is mágneses iont találunk. A szabad Co<sup>2+</sup> ion mágneses momentuma  $\mu$ =6  $\mu_B$ lenne, az eltérést a Cr<sup>3+</sup> ionoknál bemutatott módon magyarázhatjuk. A tetraéderes, T<sub>d</sub> szimmetriájú környezetben a Co<sup>2+</sup> ion d pályái T<sub>2</sub>, E nívóra hasadnak fel, melyet a hét d elektronja félig illetve teljesen betölt [6]. Erős kristálytér esetén a pálya momentum ennél az ionnál is kifagy és a mágneses momentum az S=3/2 állapotnak megfelelően  $\mu$ =3  $\mu_B$  (2.2./**a** ábra).

Alapállapotban az eredő mágneses momentum mindössze  $\mu=0.05 \mu_B$  képletegységenként (továbbiakban k.e.) [3, 17], tehát a spin rendeződés nem egyszerű ferromágneses és nem kollineáris antiferromágneses szerkezetű, hiszen ennek  $\mu{=}9$ illetve 3 $\mu_B/{\rm k.e.}$ felelne meg. Az anyag mágneses rendeződésé<br/>ért a  ${\rm J}_{BB}$ és  $J_{AB}$  antiferromágneses csatolások együttesen felelősek [15, 17]. A kalorimetriás mérések tanulsága szerint a hőmérséklet csökkentésével a rendszer, az 2.3. ábrán látható módon, T<sub>c</sub>=93 K-en és T<sub>s</sub>=27 K-en fázisátalakuláson megy keresztül [3, 17]. T<sub>c</sub> hőmérséklet alatt véges mágneses momentum jelenik meg, a rendszer ferrimágnes lesz, [001] – illetve a köbös szimmetria esetén az ezzel ekvivalens [010],[100] – könnyű mágnesezési iránnyal [3]. Az erre merőleges spin komponensek nem mutatnak hosszútávú rendeződést. A hőmérsékletet tovább csökkentve,  $\mathrm{T}_s$ alatt a korábban említett három mágneses alráccsal rendelkező konikus spin rend alakul ki, amelyet neutron diffrakcióval mutattak ki [15]. Későbbi mérések bebizonyították, hogy a rendeződés hullámszám vektora T<sub>lock-in</sub>=13 K-en q=[2/3, 2/3, 0]értékkel rögzül a rácshoz, azaz a korábban inkommenzurábilis konikus mágneses rend kommenzurábilissé válik [16].



2.2. ábra. Az ábra a, részén a spinell struktúra egy jellemző részlete, valamint a Co<sup>2+</sup> és Cr<sup>3+</sup> ionok kristálytérben felhasadt d nívói láthatóak. A b, és d, rész a konikus mágneses szerkezetet, illetve az annak hatására kialakuló [-110] irányú elektromos polarizációt mutatja be. A c, panel a nem kollineáris mágneses szerkezetben megjelenő spontán polarizáció mikroszkopikus mechanizmusát szemlélteti. [3]

Nem kollineáris mágneses szerkezettel rendelkező anyagok spontán elektromos polarizációt mutathatnak, amelyet inverzió és időtükrözési szimmetriát figyelembe véve, az alábbi alakú kifejezés ír le [18, 19]:

$$\underline{P} \propto q \times (\underline{S}_1 \times \underline{S}_2) \tag{2.2}$$

ahol <u>P</u> a spontán polarizációt, <u>S</u><sub>1</sub> és <u>S</u><sub>2</sub> a szomszédos spineket jelöli. Ilyen spin rendeződés indukálta ferroelektromosságot korábban csak tisztán antiferromágneses anyagokban, azaz az 2.1. egyenlet  $\beta=90^{\circ}$  határesetében tapasztaltak, például DyMnO<sub>3</sub>-ban és TbMnO<sub>3</sub>-ban [1, 2].

A T<sub>s</sub> hőmérséklet alatt ténylegesen megfigyelték, hogy a kúpos spin rend megjelenésével egyidőben a  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  ferroelektromos átalakuláson megy keresztül 2.2. ábrán látható módon [3]. Az ilyen, ferro- vagy ferrimágneses és ferroelektromos jelleget egyszerre mutató rendszereket az irodalom "multiferroics" típusú anya-



2.3. ábra. A  $CoCr_2O_4$  fázisátalakulásának bemutatása fontosabb termodinamikai mennyiségeinek illetve dielektromos állandójának hőmérsékletfüggésén keresztül. A hőmérséklet csökkentésével  $T_c$  hőmérsékleten a rendszer ferrimágneses lesz, majd  $T_s$  hőmérsékleten hosszútávú konikus spin rendeződés megy végbe, melynek hullámszámvektora  $T_{lock-in}$  hőmérsékleten válik kommenzurábilissé. [3]

gokként említi. Ezen anyag különlegessége, hogy véges mágnesezettségének illetve az elektromos és mágneses dipólus közötti csatolásnak köszönhetően, a mágneses tér segítségével az elektromos polarizáció megfordítható, manipulálható [3], ezért ígéretes alapanyag lehet új mikroelektronikai alkalmazások számára.

#### **2.2.**CuCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>

A CuCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> fémes vezető,  $T_c=450$  K alatt kollineáris ferrimágnes, melyben sokáig nyitott kérdés volt a különböző rácshelyek töltés és spin állapota [20, 21]. A mai XMCD [22] és polarizált neutronszórás [23] vizsgálatok szerint, ionos képet használva az átlagos töltésállapotok szobahőmérsékleten a következők: Cu<sup>1,07+</sup>;  $[Cr^{3+}]_2$ ;  $[Se^{(2-0,23)-}]_4$ . Ezekkel a tapasztalatokkal összhangban a Hall mérések szerint egy lyuk típusú töltéshordozót találunk képletegységenként [24]. A sávszerkezet, valamint a mágneses rend kialakításában ismét komoly szerepe van a  $\mathrm{Cr}^{3+}$  és  $\mathrm{Cu}^{1,07+}$  ionok lokális kristályterének. Az oktaéderes környezetben elhelyezkedő  $\mathrm{Cr}^{3+}$  ion mágneses momentuma a korábbiakkal összhangban  $\mu=3$   $\mu_B$ , melyet az XMCD mérések meg is erősítettek [22]. A közelítőleg egy vegyértékű, azaz majdnem teljesen betöltött réz ion d nívói a tetraéderes környezetben (T<sub>d</sub>) szintén felhasadnak E és T<sub>2</sub> nívókra. A réz ion T<sub>2</sub> nívóján lévő kevés lyuk  $\mu \approx 0,1$  $\mu_B$  mágneses momentuma illetve a szelén mágneses momentuma a  $\mathrm{Cr}^{3+}$  ion momentumával ellentétesen rendeződik, így  $\mu_{szat}=5$   $\mu_B/\mathrm{k.e.}$  a telítési mágnesezettség T=5 K hőmérsékleten. Ez a rendszer határhelyzetben van a mágneses és nemmágneses A alrácsú spinellek között. A  $\mathrm{Cr}^{3+}$  ionok kollineáris ferromágnessége, illetve a fémes jelleg a szelén ionokkal történő erősebb hibridizáció következménye, ellentétben a széles  $\Delta=$  2-3 eV tiltott sávval rendelkező spinell oxidokkal. Az O anion cseréjével a J<sub>BB</sub> kölcsönhatásban lezajló változást a Curie-Weiss hőmérséklet illetve az alapállapoti fázis változása jól szemlélteti, melyet az irodalmi forrásból [25] reprodukált 2.4. ábrán mutatok be.



2.4. ábra. Nem-mágneses A alrácsú króm spinellek mágneses fázisdiagramja a Curie-Weiss hőmérséklet ( $\Theta_{CW} \sim J_{BB}$ ) függvényében. Az O aniont oxigéntől- szelénig kisebb elektronnegativitású ionra cserélve, a növekvő hibridizációnak és a változó  $Cr^{3+}-Cr^{3+}$  távolságnak köszönhetően, a  $J_{BB}$  kicserélődési kölcsönhatást hangolhatjuk. (Az ábra az A kationokat Z-cink, C-kadmium, H-higany és Cu-réz, illetve a B kationt C-króm módon, O anionokat pedig szokásos vegyjelükkel jelöli.)

Napjainkban ezen a spinellen végzett Hall mérések megmutatták, hogy az anomális Hall-effektus érzéketlen a disszipatív szórásfolyamatokra [24]. Ferromágneses anyagok esetén a normális, mágneses térrel arányos Hall ellenállás mellett megjelenik egy robosztus tag, amely a mágnesezettségtől függ, ez az anomális Hall ellenállás. Ebben a ferromágneses spinellben a szelén atomokat brómmal helyettesítve, a lyuk koncentráció csökkentésével az ellenállás 3-4 nagyságrenddel megváltoztatható, úgy hogy közben a rendszer még ferromágneses marad. A kísérletből az is kiderül, hogy az anomális Hall-effektus is érzéketlen a diagonális ellenállás drasztikus változására, azaz nem lehet spinfüggő szórási mechanizmusokkal magyarázni. Ebből arra következtethetünk, hogy a jelenség tisztán a Hamilton operátorban megjelenő spin-pálya csatolás következménye. A rendszer további érdekessége, hogy a CuCr<sub>2</sub>(Br<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub> esetén bizonyos bróm koncentráció tartományban az anomális Hall-effektus előjelet vált a hőmérséklet csökkenésével, míg a mágnesezettség változatlan marad. Tehát  $\rho_{xy}$  –az általánosan elterjedt fenomenologikus képpel ellentétben– nem arányos a mágnesezettséggel, vagyis a spin-pálya kölcsönhatásban szokásosan használt elsőrendű perturbáció számítás nem ad a jelenségre kielégítő leírást.

#### 3. fejezet

# Mágneses-optikai Kerr-effektus (MOKE)

Lineárisan poláros fény polarizációja ferromágneses anyagról visszaverődve elfordul, ez a jelenség a mágneses-optikai Kerr-effektus (MOKE), melynek szemléltetését a 3.1. ábrán láthatjuk [26]. Az effektus lényege, hogy a ferromágnesek időtükrözés-invarianciát sértenek, ezért a törésmutatójuk különbözik a balra, illetve jobbra cirkulárisan poláros fotonokra, amelyek az elektromágneses tér sajátállapotai és egymás időtükrözött párjai. A lineárisan polarizált fény a két cirkuláris komponens összegeként áll elő. Mivel a két cirkuláris komponens ekvivalenciája megszűnik, azaz reflexiójuk különböző lesz, ezért mágneses anyagon történő szóródás során a fény polarizációja megváltozik.

A dolgozat során Kerr-effektus alatt mindvégig a mágneses-optikai Kerr-effektust értem.

#### 3.1. Kerr-effektus a klasszikus elektrodinamikában

A mágneses-optikai Kerr-effektus részletesebb megértéséhez, a fény polarizációs állapotainak leírása után, a klasszikus elektrodinamikát és néhány szimmetriamegfontolást alkalmazzunk.

Transzverzális elektromágneses hullám elektromos térerősségét egy kétdimenziós komplex vektortéren ábrázolhatjuk, ahol az egységnyi bázisvektorok a lineárisan polarizált állapotoknak felelnek meg. A komplex koordináta abszolút értéke



3.1. ábra. Az ábra a mágneses-optikai Kerr-effektust szemlélteti. A ferromágneses anyag felületére beeső lineárisan poláros fény polarizációja visszaverődést követően elfordul.

az adott térerősség-komponens nagyságát, a komplex koordináták arkuszainak különbsége pedig a két állapot közötti fáziskülönbséget adja:

$$\underline{E}_o = E_o^1 \underline{\hat{e}}_1 + E_o^2 \underline{\hat{e}}_2, \tag{3.1}$$

ahol  $\underline{\hat{e}}_1$ ,  $\underline{\hat{e}}_2$  a két merőleges bázisvektor. Ha a polarizációs állapot változását a térerősség irányába mutató komplex egységvektorok segítségével követjük, akkor Jones-formalizmusról beszélünk. Lineáris polarizáció esetén minden komponens valós, a térerősség a tér minden pontján egyetlen irányban oszcillál. Azt az állapotot, amikor a két komponens azonos nagyságú és a fázisuk 90°, cirkulárisan polárosnak hívjuk, mivel a terjedési irányból nézve az  $\underline{E}$  vektor egy körön mozog. Általános esetben elliptikusan poláros fényről beszélünk. Ilyenkor az  $\underline{E}$  vektor hegye egy ellipszisen fut végig, amit polarizációs ellipszisnek nevezünk.

A mágneses-optikai Kerr-effektus során a beérkező lineárisan poláros fény polarizációja a visszaverődést követően, elfordul, általános esetben elliptikusan polárossá válik. Ezt a változást két paraméterrel tudjuk leírni: a beérkező fény polarizációja és a visszavert fény polarizációs ellipszisének nagytengelye által bezárt szög a Kerr-elfordulás ( $\theta_{Kerr}$ ), a kis- és nagytengely arányának arkusz tangense a Kerr-ellipticitás ( $\eta_{Kerr}$ ).

Vizsgáljuk meg, hogyan változik a fény polarizációja ferromágneses anyag-

ról való visszaverődést követően! Ferromágneses anyagunk felülete legyen az xysíkban, pozitív félvégtelen térben az anyagunk, ellenkező oldalon vákuum van (3.1. ábra). A mágnesezettség legyen merőleges a felületre és párhuzamos a bejövő és visszavert fénynyalábbal. Ilyen geometria esetén, amely megfelel a kísérleti elrendezésnek is, poláris MOKE-ról beszélünk.

A Maxwell-egyenletek megoldását az alábbi, síkhullám alakban keressük:

$$\underline{\underline{B}} = \underline{\underline{B}}_{o} e^{i(\underline{q}\underline{r} - \omega t)}$$

$$\underline{\underline{B}} = \underline{\underline{B}}_{o} e^{i(\underline{q}\underline{r} - \omega t)}.$$
(3.2)

15

Kihasználva, hogy az optikában használatos frekvenciákra a mágneses permeabilitás értéke általában  $\mu_o$  [27], valamint a polarizáció és az elektromos térerősség között lineáris kapcsolat áll fönn, az egyenletek a következő alakúak lesznek:

$$i\underline{q} \underline{\underline{\varepsilon}} \underline{\underline{E}} = \rho$$

$$\underline{q} \times \underline{\underline{E}} = \omega \underline{\underline{B}}$$

$$\underline{q}\underline{\underline{B}} = 0$$

$$i\underline{q} \times \underline{\underline{B}} = \mu_{o}\underline{j} - i\omega\mu_{o}\underline{\underline{\varepsilon}} \underline{\underline{E}}.$$
(3.3)

Történeti okokból a fenti egyenletekben a  $\underline{j}$  a "szabad" töltéshordozók áramsűrűsége, az  $\underline{\varepsilon} \underline{E}$  pedig a "kötött" töltések által létrehozott elektromos eltolás. Ha figyelembe vesszük, hogy a szabad töltéshordozók árama is a töltésrendszer elektromos térerősségre adott válasza, akkor bevezethetjük a komplex dielektromos állandót és a komplex vezetőképességet:

$$\hat{\underline{\varepsilon}} = \underline{\varepsilon} + \frac{i\underline{\sigma}}{\varepsilon_o\omega} 
\hat{\underline{\sigma}} = \underline{\sigma} - i\omega\varepsilon_o(\underline{\varepsilon} - 1)$$
(3.4)

Az így bevezetett komplex mennyiségekkel a Maxwell-egyenletek az alábbi

alakúak:

$$i\underline{q} \ \varepsilon_{o}\underline{\hat{\underline{\varepsilon}}} \ \underline{\underline{E}} = 0$$

$$\underline{q} \times \underline{\underline{E}} = \omega \underline{\underline{B}}$$

$$\underline{q}\underline{\underline{B}} = 0$$

$$i\underline{q} \times \underline{\underline{B}} = -\frac{i\omega}{c^{2}}\underline{\hat{\underline{\varepsilon}}} \ \underline{\underline{E}}.$$
(3.5)

Ebben a felírásban az első egyenlet tartalmazza a töltéssűrűségre vonatkozó kontinuitási egyenletet. A második és negyedik egyenlet felhasználásával az alábbi sajátérték-egyenletet kapjuk:

$$\underline{q} \times (\underline{q} \times \underline{E}) + \frac{\omega^2}{c^2} \hat{\underline{\varepsilon}} \ \underline{E} = 0, \qquad (3.6)$$

amely a térerősség és a terjedési irány között teremt kapcsolatot, valamint tartalmazza a diszperziós relációt az adott közegre. Köbös szimmetria és időtükrözésinvariancia esetén, a Neumann-elvnek megfelelően a dielektromos tenzornak egyetlen független eleme van. Ha az nem zérus, akkor az elektromos térerősség merőleges a terjedési irányra, és ez a két vektor – a második Maxwell-egyenlet felhasználásával – megadja a mágneses indukciót is. A polarizációra semmilyen megszorításunk nincsen, tehát a síkhullámunk polarizációtól függetlenül, izotróp módon terjed.

Ha az anyagunkat külső mágneses térbe helyezzük vagy spontán mágnesezettsége van, akkor az időtükrözés-invariancia sérül. Ebben az esetben a dielektromos tenzor a következő alakú lesz, ha a mágneses tér vagy a mágnesezettség irányát a z tengellyel párhuzamosnak választjuk:

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & 0\\ -\varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xx} & 0\\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix}.$$
(3.7)

A mágnesezettséggel párhuzamosan haladó fény esetén – a fenti mátrixot diagonalizálva – két különböző dielektromos állandót kapunk ( $\varepsilon_{\pm}=\varepsilon_{xx}\pm i\varepsilon_{xy}$ ), amely a két cirkulárisan poláros állapothoz tartozik. Láthatóan a nem-diagonális elemek miatt lesz az anyag optikailag aktív. A visszavert fény amplitúdó- és fázisváltozását egy komplex mennyiséggel, a reflexiós együtthatóval írjuk le. Fresnel formulájából tudjuk, hogy a visszaverő felületre normális irányból érkező fény esetén:

$$r_{\pm} = \frac{1 - n_{\pm}}{1 + n_{\pm}},\tag{3.8}$$

ahol  $n_{\pm} = \sqrt{\varepsilon_{\pm}}$  a komplex törésmutató. Esetünkben a reflexiós együtthatók a Jones-vektorok terében, cirkuláris bázisban egy 2×2-es diagonális mátrixot alkotnak. A reflexiós együtthatók segítségével pedig kifejezhetjük a Kerr-paramétereket:

$$\theta_{Kerr} = \frac{arc(r_{-}) - arc(r_{+})}{2}$$
  
$$\eta_{Kerr} = \frac{|r_{+}|^{2} - |r_{-}|^{2}}{2(|r_{+}|^{2} + |r_{-}|^{2})}.$$
(3.9)

Mivel a mágneses-optikai Kerr-effektus definíció szerint a visszaverődést követő polarizáció elfordulás, ezért a felülethez közeli, behatolási mélységgel jellemezhető tartomány mágnesezettsége határozza meg a Kerr paramétereket.

Nyilvánvaló, hogy az optikai vezetőképességben is megjelennek nem-diagonális elemek (3.4. egyenlet), tehát a Kerr-effektus nem más, mint a Hall-effektus nagyfrekvenciás megfelelője. A Hall-effektusnál transzverzálisan folyó áram a MOKEnál a mintában ébredő transzverzális elektromos polarizációnak felel meg, amely a visszavert nyaláb polarizáció változásáért felelős. Feltéve, hogy a nem-diagonális komponensek kicsik a diagonálishoz képest:

$$\Phi_{Kerr} = \theta_{Kerr} + i\eta_{Kerr} = \frac{-\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}\sqrt{1 + \frac{i\sigma_{xx}}{\varepsilon_o\omega}}} = \frac{-\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}\sqrt{\varepsilon_{xx}}}.$$
(3.10)

A fenti képletből kitűnik, hogy a két Kerr paraméter egy válaszfüggvény valós illetve képzetes része, így közöttük Kramers-Kronig reláció áll fenn, amely kis szögek esetén az alábbi alakú [28]:

$$\theta_{Kerr}(\omega) = \frac{2}{\pi} \wp \int_0^\infty \frac{\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \eta_{Kerr}(\omega') d\omega'$$
  
$$\eta_{Kerr}(\omega) = -\frac{2}{\pi} \wp \int_0^\infty \frac{\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \theta_{Kerr}(\omega') d\omega'.$$
 (3.11)

#### 3.2. A mágneses-optikai Kerr-effektus mikroszkopikus eredete

Az elektrodinamikai számolásból látható, hogy a dielektromos tenzor nemdiagonális komponensei felelősek a mágneses-optikai aktivitás kialakulásáért. A mágneses-optikai jelenségek megértéséhez a dielektromos tenzor vagy az ezzel ekvivalens vezetőképesség tenzor elemeinek mikroszkopikus eredetét kell tisztáznunk, a fény és az elektronrendszer kölcsönhatását kell leírnunk [4]. Ehhez elsőként a rendszer Hamilton-operátorát és annak sajátérték-problémájának megoldását kell ismernünk. A ferromágneses anyagokat leíró Hamilton-operátor tartalmazza a kicserélődési kölcsönhatást és gyakran megjelenik benne a relativisztikus eredetű spin-pálya csatolás, ezért a spin- illetve pályamomentumban degenerált nívók felhasadnak (3.2. ábra). Ebben a rendszerben vizsgáljuk a külső elektromágneses tér, mint perturbáció hatását. A perturbációt leíró úgynevezett dipól operátor az alábbi alakú:

$$H' = \frac{e}{m\underline{p}} \cdot \underline{A},\tag{3.12}$$

ahol <u>A</u> a fény elektromágneses terének vektorpotenciálja. A fény a mágnesesen felhasadt szintek között hoz létre átmeneteket. A perturbáló mátrixelemek ismeretében, a lineáris válaszelmélet segítségével, kiszámítható a válaszfüggvény.

Az optikai kísérletekben használt fény hullámhossza jóval nagyobb, mint az atomok közötti távolság, ezért a perturbációszámítás során a térerősség térbeli változását figyelmen kívül hagyjuk. Ez a feltételezés egyúttal azt is jelenti, hogy a gerjesztett rendszer impulzus változását elhanyagoljuk. Ez az ún. hosszúhullámú közelítés.

Optikai átmenetek gerjesztése esetén, az energia és az impulzus megmaradása mellett, teljesülniük kell a kiválasztási szabályoknak is, amelyeket legáltalánosabban a csoportelmélet segítségével fogalmazhatunk meg. Egy optikai átmenet akkor megengedett, ha a gerjesztést leíró mátrixelemhez rendelhető tenzorszorzatábrázolás tartalmazza az egység ábrázolást [29]:

$$A_1 \in \langle \Gamma_i | \Gamma_{op} | \Gamma_f \rangle \implies A_1 \in \Gamma_i \otimes \Gamma_{op} \otimes \Gamma_f, \tag{3.13}$$

ahol A<sub>1</sub> az egység ábrázolás,  $\Gamma_i$ ,  $\Gamma_f$  és  $\Gamma_{op}$  a kezdeti- és végállapothoz valamint az operátorhoz tartozó irrepek. A fenti kifejezésben hallgatólagosan feltettük, hogy minden operátor felbontható, úgynevezett irreducibilis operátorokra, melyek adott irrep szerint transzformálódnak. A tételt hasznos kimondani a következő alakban is: egy  $\langle \Gamma_i | \Gamma_{op} | \Gamma_f \rangle$  mátrixelem akkor és csak akkor nem tűnik el, ha  $\Gamma_i \in \Gamma_{op} \otimes \Gamma_f$ .

Az egyik legegyszerűbb esetben, ha a csoport csak az egységet és az inverziót tartalmazza, páros (garade) és páratlan (ungarade) állapotokat különböztetünk meg, és elektromos dipólátmenet esetén a paritásra vonatkozó kiválasztási szabályt kapjuk: csak a kezdőállapottal ellenkező paritású végállapotba gerjeszthetünk.



3.2. ábra. Optikai átmenetek atomi s és p pályák között. A kezdő- és végállapotok a spin-pálya és a kicserélődési kölcsönhatásnak köszönhetően felhasadnak, melynek következtében véges nem-diagonális vezetőképesség jelenik meg. A bal oldali esetben a kicserélődés, míg a jobb oldalon a spin-pálya kölcsönhatás a nagyobb. Előbbi esetben a pályák eltolódása dominál és a nem-diagonális spektrum képzetes része diszperzív jellegű, míg az utóbbi esetben a mátrixelemek különbsége a meghatározó, ami disszipatív jellegű spektrumhoz vezet. Hullámfüggvényeket a szokásos kvantumszámokkal jelöltem:  $|L, m, s_z\rangle$ .

Abban az esetben, ha a hidrogénszerű atom optikai gerjesztéseit vizsgáljuk a kiválasztási szabályok a következő alakúak:  $\Delta L = \pm 1$  és  $\Delta m = \pm 1$ , cirkuláris pola-

rizáció esetén. Azaz az elektronrendszer impulzusmomentuma ±1-el változik az átmenet során, tehát csak s→p, p→d, stb. gerjesztések lehetségesek, és ugyanez érvényes az impulzusmomentumnak a foton terjedési irányával párhuzamos komponensére is. A teljes rendszerre az impulzusmomentum z komponensének megmaradását a  $[L_z,p_\pm]=\pm p_\pm$  azonosság felhasználásával könnyen beláthatjuk, ahol  $p_\pm=p_x\pm ip_y$  az impulzus operátor cirkuláris bázisban. A  $p_\pm$  operátorok a jobbra illetve balra cirkuláris fotonok impulzusmomentumának megfelelően, éppen ±1-el változtatják meg a kezdőállapot impulzusmomentumának z komponensét:

$$L_z p_{\pm} |l, m\rangle = p_{\pm} L_z \pm p_{\pm} |l, m\rangle = (m \pm 1) p_{\pm} |l, m\rangle$$
 (3.14)

A mérhető fizikai mennyiség, jelen esetben valamely optikai válaszfüggvény, és a kvantummechanikai modell között a lineáris válaszelmélet teremt kapcsolatot. Általában a komplex vezetőképességet szokás számítani, amelynek a disszipációt kifejező tagjait a lineáris válaszelméletből ismert Kubo-formula segítségével hatá-rozhatjuk meg:

$$Re(\sigma_{xx}(\omega)) = \frac{\pi^2}{2m_e^2\omega\Omega_c} \sum_{i,f} f(E_i)[1 - f(E_f)] \times [|\langle i|\hat{p}_+|f\rangle|^2 + |\langle i|\hat{p}_-|f\rangle|^2] \\ \times \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$
$$Im(\sigma_{xy}(\omega)) = \frac{\pi e^2}{4m_e^2\omega\Omega_c} \sum_{i,f} f(E_i)[1 - f(E_f)] \times [|\langle i|\hat{p}_+|f\rangle|^2 - |\langle i|\hat{p}_-|f\rangle|^2] \\ \times \delta(E_f - E_i - \hbar\omega).$$
(3.15)

Az (i kezdeti állapot és  $|f\rangle$  végállapot között az elektromágneses sugárzás a p<sub>±</sub> operátorok mátrixelem-négyzetének megfelelő valószínűséggel gerjeszt átmeneteket az f(E<sub>i</sub>) betöltöttségű nívókról az 1-f(E<sub>f</sub>) valószínűséggel betöltetlen végállapotokba. Az átmenetek során a fény  $\hbar\omega$  energiája megegyezik az E<sub>i</sub> kezdeti- és E<sub>f</sub> végállapotbeli energiák különbségével.

A 3.15. egyenletből láthatjuk, hogy a véges mágnesezettség háromféleképpen befolyásolhatja a nem-diagonális vezetőképességet. Elsőként: az anyag mágnesesoptikai aktivitást mutat, ha az  $\langle i |$  kezdeti- és  $|f \rangle$  végállapot közötti mátrixelemek különbözőek p<sub>+</sub>-ra és p<sub>-</sub>-ra. Másodsorban ferromágnesekre jellemző kicserélődési és spin-pálya kölcsönhatás spin és pálya impulzusmomentumtól függően eltolhatja az E<sub>i</sub> kezdeti- és E<sub>f</sub> végállapotok energiaszintjeit. A kiválasztási szabályok miatt ezen szintek közötti átmeneteket csak az egyik cirkuláris komponenssel gerjeszthetjük, így más-más lesz az abszorpciós spektrum a jobbra illetve balra cirkulárisan polarizált fényre, ahogyan a 3.2. ábra mutatja. Végül a nem-diagonális vezetőképesség 3.15. egyenletbeli felírásában szerepel az elektron kezdeti- és végállapotok betöltési függvénye is. Ez lehetővé teszi, hogy spinfüggő állapotsűrűség esetén az anyag szintén optikailag aktív legyen. Kis energiás optikai folyamatoktól (fémes elektronok gerjesztése) eltekintve a Kerr-effektus általában arányos a mágnesezettséggel.

A 3.15. egyenlet alapján a diagonális vezetőképesség a jobbra és a balra cirkuláris fotonok által gerjesztett spektrumok összegével, míg a nem-diagonális vezetőképesség ezen spektrumok különbségeként áll elő:

$$\sigma_{xy} \propto S_+ f(\omega - \lambda/2) - S_- f(\omega + \lambda/2). \tag{3.16}$$

Feltéve, hogy a kicserélődési, illetve spin-pálya kölcsönhatás miatti  $\lambda$  eltolódás az inverz élettartamhoz ( $\gamma$ ) képest kicsi, a nem-diagonális vezetőképesség az alábbi alakú lesz:

$$\sigma_{xy} \approx S \frac{\partial f(\omega)}{\partial \omega} \lambda + \Delta S f(\omega), \qquad (3.17)$$

ahol S<sub>+</sub>/S<sub>-</sub> a balra/jobbra cirkuláris fotonokhoz tartozó oszcillátorerősség, amely az átmeneti mátrixelem négyzetével arányos,  $S = \frac{S_++S_-}{2}$  és  $\Delta S = S_+-S_-$ , végül  $f(\omega)$ pedig a diagonális spektrum. Abban az esetben, ha a jobbra és a balra cirkuláris fotonok által gerjesztett átmenetekre teljesül, hogy  $\frac{\Delta S \sqrt{2}\gamma}{S\lambda} \gg 1$ , vagyis az eltolódás kicsi az oszcillátor erősségek különbségéhez képest, akkor a nem-diagonális vezetőképesség képzetes része, a diagonális vezetőképesség valós részéhez hasonlóan, disszipatív jellegű. Ezt a jelalakot paramágnesesnek nevezzük. Ellenkező esetben, ha az átmenetek erőssége közelítőleg azonos ( $\Delta S\approx 0$ ), csak a spektrumok egymáshoz képest eltolódnak, akkor a nem-diagonális vezetőképesség képzetes része diszperzív jellegű, amit diamágneses vonalalakként említ az irodalom [4, 30].

A fenti két határesetet az 3.2. ábrán, s-ről p atomi nívóra való gerjesztés esetén szemléltetem. A modell rendszer alapállapota s pálya, gerjesztett állapota pedig egy p nívó, továbbá perturbációként figyelembe vesszük a mágneses rendszerekre jellemző kicserélődési kölcsönhatást, valamint a spin-pálya csatolást. A szomszédos atomok vagy ionok spinjei közötti kicserélődési kölcsönhatást, az átlagtér elméletekben megszokott módon, egy effektív mágneses tér segítségével írjuk le, amely mutasson a fény terjedésével párhuzamosan, a z tengely irányába:

$$H = H_s + H_p + 2\mu_B S_z B_{eff} + \zeta \underline{L} \ \underline{S}.$$
(3.18)

Tételezzük fel, hogy a kezdőállapot tökéletesen spin polarizált, azaz az L=0 nívón az egyik spin állapot ( $\uparrow$ ) teljesen betöltött, míg a másik üres ( $\downarrow$ ).

Elsőként vizsgáljuk meg azt az esetet, amikor a kicserélődési kölcsönhatás erősebb a spin-pálya csatolásnál. A nívószerkezet, valamint a cirkuláris spektrumok a 3.2./**a** ábrán láthatók. A kicserélődési kölcsönhatás következménye, hogy csak  $\uparrow$ spinek vannak a rendszerben, a spin-pálya csatolás pedig a végállapotok kicsi,  $\lambda = \zeta$ felhasadásához vezet. A Im( $\sigma_{xy}$ ) spektruma diszperzív jellegű, hiszen a cirkuláris spektrumok eltérését csak a spin-pálya csatolás miatti  $\zeta$  eltolódás adja ( $\Delta S=0$ ).

Ezzel szemben, ha a spin-pálya csatolás sokkal erősebb, mint a kicserélődés, és ez utóbbi energiája elhanyagolható az inverz élettartamhoz képest, akkor  $\hbar\omega \approx \Delta E - \zeta/2$  és  $\hbar\omega \approx \Delta E + \zeta$  energiával lehet gerjeszteni a rendszert (3.2./b ábra). A  $\hbar\omega \approx \Delta E + \zeta$  energiával gerjesztett állapotok hullám függvényében megjelenő Clebsh-Gordan együtthatók miatt, az oszcillátorerősségek különbözőek lesznek. Ezt a különbséget a Wigner-Eckart tétel segítségével fejezhetjük ki:

$$\langle p, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{3}{2} | p_{+} | s, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle = -\frac{1}{\sqrt{3}} \langle p | \underline{p} | s \rangle$$

$$\langle p, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} | p_{-} | s, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle = -\frac{1}{3} \langle p | \underline{p} | s \rangle,$$

$$(3.19)$$

ahol az állapotok  $|L, S, J, J_z\rangle$  szerint vannak indexelve. Tehát ebben az esetben a 3.2./b ábrán szemléltetett módon a mátrixelemek különbözősége adja a nemdiagonális vezetőképességet, ezért annak paramágneses spektruma lesz.

Végezetül megállapíthatjuk, hogy diamágneses esetben akkor kapunk nagy mágneses-optikai aktivitást, ha a diagonális spektrum hirtelen változik (3.17. képlet): sáv-sáv átmeneteknél, exciton gerjesztéseknél vagy kvantumgödör félvezető struktúrák rezonanciáinál [31]. Paramágneses átmeneteknél, magától értetődő módon nagy oszcillátorerősség szükséges a nagy MOKE jelhez, amely erős spin-pálya kölcsönhatás vagy inverzió szimmetria sértés esetén lehetséges. Ez utóbbi feltétel hatását remekül demonstrálja, hogy a periodikusan növesztet SrTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub>/La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>MnO<sub>3</sub> mágneses szerkezet inverziósértő szuperrácsot hoz létre, mely óriási,  $\theta_{Kerr}$ =8° Kerr forgatást okoz [32].

#### 4. fejezet

#### Mágneses-optikai spektroszkópia

#### 4.1. A komplex Kerr-szög nagy felbontású detektálása

A Kerr paraméterek spektrumának érzékeny detektálására két különböző módszer létezik. Az egyik paraméter mérését követően a másikat Kramers-Kronig transzformációval határozhatjuk meg (lásd 3.11. egyenlet), vagy mindkét paramétert egyszerre megmérjük, azaz mágneses-optikai ellipszometriát végzünk.

A Kerr elfordulás ( $\theta_{Kerr}$ ) legérzékenyebb detektálása az ún. kiegyensúlyozott fotodióda híd alkalmazásával lehetséges, mellyel kevesebb, mint egy mikroradián Kerr elfordulás is mérhető ( $10^{-5}$ - $10^{-4}$  fok) [33]. Azonban a Kerr-ellipticitást ezzel a módszerrel nem lehet közvetlenül meghatározni, az előbb említetteknek megfelelően Kramers-Kronig transzformációval számítható (lásd 3.11. egyenlet). A módszer vázlata a 4.1. ábrán látható.

A mintára érkező lineárisan poláros fény visszaverődés után egy Glan-Taylor polarizátoron halad át, amely olyan lineárisan poláros komponensekre választja szét, melyek az eredeti polarizációs tengelyhez képest  $\pm 45^{\circ}$ -ban állnak. A két fénysugár egy-egy fotodiódára esik, ezek jele egy differenciális erősítőre kerül. Így a differenciál erősítőn csak akkor kapunk jelet, ha a polarizáció elfordul, hiszen az eredeti polarizáció egyenlő arányban tartalmazta a  $\pm 45^{\circ}$ -ban polarizált komponenseket.

Gyakran szükséges a mágneses-optikai spektrum alacsony hőmérsékleteken történő mérése, hiszem számos ferromágneses anyag Curie hőmérséklete kisebb, mint



4.1. ábra. A kiegyensúlyozott fotodióda híd módszerével a polarizáció elfordulást úgy detektáljuk, hogy a reflektált nyalábot egy Glan-Taylor polarizátorral a beérkező fénysugár polarizációjához képest  $\pm 45^{\circ}$ -os komponensekre bontjuk, majd egy-egy fotodiódával mérjük az intenzitásukat. Egy differenciális erősítő segítségével az intenzitások különbségét detektáljuk, ami a Kerr elfordulással arányos.

a szobahőmérséklet. Ilyen alacsony hőmérsékletű mérések esetén a mintákat átlátszó optikai ablakkal rendelkező optikai kriosztátokban vizsgálják. A ferromágneses minta doménszerkezetének orinetálására szolgáló mágnes szórt terének hatására, az optikai ablak véges Faraday rotációt mutat (a Faraday effektus a Kerr-effektus transzmisszióbeli párja). Ez az effektus a mért Kerr elfordulás spektrumban egy nem kívánatos frekvenciafüggő alapvonalat ad, ami azonban az ellipticitás mérésénél nem jelenik meg. A módszer másik hátránya, hogy ha a Kerr elfordulást a spektrum egy keskeny tartományán ismerjük, a Kramers-Kronig transzformációval számított Kerr ellipticitás értéke bizonytalan.

A kísérleteimben az úgynevezett modulációs technikát használom, amely lehetővé teszi, hogy jó felbontás mellett –  $\leq 10^{-3}$ - $10^{-4}$  fok a Kerr paraméterekben – mágneses-optikai ellipszometriát végezzünk [34]. Ennek a módszernek a kulcsa a fotoelasztikus modulátor, amely egy kezdetben izotróp, optikailag átlátszó kristályt anizotróp módon deformál, így az kettőstörővé válik. A deformáció tengelyével párhuzamos ill. arra merőleges polarizációjú fénysugarak között, a kristályon való áthaladást követően a deformációval arányos,  $\delta$  fázis különbség lesz. Ha 45°-ban polarizált fény halad át a modulátoron és a kristály deformációját időben szinuszosan változtatjuk – tehát a fáziskülönbséget  $\delta(t) = \delta_o \sin(2\pi ft)$  szerint szinuszosan moduláljuk, – úgy, hogy a fáziskülönbség maximuma  $\delta_o = \pi/2$  legyen, akkor a fény polarizációja a kezdeti lineáristól, a jobbra cirkuláris, majd ismét lineáris, és végül balra cirkuláris állapotig változik (4.2. ábra).



4.2. ábra. Az ábrán a fotoelasztikus modulátor polarizációra kifejtett hatását láthatjuk. Az a, részen a szinuszosan változó deformáció hatására a transzmittált nyaláb polarizációja először lineáris, majd a jobbra ill. balra cirkuláris polarizációkon át ismét lineárisan poláros lesz. A nyaláb intenzitása azonban időben változatlan. A b, rész azt az esetet ábrázolja, amikor a fényútba olyan mintát helyezünk, melynek csak Kerr rotációja van. Ilyenkor csak a cirkuláris komponensek közötti fázis különbség változik, így a tisztán jobbra vagy balra cirkulárisan polarizált nyalábra nincs hatással, tehát a moduláció második felharmonikusa szerint változik az intenzitás. Végül abban az esetben, ha a vizsgált anyagnak csak Kerr ellipticitás van, ahogyan a c, rész mutatja, akkor a két cirkuláris polarizáció amplitúdója is különbözik, ezért az intenzitás a moduláció első harmonikusa szerint változik.

A fotoelasztikus modulátor mögött a polarizációs állapotot a következő két komponensre bonthatjuk: a deformációs tengelyre merőleges polarizáció (merőleges állapot) időben állandó, a deformációs tengellvel párhuzamos polarizáció (párhuzamos állapot) ehhez képest  $\delta(t)$  időben változó fázistolást szenved el. Ha a minta izotróp, akkor a merőleges polarizációval egyező irányban lévő analizátor mögött csak időben állandó intenzitást detektálunk. Azonban ha a minta Kerr rotációja véges, akkor a modulált polarizációt beforgatja az analizátor síkjába. Másrészről, amennyiben csak Kerr rotáció lenne, annak hatása a visszaverődés során csak a cirkuláris komponensek közötti fázis különbségben jelentkezne, így a tisztán jobbra vagy balra cirkulárisan polarizált nyalábra nem lenne hatással (lásd 3.9. egyenlet). Ezért a minta modulált polarizációra adott válaszának második felharmonikusában tudjuk a Kerr elfordulást mérni. A Kerr ellipticitás ellenben a két cirkuláris polarizációjú állapot reflektivitásának különbségével arányos, ezért ezt az első harmonikus detektálásával tudjuk meghatározni (lásd 3.9. egyenlet). A következőkben megmutatom, hogy e két mágneses-optikai paramétert a 4.3. ábrán bemutatott fényút esetén hogyan határozhatjuk meg [34].



4.3. ábra. Az ábrán a modulációs technikával megvalósított MOKE mérés fényútjának vázlatát mutatom be. A forrásból érkező fényt a fotoelasztikus modulátor optikai tengelyéhez képest 45°-ban polarizáljuk. A polarizációs állapot a modulátoron való áthaladás során megváltozik. A mintáról visszaverődő nyalábot a  $\phi$ szögben álló analizátor mögött detektáljuk.

A deformáció tengelyéhez képest 45°-ban polarizált fény a modulátoron való áthaladás után a mintára esik. A visszaverődés során a Kerr-effektusnak köszönhetően a polarizációja megváltozik. Ezt követően egy  $\phi \approx 0$  szögben álló analizátor mögött mérjük az intenzitását, amelyet az alábbi módon fejezhetünk ki a komplex reflexiós együtthatók segítségével:

$$I = \frac{\varepsilon E^2 R}{16\pi} \{ 1 + 2\eta_{Kerr} \sin\delta(t) + \sin(2\theta_{Kerr} + 2\phi)\cos\delta(t) \},$$
(4.1)

ahol R= $\frac{1}{2}(r_+^2+r_-^2)$ . A Bessel függvények segítségével a szinusz ill. koszinusz függ-

vények argumentumában szerepelő szinuszosan változó fázisok kifejthetőek:

$$sin(\delta_o sin2\pi ft) = 2J_1(\delta_o)sin2\pi ft + \dots$$
  

$$cos(\delta_o sin2\pi ft) = J_o(\delta_o) + 2J_2(\delta_o)sin4\pi ft + \dots$$
(4.2)

A kifejtés után a modulálatlan fényintenzitás ill. a modulációs frekvencia első és második harmonikusában mért intenzitás segítségével a Kerr paraméterek kifejezhetőek. Általában ezek a szögek kicsik, ezért az alábbi intenzitások hányadosai arányosak azokkal:

$$\frac{I_f}{I_o} = A \frac{J_1(\delta_o)\Delta R/R}{1 + J_o(\delta_o)sin(2\theta_{Kerr} + 2\phi)} \approx 4AJ_1(\delta_o)\eta_{Kerr}$$

$$\frac{I_{2f}}{I_o} = B \frac{2J_2(\delta_o)sin(2\theta_{Kerr} + 2\phi)}{1 + J_o(\delta_o)sin(2\theta_{Kerr} + 2\phi)} \approx 4BJ_2(\delta_o)[\theta_{Kerr} + \phi]$$
(4.3)

A képletekben szereplő A, B mennyiségeket – a dc intenzitással való normálás miatt – kizárólag a detektor előerősítőjének és a jeleket továbbító kábeleknek az átviteli függvénye adja meg, értéküket kalibrációval kell meghatározni. Ehhez felhasználjuk, hogy a második felharmonikus kifejezésében a Kerr szög és az analizátor szöge azonos szerepet játszik. Az intenzitás második harmonikusát az analizátor  $\pm \phi_o$  állásánál mérve a kalibráció elvégezhető:

$$([I_{2f}/I_o]_{+\phi_o} - [I_{2f}/I_o]_{-\phi_o})/2\phi_o = 4BJ_2(\delta_o)$$
(4.4)

Az ellipticitást hasonló módon kalibrálhatjuk, ha a fotoelasztikus modulátort követően egy  $\lambda/4$ -es lemezt helyezünk el. Ebben az esetben az időfüggő fázist  $\pi/2$ -vel eltoljuk:

$$I = \frac{\varepsilon E^2 R}{16\pi} \{ 1 - 2\eta_{Kerr} \cos\delta(t) + \sin(2\theta_{Kerr} + 2\phi) \sin\delta(t) \}$$
(4.5)

Mivel a polarizátor szöge a szinusz függvény argumentumába kerül, ezért most az intenzitás első harmonikusával arányos jelet tudjuk kalibrálni:

$$([I_f/I_o]_{+\phi_o} - [I_f/I_o]_{-\phi_o})/2\phi_o = 4AJ_1(\delta_o)$$
(4.6)

Láthatóan a modulációs technika segítségével egy adott hullámhosszon végzett mérésből mind a Kerr elfordulást mind a Kerr ellipticitást meg lehet határozni, valamint a modulált intenzitások lock-in detektálásának köszönhetően a Kerr paramétereket  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  fok pontossággal lehet mérni. Mindezért méréseim során a modulációs technikát alkalmaztam.

#### 4.2. Kerr spektroszkópia a látható és az ultraibolya tartományokban

A közeli infravörös (NIR), látható (VIS) és ultraibolya (UV) tartományokban megfelelő intenzitású források állnak rendelkezésre ahhoz, hogy egyszerű monokromátor segítségével a forrás spektrumából adott hullámhosszal rendelkező nyalábot válasszunk ki és azzal megmérjük a minta mágneses-optikai válaszát. A kiválasztott hullámhossz változtatásával a Kerr paraméterek mérése a modulációs technikával a fent bemutatott módon az egész NIR-UV tartományban elvégezhető.

A fotoelasztikus modulátorban deformáció hatására kettőstörővé váló kristály  $\Delta$ n törésmutató különbsége arányos az alkalmazott deformációval. A létrejövő fázistolást az alábbi egyenlet adja meg:

$$\delta = \frac{2\pi\Delta n(\lambda)}{\lambda},\tag{4.7}$$

Mivel a monokromátoros elrendezésben a nyaláb hullámhossza jól definiált, ezért a  $\Delta$ n törésmutató különbséget a PEM vezérlő egysége úgy változtatja a hullámhossz függvényében, hogy a  $\delta_o$  modulációs amplitúdó állandó maradjon. Ezért a kalibráció feladata a 4.3. egyenletben szereplő A, B paraméterek meghatározása a hullámhossz függvényében. A Kerr rotáció esetén a megismert módon járunk el, azonban a Kerr ellipticitás kalibrációjához szükséges lenne minden hullámhosszon megfelelő  $\lambda/4$ -es lemez. A kalibrációt legegyszerűbben a fotoelasztikus modulátor és az analizátor közzé helyezett fázistolólemezzel végezhetjük el [35]. A fázistolólemez a gyors- és a lassútengelyével párhuzamos lineáris polarizációk közötti  $\delta_{\lambda}$ fáziskülönbséget is a 4.7. egyenlet adja meg, ahol  $\Delta$ n( $\lambda$ ) az optikailag gyors és lassú tengellyel párhuzamos lineárisan poláros fény törésmutató különbsége. A fázistolás hullámhosszfüggő, – feltéve, hogy a  $\Delta$ n( $\lambda$ ) állandó – a hullámhosszal fordítottan arányos. Ha az analizátor  $\pm \phi_o$  szöge melletti spektrumokat kivonjuk egymásból az alábbi kifejezést kapjuk:

$$([I_f/I_o]_{+\phi_o} - [I_f/I_o]_{-\phi_o})/2\phi_o = 4AJ_1(\delta_o)sin(\delta_\lambda)$$
(4.8)

31

A hullámhossz változtatásával a fenti különbségben oszcillációkat tapasztalunk, melynek burkolója a kalibrációs görbét adja. A kalibrációs görbe pontos meghatározásához célszerű nagy  $\delta_{\lambda}$  fázistolással, vagyis nagy  $\Delta n(\lambda)$  törésmutató különbséggel rendelkező fázistolólemezt választani.

#### 4.3. Kerr spektroszkópia az infravörös tartományban

A közép infravörös (MIR) tartományban az fényforrások fényessége már nem elég ahhoz, hogy a monokromátoros Kerr spektroszkópiával a fenti pontosságot elérjük, hiszen a környezet infrasugárzásának a zaja jelentős ebben a tartományban. A közismerten nagy intenzitású szinkrotron források fényessége az infravörös tartományban végzett mérésekhez is megfelelő lenne, ezekhez azonban nehéz hozzáférni. Egyszerű fényforrások esetén az úgynevezett Fourier transzformációs infravörös (FT-IR) Kerr spektroszkópiával lehet elérni a kívánt pontosságot. Ebben az esetben a forrás fényének teljes spektruma a mintára jut és egy interferométerrel határozzuk meg a mért mennyiség energia függését.

Az FT-IR spektroszkópia a Wiener-Khintchin tételen alapul, miszerint az autokorrelációs függvény Fourier transzformáltja a spektrál függvényt adja:

$$S(\omega) = \int \langle E^*(t)E(t+\tau)\rangle e^{i\omega\tau}d\tau$$
(4.9)

Az autokorrelációs függvényt interferométer segítségével határozhatjuk meg. Például, ha a forrásból kilépő fényt egy Michelson interferométeren vezetjük át, egyik tükrének mozgatásával hangolhatjuk a nyalábok közötti  $\tau$  időkülönbséget. A mintáról visszaverődő intenzitást a tükör pozíciójának függvényében ábrázolva az autokorrelációs függvényt kapjuk egy véges intervallumon. A kísérletekben mért autokorrelációs függvényt interferogramnak nevezzük.

A véges intervallum fontos következménye, hogy a Fourier transzformáció so-

rán az autokorrelációs függvény és egy ablakfüggvény szorzatát integráljuk. Legegyszerűbb esetben ez az ablakfüggvény a mért hullámhossz tartományban egy, azon kívül nulla, azonban az ilyen burkoló következménye, hogy egy éles csúcs Fourier transzformáltja kiszélesedik és a spektrum negatív értékeket is tartalmaz. Ezt  $\omega_o$  frekvenciájú monokromatikus fényre,  $I_{valódi}(\omega) = I_o \delta(\omega - \omega_o)$ , egyszerűen láthatjuk:

$$I_{m\acute{e}rt}(\omega') = \frac{1}{2\pi} \int dt \int d\omega I_{val\acute{o}di}(\omega) cos(\omega t) \times (\Theta(T+t) - \Theta(T-t)) cos(\omega' t) =$$
$$= \frac{I_o}{2\pi} \left[ \frac{sin((\omega_o - \omega')T)}{\omega_o - \omega'} + \frac{sin((\omega_o + \omega')T)}{\omega_o + \omega'} \right]. \tag{4.10}$$

Megfelelő ablakfüggvény választásával elkerülhetőek a negatív értékek, ezt az eljárást apodizációnak nevezik. Azonban a csúcs kiszélesedése véges mintavételezési tartománynak köszönhető, így meghatározza a spektrum felbontását. A fenti egyszerű ablakfüggvényre a csúcs félértékszélessége:

$$\delta\omega \approx \frac{3,79}{T},\tag{4.11}$$

melyet az apodizáció tovább növel.

A detektálható spektrum szélességére megszorítást jelent, hogy a spektrométerekben a mozgó tükör pozícióját nem ismertjük folytonosan, hanem csak diszkrét pontokban. A forrás fénye mellett az interferométerbe egy lézer fényt is becsatolnak, és a mozgó tükör helyzetét ennek a lézernek az interferencia csíkjai alapján határozzák meg. Általában két ilyen interferencia csík közötti távolság, azaz a lézer félhullámhossza adja a tükör legkisebb detektálható  $\Delta$  elmozdulását. Az interferogram Fourier transzformáltját a következő összeggel adhatjuk meg:

$$I(\omega) = \sum_{n} I(n)cos(\omega n)$$
(4.12)

Mint látható az összeg  $\pm \omega$ , valamint  $\omega' = \omega \pm \frac{m}{2\Delta}c$  frekvenciákra azonos értéket ad, ezért a legnagyobb detektálható frekvencia:  $\omega_{max} = \frac{2\pi c}{\Delta}$ .

Ideális esetben az interferogram páros függvény, ezért a Fourier transzformáltja valós. Azonban a nulla fáziskülönbséghez tartozó pozíció bizonytalansága, valamint az elektronikus és optikai eszközök fázistolásai miatt a spektrumnak képzetes része is lesz, amelyet fáziskorrekciós algoritmusokkal kiküszöbölhetünk.

A MOKE spektroszkópia során három interferogramot kell detektálni, hiszen a modulációs frekvencia első és második felharmonikusához tartozó inteferogramokat is mérjük, melyekből Fourier transzformálás után az ismert módon számíthatjuk a komplex Kerr szöget. A mágneses-optikai spektroszkópia során további nehézséget jelent, hogy a MIR tartományban nincs hatékony polarizátor. Ezért a mérések jel-zaj viszonya romlik, amit több spektrum átlagolásával kompenzálhatunk.

Az FT-IR MOKE spektroszkópia során a teljes spektrumot egyetlen méréssel határozzuk meg, így nem választhatjuk a  $\delta_o$  modulációs amplitúdót a hullámhossz függvényében állandónak (4.7. egyenlet). A modulációs amplitúdó rövid hullámhosszak felé nő, így elérheti a Bessel függvények zérus helyeit, a zérus helyek közelében pedig a mérés érzéketlen lesz. Ezért fontos, hogy a deformációt úgy állítsuk be a modulátoron, hogy a mérni kívánt hullámhossz tartományban a Bessel függvények minél nagyobb értékeket vegyenek fel. Egy tipikus elrendezésben a 4.4. ábra mutatja a Kerr elfordulás és ellipticitás kalibrációját. A beállítást a kalibráció során ellenőrízhetjük, amely az előző fejezetben bemutatott módon végezhető el. Az egyetlen különbség, hogy az A, B együtthatókon kívül a  $\delta_o$  fázistolás is hullámhosszfüggő lesz.



4.4. ábra. A Kerr paraméterek kalibrációs görbéje az infravörös tartományban a modulátor egy tipikus beállításánál.  $\theta_{Kerr}/\eta_{Kerr}$  kalibrációja esetén a fotoelasztikus modulátor fázistolását úgy választottam meg, hogy  $\lambda=2800$  nm illetve 1500 nm hullámhosszú fény esetén fázistolásának amplitúdója éppen  $\delta_o=\pi/2$  legyen.

Megjegyzem még, hogy az általam használt FT-IR spektrométer egyszerre két interferogramot képes rögzíteni, ezért a Kerr elfordulás és Kerr ellipticitás spektrumokat egymást követő mérésből határoztam meg. Így esetenként eltérő, az adott paraméter kalibrációjának megfelelő  $\delta_o$  retardációt használtam.

#### 5. fejezet

#### Szélessávú MOKE spektrométer

A fenti fejezetben ismertetett okok miatt szélessávú MOKE spektroszkópiához több különböző spektrométert kell alkalmazni. Diplomamunkám során olyan optikai elrendezés építésében vettem részt, amelyben mozgatható tükrök segítségével egy monokromátoros és egy Fourier transzformációs spektrométer fényútja között kapcsolgathatunk (5.3. ábra). Így a minta elmozdítása nélkül, E=80 meV - 4 eV tartományban végezhetünk mágneses-optikai méréseket.

A minta hőmérsékletét T=10-300 K tartományban változtattam egy mikrosztát segítségével, amelyben folyékony hélium áramoltatásával a mintát tartó fém lemezt lehet lehűteni. A mikrosztátba a MIR tartományban ZnSe-ből, a nagyobb energiájú tartományban pedig CaF<sub>2</sub>-ból készült ablakot ragasztottam. A CaF<sub>2</sub> transzmissziója igen jó a NIR, VIS és UV tartományban, de a MIR tartományban erősen lecsökken, ezért ott a többi tartományban kevésbé átlátszó ZnSe-et alkalmaztam.

Rácsos (garting) spektrométer segítségével a E=0,7-4 eV-os tartományban végeztem Kerr spektroszkópiát. A E=1,5-4 eV-os tartományban xenon lámpát használtam, amely magasabb hőmérsékletének köszönhetően intenzívebb forrás. Azonban a xenon lámpa spektruma nagyobb hullámhosszakon éles csúcsokat tartalmaz, melyek a mérés reprodukálhatóságát nehezítik, ezért E=0,7-1,8 eV közötti energiákon halogén lámpát alkalmaztam.

A modulációs technikának FT-IR spektrométere történő adaptációja lehetővé tette, hogy méréseimet kiterjeszem az E=80 meV - 0.8 eV energia tartományra. Az interferogramot egy Michelson interferométer állítja elő, egy izzó szilícium-karbid

rúd (Globar lámpa) infravörösfényéből.

A modulációs FT-IR MOKE mérésnél fontos a különböző műszerek időskáláinak összehangolása, amelyek a műszerek kapcsolási sorrendjével együtt a 5.1. ábrán láthatóak. A leggyorsabban a detektornak és előerősítőjének kell működnie, hiszen fel kell bontani az f=50 kHz és f=100 kHz-el modulált intenzitást. A modulált jeleket detektáló lock-in erősítők integrálási idejét a zaj csökkentéséhez, minél nagyobbra érdemes választani. Másrészről a spektrométer mintavételezési ideje behatárolja az integrálási időt, hiszen az integrálási idő további növelésével az interferogram nagyfrekvenciás részleteit elveszítenénk. E kényszer hatását több interferogram átlagolásával enyhíthetjük, javítva ezzel a jel-zaj viszonyt.



5.1. ábra. A Fourier transzformációs MOKE spektroszkópia során alkalmazott jelfeldolgozó elektronika blokk vázlata, illetve az egyes műszerek karakterisztikus időskálái. (Det: detektor, I/V: előerősítő, a többi jelölés megegyezik a dolgozat szövegében korábban már szereplő elnevezésekkel.)

Ebben a spektrométerben a detektálható legkisebb energiát a gyors előerősítővel rendelkező MCT detektor határozza meg. További korlátozást jelent, hogy az ebben a tartományban alkalmazható ZnSe PEM csak E=60 meV-ig átlátszó. Használatát az is limitálja, hogy hullámhossz növelésével a hatékony modulációhoz igen nagy törésmutató különbségre, nagy deformációra lenne szükség (lásd 4.7. egyenlet).

A különböző optikai és elektronikai eszközök listáját, valamint fontosabb tulajdonságaikat a II. Függelék tartalmazza. A megvalósított MOKE spektrométer pontossága a teljes E=80 meV - 4 eV tartományban eléri a  $\pm 10^{-3}$  fokot, mindkét Kerr paraméter esetén, amelyet egy gyenge mágneses-optikai aktivitást mutató anyagon, Ga<sub>0,7</sub>Fe<sub>1,3</sub>O<sub>3</sub>-on végezett kí-sérletek reprodukálhatóságával szeretnék szemléltetni a VIS-UV tartományban (5.2. ábra).



5.2. ábra. Az ábrán a  $Ga_{0,7}Fe_{1,3}O_3$  mintán felvett MOKE spektrum látható a VIS-UV tartományban. Az egymást követően elvégzett két méréshez tartozó spektrumok (folytonos és szaggatott vonalal jelölve) demonstrálják a bemutatott MOKE spektrométerrel végzett mérések  $\pm 10^{-3}$  fok felbontását, és az eredmények reprodukálását.



5.3. ábra. A fényképen a kifejlesztett szélessávú MOKE spektrométer fényútja látható. Az FT-IR valamint a monokromátoros spektrométerből érkező, piros illetve narancssárga színnel jelölt nyaláb közös fényúton keresztül jut a mintához majd onnan a detektorba.

#### 6. fejezet

# $CoCr_2O_4$ mágneses-optikai gerjesztései

#### 6.1. $CoCr_2O_4$ MOKE spektruma

A CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mintát prof. Y. Tokura csoportjában az úgynevezett "chemical vapor transport" (CVT) módszerrel növesztették. Ennek az eljárásnak nagy előnye, hogy a kristály felszínét természetes síkjai határolják, így vágással, csiszolással nem növeljük a felületi anizotrópiát, amely befolyásolhatná a felületi mágnesezettséget, így a Kerr-effektust. Méréseim során a fény terjedési iránya és a külső mágneses tér az [111] irányba mutatott. Korábbi mágnesezettség mérésekből tudjuk [36], hogy az alkalmazott B $\approx$ 0.2 T mágneses tér segítségével nem lehet a minta mágnesezettségét a könnyű mágnesezési irányból kifordítani, csupán a doméneket tudjuk rendezni. Ezért a kísérletek során a három ekvivalens könnyűmágneses domén ([100], [010], [001]) járulékának átlagát mértem. Hőmérsékletfüggő méréseimet egy optikai mikrokriosztátban végeztem, melynek CaF<sub>2</sub> ablakát a mágnestől a lehető legtávolabb helyeztem el. Azonban a mágnes  $B \approx 0.02 \text{ T}$  szórt tere hőmérsékletfüggetlen, alapvonalat okozott a Kerr elfordulás spektrumában az ablak Faraday rotációjának következtében. A minta helyére tett alumínium tükörön végzett referencia mérés segítségével ezt a polarizáció forgatást korrekcióba vettem.

A  $CoCr_2O_4$  MOKE spektruma a 6.1. ábrán látható számos hőmérsékleten. A paramágneses fázisban a spektrumok többszöri felvételével megállapítottam, hogy



a spektrométer felbontása Kerr rotáció illetve ellipticitás mérésében  $\pm 10^{-3}$  fok.

6.1. ábra. A  $CoCr_2O_4$  Kerr rotációjának ( $\theta_{Kerr}$ ) és ellipticitásának ( $\eta_{Kerr}$ ) spektruma különböző hőmérsékleteken. A E=0,78 eV körüli tartományban megfigyelhető óriási Kerr-effektus nagyobb energia felbontásban a 6.2. ábrán látható.

A T<sub>c</sub>=93 K kritikus hőmérséklet fölött, T=120 K-en a minta mágneses-optikai jele kisebb, mint 0,01°, míg T<sub>c</sub> alatt a mágneses-optikai jel hirtelen megnövekszik. Ekkor a spektrum három, jól elkülönülő tartományra bomlik. E=0,8 eV és 2 eV energia környékén megjelenő keskeny optikai átmenetek szokatlanul nagy Kerr-effektust mutatnak, míg E=3,5 eV környékén szintén jelentékeny mágnesesoptikai aktivitás tapasztalható. Az alacsony energiás mágneses-optikai jel finomszerkezetét felbontva E=0,78 eV energiánál rezonanciaszerű mágneses-optikai jelet detektáltam, amelyhez tartozó Kerr rotáció T=10 K-en meghaladja a  $\theta_{Kerr}$ =12°ot (6.2. ábra). Tudomásom szerint ekkora Kerr elfordulást szigetelő anyagokban még nem mértek [37].

#### 6.2. Atomi d-d átmenetek indukálta gigantikus Kerreffektus

A mágneses-optikai Kerr-effektus analíziséhez először vizsgáljuk meg a  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ diagonális spektrumát, amelyet szobahőmérsékleten az E=80 meV - 4 eV tartományban megmért reflektivitás spektrumból Kramers-Kronig transzformációval



6.2. ábra.  $CoCr_2O_4$  mágneses-optikai spektrumában jelentkező rezonancia óriási Kerr forgatása és Kerr ellipticitása, illetve ezek részletes hőmérsékletfüggése.

határoztam meg (6.3. ábra). Az anyag láthatóan szigetelő,  $\Delta \approx 2$  eV-os tiltott sávval. Más króm spinellek (A=Fe, Mn, Cd) elektron fotoemissziós és optikai vizsgálataiból tudjuk, hogy a E=2,5 eV fölötti energiákon megjelenő optikai átmenetekért az O 2p  $\rightarrow$  Cr 3d töltésátviteli gerjesztések felelősek. A tiltottsávon belül E=1,7 eV-nál látható struktúrát a Cr<sup>3+</sup> ion kristálytérben T<sub>2g</sub> és E<sub>g</sub> szintekre felhasadt d nívói között gerjesztett átmenetek okozzák [38, 39]. Mind a diagonális, mind pedig a mágneses-optikai spektrumban E=0,8 eV és a 2 eV környékén megjelenő csúcsokért a Co<sup>2+</sup> ion gerjesztései lehetnek felelősek, ezért vizsgáljuk meg ezen ion optikai átmeneteit tetraéderes környezetben. E feltételezést alátámasztja, hogy számos Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> iont tartalmazó króm spinellek és doppolt II-VI típusú félvezető esetén ismeretes a tetraéderes kristálytérnek köszönhető E $\rightarrow$ T<sub>2</sub> gerjesztés [37, 40, 41, 42].

A 3d nívón lévő elektronokra általában igaz, hogy a kristálytér felhasadás nagyobb, mint a spin-pálya csatolás, valamint ezen feltételezés összhangban van a pályamomentum nagymértékű kifagyásával, ezért először ennek hatását kezelem [6]. Induljunk ki egy tetraéderbe középpontjába helyezett hidrogén atomból, és a tetraéder csúcsain lévő oxigén ionokat egy-egy negatív ponttöltéssel vegyük figyelembe. Csoportelméletből tudjuk, hogy a szimmetriát csökkentő perturbáció a degenerált atomi nívók felhasadásához vezethet. Az új állapotokat a tetraéder



6.3. ábra.  $CoCr_2O_4$  diagonális vezetőképesség spektruma szobahőmérsékleten.  $E=2,5 \ eV$ -nál nagyobb energiákon megjelenő nagy optikai vezetőképességet az O  $2p \rightarrow Cr \ 3d \ töltésátviteli gerjesztések okozzák. A tiltottsávon belül látható struk$ túrákat a kristálytérben felhasadt króm (piros nyíl) és kobalt (zöld nyíl) 3d nívóinbelüli átmenetek okozzák.

szimmetria csoportjának  $(T_d)$  irrepjei szerint osztályozhatjuk:

$$s \rightarrow A_{1}$$

$$p \rightarrow T_{2}$$

$$d \rightarrow E \oplus T_{2}$$

$$f \rightarrow A_{1} \oplus T_{2} \oplus T_{1}$$
(6.1)

A hullámfüggvények pontos alakja (lásd II. Függelék) az irrepekhez tartozó projektorok segítségével számítható.

A perturbáló potenciál sorfejtésében csak az egység ábrázolással  $(A_1)$  transzformálódó, tehát invariáns polinomok maradnak, amelyek negyed rendig a következők:

$$V = V_2(x^2 + y^2 + z^2) + V_3xyz + V_4(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4) + O(r^5)$$
(6.2)

A  $V_2$  tag gömbszimmetrikus potenciális energia növekedést ír le, tehát nem csökkenti a szimmetriát, csak a hidrogén atom energia szintjeinek konstans eltolódásához vezet. Köbös rendszerben V<sub>2</sub>-t követően a legalacsonyabb rend V<sub>4</sub>, amely például a d elektronokat E<sub>g</sub> és T<sub>2g</sub> nívókra hasítja. Azonban inverzió szimmetria hiányában egy harmadrendű kifejezés is fellép – például tetraédres kristály térben –, és ekkor a különböző inverziójú állapotok lineárkombinációi is megjelennek. A különböző pályák közötti keveredést a  $\langle \Gamma_1 | xyz | \Gamma_2 \rangle$  mátrixelem határozza meg, mely a bevezetőben említett tételnek megfelelően, csak akkor nem tűnik el, ha  $\Gamma_1 \in A_1 \otimes \Gamma_2 = \Gamma_2$  (xyz az egység ábrázolással transzformálódik) [29]. Tehát a p, d és f pályák közül csak a 3-3 azonos módon, a T<sub>2</sub> irreppel transzformálódó állapotot keveri össze a V<sub>3</sub> mátrix elem. Ez a keveredés teszi lehetővé, hogy a hidrogén atomban tiltott d-d átmenet inverzió szimmetriátsértő kristálytérben megengedetté válik. Tetraéderes környezetben az alábbi elektromos dipól átmenetek megengedettek kihasználva, hogy maga a dipól operátor T<sub>2</sub>-vel transzformálódik:

$$\begin{array}{rcl}
A_1 & \to & T_2 \\
A_2 & \to & T_1 \\
E & \to & T_1 \oplus T_2 \\
T_1 & \to & A_2 \oplus E \oplus T_1 \oplus T_2 \\
T_2 & \to & A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus T_2.
\end{array}$$
(6.3)

A számításokban, a kezelhetőség kedvéért csak pd keveredést vettem figyelembe, azonban ez az egyszerűsítés az állapotok szimmetriáit nem befolyásolja. A d nívók közül az E nívó fekszik mélyebben, amit a kristálytér potenciálban végzett degenerált perturbáció számítással határozhatunk meg.

A Co<sup>2+</sup> ion d<sup>7</sup> elektronjának kezeléséhez figyelembe kell venni a Pauli elvet, valamint a részecskék között ható Coulomb kölcsönhatást [43]. Elsőként használjuk ki, hogy a hét d elektron megfelel 3 lyuknak, azonban így a nívók sorrendje ellentétes lesz. A három részecske alapállapotát a T<sub>2</sub> nívón keresve, a hullámfüggvény térbeli része T<sub>2</sub> $\otimes$ T<sub>2</sub> $\otimes$ T<sub>2</sub>-ként áll elő. Mivel az eredő spin a Hund szabályok szerint S=3/2, az egyetlen ilyen állapot a <sup>4</sup>A<sub>2</sub> (spektroszkópiában használatos jelölés alapján:<sup>2S+1</sup> $\Gamma$ ). Mivel a dipól operátor nem okoz spin átfordulást, ezért a gerjesztett állapotok között is csak a S=3/2 spinnel rendelkezőeket vizsgáltam meg, melyek egy fotonos folyamatokat feltételezve: <sup>4</sup>T<sub>2</sub>, <sup>4</sup>T<sub>1</sub>. Tehát a két gerjesztésünk az <sup>4</sup>A<sub>2</sub>  $\rightarrow$ <sup>4</sup>T<sub>2</sub> és <sup>4</sup>A<sub>2</sub>  $\rightarrow$ <sup>4</sup>T<sub>1</sub> lehet. Azonban az <sup>4</sup>A<sub>2</sub> állapotból az elektromos dipól operátorral, amely a T<sub>2</sub> irrep szerint transzformálódik, csak <sup>4</sup>T<sub>1</sub>-be gerjeszthetünk. A Co<sup>2+</sup> ion spektrumában azonban két szélesebb struktúra figyelhető meg, tehát az <sup>4</sup>A<sub>2</sub>  $\rightarrow$ <sup>4</sup>T<sub>2</sub> átmenetet megengedetté válik. Ennek oka lehet a tágabb kristálytér környezet hatása, melynek részleteit itt nem vizsgálom [44].

A Coulomb kölcsönhatás, és a spin-pálya csatolás jelenlétében az elektromos dipól gerjesztés mátrix elemeinek meghatározását Penc Karlo végezte. A továbbiakban a számítás vázlatát szeretném bemutatni [45]. A Coulomb kölcsönhatás figyelembe vételéhez az SU(2) invariáns két részecske kölcsönhatásokat kell számba venni, melyek közül az optikai átmenetek tekintetében a következők bizonyultak relevánsnak:

$$H_{Coulomb} = \sum_{a,b,\sigma,\sigma'} U_{ab} n_{a\sigma} n_{b\sigma'} - J_H \sum_{a,b} (\underline{S}_a \underline{S}_b) + \frac{3}{4} n_a n_b), \qquad (6.4)$$

ahol a,<br/>b összegzés az öt d pályára történik,  $U_{ab}$  a nívók közötti<br/> Coulomb kölcsönhatás,  $J_H$  a Hund csatolás [6]. A kettős pálya<br/>betöltést leíró $U_{aa}n_{a\uparrow}n_{a\downarrow}$  tag az erős Hund csatolás mi<br/>att nem játszik szerepet. Ezek az egyszerű folyamatok azonban a  ${}^{4}\mathrm{T}_{2}$  és<br/>  ${}^{4}\mathrm{T}_{1}$  nívót nem hasítják fel, amelyet a model a fenomenologikusan bevezetett W csatolással vesz figyelembe. A  ${}^{4}\mathrm{T}_{1}$ -<br/>á ${}^{4}\mathrm{T}_{2}$  csatolásnak megfelelő folyamatot ír le például az alábbi kifejezés:

$$(n_{x^2-y^2} - n_{3z^2-r^2})(n_{xy} + n_{xz} + n_{yz}), (6.5)$$

ahol az állapotok indexelése a II. Függelékben bemutatott hullámfüggvényeknek megfelelően történik. A Coulomb kölcsönhatás különböző tagjai, a kristálytér potenciállal együtt, meghatározzák a  ${}^{4}A_{2}$ ,  ${}^{4}T_{2}$ ,  ${}^{4}T_{1}$  nívók energiáit:

$$E(^{4}A_{2}) = 3J_{H} + 3U_{ab} - 6V_{4}$$

$$E(^{4}T_{2}) = 3J_{H} + 3U_{ab} - V_{4} - W$$

$$E(^{4}T_{1}) = 3J_{H} + 3U_{ab} - V_{4} + W$$
(6.6)

Azaz az  $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$  gerjesztés  $\Delta E_1 {=} 5V_4 {-} W{-} nél,$ míg a  $^4A_2 \rightarrow ^4T_1 \Delta E_2 {=} 5V_4 {+} W{-} nél jelenik meg.$ 

Ezt követően a spin-pálya csatolást  $H_{SO} = \zeta \underline{LS}$  alakban figyelembe véve a 6.4. ábrán bemutatott nívószerkezethez jutunk. A spin-pálya kölcsönhatás ezen alakja szigorúan véve csak teljes forgás szimmetria jelenlétében igaz, viszont ezen számolás során a tetraéderes környezet hatását csak a kristálytér állapotok meghatározásánál vettük figyelembe. Az oszcillátor erősségek aránya megegyezik a 6.4. ábrán feltüntetett megfelelő dipól mátrixelemek négyzetének arányával. A különböző cirkuláris fotonok gerjesztései eltérő erősségűek a spin-pálya csatolás által meghatározott nívókon belül:  $\Delta S \sim 2S$ , ezért paramágneses nem-diagonális spektrumot várunk.



6.4. ábra.  $Co^{2+}$  ion alapállapota és azonos spin multiplicitású (2S+1=4) gerjesztett állapotai tetraéderes kristálytérben. A <sup>4</sup>A<sub>2</sub> alapállapotban három lyuk található a  $T_2$  nívón, melyek közül egyet az E szintre gerjesztve kapjuk <sup>4</sup>T<sub>2</sub> és <sup>4</sup>T<sub>1</sub> állapotokat, amelyeket között a Coulomb kölcsönhatás okoz felhasadást. Ezt követően a spin-pálya kölcsönhatást ( $H_{SO}=\zeta LS$ ) figyelembe véve rendre a fenti energia különbségeket kapjuk, majd ezen új szinteket a kicserélődési tér tovább hasítja. Feltettem, hogy alacsony hőmérsékleten csak a legalacsonyabb energiájú állapot van betöltve. Az arról induló gerjesztések relatív oszcillátor erősségeit a cirkuláris átmenetek alatt ábrázoltam. A mátrixelemek számítását Penc Karlo végezte [45].

Az alacsony hőmérsékleten, T=10 K-en felvett MOKE spektrumokat a fent bemutatott mikroszkopikus modell alapján illesztettem. A szabad paraméterek számát minimalizálandó, feltételeztem, hogy a spin-pálya kölcsönhatás által létrehozott 3-3 nívót tudom a spektrumban megkülönböztetni. Ez az egyszerűsítés azzal a feltételezéssel egyenértékű, hogy az oszcillátor erősség különbség jelentős, mely konzisztens mikroszkopikus modellünkkel. Egy-egy átmenethez tartozó oszcillátor leírásához az alábbi diagonális és nem-diagonális vezetőképességet használtam:

$$\sigma_{xx}^{j} = (S_{+} + S_{-}) \frac{-i\omega_{j}\omega}{\omega_{j}^{2} - (\omega + i\gamma)^{2}}$$

$$\sigma_{xy}^{j} = \frac{S_{-} - S_{+}}{2} \frac{\omega_{j}\omega}{\omega_{j}^{2} - (\omega + i\gamma)^{2}},$$
(6.7)

ahol  $\omega_j$  az oszcillátor frekvenciája,  $\gamma$  pedig az inverz élettartam. Az oszcillátor erősségeket a modell által meghatározottnak tekintettem. Végül figyelembe kellett vennem, hogy szigetelő anyagunk magasabb energiánál (E $\geq 2,5$  eV) fellépő sáv-sáv átmenetei miatt a teljes optikai választ nem tudjuk a három oszcillátorral leírni. Ennek hatását a diagonális spektrumból számított háttér dielektromos állandó,  $\varepsilon_{\infty}$ írja le. Így hat-hat paraméterrel illesztettem a két d-d átmenet mágneses-optikai jelét, ezen paraméterek a három oszcillátor frekvenciája, valamint inverz élettartama. Megjegyzem, hogy bár az elméleti számolás a spin-pálya kölcsönhatáshoz tartozó finomszerkezet meghatározásával lehetővé tette volna, hogy mindkét d-d átmenet esetén a szabad oszcillátor frekvenciák számát eggyel csökkentsük, az illesztésnél ezt nem vettem figyelembe és  $\zeta$ -t a két szélső oszcillátor energiájának különbségéből határoztam meg. A komplex Kerr-szög a fenti többkomponensű Lorentz modellben:

$$\theta_{Kerr} + i\eta_{Kerr} = \frac{-\sum_{j} \sigma_{xy}^{j}}{\sum_{j} \sigma_{xx}^{j} \sqrt{\varepsilon_{\infty} + \frac{i}{\varepsilon_{o}\omega} \sum_{j} \sigma_{xx}^{j}}}.$$
(6.8)

Az illesztés eredménye a 6.5. ábrán látható, a kapott paramétereket pedig a 6.1. táblázatban foglaltam össze. Az  ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$  átmenet illesztéséből, a pontos mikroszkopikus modell hiányában, a finomszerkezetre vonatkozóan nem tudunk következtetéseket levonni, segítségével azonban a kristálytér felhasadást megadhatjuk:  $E_{cryst} = \frac{\Delta E_{1} + \Delta E_{2}}{2} = 1,39 \pm 0,05$  eV. Az  ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}$  átmenetre jól illeszkedik az elméleti görbe, segítségével a spin-pálya csatolás és a Coulomb kölcsönhatást



6.5. ábra. A  $Co^{2+}$  ion  ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$  és  ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}$  átmenetének illesztése a 6.8. egyenletben mutatott többoszcillátor modellel.

jellemző W paraméter értékét meghatározhatjuk, ami  $\zeta = 0.098 \pm 0.008$  eV-nak és W=0,55±0,02 eV-nak adódik. A kristálytér felhasadás és a spin-pálya csatolás paramétere közötti különbség több mint egy nagyságrendnyinek adódik, így a mérési eredményekkel konzisztens  $\Delta E_{cryst} \gg \zeta$  modell feltevés, és az energia skálák közti különbség alátámasztja a $\mathrm{Co}^{2+}$ ionnál kísérletileg tapasztalt pálya momentum kifagyást. Szabad Co<sup>2+</sup> ionban a  ${}^{4}T_{2}$ - ${}^{4}T_{1}$  felhasadás értéke W=0,73 eV, a spin-pálya csatolás pedig  $\zeta = 0.022$  eV [43]. A spin-pálya csatolás növekedéséért a kristálytér potenciál gradiense lehet felelős, míg  ${}^{4}T_{2}$ - ${}^{4}T_{1}$  felhasadás csökkenését a ligandumokkal történő hibridizáció magyarázhatja. Hasonló FeCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> króm spinellen végzett optikai mérésből ismeretes, hogy az azonos főkvantumszámú, szintén átmenetifém Fe<sup>2+</sup> ion spin-pálya paramétere  $\zeta = 0,068$  eV, mely közeli az általam mért értékhez [37]. A két spinell közötti eltérés oka a rendszámok különbözősége és a különböző anionok miatti eltérő hibridizáció lehet. Kobalt adalékolt ZnO félvezetőben a Co<sup>2+</sup> ion első közelítésben szintén tetraéderes környezetben helyezkedik el. A spin-pálya paraméter  $\zeta = 0.053$  eV [40], mely mintegy 60%-a a  $CoCr_2O_4$  esetén tapasztalt értéknek. Habár a két anyagban a kobalt ion töltésállapota és a lokális kristálytere azonos, a különbséget könnyen okozhatja az eltérő kobalt-oxigén távolság, valamint a ZnO-ban jelenlévő trigonális kristálytér [40]. A spin-pálya csatolás értéke további anyagokban, melyekben Co<sup>2+</sup> ion tetraéderes környezetben helyezkedik el: HgGa<sub>2-x</sub>In<sub>x</sub>Se<sub>4</sub>:Co esetén  $\zeta$ =0,041-0,044 eV [41], CdSe:Co esetén  $\zeta = 0.044$  eV [42].

		$\omega_0$		$\gamma$		
$T_2$	0,783	0,88	$0,\!913$	$0,\!0025$	0,022	0,016
$T_1$	1,865	2,02	$2,\!06$	$0,\!046$	0,03	0,03

6.1. táblázat.  $Co^{2+}$  ion d-d átmeneteit jellemző paraméterek

A fenti modell alapján felvetődik a kérdés, hogy a  $Cr^{3+}$  ion d-d átmenete, miért nem okoz hasonlóan nagy mágneses-optikai effektust az E=1,7 eV energia tartományban. Az irodalom szerint a  $Cr^{3+}$  ion spin-pálya csatolása oktaéderes környezet esetén például KMgF<sub>3</sub>-ban mindössze  $\zeta=0,009$  eV [46]. A bevezetőben említetteknek megfelelően, a mágneses-optikai aktivitás feltétele a spin-pálya csatolás, tehát a  $Co^{2+}$  ionhoz képest legalább egy nagyságrenddel kisebb csatolási állandó a MOKE gyengülését okozhatja.



6.6. ábra. Az ábrán a  $CoCr_2O_4$  nem-diagonális vezetőképesség spektrumának valós és képzetes része látható a  $Co^{2+}$  ion d-d átmeneteinek környezetében. A két spektrumot a mikroszkopikus modell, illetve az illesztett paraméterek alapján félempirikus módon számítottam.

 ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$  átmenet esetén a legalacsonyabb energián lévő rezonáns csúcs, a többi oszcillátorhoz képest egy nagyságrenddel kisebb inverz élettartamot mutat. A jelenség kielégítő leírását pontos mikroszkopikus modell adhatja, itt csak azt jegyzem meg, hogy hasonló kristálytérben megjelenő gerjesztések esetén ismeretes, hogy spin vagy pálya tiltott átmenetek élettartama több nagyságrenddel is meghaladhatja az elsőrendben megengedett dipól átmenetekét [43]. Végül 6.8. egyenlet által leírt többkomponensű Lorentz oszcillátor modell alapján kiszámítottam a nem-diagonális vezetőképességet, amely a 6.6. ábrán látható. Az  ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$  átmenet rezonáns csúcsa kiugróan nagy  $\text{Im}(\sigma_{xy})=155 \ \Omega^{-1}cm^{-1}$  nemdiagonális vezetőképességgel rendelkezik, amely a kis csillapítás miatt a diagonális spektrumban is jelenlévő éles struktúrának köszönhető. Ezt a csúcsot, valamint a többi disszipatív jellegű struktúrát a képzetes részben figyelhetjük meg, tehát a spektrum paramágneses, mely összhangban van azon illesztési feltételezéssel, hogy az átmenetek oszcillátor erősségének különbsége releváns.



6.7. ábra. Az ábrán a CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> domináns mágneses-optikai gerjesztéseinek hőmérsékletfüggését láthatjuk: a kék szimbólumok mutatják az E=0,78 eV-os rezonancia oszcillátor erősségét, míg a  ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}$  átmenethez, E=2,06 eV-nál tartozó Kerr rotációt piros pontok jelzik.

Az alacsony energiás rezonancia oszcillátor erősségének hőmérséklet függése a 6.7. ábrán látható. Bár alacsony hőmérsékleten az oszcillátor erősség nem változik, a T<sub>c</sub> kritikus hőmérséklethez közeledve a  $\gamma$  csillapítási tényező növekedése a mágneses-optikai aktivitás látszólagos gyengülését okozza. A hőmérsékleti gerjesztések hatásán túl, melyek lecsökkentik a végállapot  $1/\gamma$  élettartamát, megfigyelhetjük még a rezgési módus folyamatos lágyulását is, ami feltételezhetően a rácsállandó lassú növekedésének a következménye. Azonban az átalakulás közvetlen közelében, T=80 K fölött, a csúcs alatti terület erős csökkenést mutat, majd a paramágneses fázisban az oszcillátor erősség teljesen eltűnik. A mágneses-optikai Kerr-effektus hőmérsékletfüggése, az általános bevezetőben említettel szemben, nem követi a mágnesezettség hőmérsékletfüggését, nem adja vissza az abban T=60 K alatt tapasztalt erőteljes csökkenést (2.3. ábra). Azonban a hozzá tartozó átmenet kezdő- és végállapota is a Co<sup>2+</sup> ionon van, ezért a MOKE-nek ezen ion mágnesezettségével kell arányosnak lennie, amely ferrimágneses anyagoknál gyakran előforduló módon, nem azonos a teljes mágnesezettség hőmérsékletfüggésével. Hasonló hőmérsékletfüggést tapasztalunk ha a  ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}$  átmenet mágneses-optikai aktivitását az E=2,06 eV-nál megfigyelt Kerr elfordulással reprezentáljuk. Tehát ilyen átmenetek esetén a mágneses-optikai Kerr-effektust ion szelektív mágnesezettség mérésre használhatjuk.

Összegzés képpen megállapíthatjuk, hogy a gigantikus mágneses-optikai jel oka a következő: a mágneses  $\text{Co}^{2+}$  ion inverzió szimmetria sértő kristálytérbe kerül, ezért atomi d-d átmenetei rezonanciaszerű optikai és mágneses-optikai gerjesztéseket eredményeznek, melynek következménye a szigetelő anyagokban egyedülállóan nagy Kerr elfordulás [37].

#### 7. fejezet

## CuCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> mágneses-optikai tulajdonságai

#### 7.1. $CuCr_2Se_4$ MOKE spektruma

A CuCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> MOKE spektruma szobahőmérsékleten E=0,6 eV energiától ismeretes az irodalomban [47], azonban ezen mérésekből is kitűnik, hogy alacsony energián további jelentős mágnes-optikai gerjesztések vannak jelen. Ezenkívül a mágneses-optikai Kerr-effektus dc megfelelőjének, az anomális Hall-effektusnak bevezetőben is említett szokatlan viselkedése miatt, elsődleges célom volt a kísérletek alacsony energiás tartományra való kiterjesztése, egészen E=80 meV-ig.

Az általam vizsgált CuCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> egykristály mintákat prof. Y. Tokura csoportjában szintén CVT módszerrel növesztették. A mágneses-optikai spektrumot B $\approx$ 0,2 T-ban mértem, amelynek iránya megegyezett a CuCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> [111] könnyű mágnesezési irányával [36]. Ekkora mágneses térrel T=2 K-en  $\mu$ =2,5 $\mu_B$ /k.e. mágnesezettséget lehet elérni, ami a szaturációs mágnesezettség fele [36]. A T=10-300 K tartományban számos hőmérsékleteken rögzített MOKE spektrumok a 7.1. ábrán láthatóak. E=1,5 eV alatt több markáns struktúrát is megfigyelhetünk, melyek közül a domináns E $\approx$ 1 eV körül az ellipticitásban megfigyelhető csúcs. Ennek értéke más, közismert mágneses anyagokkal összevetve szokatlanul nagy, T=10 K-en eléri az  $\eta_{Kerr} \approx 2^{o}$ -ot.

A CuCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> összetett Kerr spektrumának pontosabb analíziséhez diagonális spektrumát is megmértem. Reflektivitás méréseimet az E=70 meV - 4 eV tarto-



7.1. ábra. A  $CuCr_2Se_4$  Kerr paraméterei T=10-300 K között különböző hőmérsékleteken az E=80 meV - 4 eV tartományban.

mányban mikroszkóp alatt végeztem T=10-300 K tartományban különböző hőmérsékleteken. Alacsony energiák felé a reflektivitás fémeknél megszokott módon egyhez tart, ezért Hagen-Rubens extrapolációt R=1- $\alpha\sqrt{\omega}$  használtam E=70 meV alatt. A reflektivitást a nagy energiás tartományban E=25 eV-ig szobahőmérsékleteken K. Ohgushi határozta meg [36]. Az így kiterjesztett reflektivitás spektrumból Kramers-Kronig transzformációval számított diagonális vezetőképesség valós része a 7.2. ábrán látható.

Ahogyan azt a 7.2. ábrán megfigyelhetjük az alacsony energiás fémes gerjesztések járuléka a dc ellenállás mérések eredményével összhangban a hőmérséklet csökkenésével erősödik. Energiafüggése azonban nem írható le fémekre jellemző Drude formulával, melynek egy lehetséges oka, hogy a reflektivitás spektrumokat csak E=70 meV fölött tudtam megmérni és ezt követő Hagen-Rubens kifolytatás nem megfelelő. További eredményeimet a fémes csúcs pontos energiafüggése nem befolyásolja. A fémes járulékot követően, E=0,5 eV és E=1,8 eV energiánál két kisebb csúcsot, illetve E=2,7 eV energiánál egy robosztusabb vezetőképesség növekedést találunk. Ez utóbbi a Cr  $3d \rightarrow$ Se 4p töltésátviteli gerjesztéshez kapcsolódik. Alacsony hőmérsékleteken a fémes vezetőképességet illetve a E=0,5 eV-nál található gerjesztés spektrális súlya növekszik, míg a magasabb energiás folyamatoké csökken.



7.2. ábra. A  $CuCr_2Se_4$  reflektivitása, illetve a Kramers-Kronig transzformációval számított vezetőképesség valós része T=10-300 K tartományban különböző hőmérsékleteken. A betétábrán összevetem az alacsony energiás optikai vezetőképességet a dc ellenállás mérésekből számítottal. [36]

#### 7.2. Kerr-effektus felerősödése plazma rezonancia közelében

A Kerr paraméterekben E=1 eV-nál megjelenő domináns struktúra a plazma rezonancia következménye [30]. A reflektivitásból számított dielektromos állandó valós része, E=1 eV energiánál előjelet vált. Ez definiálja a plazma frekvenciát. A jelenség részletes megértéséhez vizsgáljuk meg a 3.10. kifejezés nevezőjét és számlálóját. A 7.3. ábrán látható nem-diagonális vezetőképességben E=1 eV energiánál számottevő struktúra nem található.



7.3. ábra. A  $CuCr_2Se_4$  nem-diagonális vezetőképessége, melyet a mért diagonális illetve Kerr spektrumokból a 3.10. egyenlet alapján számítottam.

Azonban a nevező reciproka E=1 eV-nál erős növekedést mutat (7.4. ábra), mely az  $\eta_{Kerr}$ -ben megjelenő csúcsért, valamint a  $\theta_{Kerr}$ -ben megtalálható diszperziós jellegű struktúráért felelős. Ez a plazma rezonanciának köszönhető növekedés, melyet számos ferromágneses fémes anyag esetén megfigyeltek [48, 49, 50] láthatóan jó stratégiát jelent a Kerr-elfordulás erősítésére, ami ipari alkalmazásokban kamatoztatható.



7.4. ábra. Az ábrán a Kerr szöget leíró 3.10. egyenletben szereplő kifejezés  $\frac{1}{\sigma_{xx}\sqrt{\varepsilon_{xx}}}$ tényezőjét láthatjuk CuCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> esetén.

#### 7.3. Infravörös divergencia lehetősége atomi d-d átmenetekre

A CuCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> diagonális spektrumában a fémes csúcsot követő struktúrákat a CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-hoz hasonlóan, és az XMCD vizsgálatokkal összhangban a következő képpen azonosíthatjuk [22]: E=2,7 eV energiánál megjelenő nagy vezetőképesség járulékért a Se 4p→Cr 3d töltésátviteli gerjesztések felelősek, míg E=1,8 eV-nál elhelyezkedő növekedést a ${\rm Cr}^{3+}$ kristálytérben felhasadt d<br/> pályái között megjelenő  $T_{2q} \rightarrow E_q$ átmenet okozza. A Cu<sup>1,07+</sup> ion d nívóján lévő  $\varepsilon \approx 0.07$  lyuk, valamint az ion tetraéderes környezete miatt lehetséges a  $E \rightarrow T_2$  gerjesztés, ami magyarázhatja a  $\sigma_{xx}$ -ben E=0,5 eV-nál megjelenő csúcsot. Azonban ez a gerjesztés egy nagyságrenddel erősebb a rokon szigetelő spinellben, CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ban, megfigyelt réz d-d átmenténél (7.5. ábra). A jelenség még érdekesebb, ha észre vesszük, hogy a T<sub>2</sub> nívón a végállapot állapotsűrűsége a fémes minta esetén kisebb, hiszen a  $\rm CuCr_2O_4$ -ban a réz ion töltésállapotát a  $\rm Cu^{2+}$ -szal azonosították. A  $\rm CuCr_2O_4$ egy szigetelő,  $\Delta \approx 2$  eV-os tiltott sávval. A benne található Cu<sup>2+</sup> ionok miatt rácsa T=850 K-en Jahn-Teller torzulást szenved, köbös spinellből tetragonálissá válik. A CuCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> esetén megfigyelt két korábbi struktúra a Jahn-Teller torzulás miatt tovább hasad. Az anion szelénről oxigénre való cseréjével bekövetkező fémszigetelő átalakulás a bevezetőben említett csökkenő hibridizáció következménye.

A réz d-d átmenet erősödésének megértéséhez meg kell említeni, hogy a T<sub>2</sub> sávjának tetején helyezkedik el a Fermi energia, mely a Se 4p sávjával való hibridizáció eredménye. Ezért gondolhatunk arra, hogy fémekben keskeny belső nívókról a Fermi energiához történő úgynevezett mélynívó gerjesztéssel állunk szemben [51]. A jelenség lényege, hogy a nagy energiás (tipikusan lágy röntgen) optikai gerjesztés után a mélyen fekvő atomi pályán pillanatszerűen megjelenő lyukat a fémes elektronok árnyékolják, így a Coulomb kölcsönhatás renormálja a gerjesztési energiát és megváltoztatja a végállapotot. Ennek következtében az optikai vezetőképességben a gerjesztési küszöbenergiánál nem egyszerű lépcső, hanem divergencia jelenik meg, amely hatványfüggvény alakú lecsengést mutat nagyobb energiák felé. Ennek a jelenségnek a feltétele, hogy a kezdőállapot keskeny nívó, illetve a végállapot a Fermi tenger legyen. Mivel mind a mélynívó, mind a Fermi tenger elektronjai a Cu ionon helyezkednek el, a Coulomb kölcsönhatás igen jelentős, 3d elektronok esetén nagyságrendileg U<sub>ab</sub> ~1 eV. Azt is feltehetjük, hogy a



7.5. ábra. A  $CuCr_2O_4$  és a  $CuCr_2Se_4$  szobahőmérsékleti optikai vezetőképessége, valamint a betét ábrán a  $CuCr_2Se_4$  ellenállásának hőmérsékletfüggése [36]. A  $CuCr_2Se_4$ -ban E=0,5 eV és E=1,8 eV energiánál megjelenő csúcsokért a  $Cu^{1,07+}$ és a  $Cr^{3+}$  ion d-d átmenetei felelősek. A réz töltés állapota az oxidban  $Cu^{2+}$ , ezért a kristály erős Jahn-Teller torzulást szenved T=850 K-en, melynek következtében az említett átmenetek felhasadnak.

réz ionok E nívóján elhelyezkedő elektronok keskeny sávot alkotnak. Így ebben a rendszerben a mélynívó gerjesztések analógiájára támaszkodva felerősödhet a Cu d-d átmenete. Az alkáli fémekben megfigyelt infravörös divergencia esetén a mélynívó gerjesztés tipikusan az E=12-32 eV energia tartományban jelenik meg [52]. Esetünkben azonban az inverziósértő kristálytér egy jóval kisebb energiás egyion átmenetet tesz megengedetté, ami különleges alkalmat ad az infravörös divergencia infravörös tartományban való észlelésére. Ez a tendencia a nem-diagonális vezetőképességben is tükröződik, hiszen E=0,5 eV-nál tapasztaljuk a domináns járulékot, melyhez diamágneses jelalak tartozik (7.3. ábra). Ez a domináns járulék  $\operatorname{Re}(\sigma_{xy})=150 \ \Omega^{-1}cm^{-1}$ , mely a  $\operatorname{CoCr}_2O_4$  legkisebb energián lévő rezonanciájának nem-diagonális vezetőképességével összemérhető, azonban a hozzátartozó átmenet erőssége jóval nagyobb, hiszen az élettartamokban két nagyságrend eltérés van.

Egy nem kizárható alternatív magyarázata a jelenségnek, hogy  $CuCr_2O_4$ -hoz képest, amelyben az oxigén 2p sávja a Fermi energia alatt helyezkedik el, a  $CuCr_2Se_4$ -ben a Se 4p sáv a Fermi energiához kerül, így megengedetté válik a  $Cu \to Se$  4p töltésátviteli gerjesztés. Ezen folyamat az O 2p $\rightarrow$ Cr 3d gerjesztéshez hasonlóan, szintén nagy oszcillátor erősséggel rendelkezhet. A szelén 4p sáv W=3-4 eV sávszélességének [22] köszönhetően egy ilyen töltésátviteli gerjesztés esetén jóval szélesebb struktúrát várnánk. Azonban a  $\approx 0,23$  lyuk szelén iononként azt jelenti, hogy a sáv  $\approx 0,15$  eV-tal nyúlik a Fermi energia fölé, ami az átmenet szélességével összhangban van (7.2. ábra).

A CuCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> mágnesezettsége a szobahőmérséklet alatt állandó [36], ennek megfelelően a mágneses-optikai spektrum, a fémes gerjesztések tartományát kivéve, kismértékű változást mutat, melyet jól reprezentál a d-d átmenetekhez tartozó nem-diagonális vezetőképesség valós részének hőmérsékletfüggése. Ezzel szemben az alacsony energiás tartományban a nem-diagonális vezetőképesség erős hőmérsékletfüggést mutat, mely markáns különbséget a 7.6. ábra szemlélteti. Ez utóbbi tartomány tehát nem követi a tömbi mágnesezettség hőmérsékletfüggését: a nem-diagonális vezetőképesség valós része az anomális Hall-effektus mérésekkel összhangban a hőmérséklet csökkentésével csökken [24].



7.6. ábra. A  $CuCr_2Se_4$  fémes tartományában illetve E=0,5 eV-nál lévő gerjesztéseinek hőmérsékletfüggése.

#### 8. fejezet

# Összegzés

Diplomamunkám során a Tokyo Egyetemen részt vettem egy szélessávú (E=80 meV - 4 eV), modulációs technikán alapuló, mágneses-optikai Kerr-effektust (MOKE) detektáló spektrométer megépítésében. A széles energia tartomány eléréséhez mozgatható tükrök segítségével összekapcsoltunk, és közös fényútba állítottunk egy Fourirer transzformációs (FT-IR) és egy monokromátoros (garting) spektrométert, melyek között ~0,8 eV környékén lehet váltani. Modulációs technika alkalmazásával egyszerre mindkét mágneses-optikai Kerr paramétert  $\pm 10^{-3}$ fok pontossággal meg tudjuk határozni a teljes spektrális tartományban. A kifejlesztett rendszerrel optikai kriosztát segítségével T=10 K és szobahőmérséklet között végeztem méréseket króm spinelleken.

#### 8.1. Új tudományos eredmények

 $\mathrm{CoCr}_2\mathrm{O}_4$ 

• Széles hőmérséklet tartományban, T=10-120 K, megmértem a CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> MOKE spektrumát, illetve szobahőmérsékleten a diagonális optikai vezetőképességét. A diagonális vezetőképességben, valamint a T<sub>c</sub>= 93 K-es ferrimágneses átalakulás alatt a MOKE spektrumban három markáns struktúrát figyeltem meg. E=0,8 eV energiánál megjelenő optikai gerjesztések közül egy keskeny rezonáns átmenet dominál, melyhez gigantikus,  $\theta_{Kerr}=12^{o}$  Kerr elfordulás tartozik. Tudomásom szerint ilyen nagy Kerr rotációt szigetelő anyagokban még nem találtak. Az E=2 eV-nál lévő gerjesztések szintén nagy  $\theta_{Kerr} = 1-2^{o}$  Kerr elfordulást mutatnak. További jelentékeny mágnesesoptikai aktivitást tapasztaltam E=3,5 eV-nál, melyet az O 2p $\rightarrow$ Cr 3d töltésátviteli gerjesztéssel azonosítottam.

- Szimmetria megfontolások alapján megmutattam, hogyan lesz megengedett az inverzió szimmetriát sértő tetraéderes környezetben a Co<sup>2+</sup> ion kristálytérben felhasadt d pályái közötti gerjesztés, amely az E=0,8 eV és 2 eV környékén tapasztalható optikai és mágneses-optikai gerjesztésekért felelős. Ezt követően a mágneses-optikai gerjesztések finomszerkezetét felbontva, Penc Karlo részletes számításai alapján [45], a mérési görbéket egy többkomponensű oszcillátor modellel illesztettem, melyből meghatároztam, hogy a kristálytér felhasadás  $E_{cryst}=1,39$  eV, valamint a spin-pálya csatolás  $\zeta=0,098$  eV értékét. Végül az illesztési paraméterek segítségével kiszámítottam a nemdiagonális vezetőképességet.
- Kihasználva, hogy a Co<sup>2+</sup> d-d átmeneteinek kezdő- és végállapota azonos atomon van (egyion gerjesztés), a Kerr-effektus segítségével meghatároztam a Co<sup>2+</sup> mágnesezettségének hőmérsékletfüggését.

#### $\mathrm{Cu}\mathrm{Cr}_2\mathrm{Se}_4$

- Az általam vizsgált másik ferrimágneses spinell a CuCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> elektromos vezető, T<sub>c</sub>=450 K alatt kollineáris ferrimágneses rendet mutat. MOKE spektruma mellett széles hőmérséklet tartományban, T=10-300 K, megmértem a minta reflektivitását is. Az anyag jelentős mágneses-optikai aktivitást mutat, ami E=0,5 eV és E=1 eV energiánál,  $\eta_{Kerr}$ =0,6° illetve 1,9° Kerr ellipticitást eredményez. A diagonális vezetőképesség spektrumban, az alacsony energiás fémes tartományt követően E=0,5 eV, E=1,8 eV és E=2,7 eV energiánál látunk erős átmeneteket. Az irodalom alapján az E=1,8 eV-os és a E=2,7 eV-os gerjesztéseket a Cr<sup>3+</sup> d-d átmenetének illetve a Se 4p→Cr 3d töltésátviteli gerjesztések tulajdonítottam. A diagonális spektrum és a Kerr paraméterek ismeretében meghatároztam a nem-diagonális spektrum-ot, amely E=0,5 eV-nál kiugróan nagy vezetőképességet mutat.
- Tekintettel arra, hogy E=1 eV környékén a nem-diagonális vezetőképesség nem számottevő a Kerr paraméterekben ezen az energián megjelenő domináns struktúrát a Kerr-effektus plazma rezonancia következtében történő

felerősödésével magyaráztam. Hasonló erősítést megfigyeltek számos ferromágneses fémes rendszer esetén a plazma él közelében [30, 48, 49, 50].

- Az E=0,5 eV-nál mind a diagonális mind pedig a nem-diagonális spektrum optikai átmenetéért a Cu<sup>1,07+</sup> ion tetraéderes lokális kristálytér által megengedett d-d átmenetei felelősek. A várakozásokkal ellentétben az átmenet erőssége erőteljesen növekszik a Cu<sup>2+</sup> ionokat tartalmazó szigetelő spinellben, a CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ban tapasztalthoz képest. A jelenség magyarázatára két lehetőséget vázoltam. A kristálytérben felhasadt Cu 3d nívók közül T<sub>2</sub> éppen a Fermi energiához esik, így lehetséges, hogy a röntgen tartományban közismert, mélynívó gerjesztésekkel analóg folyamat vezet a fenti jelenséghez. Ez azt jelenti, hogy a korábban csak lágy röntgen tartományban tapasztalt infravörös divergenciát az infravörös tartományban figyelhetjük meg. A másik magyarázat lehet a végállapot állapotsűrűség növekedése a szelén 4p sáv Fermi energiához tolódásával, minek köszönhetően Cu E→Se 4p töltésátviteli gerjesztés is lehetségessé válik.
- Alacsony energiás, E=80 meV-ig kiterjesztett MOKE méréseimnek köszönhetően megfigyeltem, hogy a fémes vezetés tartományában a nem-diagonális vezetőképesség hőmérséklet függése eltér a spektrum többi részén tapasztalttól, ellenben az irodalomban közölt anomális Hall-effektus mérésekkel összhangban a hőmérséklet csökkenésével csökken. Ez azt jelenti, hogy az anomális Hall-effektus empirikus leírásánál széles körben elterjedt  $\sigma_{xy} \propto M$  arányosság nem teljesül, hiszen a tömbi mágnesezettség szobahőmérséklet alatt változatlan.

#### Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Kézsmárki Istvánnak, hogy hasznos észrevételeivel támogatta és fáradhatatlanságával ösztönözte kísérleti munkámat, valamint építő kritikájával segítette diplomamunkám megírását.

Köszönöm Yoshinori Tokura professzornak, hogy vendégül látott a Tokyo Egyetem, Alkalmazott fizika tanszékén, lehetőséget adott a MOKE spektrométer megépítésére, és rendelkezésemre bocsátotta a csoportjában növesztett króm spinell kristályokat.

Köszönettel tartozom Dr. Penc Karlonak, aki a nem szokványos optikai átmenetek mikroszkopikus hátterét segített megérteni. Továbbá köszönet illeti Dr. Kenya Oghushi-t, aki hasznos konzultációkkal segítette munkám, valamint a témakörhöz kapcsolódó nem publikált eredményeit megosztotta velem.

Végül köszönetet mondok prof. Mihály Györgynek a dolgozat átolvasásáért és a kapcsolódó észrevételeiért.

# I. Függelék: $\mathbf{T}_d$ és $\mathbf{O}_h$ csoport karaktertáblája

$T_d$	$\operatorname{csoport}$	karaktertáblája
-------	--------------------------	-----------------

	Е	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	Invariánsok
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
A <sub>2</sub>	1	1	1	-1	-1	
Е	2	-1	2	0	0	$\{3z^2-r^2, x^2-y^2\}$
<b>T</b> <sub>1</sub>	3	0	-1	1	-1	
$T_2$	3	0	-1	-1	1	${x, y, z} {xy, yz, xz}$

#### $\underline{\mathcal{O}_h}$ csoport karaktertáblája

	Е	8C <sub>3</sub>	$3C_2$	$6C_2$	$6C_4$	i	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	$6S_4$	Invariánsok
A <sub>1g</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	
$E_g$	2	-1	2	0	0	2	-1	2	0	0	$\{3z^2 - r^2, x^2 - y^2\}$
$T_{1g}$	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1	
$T_{2g}$	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1	$\{xy, xz, yz\}$
$A_{1u}$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
$A_{2u}$	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	
$E_u$	2	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0	
$T_{1u}$	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1	$\{x, y, z\}$
$T_{2u}$	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1	

# II. Függelék: d elektronokhullámfüggvényei tetraédereskristálytérben

#### $T_2$ nívó:

- $|xy\rangle = Y_2^{+2} Y_2^{-2}$
- $|yz\rangle = Y_2^{+1} + Y_2^{-1}$
- $|xz\rangle = Y_2^{+1} Y_2^{-1}$

#### $\underline{E nivó}$ :

- $|x^2-y^2\rangle = Y_2^{+2} + Y_2^{-2}$
- $|3z^3-r^2\rangle = Y_2^0$
- $\mathbf{Y}_l^m$  a gömbfüggvények szokásos jelölése

## III. Függelék: Az alkalmazott műszerek

Energia tartomány	Fényforrás	Polarizátor	PEM
MIR	Thermo Nicolet	Wire grid	Hinds $II/ZS50$
$0,1-0,8 \mathrm{eV}$	FT-IR		ZnSe
NIR	Jasco garting	Glan Thomson	Hinds $I/CF50$
$0,7-1,6 \mathrm{eV}$	spectrometer CT-25C	$CaF_2$	$CaF_2$
VIS-UV	Jasco garting	Glan Thomson	Hinds $I/CF50$
1,4-4 eV	spectrometer CT-25C	$CaF_2$	$CaF_2$

Detektor	Mérőelektronika
MCT: Kolmar KV104-1-A-3/12	Lock-in: SR830
InSb: Kolmar KISDP-1-J1/DC	
InGaAs: ThorLabs DET410	Lock-in: SR830, Signal Recovey 7280DSP
	Dc voltmérő: Keithley 2182
Photomultiplier	Lock-in: SR830, Signal Recovey 7280DSP
	Dc voltmérő: Keithley 2182

#### Irodalomjegyzék

- T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima. Y. Tokura, Nature (London) 426, 55 (2003)
- [2] T. Goto, T. Kimura, G. Lawes, A.P. Ramirez, Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* 92, 257201 (2004)
- [3] Y. Yamasaki, S. Miyasaka, Y. Kaneko, J.P. He, T. Arima, Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* 96, 207204 (2006)
- [4] S. Sugano, N. Kojima: Magneto-optics, Springer Verlag (1999)
- [5] S. Bordács: Mágneses-optikai Kerr-effektus mérése nagy mágneses terekben, TDK dolgozat (2006)
- [6] P. Fazekas: Lecture notes on electron correlation and magnetism, World Scientific (1999)
- [7] B. Canals, C. Lacroix, *Phys. Rev. B* **61**, 1149 (2000)
- [8] R. Moessner, J.T. Chalker, *Phys. Rev. B* 58, 12049 (1998)
- [9] J.H. Chung, M. Matsuda, S.H. Lee, K. Kakurai, H. Ueda, T.J. Sato, H. Takagi, K.P. Hong, S. Park, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 247204 (2005)
- [10] S. Kimura, M. Hagiwara, H. Ueda, Y. Narumi, K. Kindo, H. Yashiro, T. Kashiwagi, H. Takagi, *Phys. Rev. Lett.* 97, 257202 (2006)
- [11] H. Ueda, H.A. Katori, H. Mitamura, T. Goto, H. Takagi, Phys. Rev. Lett. 94, 047202 (2005)
- [12] H. Ueda, H. Mitamura, T. Goto, Y. Ueda, *Phys. Rev. B* 73, 094415 (2006)

- [13] K. Penc, N. Shannon, H. Shiba, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 197203 (2004)
- [14] D.H. Lyons, T.A. Kaplan, K. Dwight, N. Menyuk, *Phys. Rev.* **126**, 540 (1962)
- [15] N. Menyuk, K. Dwight, A. Wold, J. Phys. (Paris) 25, 528 (1964)
- [16] S. Funahashi, Y. Morii, H.R. Child, J. Appl. Phys. 61, 4114 (1987)
- [17] G. Lawes, B. Melot, K. Page, C. Ederer, M.A. Hayward, Th. Proffen, R. Seshadri, *Phys. Rev. B* 74, 024413 (2006)
- [18] H. Katsura, N. Nagaosa, A.V. Balatsky, Phys. Rev. Lett. 95, 057205 (2005)
- [19] M. Mostovoy, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 067601 (2006)
- [20] C. Colominas, Phys. Rev. 153, 558 (1967)
- [21] O. Yamashita, Y. Yamaguchi, I. Nakatani, H. Watanabe, K. Masumoto, J. Phys. Soc. Jpn. 46, 1145 (1979)
- [22] A. Kimura, J. Matsuno, J. Okabayashi, A. Fujimori, T. Shishidou, E. Kulatov, T. Kanomata, *Phys. Rev. B* 63, 224420 (2001)
- [23] D. Rodic, B. Antic, R. Tellgren, H. Rundlof, J. Blanusa, J. Mag. Mag. Mat. 187, 88 (1998)
- [24] W.L. Lee, S. Watauchi, V.L. Miller, R.J. Cava, N.P. Ong, Science 303, 1647 (2004)
- [25] T. Rudolf, Ch. Kant, F. Mayr, J. Hemberger, V. Tsurkan, A. Loid, New J. Phys. 9, 76 (2007)
- [26] J. Kerr, *Philos. Mag.* **3**, 321 (1877)
- [27] L. Landau, E. Lifschitz: Elméleti fizika VIII, Folytonos közegek elektrodinamikája, 407-410, Tankönyvkiadó (1986)
- [28] S.E. Schnatterly, *Phys. Rev.* **183**, 664 (1969)
- [29] L. Landau, E. Lifschitz: Elméleti fizika III, Kvantummechanika, 452-457, Tankönyvkiadó (1978)

- [30] H. Feil, C. Haas, *Phys. Rev. Lett.* 58, 65 (1987)
- [31] C. Testelin, C. Rigaux, J. Cibert, *Phys. Rev. B* 55, 2360 (1997)
- [32] Y. Ogawa, H. Yamada, T. Ogasawara, T. Arima, H. Okamoto, M. Kawasaki, Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 217403 (2003)
- [33] Y.K. Kato, R.C. Myers, A.C. Gossard, D.D. Awschalom, *Science* **306**, 1910 (2004)
- [34] K. Sato, Jpn. J. of Appl. Phys. 20, 2403 (1981)
- [35] K. Sato, H. Hongu, H. Ikekame, Y. Tosaka, M. Watanabe, K. Takanashi, H. Fujimori, Jpn. J. of Appl. Phys. 32, 989 (1993)
- [36] K. Ohgushi, Nem publikált eredmény
- [37] K. Ohgushi, T. Ogasawara, Y. Okimoto, S. Miyasaka, Y. Tokura, *Phys. Rev.* B 72, 155114 (2005)
- [38] S.W. Han, J.S. Kang, S.S. Lee, G. Kim, S.J. Kim, C.S. Kim, J.Y. Kim, H.J. Shin, K.H. Kim, J.I. Jeong, B.G. Park, J.H. Park, B.I. Min, *J. Phys.: Condens. Matter* 18, 7413 (2006)
- [39] S.B. Berger, L. Ekstrom, *Phys. Rev. Lett.* 23, 1499 (1969)
- [40] P. Koidl, Phys. Rev. B **15**, 2493 (1977)
- [41] Y.L. Lee, C.D. Kim, H.J. Lim, H.Y. Park, J.E. Kim, W.T. Kim, Solid State Comm. 85, 883 (1993)
- [42] D. Buhmann, H.J. Schulz, M. Thiede, *Phys. Rev. B* 24, 6221 (1981)
- [43] S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura: Multiplets of transition-metal ions in crystals, Academic Press (1970)
- [44] S.A. Davydov: Theory of molecular excitons, McGraw-Hill Book Company Inc. (1962)
- [45] K. Penc, Nem publikált eredmény

- [46] M. Mortier, Q. Wang, J.Y. Buzaré, M. Rousseau, B. Piriou, *Phys. Rev. B* 56, 3022 (1997)
- [47] H. Brandle, J. Schoenes, P. Wachter, F. Hulliger, W. Reim, J. Mag. Mag. Mat. 93, 207 (1991)
- [48] R. Pittini, J. Schoenes, P. Wachter, *Phys. Rev. B* 55, 7524 (1997)
- [49] S. Borderick, L. Degiorgi, H.R. Ott, J.L. Sarrao, Z. Fisk, Eur. Phys. 27, 3 (2002)
- [50] V.N. Antonov, B.N. Harmon, A.N. Yaresko, A.Y. Perlov, Phys. Rev. B 59, 14571 (1999)
- [51] K. Ohtaka, Y. Tanabe, *Rev. Mod. Phys.* **62**, 929 (1990)
- [52] T. Ishii, Y. Sakisaka, S. Yamaguchi, T. Hanyu, H. Ishii, J. Phys. Soc. Jpn. 42, 876 (1977)