DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Korrelált *d*-elektronrendszerek mágneses fázisdiagramja

Demkó László

Témavezető: Prof. Mihály György egyetemi tanár

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Fizikai Inzézet, Fizika Tanszék

2009

Tartalomjegyzék

1.	Bev	ezetés	1
	1.1.	Irodalomjegyzék	5
2.	Kíse	érleti előkészületek	6
	2.1.	Minták és előállításuk	7
		2.1.1. $BaVS_3$	7
		2.1.2. Manganátok	7
		2.1.3. Rutanátok	8
	2.2.	Kísérleti technikák	8
		2.2.1. Nyomás alatti elektromos transzport	9
		2.2.2. Hővezető-képesség és fajhő	11
		2.2.3. Mágnesezettség és szuszceptibilitás	25
	2.3.	Irodalomjegyzék	37
3.	Ba∖	\mathbf{VS}_3	39
	3.1.	Az érintett kutatási terület áttekintése	39
	3.2.	Kísérleti eredmények és értelmezésük	50
		3.2.1. Hővezető-képesség és fajhő	50
		3.2.2. A fázisátalakulások és fázisok jellemzése	53
		3.2.3. Magneto-transzport a kritikus nyomás közelében	56
		3.2.4. Mágneses tér által indukált fém-szigetelő átalakulás	61
	3.3.	Irodalomjegyzék	64
4.	\mathbf{Per}	ovszkit szerkezetű mangán-oxidok	67
	4.1.	Az érintett kutatási terület áttekintése	67

	4.2.	Kísérleti eredmények és értelmezésük	76
		4.2.1. Nyomásfüggő mérések $\mathrm{RE}_{0.55}\mathrm{AE}_{0.45}\mathrm{MnO}_3$ mangán-oxidokon	76
		4.2.2. A mágneses fázisdiagram feltérképezése	80
		4.2.3. Sávszélesség–hőmérséklet–mágneses tér fázis diagram	83
	4.3.	Irodalomjegyzék	87
5.	Per	ovszkit szerkezetű ruténium-oxidok	91
	5.1.	Az érintett kutatási terület áttekintése	91
	5.2.	Kísérleti eredmények és értelmezésük	98
		5.2.1. Koncentráció-függő mágnesezettség	98
		5.2.2. Kvantum kritikus átalakulás	.00
		5.2.3. Koncentráció-függő szuszceptibilitás	.05
	5.3.	Irodalomjegyzék	.08
6.	Öss	zegzés 1	11
	6.1.	Tézispontok	.11
	6.2.	Publikációs lista	.14
Kä	öszön	netnyilvánítás 1	16

Ábrák jegyzéke

2.1.	A felhasznált nyomáscellák szerkezeti vázlata és felépítése	12
2.2.	Kwok és munkatársai által hővezető-képesség méréséhez kifejlesz-	
	tett elrendezés	13
2.3.	A hővezető-képesség és fajhőmérésekhez kialakított elrendezés se-	
	matikus rajza	14
2.4.	${\rm A}$ hővezető-képesség és fajhőmérésekhez kialakított elrendezés	
	megvalósítása	16
2.5.	A hővezető-képesség hőmérsékleti sugárzás hatásából eredő rela-	
	tív megváltozása	20
2.6.	Tipikus relaxációs görbék ${\rm BaVS}_3$ esetén	21
2.7.	A minták pontos geometriai paramétereinek meghatározása	23
2.8.	A Kerr-effektus	26
2.9.	A fotoelasztikus modulátor	27
2.10.	. A modulációs technikával megvalósított MOKE mérés fényútjá-	
	nak vázlata	28
2.11.	A fotoelasztikus modulátor polarizációra kifejtett hatása	29
2.12.	. A mágnesezettség helyfüggő vizsgálatát lehetővé tevő MOKE el-	
	rendezés	30
2.13.	Az ac-szuszceptibilitás mérésekhez használt Oxford mikrosztát	
	rögzítése	32
2.14.	. A mintát szorosan körülvevő, saját készítésű Helmholtz tekercs $% \mathcal{A}$	34
2.15.	A kettős lock-in technika kapcsolási rajza	35
9 1	A PaVS gravkagete az ortorombog fégisban	40
э.1.	A Dav 53 szerkezete az ortorombos lazisbali	40

3.2.	A különböző hőmérsékleteknek megfelelő kristálytér felhasadás a	
	3d pályákra	41
3.3.	a_{1g} és e_g elektron állapotok	43
3.4.	${ m BaVS}_3$ mágneses szuszceptibilitásának hőmérsékletfüggése és ani-	
	zotrópiája	45
3.5.	${\rm BaVS}_3$ $\Gamma\text{-}{\rm Z}$ irányban 40 K-en mért ARPES intenzitás térképe	46
3.6.	A $\mathrm{Ba}_{1-x}\mathrm{Sr}_x\mathrm{VS}_3$ légköri nyomáson feltételezett fázis diagramja	49
3.7.	BaVS_3 hővezető-képessége és fajhője a hőmérséklet függvényében	51
3.8.	Az elektromos- és hőtranszport összehasonlítása a BaVS_3 fémes	
	fázisában	54
3.9.	Az elektronrendszer entrópiájának hőmérsékletfüggése ${\rm BaVS}_3$	
	$\operatorname{eset}\acute{\mathrm{n}}$	55
3.10	. Ba VS_3 nagynyomású fázisdiagramjának három lehetséges alter-	
	natívája	57
3.11	. A BaVS ₃ fém-szigetelő fázishatárának nyomásfüggése \ldots \ldots	58
3.12	. A BaVS ₃ ellenállásának hőmérsékletfüggése különböző mágneses	
	terekben a kritikus nyomás közelében	60
3.13	. A BaVS_3 ellenállásának mágneses térfüggése különböző hőmér-	
	sékleteken a kritikus nyomás közelében	61
3.14	. A BaVS ₃ ellenállása a $B-T$ fázissíkon	63
4.1.	$\mathbf{A}\;\mathbf{R}\mathbf{E}_{1-x}\mathbf{A}\mathbf{E}_{x}\mathbf{M}\mathbf{n}\mathbf{O}_{3}$ összegképlettel leírható mangán-oxidok elemi	
	cellája	67
4.2.	A perovszkit szerkezetnek megfelelő kristálytér felhasadás a man-	
	gán 3 d elektron állapotaiban	68
4.3.	A ${\rm MnO}_6$ okta éderek elfordulása a perovszkit szerkezet torzulásakor	69
4.4.	A Mn^{3+} ill. Mn^{4+} elektronszerkezete	70
4.5.	$\operatorname{RE}_{1-x}\operatorname{AE}_{x}\operatorname{MnO}_{3}$ manganátok alapállapoti fázisdiagramja a	
	sávszélesség–töltéshordozó koncentráció fázissíkon	71
4.6.	$\rm RE_{0.55}AE_{0.45}MnO_3$ kristályok fázis diagramja a rendezetlenség–	
	effektív sávszélesség fázissíkon	73
4.7.	$\rm RE_{0.55}AE_{0.45}MnO_3$ egykristályok ellenállásának hőmérsékletfüggése	76

4.8. A vizsgált mangán-oxidok elhelyezkedése a sávszélesség–	
hőmérséklet fázisdiagramon	7
4.9. $RE_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ egykristályok ellenállásának hőmérsékletfüggése 78	3
4.10. Az elsőrendű \mapsto másodrendű átmenet vizsgálata során feltérké-	
pezett $T_C(w)$ fázishatár	9
4.11. A $\rm Sm_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ mágneses fázisdiagramjának feltérképezése . 8	1
4.12. A $(Sm_{1-x}Nd_x)_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ nyomásfüggése	4
4.13. A $(Sm_{1-x}Nd_x)_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ sávszélesség-hőmérséklet–	
mágneses tér fázisdiagramja	5
5.1. A Ru^{4+} elektronszerkezete	2
5.2. $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$ ellenállásának hőmérsékletfüggése 93	3
5.3. $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$ inverz spin szuszceptibilitása és fázisdiagramja . 94	4
5.4. A ${\rm RuO}_6$ okta éderek torzulása a Sr atomok Ca atomokkal való	
helyettesítése során	õ
5.5. ${\rm Sr}_{1-x}{\rm Ca}_x{\rm RuO}_3$ magneto-optikai spektruma a Ca koncentráció	
függvényében	7
5.6. $\mathrm{Sr}_{1-x}\mathrm{Ca}_{x}\mathrm{RuO}_{3}$ remanens mágnesezettségének hőmérsékletfüggé-	
se különböző Ca koncentrációk esetén	9
5.7. Ca koncentráció-függés ${\rm Sr}_{1-x}{\rm Ca}_x{\rm RuO}_3$ remanens mágnesezettsé-	
gében különböző hőmérsékletek esetén	9
5.8. ${\rm Sr}_{1-x}{\rm Ca}_x{\rm RuO}_3$ Ca koncentráció–hőmérséklet fázis diagramja 100)
5.9. Az alapállapoti koncentráció-függő mágnesezettség görbe a kvan-	
tum kritikus fázisátalakulás környezetében \ldots \ldots \ldots \ldots 10°	1
5.10. $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$ mágnesezettségének térfüggése 102	2
5.11. ${\rm Sr}_{1-x}{\rm Ca}_x{\rm RuO}_3$ szuszcepti bilitásának hőmérsékletfüggése külön-	
böző Ca koncentrációk esetén	3
5.12. Ca koncentráció-függés ${\rm Sr}_{1-x}{\rm Ca}_x{\rm RuO}_3$ szuszceptibilitásában kü-	
lönböző hőmérsékletek esetén	3
5.13. A $Sr_{1-x}Ca_{x}RuO_{3}$ átalakulási hőmérsékletének koncentráció-függése10'	7

1. fejezet

Bevezetés

A modern szilárdtestfizika egyik központi kérdése a korrelált rendszerek viselkedésének megértése. A klasszikus szilárdtestfizikai kép – melyben a töltéshordozókat az ún. effektív egyrészecskés képben tárgyaljuk és a töltéshordozók közötti kölcsönhatás csak perturbációként van figyelembe véve – itt legtöbbször már nem alkalmazható. Fokozottan így van ez d-elektronrendszerek esetén, ahol a különböző töltés-, spin-, pálya- és rács szabadsági fokok együttes jelenlétéből adódóan a szimmetriasértő alapállapoti fázisok széles skáláját megtalálhatjuk. A gazdag fázisdiagram rendszerint az egymással kölcsönható szabadsági fokok versengésének eredménye, melyet anyagcsaládtól függően szabályozhatunk hőmérséklettel, mágneses térrel, hidrosztatikus nyomással, vagy az összetevők koncentrációjának változtatásával. A különböző ionsugarú atomok cseréjével azonban nem csak a kristályt jellemző rácsállandókat – és így az elektron állapotok közötti átfedést – változtatjuk meg, hanem véletlenszerű strukturális rendezetlenséget is viszünk a rendszerbe, mely sok esetben szintén lényegesen megváltoztatja a rendszer tulajdonságait a rendezett állapothoz képest.

Ezen rendszerek sokszínűsége kihívást jelent mind az elméleti kutatók számára, a különböző jelenségek megértését és új eredmények előrejelzését célzó modellalkotás terén, mind pedig a kísérleti fizikusok számára, akik a kísérleti technikák széles skáláját felvonultatva járulnak hozzá a jelenségek mélyebb megértéséhez. Ez igen sokszor különleges mérési eljárások kifejlesztését követeli meg, melyek gyakran újabb – nem várt – tulajdonságok felfedezésére is vezetnek. Doktori munkám során három különböző, *d*-elektronrendszerrel rendelkező anyagcsaláddal foglalkoztam, ezek sorrendben a BaVS₃, a $RE_{0.55}AE_{0.45}MnO_3$ mangán-oxidok és a $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$ ruténium-oxidok.

$BaVS_3$

A BaVS₃ esetén – bár $T_{\rm MI} \sim 70 \,\rm K$ -en lezajló fém-szigetelő átalakulása már három évtizede ismert – nincs igazán koherens kép, mely tisztázná a fázisátalakulás hajtóerejének eredetét. A kísérleti eredmények csak két különböző *d*elektron állapot együttes jelenlétének feltételezésével írhatóak le konzekvensen, ezek a kiterjedt a_{1g} és a lokalizált e_g állapotok. A hővezető-képesség és fajhő hőmérsékletfüggésének együttes tanulmányozása lehetőséget ad a kétféle elektron állapot kapcsolatának mélyebb megértésére: a hővezető-képesség kialakításában inkább a kiterjedt nívók, míg a fajhő esetén inkább a lokalizált nívók meghatározóak. Ennek érdekében kifejlesztettem és sikeresen alkalmaztam egy olyan új mérési eljárást, mely a hőmérsékleti sugárzásból adódó effektusok figyelembe vételével alkalmas akár igen kis méretű és tetszőleges alakú minták hővezető-képességének és fajhőjének egyidejűleg, nagy érzékenységgel történő meghatározására.

Hasonlóan nem tisztázott, hogy a hidrosztatikus nyomás hatására a BaVS₃ban egyre alacsonyabb hőmérsékletek felé tolódó fém-szigetelő átalakulással párhuzamosan az alacsony hőmérsékleti mágnesesen rendezett fázis is megszűnik-e. Ezen kérdés megválaszolásához a BaVS₃ nyomás-hőmérséklet-mágneses tér fázisdiagramját magneto-transzport mérésekkel tanulmányoztam nagy hidrosztatikus nyomások esetén.

$RE_{0.55}AE_{0.45}MnO_3$ mangán-oxidok

A kolosszális mágneses ellenállás mechanizmusának jobb megértéséhez az ilyen tulajdonságú rendszereket jól reprezentáló, nagyfokú strukturális rendezetlenséggel rendelkező $RE_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ mangán-oxidok mágneses fázisdiagramjának egy kiterjedt tartományát vizsgáltam az effektív sávszélesség és a hőmérséklet függvényében. Nem triviális kérdés annak vizsgálata, hogy háromdimenziós rendszerekben a fázisátalakulások elsőrendű jellege megőrizhető-e nagyfokú rendezetlenség jelenlétében is. Az utóbbi évek során nagy érdeklődés kíséri az ez irányú kutatásokat, melyekhez a kolosszális mágneses ellenállást mutató mangán-oxidok pálya rendezett-rendezetlen átalakulásai jól tanulmányozható modell rendszert kínálnak [I1, I2, I3, I4].

$Sr_{1-x}Ca_{x}RuO_{3}$ ruténium-oxidok

Az egyre kifinomultabb mintanövesztési eljárásoknak köszönhetően lehetőség van már olyan ún. "composition-spread" minták növesztésére, melyekben az összetevők sztöchiometriai aránya folytonosan változik a minta hossztengelye mentén, ily módon a sztöchiometriai arány változtatásával lezajló fázisátalakulások egyetlen minta pásztázásával tanulmányozhatóak, az anyagcsalád koncentráció-függő mágneses fázisdiagramja feltérképezhető. Az általam vizsgált, epitaxiális növesztéssel előállított $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$ vékonyréteg lokális mágnesezettségét és az alacsony hőmérsékleten a Ca koncentráció függvényében lezajló kvantum fázisátalakulást magneto-optikai Kerr-effektus mérése révén vizsgáltam, melyhez kifejlesztettem egy kriogén körülmények között is alkalmazható magneto-optikai mikroszkópot. Az eszköz segítségével a lokális mágnesezettséget mikrométeres felbontással tudtam detektálni a folytonosan változó Ca-Sr arány függvényében. A módszer továbbfejlesztésével, modulációs mágneses tekercs beépítésével a mérőrendszert alkalmassá tettem ac-szuszceptibilitás optikai úton történő nagy érzékenységű detektálására is.

A kísérleti munkák nagy részét a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem (BME) Fizika Tanszékének alacsony-hőmérsékleti fizika laboratóriumában végeztem, egyes méréseket pedig különböző tudományos együttműködések keretein belül külföldi kutatóintézetekben.

A hat fejezetből álló doktori értekezésem 2. fejezetében a kísérleti munkám során felhasznált minták rövid bemutatását, majd az alkalmazott eszközök és módszerek ismertetését találhatjuk. Az általam újonnan kifejlesztett összeállításokat és mérési eljárásokat részletesebben bemutatom. Ezt követi a 3., 4. és 5. fejezetben a három anyagcsalád tárgyalása, minden esetben kezdve az érintett kutatási terület rövid áttekintésével, majd folytatva a kutatási munkám eredményeinek tényszerű leírásával és azok diszkussziójával, melyeket tézisszerűen a 6. fejezetben foglalok össze.

1.1. Irodalomjegyzék

- [I1] Pradhan K., Mukherjee A., és Majumdar P. Phys. Rev. Lett. 99, 147206 (2007).
- [I2] Salafranca J. és Brey L. Phys. Rev. B 73, 214404 (2006).
- [I3] Zhou J. és Goodenough J. Phys. Rev. B 68, 144406 (2003).
- [I4] Fernández L., Gordillo-Guerrero A., Martín-Mayor V., és Ruiz-Lorenzo J. Phy. Rev. Lett. 100, 057201 (2008).

2. fejezet

Kísérleti előkészületek

Ebben a fejezetben a doktori munkámhoz kapcsolódó mérések kísérleti megvalósítását ismertetem. A vizsgált anyagcsaládok gazdag fázisdiagramjából adódóan a különböző fázisok, fázisátalakulások tanulmányozásához a kísérleti szilárdtestfizika eszközeinek igen széles körét kellett alkalmaznom. Gyakran szembesültem olyan feladatokkal melyek konvencionális kísérleti technikákkal nem megoldhatóak, ezért több esetben új méréstechnika kifejlesztésére, illetve új mérőrendszer megépítésére is szükség volt. Ezen fejlesztések közül kiemelném a vékonyrétegek lokális mágnesezettségének és szuszceptibilitásának mikrométeres felbontással történő detektálására kriogén körülmények között is alkalmas magneto-optikai mikroszkópot, valamint a kis méretű, szabálytalan alakú kristályok termikus tulajdonságainak meghatározására kifejlesztett új mérési eljárást.

A vizsgált mintákat különböző külföldi kutatóintézetekkel létrejött tudományos együttműködések keretében is volt alkalmam tanulmányozni. A kísérleti munkák nagy részét a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem (BME) Fizika Tanszékének alacsony-hőmérsékleti fizika laboratóriumában végeztem, a nyomásfüggő mágnesezettség-méréseket a Tokiói Egyetem vendégeként Tsukubában, a BaVS₃ transzport vizsgálatait pedig részben a lausanne-i Műszaki Egyetem (EPFL) Fizika Tanszékén.

A fejezet elején bemutatom a kísérletekben használt egykristály mintákat

és röviden ismertetem előállításuk módjait, majd ezt követően az alkalmazott eszközök és módszerek áttekintése következik. Az általam újonnan kifejlesztett összeállításokat és mérési eljárásokat részletesebben ismertetem.

2.1. Minták és előállításuk

2.1.1. $BaVS_3$

Az általam vizsgált BaVS₃ egykristáyokat tellúr-fluxus módszerrel H. Berger növesztette a lausanne-i egyetemen Svájcban, Forró László kutatócsoportjában. A módszer során először bárium-szulfid, vanádium és kén 1:1:2 arányú keverékéből polikristályokat szintetizálnak, majd tellúr hozzáadásával különböző hőkezelések egymásutánjával állítják elő a hosszúkás, tű alakú, tipikusan $2 \times 0.2 \times 0.2$ mm³ méretű egykristályokat [K1]. A termikus tulajdonságok méréséhez sikerült egy – korábbiakhoz képest – gigászi, $8 \times 0.3 \times 0.3$ mm³-es mintát növeszteni. A kristályok hossztengelye a kristálytani c tengellyel párhuzamos. A minták tisztaságát ellenállásmérésekkel minősítettem, melyek során kritériumok voltak : (i) a "precursor" tartomány kezdetét jelző ellenállás minimum $T \sim 150$ K-nél, (ii) az ellenállás d log $\rho/d(1/T)$ deriváltjában éles csúcs a fém-szigetelő átalakulás $T \approx 69$ K-es hőmérsékleténél, (iii) nagy nyomásoknál, ahol a minta a teljes hőmérséklet tartományban fémes marad a maradék-ellenállás és a szobahőmérsékleten mért ellenállás értékeinek legalább 1:100 aránya ("Residual Resistivity Ratio", RRR> 100).

2.1.2. Manganátok

A RE_{0.55}Sr_{0.45}MnO₃ (RE=Gd, Eu, Sm és Nd) egykristályokat Y. Tomioka növesztette ún. "floating zone" módszerrel az AIST (*National Institute of Ad*vanced Industrial Science and Technology) kutatóintézetben működő Correlated Electron Research Center-ben (CERC) Japánban. RE₂O₃, SrCO₃ és Mn₃O₄ fémoxidokat a kívánt sztöchiometriai arányoknak megfelelő mértékben tartalmazó porkeveréket hőkezelés után tipikusan 7 cm hosszú és 4 mm átmérőjű rudakba préselte, majd újabb hőkezelés után egy speciális "floating zone" kályhába tett két – polikristályokból álló – rudat egymással szemben. A rudakat egymásnak préselve és ellentétes irányba forgatva a nagy hő hatására találkozásuknál olvadék alakul ki (innen az eljárás neve), melyből oxigén atmoszférában alakul ki az egykristály. Ezekből később szeleteléssel az adott méréshez leginkább megfelelő geometriájú minta készíthető [K2].

2.1.3. Rutanátok

Az általam vizsgált $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$ ún. "composition-spread" mintát Y. Hiroyuki készítette a Tokiói Egyetemen Japánban. Az ilyen mintákban az összetevők sztöchiometriai aránya folytonosan változik a minta valamely hossztengelyének irányában haladva [K3]. Esetünkben $SrTiO_3$ (001) hordozóra epitaxiálisan növesztettek vékonyréteget $SrRuO_3$ és $CaRuO_3$ targetek felváltva történő felhasználásával, ahol az összetevők arányát mozgó maszkok segítségével szabályozták úgy, hogy a targetek porlasztásához szükséges lézerimpulzusokat és a maszkok mozgatását szinkronizálták az egy elemi cella kialakulásához szükséges idővel. Az ezzel a módszerrel előállított vékonyréteg vastagsága kb. 200 nm, felülete $10 \times 5 \text{ mm}^2$.

2.2. Kísérleti technikák

Kísérleti munkám során a méréseket széles hőmérséklet tartományban, és esetenként nagy mágneses térben végeztem. Az általam vizsgált – folyékony hélium hőmérséklettől (T = 4,2 K) szobahőmérsékletig terjedő – hőmérséklet intervallum feltérképezéséhez elegendő a gyakorlatban már jól bevált hélium kriosztátok és mikrosztátok használata, a hőmérséklet szabályozását különböző betétek és fűtőellenállások felhasználásával végezve. A mérésekhez ún. "carbon glass resistivity (CGR)" és cernox ellenállás hőmérőket használtam. Utóbbiak előnye, hogy chip formátumban igen kis méretűek is (néhány mm³) rendelkezésre állnak, valamint kis mágneses ellenállással rendelkeznek: az alkalmazott alacsony hőmérsékleten és nagy mágneses térben (≈ 12 T) ebből eredő szisztematikus hiba $\leq 0,1$ K. Hőmérséklet szabályozóként LakeShore 340 műszert használtam, mellyel hőmérsékletfüggés mérése esetén a hőmérséklet bizonytalanság nagysága $\leq 0,1$ K volt a teljes hőmérséklet tartományban, emellett bármely hőmérséklet $\pm 0,01$ K pontossággal beállítható volt.

Transzportméréseknél a felhasználandó kriosztát méretére általában nincs megkötés, így a nagy mágneses terek előállítására is képes szupravezető mágnest is tartalmazó kriosztátok alkalmazhatóak, míg optikai méréseknél általában csak a kis méretű, optikai ablakkal is rendelkező mikrosztátok, optiksztátok használhatóak. A mágneses tér alkalmazásának lehetőségét ilyen esetekben külön kell megoldani egy permanens mágnes vagy tekercs felhasználásával, melyet a megfelelő nagyságú tér elérésének érdekében a mintához minél közelebb, lehetőleg a mintatérben kell elhelyezni. Ezen megoldások részleteire és a felhasznált kriosztátok típusaira a konkrét mérési elrendezéseknél fogok kitérni.

A mérések során a különböző műszerek vezérléséhez és az adatgyűjtéshez Visual Basic nyelven Measurement Studio programcsomag felhasználásával mérőprogramot fejlesztettem, mely National Instruments mérőkártya segítségével kommunikált a műszerekkel.

2.2.1. Nyomás alatti elektromos transzport

Munkám során a BaVS₃-on és a manganátokon végeztem nyomás-, hőmérséklet- és mágneses térfüggő ellenállásméréseket. A longitudinális ellenállást minden esetben ún. négy-pont elrendezésben mértem elkerülendő a kontaktus ellenállásokból eredő szisztematikus hibákat: a minta hossztengelyén arra merőlegesen elhelyezkedő négy kontaktus közül a két szélsőt használtam áram-, míg a két középsőt feszültség kontaktusnak. Ennek megfelelően ilyen mérésekhez a hosszú, vékony minták ideálisak, ahol a középső kontaktusokkal a minta egész keresztmetszetére jellemző potenciált határozhatjuk meg. A kontaktusokat 20 μ m átmérőjű aranyszálakkal és ezüstpaszta segítségével hoztam létre. A minta felületétől függően esetenként először maszkok segítségével vékony arany kontaktusokat párologtattam a mintára és ehhez rögzítettem az aranyszálakat (BaVS₃), míg más esetekben a kontaktusokat hőkezeléssel rögzítettem a mintához (manganát minták). Az ellenállásértékeket mindig az ellentétes áramirányokkal mért feszültségek átlagából határoztam meg, kiküszöbölve így a mintán esetlegesen megjelenő, hőmérséklet gradiensből adódó termofeszültséget. A mérőáramot olyan alacsony értékre állítottam be, hogy minimalizáljam a fűtési jelenségekből eredő hibát, de a lehető legjobb jel/zaj viszonyt érjem el. Ennek megfelelően a mintán eldisszipált teljesítmény tipikusan néhány μ W volt.

A nyomásfüggő mérések során a mérési körülményekhez alkalmazkodva több, méretben és anyagában különböző, de azonos felépítésű, ún. önszorító ("self clamping") nyomáscellát használtam a kívánt hidrosztatikus nyomás eléréséhez. Ezek működésének lényege, hogy a mintatérre a nyomást egy dugattyú segítségével adjuk, mely dugattyút egy a nyomáscella testébe csavarható elemmel rögzítünk. Kisebb nyomások ($\leq 1,5$ GPa) eléréséhez saját készítésű réz-berillium cellák használhatóak, míg nagyobb nyomások (≤ 3 GPa) eléréséhez nemmágneses hibrid cellát használtam, mely nagy keménységű NiCrAl ötvözet belső részből és réz-berillium köpenyből áll.

Az ideális nyomásközvetítő folyadékot több szempont alapján kell kiválasztanunk. Ezek közül legfontosabb, hogy a szobahőmérsékleten ráadott nyomás nagy részét alacsony hőmérsékleten is megtartsa, vagyis hőtágulási együtthatója ne térjen el jelentősen a celláétól. További fontos feltételek, hogy a folyadék nyomás ráadásával és a hőmérséklet csökkentésével ne kristályosodjon, megfagyása esetén izotrop maradjon, ne alakuljanak ki nyíróerők, valamint érzéketlen legyen a mechanikai hatásokra; rezgésekre hirtelen fagyás ne következhessen be benne. Utóbbi a minta töréséhez, vagy mikrorepedések kialakulásához vezetne, lehetetlenné téve az ellenállásméréseket. Kerozin alkalmazásával mindezen szempontok kielégíthetőek, az alkalmazott nyomás hidrosztatikus marad a teljes nyomás és hőmérséklet tartományban, a hűlés során bekövetkező nyomásesés hőmérsékletfüggése réz-berillium cellákban jól ismert, értéke alacsony hőmérsékletekig 0,1-0,2 GPa, ami már viszonylag magas (100-150 K felett) bekövetkezik [K4]. A kerozin fagyása szobahőmérsékleten $p \sim 1,6$ GPa nyomáson következik be. A nyomás mérését InSb egykristály nyomásmérővel végeztem, ez alapján megfelelően nagy nyomások (>0,4-0,5 GPa) és alacsony hőmérséklet (<100 K) esetén az alkalmazott hidrosztatikus nyomás ≈ 0.01 GPa hibával állandónak tekinthető.

A különböző nyomáscellák alkalmazásának módszere más minták esetén a BME Fizika Tanszékének alacsony-hőmérsékleti fizika laboratóriumában már igen kiforrott, a nyomáscellák összeszerelésének és használatának részleteire így jelen értekezés során nem térek ki, ezek megtalálhatóak diplomamunkámban és a laboratóriumban készített más doktori értekezésekben : [K5, K6] (réz-berillium nyomáscellák), [K7] (nagy nyomású NiCrAl cella). A felhasznált nyomáscellák szerkezeti vázlata és felépítése a 2.1. ábrán látható.

A különböző hidrosztatikus nyomások alatt végzett elektromos transzportméréseket és az alább bemutatandó hővezető-képesség és fajhőméréseket nagy méretű Oxford kriosztátban végeztem, melyben a mintateret > 12 T mágneses tér előállítására képes szupravezető mágnes veszi körül.

2.2.2. Hővezető-képesség és fajhő

Hővezető-képesség¹ és fajhőmérésekre számos kiforrott technikát találhatunk az irodalomban, azonban ezek mindegyike csak bizonyos megkötésekkel alkalmazható, pl. csak egy szűk hőmérséklet-intervallumban, vagy csak megfelelően nagy és az adott módszernek megfelelő alakú mintákra [K8, K9, K10, K11, K12]. Ezen megkötések nagyrészt abból adódnak, hogy általános esetben nehéz figyelembe venni a minta hővezetése mellett megjelenő, a hőmérsékleti sugárzás okozta hőveszteségeket és a vizsgált minta pontos alakját. Induljunk ki az ún. relaxációs módszerből, melynek során a vizsgált minta egyik végét fűtve hőmérséklet gradienst hozunk létre [K13, K14]. A kialakult állandósult állapotból a hővezetőképességet, míg a tranziens dinamikából a fajhő értékét lehet meghatározni. A hővezető-képesség ilyen technikával történő mérése során a hőmérsékleti sugárzásból adódó szisztematikus hibát Kwok és munkatársai [K14] a 2.2. ábrának megfelelő elrendezésben visszacsatolt szabályozó körrel elérték, hogy a mintát

 $^{^1\,\}mathrm{A}$ hővezető-képesség helyett manapság már gyakorta a hővezetési tényező kifejezést használják inkább.



2.1. ábra: A felhasznált nyomáscellák szerkezeti vázlata és felépítése [K6]



2.2. ábra: Kwok és munkatársai által hővezető-képesség méréséhez kifejlesztett elrendezés a hőmérsékleti sugárzásból adódó szisztematikus hibák kiküszöbölésére. A minta végének fűtése során termopárok segítségével vizsgálható a minta és a mintát körülvevő sugárzási köpeny között kialakuló hőmérséklet különbség (1-es és 2-es termopárok), mely a köpenyen elhelyezett fűtőellenállással minimalizálható [K14].

körülvevő sugárzási köpeny hőmérséklet profilja megegyezzen a minta állandósult állapotbeli hőmérséklet profiljával. Ez a módszer azonban csak megfelelően nagy, tű alakú minták esetén lehet eredményes, általános mintaalak és főleg kis minták esetén a megfelelő hőmérsékletprofil meghatározása és kialakítása nem megoldható. Mindemellett a hőmérsékleti sugárzásból adódó hiba kiküszöbölése ezen módszerrel csak kvázi-egyensúlyi állapotokban lehetséges, így a különböző időállandók miatt (köpeny és minta) a módszer nem alkalmas a minta fajhőjének párhuzamosan történő meghatározására, melyhez a minta hőmérsékletének sokkal gyorsabb változásait kell nagy pontossággal nyomon követni a relaxációs folyamat során.

A BaVS₃ minta hővezető-képességének és fajhőjének meghatározásához kifejlesztettem egy olyan új mérési eljárást, mely fenti problémákat kiküszöbölve alkalmas akár igen kis méretű és tetszőleges alakú minták vizsgálatára. A módszer nagy előnye, hogy a hőmérsékleti sugárzásból adódó effektusokat is figyelembe veszi, így igen széles hőmérséklet tartomány vizsgálható folyékony hélium hőmérséklettől szoba- vagy akár magasabb hőmérsékletekig is. Emellett a hővezető-képesség és a fajhő mérése párhuzamosan történik, így elkerülhetőek a különböző mérési elrendezésekből, eltérő minőségű mintákból és változó körülményekből adódó szisztematikus hibák. Az alábbiakban bemutatandó módszer segítségével becslés adható a vizsgált minták emissziós tényezőjére is.

A mérési elrendezés sematikus rajza a 2.3. ábrán látható. A minta kis mérete miatt két termoelem összekapcsolásából adódó ún. differenciális termopárok



2.3. ábra: A hővezető-képesség és fajhőmérésekhez kialakított elrendezés sematikus rajza. A minta egyik vége a mintatartó T_0 hőmérsékletű részéhez van rögzítve, míg a másik végéhez kis méretű fűtőellenállást rögzítettem. P^H a fűtőellenállás által leadott hőteljesítményt jelenti. A termopárokat ezüstpaszta segítségével rögzítettem a mintára úgy, hogy vékony mylar fólia közbeiktatásával elektromosan elszigeteltem őket egymástól. A vékony kék vonalak a konstantán-, míg a vastagabb sárga vonalak a króm termopár drótokat jelölik. Utóbbit használtam a fűtőellenállás kontaktálásához is. Az ábrán ΔT_s jelöli a teljes mintán kialakuló hőmérséklet különbséget, míg ΔT_c és ΔT_h a középső termopár kontaktussal gondolatban kettéválasztott minta hidegebb és melegebb részén kialakuló hőmérséklet különbséget. Vegyük észre, hogy az elrendezésnek megfelelően ΔT_0 normális esetben nulla, vagyis a minta hideg vége és mintatartó közötti hőcsatolás erős. Az ábra felső, a) részén láthatjuk a szokványos elrendezést, itt a minta hideg- és meleg végének hőmérsékletét mérhetjük a mintatartó T_0 hőmérsékletéhez képest. Az alsó b) részen a mintán kialakuló hőmérséklet profil feltérképezésére is alkalmas továbbfejlesztett elrendezést láthatjuk, melynek segítségével a vizsgált minta pontos geometriája és az ebből adódó korrekciók is meghatározhatóak.

segítségével vizsgáltam a mintán kialakuló hőmérséklet profilt : mértem a minta melegebb és hidegebb végének (2.3. ábra a) rész), valamint közepének (2.3. ábra b) rész) hőmérsékletét a mintatartó T_0 hőmérsékletéhez képest. A felhasznált króm-konstantán termopárok széles hőmérséklet tartományban alkalmazhatóak \sim 3 K-től egészen 1140 K-ig. A termopárokat \lesssim 20 μm átmérőjű drótokból készítettem ívhegesztéses technikával, majd a termopárt alkotó drótokat spirálisan feltekertem. Ily módon a hosszú, fajlagosan kis hővezető-képességű drótok felhasználásával olyan elrendezést alakíthattam ki, melyben a termopárok véges hővezető-képességéből adódó relatív szisztematikus hiba a $\sim 10^{-5}$ szint alá szorítható. A termopárok középső ága készült a rosszabb hővezető-képességgel rendelkező krómból. Fűtőellenállásnak egy szokványos kerámia ellenállás $\sim 10k\Omega$ ellenállású kis darabját használtam, melyet szintén spirálba feltekert króm termopár drót felhasználásával kontaktáltam ezüstpaszta és hőkezelés segítségével. A kisméretű fűtőellenállásnak köszönhetően a vizsgált minták hőkapacitása mindig jóval nagyobb volt, mint a fűtőellenállás hőkapacitása (tipikus arány 1000:1). A mintát körülvevő térrész konvekciós hőveszteségének minimalizálása érdekében turbomolekuláris pumpa segítségével folyamatosan nagy vákuumot $(< 10^{-5}$ mbar) biztosítottam a mintatérben, míg a termopárok megfelelő használatához kivezetéseiket a mintatartó T_0 hőmérsékletű részéhez hőcsapdáztam. A 2.4. ábrán a bemutatott elrendezés egy megvalósítása látható $4 \times 3 \times 0.4 \text{ mm}^3$ geometriájú 2H-TaSe₂ minta esetén.

A lineáris válaszelméletnek megfelelő felírásban sugárzási hőveszteségek nélkül az egydimenziós minta egységnyi felületén áthaladó kvázi-egyensúlyi hőáram

$$j_Q = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x},\tag{2.1}$$

ahol j_Q a $\partial T/\partial x$ hőmérséklet különbség hatására létrejövő hőáramsűrűség, κ pedig a hővezető-képesség. A kontinuitási egyenlet:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} + \frac{\partial j_Q}{\partial x} = P(x), \qquad (2.2)$$

ahol P(x) az x helyen a fűtőellenállás által a mintának átadott teljesítmény-



2.4. ábra: A hővezető-képesség és fajhőmérésekhez kialakított elrendezés megvalósítása 2H-TaSe₂ minta esetén. A minta (1), a miniatűr fűtőellenállás (2) és a spirálisan feltekert differenciális termopárok (3) rögzítését ezüstpaszta segítségével oldottam meg, mely egyúttal a megfelelő hőkontaktust is biztosította az elrendezés különböző elemei között.

sűrűség. A hőmennyiség-sűrűség $\partial Q/\partial t$ deriváltja (mely szintén a pozíció függvénye) a következő kifejezéssel adható meg:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{c}{v} \frac{\partial T}{\partial t},\tag{2.3}$$

az anyag fajhőjére a c, míg térfogatára a v jelölést bevezetve.

A mintára felírt kontinuitási egyenlet megoldása ebben az esetben nem triviális, ami a minta és a fűtőellenállás határán a hőáram gradiensében megjelenő szingularitásból adódik. A probléma tárgyalásához ezért egy egydimenziós numerikus modellt dolgoztam ki, Kwok és munkatársai [K14] által korábban, a sugárzásmentes esetre javasolt modellhez hasonló módon, azt tovább gondolva. Gondolatban osszuk fel a mintát N+1 egyenlő részre, ahol 0-val indexeljük a mintatartóval érintkező szegmenst, míg a fűtőellenálláshoz kapcsolódó utolsó részt N-nel. Feltesszük, hogy a minta hőmérséklete csak a szegmensek között változik, így ebben a diszkrét modellben a szegmensek T_i hőmérséklete csak az adott szegmens *i* indexétől függ, mely nullától N-ig változzon. A diszkretizálást követően a kontinuitási egyenlet a következő alakban írható az egyes szegmensekre:

$$c\frac{\rho AL}{MN}\dot{T}_{i} = \kappa \frac{AN}{L}(T_{i+1} - 2T_{i} + T_{i-1})$$
(2.4)

 $i = 1 \dots N - 1$ -ig, és

$$c\frac{\rho AL}{MN}\dot{T}_N = \kappa \frac{AN}{L}(-T_N + T_{N-1}) + P^H.$$
 (2.5)

Itt *M*-mel és ρ -val jelöltem az *L* hosszúságú és *A* keresztmetszetű minta moláris tömegét és sűrűségét. P^H jelöli a minta *N*-edik szegmenséhez rögzített fűtőellenállás által eldisszipált teljesítményt. Állandósult állapotban $\dot{T}_i \equiv 0$, így az egyes szegmensek hőmérséklete a mintatartóval érintkező, nulla indexű szegmens hőmérsékletéhez képest

$$\Delta T_i \equiv T_i - T_0 = \Delta T_s - (N - i) \frac{1}{\kappa} \frac{L}{AN} P^H, \qquad (2.6)$$

ahol $\Delta T_s = T_N - T_0$ a teljes hőmérséklet különbség a mintán. Amennyiben a minta leghidegebb része a mintatartóval azonos hőmérsékleten van, a $\Delta T_0 \equiv \equiv 0$ feltétellel (2.6)-ból közvetlenül adódik a bevezető fizika tanulmányokból jól ismert $\kappa_0 = P^H L / \Delta T_s A$ képlet a hővezető-képességre.

Magas hőmérsékleten a sugárzási hőveszteségek nagy mértékben befolyásolhatják a termikus tulajdonságok vizsgálatának eredményét, különösen vékony, hosszú minták esetén, ahol felület/térfogat arány nagy. Numerikus modellünkben figyelembe véve a minta felszíne által elnyelt és kibocsájtott hőmérsékleti sugárzást és feltételezve, hogy a minta környezete (a mintatartó mintához közeli vége és a sugárzási-/vákuum köpeny) azonos T_0 hőmérsékleten van, az egyes szegmensek hőmérsékleti sugárzásból adódó hővesztesége a következő alakban írható:

$$P_i^R = -\sigma S_i (\epsilon_s T_i^4 - \epsilon_0 T_0^4), \qquad (2.7)$$

ahol ϵ_s és ϵ_0 sorrendben a minta felületének és a minta T_0 hőmérsékletű környezetének emissziós tényezői, σ -val jelöltem a Stefan-Boltzmann konstanst, míg S_i

a minta felületének egyes szegmensekre jutó részei. A kontinuitási egyenletben figyelembe véve a hőmérsékleti sugárzásból adódó tagot, a következő nemlineáris egyenletrendszert kapjuk:

$$c\dot{T}_{i} = \kappa \frac{MN^{2}}{\rho L^{2}} (T_{i+1} - 2T_{i} + T_{i-1}) - \sigma \frac{Mp}{\rho A} (\epsilon_{s} T_{i}^{4} - \epsilon_{0} T_{0}^{4})$$
(2.8)

 $i = 1 \dots N - 1$ -ig, és

$$c\dot{T}_N = \kappa \frac{MN^2}{\rho L^2} (-T_N + T_{N-1}) - \sigma \frac{Mp}{\rho A} (\epsilon_s T_N^4 - \epsilon_0 T_0^4) + \frac{MN}{\rho AL} P^H, \qquad (2.9)$$

ahol p a – tárgyalás egyszerűsítése érdekében végig azonos keresztmetszetűnek tekintett – minta keresztmetszetének kerülete. Az állandósult állapotban kialakuló hőmérséklet különbségek most

$$\Delta T_{i} = \Delta T_{s} + \frac{\sigma}{\kappa} \frac{pL^{2}}{AN^{2}} \sum_{j=1}^{N-i} j(\epsilon_{s}T_{i}^{4} - \epsilon_{0}T_{0}^{4}) - (N-i)\frac{1}{\kappa} \frac{L}{AN}P^{H}$$
(2.10)

alakban írhatóak. κ_0 -t tekintve a hővezető-képesség kiinduló értékének, $\Delta T_N, \Delta T_{N-1} \dots \Delta T_0$ hőmérséklet különbségek rekurzívan kiszámolhatóak. A hővezető-képesség pontos értéke a $\Delta T_0 \rightarrow 0$ önkonzisztens feltétel kielégítésével, iterációs módszerrel határozható meg, vagyis, egy iterációt követően κ értékét az adott lépésben meghatározott ΔT_0 értéknek megfelelően változtatjuk. Az eljárás bemeneti paramétereiként ΔT_s -t, P^H -t és a minta geometriai paramétereit kell a kísérletek alapján megadnunk. Általános esetben ϵ_s és ϵ_0 szabad paraméterek, de az általam vizsgált egykristályokon végzett kísérletek alapján – amint azt az alábbiakban látni fogjuk – értékük jó közelítéssel a feketetest sugárzásnak megfelelő azonosan egy értéknek vehető. Vegyük észre, hogy az iterációs eljárás során nem csak κ -t, de a mintán állandósult állapotban kialakuló teljes hőmérséklet profilt megkapjuk, mely hőmérsékleti sugárzás jelenlétében nagymértékben különbözhet a lineáris hőmérséklet eloszlástól.

A hőmérsékleti sugárzás hatását a hővezető-képesség és fajhőmérések eredményeire több különböző geometriájú egykristály esetén is vizsgáltam, ezek a hosszúkás BaVS₃ (8 × 0,5 × 0,5 mm³), és az inkább laposabb 2*H*-TaSe₂ és κ - $(ET)_2Cu_2(CN)_3$ minták, sorrendben $4 \times 3 \times 0.4$ mm³ és $2 \times 1.5 \times 0.15$ mm³ méretekkel. Ezen anyagok különböző termikus tulajdonságaik, eltérő jellemző méretük és alakjuk miatt kiválóan szemléltetik a kifejlesztett módszer tág alkalmazhatóságát. A 2.5. ábrán a hőmérséklet, és a szegmensek felületének és keresztmetszetének dimenziótlan arányát leíró S/A függvényében ábrázoltam a hőmérsékleti sugárzás hővezető-képesség értékekre gyakorolt hatását. A térkép minden pontját – a fent felsorolt minták esetén tipikus – $\kappa_0 = 4 \,\mathrm{W/Km}$ hővezető-képesség és $\Delta T_s=0.5\,\mathrm{K}$ teljes mintán kialakuló hőmérséklet különbség értékekkel számoltam. Az S/A geometriai paraméter nagy értékei a minta hővezetéséhez mérten nagy hőmérsékleti sugárzás okozta hőveszteséget jeleznek, így hatását ezekben az esetekben – különösen magas hőmérsékleteken – nem hanyagolhatjuk el. Az ábrán behúzott vízszintes vonalak a három különböző minta eltérő geometriájának megfelelő S/A arányait jelzik. Látható, hogy a hosszúkás mintaalakból adódóan nagy S/A aránnyal rendelkező BaVS₃ minta esetében a hőmérsékleti sugárzásból eredő hőveszteség nagy, szobahőmérsékleten $\sim 25\%$. Ennek jelentőségét korábban szén nanocsövek vizsgálata során is kimutatták [K15]

Míg a hővezető-képességet a stacioner ΔT_s hőmérséklet különbségből számolhatjuk, a fajhő meghatározásához az időfüggő $\Delta T_s(t)$ mennyiséget kell vizsgálnunk. Az időfüggés (2.8)-(2.9) egyenletekkel való leírása lehetővé teszi a fajhő értékének meghatározását.

A numerikus megközelítést az idő dimenzióra is kiterjesztve az időskálát is felosztjuk diszkrét intervallumokra $t(j) = j \cdot \Delta t$ felbontásnak megfelelően. Az *i*-dik szegmens tetszőleges időpontbeli hőmérséklete rekurzívan meghatározható a szegmensek korábbi időpontokban felvett hőmérsékleteinek felhasználásával:

$$T_i(t) \triangleq T_{i,j} = T_{i,j-1} + \dot{T}_{i,j-1}\Delta t.$$

$$(2.11)$$

Kezdeti feltételnek vehetjük az egyenletes hőmérséklet eloszlást, vagy a



2.5. ábra: A hővezető-képesség hőmérsékleti sugárzás hatásából eredő relatív megváltozása a hőmérséklet és a szegmensek felületének és keresztmetszetének dimenziótlan arányát leíró S/A függvényében. A térkép színezése a hővezető-képesség százalékos megváltozását követi, míg a vízszintes vonalak a három vizsgált mintának megfelelő tipikus S/A arányokat jelölik.

hővezető-képesség meghatározása során (2.10) egyenletből megkapott stacioner állapotnak megfelelő { $T_{i,0}$ } hőmérséklet profilt (i = 0...N). Ebből a (2.8)-(2.9) egyenletek felhasználásával { $\dot{T}_{i,0}$ } kiszámítható, melyet (2.11) egyenletbe helyettesítve kapjuk a következő időpontnak megfelelő { $T_{i,1}$ } hőmérséklet eloszlást. Ezen lépések rekurzív ismétlésével a teljes { $T_{i,j}$ } időfüggő hőmérséklet profil megkapható, melyből a fajhő meghatározásához most csak $\Delta T_s(t) \equiv T_N(t) - T_0$ időfüggésst használjuk fel, összehasonlítva azt a kísérletekből meghatározott időfüggéssel. Az eltérések négyzetösszegének minimalizálásával c értékét iterációs lépések során finomítjuk, míg a számított és kísérletileg meghatározott görbék különbsége a kívánt érték alá nem csökken. Mivel κ értékét az állandósult állapotból már meghatároztuk, ezen iterációk során nem változtatjuk meg a hővezető-képesség értékét. Hőmérsékleti sugárzás hiányában, a fűtés bekapcsolását vagy kikapcsolását követő relaxáció a minta hőmérsékletében jó közelítéssel a $\Delta T_s(t) - \Delta T_s(0) \propto exp[-t(v/L^2)(\kappa/c)]$ alaknak megfelelő exponenciális függéssel írható le. Bár tudjuk, hogy esetünkben ez a közelítés nem ad elfogadható



2.6. ábra: Tipikus relaxációs görbék $BaVS_3$ esetén 200 és 15K-en. A kék/piros görbék a fűtés ki-/bekapcsolása után mért hőmérsékletfüggéseket mutatják.

leírást a relaxációra, az így meghatározható c értéket használtam a bemutatott iterációs eljárás kezdeti értékének.

A mérési eredmények kiértékelése során a mintát jellemzően N = 10...100részre osztottam, míg $\Delta t = 10^{-3}...10^{-4}\tau$ -nak megfelelő időfelbontást alkalmaztam, ahol τ a relaxáció karakterisztikus ideje. Ezekkel a választásokkal a diszkrét felbontásból adódó szisztematikus hiba 1 % alá szorítható. τ tipikus értéke alacsony hőmérsékleten néhány másodperc, míg szobahőmérséklet közelében néhány perc is lehet a minta hőkapacitásának erőteljes növekedése következtében. A 2.6. ábrán BaVS₃ esetén láthatunk tipikus relaxációs görbéket 200 és 15 K-en.

Az eddigiekben a hővezető-képesség és fajhő értékének meghatározására olyan eljárást ismertettem, melynek során a hővezető-képesség legjobban a stacioner állapotból állapítható meg, a tényleges relaxáció csak a fajhő meghatározásához szükséges. Magas hőmérsékleteken azonban a hőmérsékleti relaxáció annyira lelassulhat, hogy az állandósult állapot elérése elfogadhatatlanul sok időt venne igénybe. Ilyen esetekben érdemes mind κ , mind c értékét a fajhő meghatározásánál bemutatott iterációs illesztésből megállapítani, felhasználva a relaxáció során mért időfüggést. A szilárdtestfizikai vizsgálatok során szokásosan tanulmányozott kisméretű egykristályok pontos geometriai paramétereinek meghatározása nem könnyű feladat, értékük általában csak nagy bizonytalansággal adható meg. Ez a bizonytalanság azonban – ahogy az az előzőekben ismertetett modell során bemutatott egyenletekből is leolvasható – nagymértékben befolyásolja a hővezető-képesség és fajhőmérések eredményét. A bemutatott módszer továbbfejlesztésével elértem, hogy a geometriai paraméterek pontos értékének meghatározásából adódó bizonytalanság nagymértékben csökkenthető legyen, miközben – a továbbfejlesztett módszerrel – a hőmérsékleti sugárzás tényleges hatása direkt módon ellenőrizhető. Ehhez egy további termopár közbeiktatásával mértem a minta közepének hőmérsékletét a minta széleinek hőmérsékleteihez képest, így tanulmányozhattam a mintán kialakuló hőmérséklet eloszlást (lásd 2.3. ábra b) része).

A 2.7. ábrán teli/üres szimbólumok jelzik a $BaVS_3$ (felső panel) és 2*H*-TaSe₂ (alsó panel) minták meleg/hideg oldalán kialakuló hőmérséklet különbségek százalékos arányát a teljes mintán kialakuló hőmérséklet különbségekhez viszonyítva, a hőmérséklet függvényében. Alacsony hőmérsékletek felé közelítve a hőmérsékleti sugárzás hatása csökken, így a mintán kialakuló hőmérséklet eloszlás az állandósult állapotban közel lineáris lesz. Ennek megfelelően $\Delta T_c/\Delta T_s$ és $\Delta T_h/\Delta T_s$ arányok $T \to 0$ határesetben felvett értékei a középső (hő-)kontaktus elhelyezkedését adják meg a mintán. Az ábráról láthatjuk, hogy egyik esetben sem pont középen helyezkedett el a kontaktus (vagy a minták keresztmetszete változott a hosszuk mentén). Az arányok magasabb hőmérsékletek felé történő megváltozása a hőmérséklet eloszlás változását, így a hőmérsékleti sugárzás egyre növekvő hatását jelzi. A hővezető-képesség (2.10) egyenleten alapuló meghatározására bemutatott módszer (ΔT_s és a geometriai paraméterek mint bemenő paraméterek felhasználásával) a mintán kialakuló hőmérséklet eloszlást is megadja. Mivel az alacsony hőmérsékleti viselkedés a középső kontaktus helyzetét egyértelműen meghatározza, a kiszámolt hőmérséklet eloszlást bármely hőmérsékleten össze tudjuk hasonlítani a mért ΔT_c és ΔT_h hőmérséklet különbségekkel. A BaVS₃ esetében optikai mikroszkóp segítségével meghatározott geometriai paraméterek felhasználásával kiszámolt hőmérsékletfüggéseket fekete görbével jelöltem a 2.7. ábrán. Látható, hogy $\Delta T_c(T)$ és $\Delta T_h(T)$ hőmérséklet



2.7. ábra: A minták pontos geometriai paramétereinek meghatározása. Az ábrán a hőmérséklet függvényében ábrázoltam a vizsgált $BaVS_3$ és 2H-TaSe₂ minták meleg/hideg oldalán kialakuló hőmérséklet különbségek százalékos arányát (világos/sötét színekkel jelölve) a teljes mintán kialakuló hőmérséklet különbségekhez viszonyítva. A szimbólumok a mért eredményeket, míg a folytonos görbék a számolások eredményeit mutatják, $BaVS_3$ esetében két különböző geometriára számolva.

különbségek számolt és mért értékei között az eltérés – különösen magas hőmérsékletek felé közelítve – jelentős, így finomítanunk kell a minta alakját leíró A, L és p paraméterek értékein, majd újra kiszámolni a minta hővezető-képességét és a mintán kialakuló hőmérséklet eloszlást. Miközben a számolt és mért hőmérséklet eloszlások hőmérsékletfüggése közelít egymáshoz, a vizsgált minta valós geometriai paramétereinek és hővezető-képességének egyre pontosabb értékeit kapjuk a számolások során. BaVS₃ esetében a minta alakját hengerrel közelítettem. Az átmérő optikai mikroszkóppal meghatározott $d \approx 0,5$ mm-es értékét az iterációs lépések során 0,66 mm-re változtatva a 2.7. ábrán színes vonalakkal jelölt hőmérsékletfüggéseket kaptam, melyek jól illeszkednek a mért adatokra.

Az $\epsilon_s = 1$ értéknek megfelelő emissziós tényező mindhárom bemutatott egykristály vizsgálata során megfelelő választásnak bizonyult a mintákon kialakuló hőmérséklet eloszlások meghatározásához. Ezek a kristályok valóban feketék. A minta mért hőmérséklet eloszlása azonban nem minden esetben állítható elő pusztán a geometriai paraméterek változtatásával. Ezek azok a minták, melyek emissziós tényezője egynél kisebb, vagyis nem tekinthetők ideális feketetest sugárzóknak. A számolt hőmérséklet eloszlás mért értékekhez történő illesztése során ezekben az esetekben a minta ϵ_s emissziós tényezőjét is mint illesztendő paramétert kell meghatároznunk. A bemutatott módszerrel a referencia anyagként vizsgált, fémesen csillogó Inox minta emissziós tényezőjére $\epsilon_s = 0.4 \pm 0.1$ értéket kaptam, jó egyezésben az irodalomban szereplő értékkel.

A mérések során a hővezető-képesség meghatározásának pontossága $\Delta \kappa \sim 10 \,\mathrm{mW/Km}$ volt a teljes vizsgált hőmérséklet tartományban, míg a fajhő értékek esetén ez $\Delta c \sim 2 \,\mathrm{J/Kmol}$ volt.

2.2.3. Mágnesezettség és szuszceptibilitás

Magnetic Property Measurement System (MPMS)

Az ún. "Magnetic Property Measurement System (MPMS), Quantum Design Inc." egy olyan komplett, SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) szenzort használó mérőrendszer, mely teljesen automatikusan, de a felhasználói igényekhez rugalmasan alkalmazkodva nagy pontossággal ($\leq 10^{-8}$ EMU) képes mágnesezettséget mérni széles hőmérséklet tartományban. A rendszer opcionálisan több kiegészítővel együtt is használható, ily módon lehetővé téve pl. ac-szuszceptibilitás mérését, vagy a Föld és más külső források mágneses terét kiküszöbölő betét használatával ≤ 0.01 G terekben történő méréseket. A rendszerben a hőmérséklet szabályozása – a szükséges mennyiségű cseppfolyós hélim betöltése után – automatikusan történik, a mintateret itt is szupravezető mágnes veszi körül, mely az elérni kívánt maximum 7 T nagyságú teret átlagosan 1 G (kis tereknél 0,1 G) pontossággal állítja be.

A nyomásfüggő ellenállásmérések során szerzett tapasztalatokat felhasználva, a manganátok transzporttulajdonságaival kapcsolatos vizsgálataimat a tsukubai laboratóriumban nyomásfüggő mágnesezettség-mérésekkel egészítettem ki. Az MPMS berendezések mintaterének limitált mérete miatt itt egy speciális, ceruzaszerűen vékony és hosszúkás nyomáscellát kellett alkalmaznom. A szintén réz-berillium ötvözetből készült nyomáscella felépítése és használata megegyezik a korábban már használt "self-clamping" cellákéval, itt azonban – a mintát körülvevő kapszula igen kis mérete miatt – fokozottan kellett ügyelni a kapszula nyomásközvetítő folyadékkal való légbuborék mentes feltöltésére.

Mágneses-optikai Kerr-effektus (MOKE)

A mágnesezettség- és szuszceptibilitás-mérések tervezésénél a legtöbb esetben először a SQUID használata merül fel, mint nagy érzékenységű detektálási módszer. Vékonyrétegek mágnesezettségének detektálását mégis leggyakrabban optikai úton, a mágneses-optikai Kerr-effektus felhasználásával végzik. Ennek oka, hogy míg az optikai módszerrel csak a fény behatolási mélységének megfelelő tartományról – így a vékonyréteg tulajdonságairól – szerzünk információt, addig más módszerekkel mindig a teljes minta tulajdonságait mérjük, beleértve a szubsztrát járulékát is. Emellett ultravékony mágneses filmek esetén a csupán néhány atomi réteg vastagságú mintában nincs elegendő mágneses momentum a tömbi mérésekhez, az optikai úton történő detektálás azonban ekkor is kellő érzékenységű lehet. Ugyanígy az általam vizsgált rutanát minta koncentrációfüggésének tanulmányozása nem kivitelezhető a tömbi mágnesezettséget mérő berendezésekkel, míg optikai úton a szükséges laterális felbontás elérhető. A végletekig leegyszerűsítve: amit látunk azt meg is tudjuk mérni.



2.8. ábra: A Kerr-effektusnak megfelelően a kezdetben lineárisan poláris fény mágneses anyagról történő visszaverődés során elliptikusan polarizált lesz

A mágneses-optikai Kerreffektus ferromágneses а anyagok esetén fellépő anomális Hall-effektus nagy frekvenciás, optikai megfelelője. A mágnesezettségnek megfelelő információt itt mintával kölcsönható а fénynyalábban bekövetkező polarizáció változás hordozza. Az effektus a ferromágnesek időtükrözési-invarianciát sértő tulajdonságából követ-

kezik, ami miatt törésmutatójuk különbözik az elektromágneses tér egymás időtükrözöttjeiként előálló saját állapotaira, a balra- illetve jobbra cirkuláris fényre. Ezért a kezdetben lineárisan polarizált fény a mintáról történő visszaverődés, vagy az azon való áthaladás során elliptikusan polarizált lesz. A módszerrel a fénynyaláb átmérője által limitált, tetszőlegesen kicsiny tartomány vizsgálható. A mágneses anyagról visszaverődő fény tanulmányozásakor Kerreffektusról, míg a mintán áthaladó fény esetén Faraday-effektusról beszélünk. A továbbiakban csak reflexióban történt mérésekről, a 2.8. ábrán bemutatott Kerr-effektusról lesz szó, ami definíció szerint a mintáról történő visszaverődés során bekövetkező polarizáció változás. A sáv-sáv átmenettel járó optikai gerjesztések esetén ez a változás a vizsgált tartomány mágnesezettségével arányos, jellemzésére az ún. Kerr-paramétereket szokás használni:

$$\Phi_K = \Theta_K + i\eta_K, \tag{2.12}$$

ahol Θ_K az ún. Kerr-elfordulás (Kerr-forgatás), η_K pedig a Kerr-ellipticitás. Előbbi a mintára érkező és az arról visszaverődő fény polarizációs ellipsziseinek nagytengelyei által bezárt szöget, míg utóbbi a kis- és nagytengelyek arányát adja meg. A Hall-effektusnál transzverzálisan folyó áram a Kerr-effektus esetén a mintában ébredő transzverzális elektromos polarizációnak felel meg, mely végső soron a visszavert nyaláb polarizáció változásáért felelős. Ezek alapján a kapcsolat a vezetőképesség és a Kerr-paraméterek között kis értékek esetén:

$$\Phi_K = \frac{-\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}\sqrt{\varepsilon_{xx}}},\tag{2.13}$$

ahol σ_{ij} a vezetőképesség tenzor, ε_{ij} pedig a dielektromos tenzor megfelelő komponenseit jelentik.



2.9. ábra: Az optikai kettőstörő fotoelasztikus modulátor megváltoztatja a rajta áthaladó fény polarizációs állapotát

Kísérleteim során ún. modulációs technikát alkalmaztam, mellyel akár a SQUID-ek érzékenységének megfelelő, vagy bizonyos esetekben annál is jobb felbontás érhető el ($\Theta_{Kerr} \leq 10^{-3}$ °). A módszer lelke a fényútba helyezett ún. fotoelasztikus modulátor, mely egy kezdetben izotróp, optikailag semleges kristályt anizotrop módon deformál, így az kettőstörővé válik. A kettőstörés miatt a rajta áthaladó, a deformáció tengelyével párhuzamos és arra merőleges polarizációjú fénysugarak között a deformációval arányos δ fáziskülönbség jön létre, így pél-

dául a kezdetben 45°-ban polarizált lineárisan poláris fényből a 2.9. ábrán látható módon cirkulárisan poláris fényt kaphatunk. A fáziskülönbséget $\delta(t)$ =

= $\delta_0 \sin(2\pi ft)$ szerint modulálva – vagyis a kristály deformációját időben szinuszosan változtatva – $\delta_0 = \pi/2$ esetén a fény polarizációja a kezdeti lineárisan poláris állapotból sorrendben jobbra cirkuláris, lineáris, balra cirkuláris, végül ismét lineáris állapotba változik. A Bordács Sándor által a BME-n épített, 2.10. ábrának megfelelő MOKE elrendezésben a lézerforrásból érkező fény egy 45°-os polarizátoron áthaladva jut a fotoelasztikus modulátorhoz ("Photoelastic modulator", PEM), majd azon áthaladva, a mintáról visszaverődve és végül egy ~ 0°-os analizátoron áthaladva jut a detektorba [K16].



2.10. ábra: A modulációs technikával megvalósított MOKE mérés fényútjának vázlata. A lézerforrásból érkező fény sorrendben egy 45°-os polarizátoron majd egy fotoelasztikus modulátoron áthaladva érkezik a vizsgálandó mintára, majd arról visszaverődve egy ~ 0°-os analizátoron áthaladva jut a detektorba [K16].

komponensek közötti fáziskülönbségben jelentkezne, így a tisztán jobbra vagy balra cirkulárisan polarizált nyalábra 2.11. ábra b) részének megfelelően nem lenne hatással. A Kerr-elfordulást tehát csak a minta modulált polarizációra adott válaszának második harmonikusában tudjuk mérni. A Kerr-ellipticitás

A fotoelasztikus modulátor mögött a deformációs tengelyre merőleges polarizáció időben állandó, míg a deformációs tengellyel párhuzamos komponens ehhez képest $\delta(t)$ időben változó fázistolást szenved. Izotrop minta esetén a merőleges polarizációval egyező irányban lévő analizátor mögött időben állandó intenzitást kapunk (2.11. ábra a) rész). Véges Kerrforgatással rendelkező minta azonban a modulált polarizációt részben beforgatja az analizátor síkjába, eltérő időfüggést eredményezve. Zérus Kerr-ellipticitás esetén a minta forgatása csak a cirkuláris ezzel szemben a két cirkulárisan polarizált állapot reflektivitásának különbségével arányos, ezért azt az első harmonikus detektálásával meg tudjuk határozni (2.11. ábra c) rész).





A 2.10. ábrán vázolt elrendezésben a detektor kimenetén megjelenő feszültség másodharmonikus (I_{2f}) és egyenáramú (I_0, dc) komponenseinek hányadosa jó közelítéssel arányos a Kerr-elfordulással:

$$\frac{I_{2f}}{I_0} \approx 4BJ_2(\delta_0)[\Theta_{Kerr} + \phi], \qquad (2.14)$$

ahol δ_0 a fotoelasztikus modulátor által létrehozott fáziskülönbség maximális értéke, $J_2(x)$ a másodfajú Bessel-függvény, ϕ az analizátor szögállása, míg B az összeállításra jellemző, kalibrációval meghatározható szorzófaktor [K16]. Az általam használt elrendezésben az $I_0 \approx 0.5$ V egyenáramú komponens mellett a kalibrációnak megfelelően $I_{2f} \sim 10$ mV felelt meg 1 ° Kerr-elfordulásnak. A már említett nagy felbontást nagyfrekvenciájú modulációval ($f \approx 50$ kHz) és a 2fkomponens lock-in detektálással történő mérésével lehet elérni. Méréseim során SR830 lock-in detektorokat, a dc feszültségkomponens meghatározásához pedig Keithley 2001 multimétert használtam.



2.12. ábra: A mágnesezettség helyfüggő vizsgálatát optikai kriosztátban (1) lehetővé tevő MOKE elrendezés részlete a lézerforrás irányából. A helyfüggés tanulmányozásához a lézerfényt a mintára vetítő/fókuszáló tükröt/lencsét (2) egy mikrométeres pontossággal mozgatható asztalkán (3) helyeztem el.

A $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$ minta koncentráció-függő mágnesezettségének meghatározásához egy olyan mikroszkópot építettem, mellyel a minta felületének bármely pontja 20 μ m pontossággal, reprodukálhatóan beállítható és vizsgálható. A mikroszkóp az előzőekben ismertetett MOKE elrendezésen alapul, de a hőmérsékletfüggés tanulmányozásához a minta egy egyedi tervek alapján gyártott optikai kriosztátban (optiksztát) került elhelyezésre. Ennek kialakítása 2.12. ábrának megfelelően egy lapos korongra emlékeztet, az optikai ablakok a korong két oldalán középen helyezkednek el. Az optiksztát vízszintes helyzetben került az optikai asztalon rögzítésre oly módon, hogy az optiksztát alsó ablakához egy az optikai asztalon kivágott résen keresztül permanens mágnes helyezhető. Ehhez a réshez egy a mágnest megvezető elemet építettem, melyben a mágnes pozícióját egy csavar segítségével lehet finoman beállítani, ily módon szabályozva
a mintatérben keltett mágneses tér nagyságát és – a mágnes megfordításával – irányát. A felhasznált mágnessel a mintatérben elérhető maximális térérték 250 mT volt. Fényforrásként egy 5 mW teljesítményű, 635,5 nm hullámhosszú piros lézert használtam, az ezen hullámhossznak megfelelő foton energiánál a minta Kerr-forgatása – ahogy azt a 4.1. pontban láttuk – jó közelítéssel arányos a mágnesezettséggel. A lézerforrás hőmérsékletét 0,001 K pontossággal fix értéken tartottam a mérések során, hogy minimalizáljam a lézer teljesítmény ingadozásából adódó zajt. A fénynyalábot a 2.12. ábrán látható tükör és lencse felhasználásával fókuszáltam az optikai kriosztátban vízszintesen rögzített mintára, mely elemeket egy az optikai tengellyel párhuzamosan mozgatható asztalkára helyeztem – lehetővé téve ezzel a helyfüggés, közvetett módon pedig a koncentráció-függés vizsgálatát. Az elrendezés laterális felbontását a mintára eső lézerfolt átmérője és a mozgatás pontossága szabja meg.

Mathieu és munkatársai SQUID-del vizsgálták $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$ vékonyrétegek mágnesezettségét különböző Ca koncentrációk esetén [K17]. Bár ezen vékonyrétegek ~ 500 Å vastagsága különbözik az általam vizsgált mintáétól, a szubsztrát mindkét esetben ugyanaz, így eredményeiket felhasználva az általam mért Kerrelfordulás értékeket mágnesezettség értékekké konvertálhattam. Ez alapján:

$$1^{\circ} \rightarrow 3.9 \,\mu_{\rm B}/{\rm Ru}\,{\rm atom} \rightarrow 600 \,{\rm emu/cm}^3.$$
 (2.15)

A mérések során a Kerr-elfordulás detektálásának felbontása $\Delta \Theta \sim 1.5 \cdot 10^{-3} \circ$ volt, ami 1 emu/cm³-nek felel meg. Az elrendezésre jellemző ~ 20 µm-es foltátmérővel és 200 nm-es rétegvastagsággal számolva ez a SQUID-eknél is nagyobb, ~ 10^{-10} emu érzékenységet jelent.

MOKE elrendezésen alapuló ac-szuszceptibilitás mérés

A rutanát minta ac-szuszceptibilitásának koncentráció-függő méréséhez egy Oxford mikrosztátot használtam, mely álló helyzetben került az optikai asztalon rögzítésre a 2.13(a) ábrának megfelelően. A mikrosztát ún. átöblítős rendszerű, a minta a folytonos folyékony hélium árammal hűtött, 2.13(b) ábrán látható ún. "hideg ujj" végén helyezkedik el a mintatérben. A mintateret közvetlenül a mikrosztát külső fala határolja, így a mérésekhez turbomolekuláris pumpa segítségével állandó nagy vákuumot ($p \le 10^{-6}$ mbar) kell biztosítani. A sugárzási hőveszteségek minimalizálására a mintát egy köpeny ("radiation shield") veszi körül a vákuumtérben, mely a mikrosztát belsejének hideg ujj feletti – tipikusan ~70 K hőmérsékletű – részéhez van termikusan csatolva. A mikrosztát külső falán és a sugárzási köpenyen is négy ablak van kialakítva egymással szemben, a mintával megegyező magasságban. Ezek egyikét – a minta felülete előtt elhelyezkedőt – optikai ablaknak alakítottam ki, míg a vele szemben levő ablakhoz a turbomolekuláris pumpát csatlakoztattam, hogy a minta és környezete a lehető legnagyobb vákuumban legyen.



2.13. ábra: a) az ac-szuszceptibilitás mérésekhez használt Oxford mikrosztát és a tekercset mozgató dugattyúk (1) rögzítése. b) a minta (2) és a hőmérő (3) elhelyezkedése a folyékony hélium árammal hűtött ún. "hideg ujj" (4) végén.

Megfelelő nagyságú ac teret a mintát szorosan körülvevő, saját készítésű Helmholtz tekercs segítségével állítottam elő, ez azonban több megoldandó problémát is felvetett. Először is a kellően nagy mágneses tér előállításához nagy áramot (10 mT térhez kb. 0,7 A) kell a tekercsen keresztül hajtani, ami ennek négyzetével arányos Joule-hőt hoz létre. Az alacsony hőmérsékletű mérések során meg kell akadályozni, hogy ez a hő a mintát fűtse, így a tekercs és kivezetései a már említett sugárzási köpenyhez lettek termikusan csatolva. A csévetestet sárgarézből készíttettem, hosszában felhasítva, hogy elkerüljem köráramok indukálódását a csévetestben. A minta számottevő fűtése nélkül elérhető maximális térérték ebben az elrendezésben kb. 10-15 mT volt alacsony hőmérsékleten.

Másik feladatként a koncentráció-függés meghatározásához meg kellett oldani a lézerfény mintán történő mozgatását oly módon, hogy a tekercs középpontja mindig a minta vizsgálandó részére, vagyis a lézer által megvilágított területre essen. Az általam kifejlesztett elrendezésben a fényutat, a MOKE elrendezésnek megfelelő optikai elemeket és így szükségképpen a Helmholtz tekercset is az optikai asztalhoz képest rögzítettem, és a mikrosztáthoz rögzített mintát mozgattam a lézerfény fix pozíciója körül. Ehhez a mikrosztátot az optikai asztal síkjában történő mozgatásokat lehetővé tevő mozgatható asztalra erősítettem, míg a Helmholtz tekercset egy kis csúszkára szereltem. A csúszka egy a sugárzási köpeny belsejéhez rögzített sínen tud mozogni a sugárzási köpenyhez és így a mintához képest, vagyis a csúszka a minta hossztengelyének irányában történő mozgatásával a Helmholtz tekercs a minta tetszőleges részére pozicionálható (lásd 2.14 (a) és (b) ábrák). A mikrosztát még szabad két ablakához hengeres testeket rögzítettem, melyekben egy-egy dugattyú tud mozogni vákuum tömören szintén a minta hossztengelyének irányában. A mintatérbe benyúló, az optikai asztalhoz erősített dugattyúk segítségével (lásd 2.13(a) ábra) a Helmholtz tekercs a fényút által megszabott pozícióban rögzíthető, míg a mikrosztát a bemutatott sín és dugattyúk segítségével mozgatható a fényút és a Helmholtz tekercs körül a mintával együtt. Végeredményképpen megoldottam, hogy a rutanát minta ac-szuszceptibilitásának koncentráció-függése – a mágnesezettséghez hasonlóan – szintén 20 μ m pontossággal reprodukálhatóan tanulmányozhatóvá váljék. A mintatér felmelegítésének elkerülése érdekében a dugattyúkhoz hosszú, 0,7 mm átmérőjű tűket erősítettem úgy, hogy a mintatérbe és a sugárzási köpenybe csak ezek nyúlnak be , és a tű hegye a csúszkával csak egy igen vékony felületen érintkezik. Így minimalizáltan a hőátadást a dugattyúk és a Helmholtz tekercs között.

A Helmholtz tekercs meghajtásához lock-in detektor által előállított szinuszos jelet használtam, melyet egy általam épített, LM3886 IC-re épülő hang-



2.14. ábra: A hideg ujjon elhelyezkedő mintát (1) szorosan körülvevő, saját készítésű Helmholtz tekercs (2) és az azt mozgató csúszka (3) kialakítása a lézerforrás irányából (a) *ábra*), illetve a dugattyúk irányából (b) *ábra*). A csúszka egy a sugárzási köpeny belsejéhez rögzített sínen (4) tud mozogni.

frekvenciás teljesítményerősítővel erősítettem fel és kapcsoltam a tekercsre. A tekercset előzetesen magnetométerrel kalibráltam, így egy az áramkörbe épített söntellenálláson eső feszültség mérésével meghatározhattam a tekercsen átfolyó áramot, a kalibráció felhasználásával pedig a Helmholtz tekercs belsejében indukált mágneses tér nagyságát (0,7 A $\rightarrow \approx 10 \text{ mT}$). Az elkészített $\sim 2 \times 130$ menetes tekercs ellenállása $\sim 30 \Omega$, míg a söntellenállás értéke 2,2 Ω volt.

Az ac-szuszceptibilitás mérése során a térfüggő mágnesezettség (esetünkben Kerr-elfordulás) görbék deriváltjának zérus mágneses térhez tartozó értékét kell meghatároznunk. A mágnesezettség optikai úton, modulációs technika felhasználásával történő detektálása miatt így kettős lock-in technikát kellett alkalmaznom. A mérések kiértékelésében egyszerűsítést jelent azonban, hogy az összeállítás a módszer jellegéből adódóan antiszimmetrizál is, így a mágnesezettség-méréseknél szokásos alapvonal szükségképpen eltűnik. A szuszceptibilitás-mérések során felhasznált műszereket és kapcsolásukat a 2.15. ábrán láthatjuk. Az egyes számmal jelölt lock-in detektor által kiadott szinuszos meghajtójelet a teljesítményerősítő után a Helmholtz tekercsre és az ezzel sorba kapcsolt söntellenállásra kötöttem, utóbbin eső feszültséget egy oszcillosz-



2.15. ábra: Az ac-szuszceptibilitás mérésekhez használt kettős lock-in technika kapcsolási rajza

kóp segítségével mérhetjük. A kettes számmal jelölt lock-in detektor a szokásos MOKE elrendezésnek megfelelően a detektor jeléből kiválasztja a fotoelasztikus modulátorból jövő referenciajelnek megfelelő második harmonikust. Ezen második lock-in detektor kimenetét az első, tekercs meghajtását előállító detektorra kötve a minta szuszceptibilitásával arányos feszültséget kapunk.

A mérések során kritikus szerepe volt a különböző időállandók helyes megválasztásának. A fotoelasztikus modulátor 100 kHz-es frekvenciája nem állítható, így ennek megfelelően kellett beállítani a tekercs meghajtásának frekvenciáját, valamint a lock-in detektorok időállandóit. A 100 kHz-ből adódóan a második (MOKE) lock-in detektor időállandóját a megfelelő számú periódus összeátlagolásához legalább 100 μ s-ra kell állítani, míg az első (tekercs) lockin detektor időállandója nem lehet 3 s-nál nagyobb, hiszen ellenkező esetben egy mérési pont felvétele elfogadhatatlanul sok időt venne igénybe. A tekercs meghajtásának frekvenciáját így ezen feltételek által meghatározott frekvenciaintervallumban kell megválasztani, azonban túl alacsony frekvenciák esetén a hálózati feszültségbeni ingadozások és az alacsony frekvenciás mechanikus zajok jelentős mértékben zavarhatják a mérést. Mindezek figyelembe vételével 3 s-os tekercs lock-in és 100 μ s-os MOKE lock-in időállandók esetén ~1 kHz-es szinuszos tekercs meghajtás megfelelő választásnak bizonyult a mérések során. A szuszceptibilitás-mérés felbontása a mérések során $\Delta \chi \sim 2 \cdot 10^{-3} \,^{\circ}/\text{T}$ volt, ami a mágnesezettség-mérés tárgyalásánál bemutatott kalibrációt felhasználva 1,5 · 10⁻³-nak felel meg az SI mértékegységrendszernek megfelelő dimenziótlan egységekben. A szuszceptibilitás-mérés érzékenységét szokás még az ekvivalens mágneses momentum nagyságával kifejezni, ami az egységnyi minta térfogat által egységnyi ac-térre adott választ jelenti. Esetünkben ez szintén a SQUIDeknél nagyobb, ~ 1,2 · 10⁻¹⁰ emu érzékenységet eredményez.

2.3. Irodalomjegyzék

- [K1] Kuriyaki H., Berger H., Nishioka S., Kawakami H., Hirakawa K., és Lévy F. A. Synth. Metals 71, 2049 (1995).
- [K2] Tomioka Y., Okimoto Y., Jung J. H., Kumai R., és Tokura Y. Phys. Rev. B 68, 094417 (2003).
- [K3] Ohtani M., Lippmaa M., Ohnishi T., és Kawasaki M. Rev. Sci. Instrum. 76, 062218 (2005).
- [K4] Zámborszky F. diplomamunka, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, (1998).
- [K5] Demkó L. diplomamunka, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, (2002).
- [K6] Kézsmárki I. Phase Diagram of a Correlated d-electron System: Experimental Study of BaVS₃, doktori értekezés, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem (2003).
- [K7] Csontos M. High pressure magnetotransport study of (III, Mn)V dilute magnetic semiconductors, doktori értekezés, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem (2007).
- [K8] Stewart G. R. Rev. Sci. Instrum. 54, 1 (1982).
- [K9] Sullivan P. F. és Seidel G. Phys. Rev. 173, 679 (1968).
- [K10] Hwang J. S., Lin K. J., és Tien C. Rev. Sci. Instrum. 68, 94 (1996).
- [K11] Lu L., Yi W., és Zhang D. L. *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 2996 (2001).
- [K12] Chen F., Shulman J., Xue Y., Nolas G. S., és Chu C. W. Rev. Sci. Instrum. 75, 4578 (2004).
- [K13] Bachmann R., DiSalvo F. J., Geballe T. H., Greene R. L., Howard R. E., King C. N., Kirsch H. C., Lee K. N., Schwall R. E., Thomas H. U., és Zubeck R. B. *Rev. Sci. Instrum.* 43, 205 (1972).

- [K14] Kwok R. S. és Brown S. E. Rev. Sci. Instrum. 61, 809 (1989).
- [K15] Hou J., Wang X., Vellelacheruvu P., Guo J., Liu C., és Cheng H.-M. J. Appl. Phys. 100, 124314 (2006).
- [K16] Bordács S. diplomamunka, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, (2007).
- [K17] Mathieu R., Asamitsu A., Yamada H., Takahashi K., Kawasaki M., Fang Z., Nagaosa N., és Tokura Y. Phys. Rev. Lett. 93, 016602 (2004).

3. fejezet

BaVS₃

3.1. Az érintett kutatási terület áttekintése

A korrelált elektronrendszerek családjába tartozó BaVS₃ a vanádium 3*d*elektronok spin- és pálya szabadsági fokainak köszönhetően gazdag fázisdiagrammal rendelkezik [B1, B2]. A 3*d* vegyérték-elektronokkal bíró átmeneti fémeket tartalmazó vegyületek esetén a *d*-héjak sávszélessége tipikusan $W \approx 1 \text{ eV}$ nagyságrendjébe esik, ami gyakran összemérhető a Coulomb kölcsönhatás erősségével ($W \sim U$). Ennek köszönhetően erősen korrelált d-fémeket, lokalizált d-elektronokkal rendelkező Mott-szigetelő állapotokat egyaránt találhatunk fázisdiagramjukban. Ilyen rendszerekben a fém-szigetelő átalakulást gyakran nyomon követhetjük a hőmérséklet változtatásával vagy hidrosztatikus nyomás alkalmazásával [M17]. A fém-szigetelő átalakulások hajtóereje és az alapállapoti fázisok rendparaméterének természete sok esetben máig tisztázatlan vagy csak részben megértett. Így van ez a BaVS₃ esetében is, ahol mindmáig kihívást jelent egy egyszerűsített elektron modell felállítása, mely leírja a felfedezése óta eltelt több mint negyed század kísérleti megfigyeléseinek széles körét [B4].

A BaVS₃ kvázi-egydimenziós kristályszerkezettel rendelkezik, amely oldallapjukon érintkező kén oktaéderekből álló, háromszög rácsban elhelyezkedő láncokból épül fel, a 3.1. ábrának megfelelően. A láncok a kristálytani *c*-tengellyel párhuzamosak, amely a magas hőmérsékleti hexagonális fázis C_3 szimmetriával rendelkező tengelye is egyben. A vanádium atomok az oktaéderek középpontjaiban helyezkednek el. Láncon belül a vanádium atomok távolsága kicsi (2.81 Å), míg szomszédos láncok esetén ez a távolság nagy (6.73 Å), ezért a BaVS₃-ot kezdetben nagy vezetőképesség anizotrópiával ($\sigma_c/\sigma_a \gg 1$) rendelkező, ún. kváziegydimenziós vezetőnek gondolták. Az első, egykristályokon végzett transzportmérések azonban megmutatták, hogy a BaVS₃ igen széles hőmérséklet tartományban majdnem izotrop ($\sigma_c/\sigma_a \approx 3 - 4$) elektromos vezetőként viselkedik [B6].



3.1. ábra: A BaVS₃ szerkezete a $T_{\rm MI} = 69 {\rm K} < T < T_{\rm s} = 240 {\rm K}$ hőmérséklet tartománynak megfelelő ortorombos fázisban. A vanádium atomok a magas hőmérsékleti hexagonális fázishoz képest – ahol egyenes láncokat alkottak – cikkcakk vonal mentén helyezkednek el a kristályrács *bc* síkjában [B5].

Nagy tisztaságú BaVS₃ mintákban három egymást követő másodrendű fázisátalakulást követhetünk nyomon a hőmérséklet csökkentésével: egy hexagonális fázisból ortorombos fázisba átvivő szerkezeti fázisátalakulást $T_{\rm s} = 240 {\rm K}$ környékén [B7], egy fém-szigetelő átalakulást ("metal-insulator transition", MIT) $T_{\rm MI} = 69 \text{K-en}, \text{ végül}$ pedig egy hosszútávú, inkommenzurábilis antiferromágneses rendeződéssel járó átalakulást $T_{\rm X}~=~30\,{\rm K}$ közelében [B8]. A BaVS₃-on végzett elektronszerkezet számítások szerint a Fermi szint a d-állapotok tartományába esik, így a fázisátalakulások

során bekövetkező változások egy része közvetlenül megérthető, ha nyomon követjük az egy darab 3*d*-elektront tartalmazó V^{4+} ion nívóinak kristálytér felhasadását a különböző hőmérséklet tartományoknak megfelelő atomi konfigurációk



3.2. ábra: A különböző hőmérsékleteknek megfelelő atomi konfigurációk hatására megjelenő kristálytér felhasadás a 3*d* pályákra

jelenlétében. A 3.2. ábrán felvázolt sémát követve, a BaVS₃ szobahőmérsékleten primitív cellánként két képlet egységnyi BaVS₃-ot tartalmazó, $P6_3/mmc \otimes R_t$ szimmetriával rendelkező ($P6_3/mmc$ a megfelelő tércsoport, R_t pedig az időtükrözési szimmetria) hexagonális fázisban kristályosodik [B9], mely az oktaéderes környezet láncirányú (c) torzulásával alakul ki. A vanádium atomok egyenesek mentén helyezkednek el a kristályrácsban. T_s hőmérsékleten a rendszer C_3 forgatásnak megfelelő szimmetriája a rács torzulásával eltűnik, a vanádium atomok a 3.1. ábrán látható cikkcakk vonal mentén fognak elhelyezkedni a kristályrács bc síkjában. Ez a szerkezeti változás azonban számottevően nem befolyásolja a fémes jelleget, a vanádium atomonként egy elektron részlegesen betöltött sávot eredményez, függetlenül attól, hogy az e_g vagy az a_{1g} nívó fekszik alacsonyabban (a 3.2. ábra esetén az a_{1g} és e_g nívók sorrendje ezen a ponton még önkényes).

A jóval alacsonyabb hőmérsékleten lezajló fém-szigetelő átalakulás igen látványosan megmutatkozik az ellenállás [B4, B10, B6] és optikai reflektivitás [B11, B12] drasztikus változásán túl a szuszceptibilitás hőmérsékletfüggésében [B4, B10, B6], de nyomon követhető a fajhő [B13] és hőtágulási együttható [B10] anomáliákban is. Az átalakulás rendje sokáig vitatott volt, a lehetőségek között szerepelt gyengén elsőrendű, másodrendű és szuperkritikus átalakulás is. Az átalakulás jellege a nyomásfüggő ellenállás [B14] és mágneses ellenállásmérések [B15] alapján 1,5 GPa nyomásokig nem változik: mindvégig az ellenállás $d\log \rho/d(1/T)$ logaritmikus deriváltjában megjelenő csúcs jelzi az átalakulás hőmérsékletét, ami azonban 69 K-ről $T_{\rm MI}(1,5\,{\rm GPa})\sim 12$ K-re csökken [B10]. A szigetelő fázist tehát a fém-szigetelő átalakulásokat leíró folytonos görbe határolja a p-T fázissíkon. Amennyiben ezen fázishatár másodrendű, úgy létezésének feltétele, hogy két különböző szimmetriájú fázist válasszon el egymástól, vagyis a BaVS₃-ban tapasztalt fém-szigetelő átalakulás szükségképpen szimmetriasértő fázisátalakulás is kell legyen [B16]. Ennek ellenére a fém-szigetelő átalakulás nem jár együtt rendezett mágneses momentum megjelenésével, és a kutatások első két évtizedében szimmetria változást sem tudtak kimutatni $T_{\rm MI}$ közelében.¹ Végül 2002-ben Inami és munkatársai igen pontos röntgenmérések segítségével megmutatták, hogy valóban szimmetriasértő fázisátalakulásról van szó: a magas hőmérsékleten jelen lévő két vanádium atomot tartalmazó elemi cellákból egy a c-tengely irányában bekövetkező cellakettőződés révén szerkezeti rendparaméter megjelenésével négy képlet egységet tartalmazó elemi cellák jönnek létre, csökkentve a rendszer transzlációs szimmetriáját [B17]. Ezen tetramerizált állapotban tehát a magas hőmérsékleti állapottal szemben nem kettő, hanem – a 3.2. ábra jobb oldalán látható módon – négy vanádium atom helyezkedik el minden elemi cellában a kristálytani c-tengely mentén [B9, B18]. A következő években még nagyobb felbontású röntgenmérésekkel sikerült kimutatni, hogy alacsony hőmérsékleten négy különböző vanádium pozíció található a rendszerben [B19, B20, B21]. A bemutatott fázisok tulajdonságait a 3.1. táblázatban foglalom össze. A $T_{\rm X}$ hőmérsékleten bekövetkező mágneses rendeződés során az időtükrözési szimmetria sérül, mellyel párhuzamosan a transzlációs szimmetria is tovább csökken az a-b síkban, illetve c irányban a hosszútávú mágneses rend megjelenésével |B8|.

A magas hőmérsékleti, hexagonális környezetben a t_{2g} energiaszint – a 3.2. ábrának megfelelően – a_{1g} szinglett és e_g dublett állapotokra hasad. Az a_{1g} állapotokat szimbolizáló elektronpályákat láthatjuk a 3.3. ábra bal oldali mezőjében, melyet gyakran z^2 állapotnak is hívnak. A hosszúkás pálya az oktaéderek szem-

 $^{^1\,{\}rm Az}$ elemi cella c/aarányának anomális viselkedése a fém-szigetelő átalakulás környezetében ismert volt, ez azonban önmagában nem változtatná meg a rács szimmetriáját.

	$T_{\rm s} < T$	$T_{\rm MI} < T < T_{\rm s}$	$T < T_{\rm MI}$
Kristály rendszer	hexagonális	$\operatorname{ortorombos}$	monoklin
Tércsoport	$P6_3/mmc$	$Cmc2_1$	Im
Vezetőképesség	fémes	fémes	szigetelő

3.1. táblázat: A BaVS₃ paramágneses fázisainak tulajdonságai

közti oldallapjain keresztül a láncban szomszédos vanádium atomok irányába mutat, az ebből adódó nagy átfedés 1–2eV széles a_{1g} sáv kialakulásához vezet. A hexagonális környezetben kialakuló e_g dublett ϕ_a és ϕ_b pályái a láncirányból kifordulva, azoktól eltérő irányokba mutatnak a 3.3. ábra középső és jobb oldali mezőjének megfelelően, így az ezen pályákból kialakuló átfedés az oktaéderek csúcsaiban elhelyezkedő kén atomok *p*-pályáival történő hibridizáción keresztül valósul meg. Összehasonlítva az ebből adódó kis – tipikusan ~ 0.4eV nagyságrendű – e_g -sávszélességet az elektron–elektron kölcsönhatás néhány eV nagyságrendű értékével erősen korrelált, lényegében lokalizált e_g elektron állapotokat várunk a teljes, átalakulások szempontjából érdekes hőmérséklet tartományban, melyet optikai mérések is alátámasztanak [B12].



3.3. ábra: Bal oldalt: az a_{1g} elektronpályák a láncon belüli szomszédos oktaéderek közepén elhelyezkedő vanádium atomok felé mutatnak. Középen és jobb oldalt: a trigonális környezetben kialakuló e_g dublett pályái a lánciránytól eltérő irányokba mutatnak.

Míg az a_{1g} elektronok feltehetően kiterjedt, fémes sávot formálnak, addig

az e_g -elektronok lokalizáltak és kétszeres pályadegenerációval rendelkezhetnek, amennyiben az ortorombos felhasadás gyenge [B22, B23]. Az a_{1g} és e_g elektronok rendelkeznek spin szabadsági fokokkal is, melyek rendeződése történhet a pálya szabadsági fokok rendeződésétől függetlenül vagy azokkal egyidejűleg. Bár léteznek átalakulások, melyekben túlnyomórészt a pálya- vagy spin rendeződés dominál, szimmetria megfontolásokból azt várjuk, hogy általános esetben a spinés páya rendeződés kölcsönösen indukálja egymást. Emellett a vanádium atomok közötti relativisztikus spin-pálya csatolás sem elhanyagolható, ami szintén csatolt rend megvalósulását támogatja [B24]. Erre utal, hogy a spin szuszceptibilitás $\chi_c - \chi_a$ anizotrópiája igen nagy (±25% között változik), és éles anomáliákat mutat a fém-szigetelő- és a mágneses átalakulás környezetében, ahogy azt a 3.4. ábrán láthatjuk. A fém-szigetelő átalakulás feletti fémes tartományban $\chi_c(T)$ láncirányú szuszceptibilitás – feltételezhetően a lokalizált e_g -elektronok járulékából eredő – Curie-Weiss típusú viselkedést mutat $p_{\text{eff}} = 1,2\mu_B$ effektív momentummal és $\Theta < 10$ K Weiss-hőmérséklettel.

Az egyes vanádium atomokhoz rendelhető rendparaméterek mellett találunk olyan lokális rendparamétereket is, melyek kettő vagy négy a láncban egymást követő rácsponthoz tartoznak. Előbbiek a két vanádium atomot tartalmazó kristálytani elemi cella belső szerkezetére jellemzőek, míg utóbbiak a tetramerizált szigetelő fázisban $T_{\rm X} = 30 {\rm K} < T < T_{\rm MI} = 69 {\rm K}$ hőmérséklet intervallumban érdekesek. A fémes ortorombos fázisban – $T_{\rm MI} = 69 {\rm K} < T < T_{\rm s} = 240 {\rm K}$ között – ezzel szemben a rendszer valamely kiterjedt rendparaméterrel történő leírása inkább megfelelő, ilyen lehet például az e_g -sáv elektronjaihoz tartozó pálya szabadsági fokok polarizációja. A különböző szabadsági fokok eltérő mértékű figyelembe vételével tehát számos sémát találhatunk a rendszer rendeződésének és szimmetriasértő fázisainak leírására.

A BaVS₃ esetén a mágneses és vezetési tulajdonságokért egyaránt a V⁴⁺ ion egy 3d¹ elektronja felelős. Ez az egy elektron lehet akár tisztán az a_{1g} vagy e_g állapotok egyikében, de ezen pályák részleges betöltése is megvalósulhat a $n(a_{1g})$ + $n(e_g) = 1$ feltétel teljesülésével, ahol $n(a_{1g})$ ill. $n(e_g)$ az adott nívón elhelyezkedő, egy vanádium atomhoz tartozó átlagos elektronszám. Beláthatjuk azonban,

hogy BaVS₃-ban jelen kell lennie e_g -elektronoknak, de kizárólag e_g -elektronokkal nem tudjuk leírni a kísérleti eredményeket. A 3.4. ábrán a fém-szigetelő átalakulásnál magasabb hőmérsékleteken látott nagy Curie-szuszceptibilitás $n(e_g) \sim$ $\sim 1/2$ esetén írható le a lokalizált e_g -elektronok spin szuszceptibilitásával, másrészt viszont kizárólag lokalizált e_g -elektronok nem okozhatják a hexagonális fázisban tapasztalt fémes viselkedést, így a Fermi-energiának az a_{1g} sávon belül kell elhelyezkednie. Hasonlóan, a hexagonális fázisból ortorombos fázisba átvivő szerkezeti fázisátalakulás energetikailag csak akkor kedvező, ha az a 3.2. ábrának megfelelően feloldja az e_g állapotok degenerációját.



3.4. ábra: A $\chi_c(T)$ láncirányú mágneses szuszceptibilitás, $d\chi_a/dT$ *a*-irányú szuszceptibilitás derivált és $\chi_c - \chi_a$ szuszceptibilitás anizotrópia hőmérsékletfüggése BaVS₃ esetén [B6]

LDA ("Local-density approximation") számítások szintén az a_{1q} és e_q nívók részleges betöltését jósolják, de a lokalizált elektronok sűrűségére kapott $n_{\rm LDA}(e_q) \approx 0.28$ eredménnyel a kísérletileg meghatározott szuszceptibilitás görbe nem magyarázható [B25, B26, B27]. Az ellentmondást a DMFT ("Dynamical mean field theory") számítások eredménye oldotta fel, mely megmutatta, hogy a láncon belüli és láncok közötti korrelációs effektusok az elektronok alsávok közötti átrende-

ződéséhez vezetnek, így az alacsony hőmérsékleti fázisokban az $n(a_{1g}) \approx n(e_g) \approx 1/2$ értéknek megfelelő elektroneloszlás valósul meg [B26, B27]. Végső soron tehát ez vezet a szigetelő állapot megjelenéséhez. Az $n(a_{1g})/n(e_g)$ arány ezen speciális értéke lehetővé teszi rövidtávú rendezett, pl. tetramerizált állapotok kialakulását, melyekben a négy atomos elemi cellában az elektron állapotok sorrendje lehet *aeea*, vagy például ae_1ae_2 – Fagot és munkatársai javaslatának



3.5. ábra: A Brillouin-zóna Γ-Z vonala mentén (láncirányban) 40 K-en mért szögfelbontásos fényelektromos spektroszkópia intenzitás térképe (*bal oldali ábra*), összevetve az elméleti számítások által jósolt sávképpel (tőle jobbra). Az intenzitás feketétől fehérig a színskálával arányosan változik. Az ábrán körök jelzik a megfelelő energia-eloszlás görbék (fényelektromos intenzitás–kötési energia) szélsőértékeinek megfelelő pozíciókat. Fehér körök jelzik a dominánsan S(3p), míg fekete körök a V(3d) sávokat. Jobb oldalt alul: a baloldali intenzitás térkép egy részletének második deriváltja a Fermi-energia közelében. Az ábrán mindkét V(3d) sáv megfigyelhető, a gyengén diszperzív e_g sáv és a diszperzív, S(π_z) sávval hibridizálódott a_{1g} sáv. Jobb oldalt felül: a Fermi-energián vett impulzus eloszlás (fényelektromos intenzitás–hullámszám vektor) 150 és 40 K-en. Az a_{1g} sáv esetén a Γ-Z irány kb. 3/4-énél találunk átmeneteket, míg az e_g sáv esetén ilyet nem figyelhetünk meg. [B28]

megfelelően [B21]. A tulajdonságok kialakításában a kvázi-egydimenziós jelleg tehát valóban fontos összetevő, de nem a szokásos anizotrop jelleget eredményezi, hanem a két különböző d-elektron állapot kényes arányú elegyének létrejöttét teszi lehetővé.

Az a_{1g} és e_g sávok egymáshoz képesti relatív elhelyezkedéséről direkt kísérleti információkat nyerhetünk szögfelbontásos fényelektromos spektroszkópia ("angle-resolved photoemission spectroscopy", ARPES) mérésekből. Mitrović és munkatársai ilyen mérésekkel a sávszerkezet láncirányú diszperzióját térképezték fel, ezekből láthatunk reprezentatív eredményeket a 3.5. ábrán [B28]. Legfontosabb eredményként megállapíthatjuk, hogy a Fermi-szint olyan nagy állapotsűrűségű energia tartományba esik, ahol a diszperzív a_{1g} sáv több olyan energiaszintet keresztez melyek sávszélességére felső becslésként 0,3 eV adható. Ez e_g -szerű állapotok betöltöttségét jelzi, összhangban a DMFT számítások által jósolt keskeny effektív sávok megjelenésével [B26, B27]. Mivel az $n(a_{1g})/n(e_g)$ arány direkt meghatározásához a teljes Brillouin-zónára vett átlagra lenne szükségünk, a kizárólag láncirányban végzett ARPES mérések nem teszik ezt lehetővé. Az infravörös optikai spektroszkópia mérések azonban kimutatták az a_{1g} és e_g nívók közötti gyenge csatolást és megmutatták, hogy $n(a_{1g})/n(e_g) \approx 1$ [B12]. A röntgenmérések eredményei szerint a vanádium ionok vegyértéke a tetramerizált állapotban is azonos, V^{4+} , vagyis az a_{1g} és e_g nívók töltésmodulációinak szükségképpen kompenzálniuk kell egymást [B21]. Feltehetően az $n(a_{1g})/n(e_g) \approx 1$ arány a korrelációk következtében alakul ki (nem pedig a sávszerkezet esetleges változása miatt), és ez a betöltés vezet az elektronok lokalizációjához az a_{1g} sávban is.

A fentieknek megfelelően a BaVS₃ fermion modelljének megalkotásakor feltételezhetjük, hogy a Fermi-energia közelében szükségszerűen azonos számú elektront kell találjunk a széles és keskeny d-elektron állapotokban egyaránt. Kézenfekvő egy két-sáv modellből, például d-sáv Anderson rács modellből kiindulni, ahol az a_{1q} állapotok játsszák a kiterjedt sáv szerepét, míg az e_q állapotok az erősen korrelált keskeny sávnak feleltethetőek meg. Utóbbiak esetén azonban el kell döntenünk, hogy pálya-degenerációjukat figyelembe kell-e venni, vagy – mivel a magas hőmérsékleti szerkezeti átalakulás feloldja a degenerációt – a magasabb energiájú e_g állapottól eltekinthetünk. A 3.4. ábrán bemutatott szuszceptibilitás anizotrópiát a spin-pálya csatolás jelenlétével magyaráztuk, ami feltételezi az e_g állapotok degenerációját is, hisz csak ekkor lesz nemeltűnő pályamomentum. A reális helyzet feltételezhetően az, hogy az e_a állapotokból alkotott sávnak is van gyenge diszperziója, ezen kívül az ortorombos kristálytér felhasadás, az e_q nívók diszperziója és a spin-pálya csatolás J_{s-p} erőssége közel azonos. A nívók gyenge diszperziója és a spin-pálya kölcsönhatás csökkenti ugyanis az e_q állapotok ortorombos kristálytér miatt kialakuló szeparációját, és $\Delta \sim k_B T$ esetén a felső nívó termikusan is betöltődhet. Ezek szükséges feltételek ahhoz, hogy e_q állapotokban mágneses anizotrópia alakulhasson ki.

Bár a kristályszerkezet a fázisátalakulások közül legalább kettő során meg-

változik, megpróbálhatjuk az átalakulásokat pusztán elektron állapotokat figyelembe vevő modellekkel leírni. Míg a fém-szigetelő átalakulás a szerkezeti tetramerizációval jellemezhető, a szerkezeti átalakulás eredete nem világos. Emellett a fém-szigetelő átalakulás esetén sem rendelkezünk mikroszkopikus képpel, mely leírná az elektronikus szabadsági fokok rendeződését és számot adna a fázisátalakulás hajtóerejéről.

A $BaVSe_3$ szobahőmérsékleten a $BaVS_3$ -dal azonos szerkezetű és azonos elektromos tulajdonságokkal rendelkezik, így esetében is a $BaVS_3$ -hoz hasonló fázisdiagramot várhatnánk. A helyzet azonban nem ez: a 300 K-en bekövetkező szerkezeti átalakulást ferromágneses rendeződés követi $T_c = 49 \,\mathrm{K}$ Curiehőmérsékleten, és a rendszer fémes marad a teljes elérhető hőmérséklet tartományban |B29|. A $BaVS_{3-\delta}$ -ban jelen lévő kis mértékű kén hiány szintén megváltoztatja a korrelációk természetét és $T_c\approx 10\,{\rm K}$ Curie-hőmérséklettel rendelkező ferromágneses alapállapothoz vezet [B30]. Hasonló okokból tanulmányozhatjuk a bárium atomok velük azonos vegyértékű, de jóval kisebb stroncium atomokkal történő helyettesítését, mely a kén oktaéderek deformációja révén összehúzza a kristályrácsot, ily módon "kémiai nyomást" fejtve ki [B31]. A $Ba_{1-x}Sr_xVS_3$ mintákon végzett nyomásfüggő transzportmérések alapján a kémiai nyomás fémszigetelő átalakulásra gyakorolt hatása közel azonos a hidrosztatikus nyomás hatásával. A légköri nyomáson végzett hőmérsékletfüggő szuszceptibilitás-mérések eredményei szerint az antiferromágneses szigetelő alapállapot $T_{\rm X}(x=0) = 30 \,{\rm K}$ átalakulási hőmérséklete a stroncium koncentráció növelésével rohamosan csökken, $x \approx 0.08$ értéknél eltűnik, míg nagyobb stroncium koncentrációk esetén ferromágneses alapállapotot találunk. Ez a ferromágneses alapállapot azonban – ellentétben a fentiekben bemutatott másik két esettel – szigetelő. Az anyagcsalád légköri nyomáson feltételezett fázisdiagramját a 3.6. ábrán láthatjuk.

Mivel a BaVS₃-ot és a különböző változatait leíró elektromos modelleknek fő összetevői azonosak kell legyenek, az ezeket egyesítő modellben a paraméterek változtatásával a különböző anyagcsaládok fázisdiagramját is elő kell tudnunk állítani. A rendszerben jelen levő különböző szabadsági fokok nagy száma miatt a lehetőség adott, de ilyen rácsfermion modell megalkotása nem könnyű feladat. A BaVS₃ fém-szigetelő átalakulása és az ennek során bekövetkező tetramerizáci-



3.6. ábra: A $Ba_{1-x}Sr_xVS_3$ légköri nyomáson feltételezett fázisdiagramja

ója biztosan nem a modell általános tulajdonsága, eléréséhez a modell paramétereinek speciális megválasztása szükséges. Megfordítva az állítást, a speciálisan megválasztott paraméterek elhangolásával a fém-szigetelő átalakulás elnyomható, amit – mint láttuk – a nagy hidrosztatikus nyomás alkalmazásával végzett kísérletek is alátámasztanak: $p > p_{\rm cr} \approx 2$ GPa nyomások esetén a szigetelő fázis helyett fémes fázis kapunk a teljes hőmérséklet tartományban [B14]. Ez a fémes fázis azonban több, a szokványos fémekétől eltérő tulajdonságot mutat.

3.2. Kísérleti eredmények és értelmezésük

3.2.1. Hővezető-képesség és fajhő

Mint azt a 3.1. pont áttekintésében bemutattam, a BaVS₃ tulajdonságainak kialakításáért felelős $3d^1$ elektronok különböző szabadsági fokainak kapcsolata, a fázisátalakulások során betöltött szerepük mind a mai napig sok megválaszolatlan kérdést tartogat számunkra. Láthattuk, hogy a kísérleti eredmények csak két különböző *d*-elektron állapot együttes jelenlétének feltételezésével írhatóak le konzekvensen, ezek a kiterjedt a_{1g} és a lokalizált e_g állapotok. Doktori munkám során vizsgáltam a BaVS₃ hővezető-képességét és fajhőjét a hőmérséklet függvényében, melyek együttes tanulmányozása lehetőséget ad a kétféle elektron állapot kapcsolatának mélyebb megértésére: a hővezető-képesség kialakításában inkább a kiterjedt nívók, míg a fajhő esetén inkább a lokalizált nívók meghatározóak.

Megmutattam, hogy a vizsgált egykristályok geometriai paramétereinek pontos ismerete elengedhetetlen a hővezető-képesség és fajhő valós értékeinek meghatározásához, ezért a 2.2.2. fejezetben ismertetett eljárással finomítottam a BaVS₃ minta optikai mikroszkóppal meghatározott geometriai paramétereinek értékeit. Az alkalmazott módszer ismertetése során bemutattam, hogy a magas hőmérsékletek tartományában a hőmérsékleti sugárzás hatása jelentős lehet, így az ebből adódó korrekciók figyelembe vétele – különösen a vizsgált $BaVS_3$ mintához hasonló, hosszúkás minták esetén – elengedhetetlen a hővezető-képesség és fajhő értékének pontos meghatározásához. A 3.7. ábra felső részében láthatjuk a hőmérsékleti sugárzás figyelembe vételéből, valamint a pontos geometriai paraméterek meghatározásából adódó korrekciók hatását a hővezető-képesség hőmérsékletfüggésére. Megfigyelhetjük, hogy míg a hőmérsékleti sugárzás hatásának figyelmen kívül hagyása inkább csak magas $(T > 100 \,\mathrm{K})$ hőmérsékletek esetén jelentős, addig a geometriai paraméterek pontatlan megadása a hővezetőképesség abszolút értékére és hőmérsékletfüggésére a teljes hőmérséklet tartományban hatással van. Magas hőmérsékleten a két korrekció együttes hatása több mint 50 %-os változást eredményez a hővezető-képesség értékében.²

 2 Magas hőmérsékletek esetén a korrekció kevésbé hosszúkás mintákon is jelentős lehet,



3.7. ábra: Felül: a BaVS₃ hővezető-képessége a hőmérséklet függvényében. Fentről lefelé haladva a görbék sorrendben: a mért adatok korrekciók nélkül (barna folytonos görbe), sugárzási korrekciók figyelembe vételével (zöld szaggatott görbe) valamint sugárzási korrekciók és korrigált geometriai paraméterek figyelembe vételével (narancssárga folytonos görbe). A fenti kis ábrán a fém-szigetelő átalakulás közvetlen környezete van kinagyítva, ahol az átalakulás pontos helyét ($T_{\rm MI}$) a Peierls-átalakulásokra jellemző csúcs jelzi. Alul: a BaVS₃ fajhője a hőmérséklet függvényében. Folytonos vonal jelöli a mért adatokat, míg szaggatott vonallal az alacsony és magas hőmérsékleti részre illesztett, rács fajhőt leíró anizotrop Debye-modellnek megfelelő görbét jelöltem. Az üres körök korábbi, pormintán végzett mérés eredményeit mutatják [B32]. Az alsó kis ábrán a magas hőmérsékleti szerkezeti átalakulás $T_{\rm S}$ hőmérsékletének fajlagos ellenállás hőmérsékletfüggéséből történő meghatározását láthatjuk. A szaggatott vonal a magas hőmérsékleti lineáris illesztést mutatja.

A BaVS₃ alacsony hőmérsékleti szigetelő fázisában a hővezető-képességet a fonon csúcs uralja, mely a hőmérséklettel monoton növekvő fonon szám és fononfonon szóródás versengését mutatja. A csúcsot tipikusan a Debye-hőmérséklet 1/10-énél várhatjuk, ami a korábbi mérésekből meghatározott $\Theta_D = 200$ K Debye-hőmérséklettel számolva esetünkben is jó becslésnek bizonyul [B32]. A hővezető-képesség $T \approx 69$ K-en megjelenő lokális szélsőértéke a szigetelő-fém átalakulást jelzi. Az átalakulás közvetlen környezetét a 3.7. ábra felső részének kis ábráján kinagyítva láthatjuk, ahol a Peierls-átalakulásokra jellemző fluktuációk okozta kis csúcsot figyelhetünk meg a fém-szigetelő átalakulás $T_{\rm MI}$ hőmérsékletén [B33, B34, B35]. A fémes fázisban magasabb hőmérsékletek felé az elektronok járulékának megfelelő növekedést figyelhetünk meg. A hővezető-képességben nem látszik anomális viselkedés sem az alacsony hőmérsékleti mágneses rendeződésnél ($T_{\rm X}$), sem pedig a magas hőmérsékleti szerkezeti átalakulásnál ($T_{\rm S}$).

A hővezető-képességgel párhuzamosan meghatározott fajhőt láthatjuk a hőmérséklet függvényében a 3.7. ábra alsó részén folytonos vonallal jelölve. A görbe alacsony (T < 50 K) és magas (T > 260 K) hőmérsékleti részére egy a rács fajhőt leíró anizotrop Debye-modell jól illeszthető, ezt az ábrán szaggatott vonallal jelöltem [B36]. Az irodalomban eddig csak préselt pormintán végzett fajhőmérés eredménye volt ismert BaVS₃ esetében, ezen görbe pontjait az ábrán üres körökkel jelöltem [B32]. A pormintán végzett mérés – a láthatóan rosszabb felbontás mellett – magas hőmérsékleteken szisztematikusan eltér az egykristályon mért görbétől. Ez feltételezhetően abból ered, hogy a hőmérsékleti sugárzás hatását nem, vagy nem megfelelően vették figyelembe.

A görbék tanulmányozásával látható, hogy a transzport tulajdonságokhoz képest a fajhő – fundamentális eredetének köszönhetően – jóval érzékenyebben jelzi a rendszerben bekövetkező fázisátalakulásokat. A nagy tisztaságú egykristály mintának és az általam kidolgozott mérési módszer megnövekedett felbontásának köszönhetően a fém-szigetelő átalakulás korábbi méréshez mérten jóval élesebb és nagyobb csúcsként jelenik meg. Emellett mérésemben a magas hőmérsékleti szerkezeti átalakulás is egyértelműen megfigyelhetővé vált $T_{\rm S}$ hő-

a 2.2.2. pontban ismertetett másik két mintán a két korrekció együttes hatása szobahőmérsékleten $\sim 10-30\,\%.$

mérsékleten, melyet transzportmérésekkel csak a fajlagos ellenállás hőmérsékletfüggésének meredekségében bekövetkező kis változással lehet kimutatni (ezt láthatjuk a 3.7. ábra alsó részének kis ábráján). A nagy pontosságú fajhőmérés

nem csak a fázisátalakulások azonosításában jelent segítséget, hanem az abszolút érték pontos meghatározásával az entrópia változás kvantitatív analízisét is lehetővé teszi. Ezt a következő fejezet második része tárgyalja.

3.2.2. A fázisátalakulások és fázisok jellemzése

A kiterjedt és lokalizált elektron állapotok vezetési jelenségekben betöltött szerepének megismeréséhez vizsgáljuk meg először a hővezető-képesség hőmérsékletfüggését a fém-szigetelő átalakulás feletti, $T > T_{\rm MI}$ fémes fázisban. A rácsrezgések járulékát a hővezető-képességhez megbecsülhetjük, ha feltételezzük, hogy a szigetelő fázisban tisztán a rácsrezgések hővezető-képességét mérjük, és az itt tapasztalt – fonon csúcs lábának megfelelő, jellemzően – hatványfüggvény szerinti hőmérsékletfüggést kiterjesztjük a fémes fázisra is. A 3.8. ábrán látható módon a szigetelő fázisban $T_{\rm MI}$ hez közel a hővezető-képesség a $\kappa_{ph} \sim$ $\sim T^{-1,8}$ hatványfüggvénynek megfelelő viselkedéssel írható le. Ezt folytatva a fémes fázisban is és kivonva κ_0 mért hővezető-képesség görbéből, megkapjuk az elektronok κ_e járulékát a hővezető-képességhez (ábrán zöld folytonos vonallal jelölve). A fém-szigetelő átalakulástól indulva ezen járulék a széles ún. "precursor" tartományban rohamosan emelkedik, majd $T \approx 100 \,\mathrm{K}$ felett lineáris hőmérsékletfüggést mutat a teljes vizsgált hőmérséklet tartományban. Ahhoz, hogy megismerjük κ_e eredetét vizsgáljuk meg a Wiedemann-Franz törvény teljesülését, amely a fémes, kiterjedt vezetési állapotok által szállított elektronikusés hőáram kapcsolatára az alábbi egyszerű jóslatot adja:

$$L = \frac{\kappa}{\sigma T},\tag{3.1}$$

ahol κ és σ a kiterjedt állapotok hővezető-képessége és fajlagos vezetőképessége, T a hőmérséklet, L pedig az ún. Lorentz-szám. Fémek esetén a Wiedemann-Franz törvény tipikusan alacsony ($T \rightarrow 0$) és magas ($T > \Theta_D$) hőmérsékleteken teljesül. A közbenső tartományban az elektron-fonon szórási folyamatok



3.8. ábra: Az elektromos- és hőtranszport összehasonlítása a BaVS₃ fémes $(T > T_{\rm MI})$ fázisában. Az ábrán κ_0 jelöli a mért hővezető-képességet, κ_{ph} a fonon csúcs fém-szigetelő átalakuláshoz közeli tartományára illeszkedő hatványfüggvény szerinti viselkedést, κ_e pedig az előbbi kettő különbségéből meghatározott elektronikus járulékot. κ_e a Wiedemann-Franz törvénynek megfelelően $T_{\rm MI}$ felett a teljes vizsgált hőmérséklet tartományban összeskálázható a fajlagos ellenállás reciprokának hőmérséklettel vett szorzatával, melyet az ábrán szaggatott vonal jelöl.

általában nem tekinthetők rugalmasnak, így míg az ellenálláshoz csak a nagy impulzuscserés visszaszórási folyamatok járulnak hozzá, addig a hővezetéshez a kis impulzusú fononokon való rugalmatlan szórás is ad járulékot [B37]. A Lorentz-szám értéke fémekre szobahőmérsékleten tipikusan $2,2 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega \text{K}^{-2}$ és $3,0 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega \text{K}^{-2}$ között változik.

Visszatérve a BaVS₃ esetére, vizsgáljuk meg tehát az elektronok κ_e hővezetőképesség járulékának és a 3.7. ábra alsó részén bemutatott fajlagos ellenállás reciprokának viszonyát. A 3.8. ábrán szaggatott vonallal jelöltem a fajlagos ellenállás reciprokának hőmérséklettel és egy alkalmasan választott – Lorentzszámnak megfelelő – konstanssal vett szorzatát. Meglepő módon az elektronok κ_e hővezetési járulékával igen jó egyezést találunk a fém-szigetelő átalakulás $T_{\rm MI}$ hőmérsékletétől kezdődően a teljes vizsgált hőmérséklet tartományban, beleértve az átalakulás feletti "precursor" tartományt is, ahol a szigetelő fázis korrelációi jelentősek. Ez a megfigyelés azt a feltételezést támasztja alá, hogy a hővezető-képesség elektronikus járulékáért kizárólag az elektromos transzportot



3.9. ábra: Az elektronrendszer entrópiájának hőmérsékletfüggése $BaVS_3$ esetén. Az alsó ábra bal oldali tengely szerint az elektronikus fajhő hőmérsékletfüggését mutatja, míg a jobb oldali tengely szerint a fajlagos ellenállás természetes alapú logaritmusának inverz hőmérséklet szerinti deriváltját ábrázoltam.

is meghatározó, a_{1g} kiterjedt állapotok felelősek. Az összevetésből meghatározott Lorentz-szám szokatlanul nagy, $L = 3,84 \times 10^{-8} \,\mathrm{W}\Omega\mathrm{K}^{-2}$ értéke a töltés korrelációkból adódó effektív tömeg növekedést jelzi, ami a a BaVS₃ "rossz fém" tulajdonságát támasztja alá.

Az elektronfajhő analíziséhez a mért értékekből kivontam a rácsrezgések anizotrop Debye-modell segítségével leírt járulékát. Az eredményül kapott Δc hőmérsékletfüggést a 3.9. ábra alsó részén láthatjuk. A fém-szigetelő átalakulásnak megfelelő éles csúcs és a magas hőmérsékleti strukturális átalakulás hőmérsékletének környezetében látható anomália így még szembetűnőbb. Az ábrán a jobb oldali tengely szerint látjuk ábrázolva a fajlagos ellenállás természetes alapú logaritmusának inverz hőmérséklet szerinti d(ln ρ)/d(1/T) deriváltját is. A fém-szigetelő átalakulás környezetében a két mennyiség összeskálázható, ettől eltérő hőmérsékleteken azonban a transzport tulajdonságból adódó kifejezés közel zérus értéket vesz fel. Az elektronikus fajhő járulék hőmérsékletfüggésének ismeretében az alábbi képlettel meghatározhatjuk az elektronrendszer entrópiájának hőmérsékletfüggését:

$$\Delta S(T) = \int_0^T \frac{\Delta c(T')}{T'} \mathrm{d}T'. \qquad (3.2)$$

A számolás eredményét a 3.9. ábrán láthatjuk. Szobahőmérsékletről indulva az entrópia egészen a magas hőmérsékleti szerkezeti átalakulás $T_{\rm S}$ hőmérsékletéig változatlan, értéke nagy pontossággal Rln2. Ez az érték $n(e_q) = 0.5$ átlagos betöltés esetén a V⁴⁺ ion $3d^1$ elektronjának megfelelő S = 1/2 spin rendszer kétszeresen degenerált e_g alapállapotához tartozó $0.5\cdot R {\rm ln} (2S+1)^2 = R {\rm ln} 2$ entrópiájának feleltethető meg. A szerkezeti átalakulást követően az entrópia folytonos csökkenését figyelhetjük meg, melynek során az entrópia értéke a fémszigetelő átalakulás $T_{\rm MI}$ hőmérsékletére érve kezdeti értékének épp felére redukálódik. Mivel a spin szuszceptibilitás a teljes $T_{\rm MI}\,<\,T\,<\,T_{\rm S}$ hőmérséklet intervallumban Curie-jellegű viselkedést mutat, az entrópia $0.5R\ln 2$ értékre történő csökkenése egyértelműen a pálya szabadsági fokok kifagyásának felel meg. A fém-szigetelő átalakulás során az entrópia meredek csökkenése a spin szabadsági fokok eltűnését mutatja, ami alátámasztja a spin gap megjelenését a szigetelő fázis mágnesesen nem rendezett tartományában. Ez a megfigyelés – a transzport tulajdonságok és elektronikus fajhő járulék fém-szigetelő átalakulás környezetében bemutatott összeskálázhatósága mellett – közvetlen bizonyítékot szolgáltat a fém-szigetelő átalakulás során bekövetkező, a delokalizált a_{1g} elektronok által hajtott szerkezeti átalakulás és a lokalizált e_g elektronok által kiváltott mágneses korrelációk megjelenésének összekapcsolódására. Az elektronikus entrópia alacsony hőmérsékleti eltűnésének módját a hosszútávú, inkommenzurábilis antiferromágneses rend $T_{\rm X} \approx 30 \,\text{K-en}$ történő kialakulása már csak kisebb mértékben befolyásolja.

3.2.3. Magneto-transzport a kritikus nyomás közelében

Mint láthattuk, a sztöchiometrikus $BaVS_3$ tulajdonságaiban jelentős nyomásfüggést tapasztalhatunk: a fém-szigetelő átalakulás fokozatosan elnyomható, majd $p_{cr} \approx 2$ GPa kritikus nyomáson teljesen eltűnik [B14]. Sajnos nagy nyomáson végzett szuszceptibilitás-mérési eredmények nem ismertek az irodalomban, így nem tudjuk például, hogy BaVS₃ esetén a légköri nyomáson $T_{\rm X} = 30$ Ken létrejövő antiferromágneses rend eltűnik-e a kritikus nyomáshoz közeledve (vagyis $T_{\rm X}(p)$ megközelíti-e, esetleg átmetszi-e $T_{\rm MI}(p)$ görbét), és ha eltűnik megjelenik-e helyette ferromágneses alapállapoti fázis – mint azt a Ba_{1-x}Sr_xVS₃ esetében láttuk. A tiszta BaVS₃ esetében ferromágneses fázis létezésére semmilyen utalás nincs az irodalomban. A nyomásfüggő fázisdiagramra elképzelhető másik három lehetséges alternatívát a 3.10. ábrán láthatjuk:

- 1. Nagy nyomásokon a nemmágneses tetramerizált állapot lesz az alapállapot. $T_{\rm X}(p)$ mindvégig $T_{\rm MI}(p)$ alatt haladva egy $p^* < p_{\rm cr}$ kritikus nyomáson eltűnik, a fém-szigetelő átalakulás karaktere nem változik egészen $p_{\rm cr}$ nyomáson való eltűnéséig.
- 2. $T_{\rm X}(p)$ valamilyen $p^* < p_{\rm cr}$ nyomásnak megfelelő multikritikus pontban találkozik $T_{\rm MI}(p)$ görbével, és az alacsony hőmérsékleti szigetelő alapállapot mindvégig mágneses marad. p^* nyomáson a fém-szigetelő átalakulás karaktere meg kell, hogy változzon, hiszen e feletti nyomásokra a fázishatár már fém-mágneses szigetelő átalakulást fog leírni.
- 3. A $p_{\rm cr}$ kritikus nyomás közelében a fémes oldalon megjelenik egy mágnesesen rendezett alapállapot T^* átalakulási hőmérséklettel, ahol a mágneses rend nem szükségszerűen azonos a légköri nyomáson tapasztalt renddel. Valójában az várjuk, hogy ez a két rendeződés különbözzön egymástól, hiszen az alacsony nyomásokon megjelenő mágneses fázis egy tetramerizált állapotban jön létre, mely a $p > p_{\rm cr}$ fémes fázisban nincs jelen.



3.10. ábra: BaVS₃ nagynyomású fázis
diagramjának három lehetséges alternatívája

Doktori munkám során a BaVS₃ nagy nyomású fázisdiagramja kapcsán felmerült kérdéseket – nyomásfüggő szuszceptibilitás-mérések híján – magnetotranszport mérésekkel tanulmányoztam. Megvizsgáltam, hogy $p_{\rm cr}$ kritikus nyomáshoz közeledve – $T_{\rm MI}(p)$ átalakulási hőmérséklet monoton csökkenése mellett – változik-e a fém-szigetelő átalakulás jellege, különös tekintettel arra a tartományra, ahol az alkalmazott külső mágneses tér energiája összemérhetővé válik az átalakulási hőmérsékletnek megfelelő termikus energiával.



3.11. ábra: A BaVS₃ fém-szigetelő fázishatárának ellenállásmérésekből meghatározott nyomásfüggése. A különböző szimbólumok különböző mintákon végzett mérések eredményeit jelölik. A fázisdiagram jelölt része mutatja azt a tartományt, melyet doktori munkám keretében magneto-transzport mérésekkel vizsgáltam.

vizsgált tartományt А a 3.11. ábrán láthatjuk kiemelve, mely a fém-szigetelő átalakulás kritikus hőmérsékletének $T_{\rm MI}(p)$ nyomásfüggését mutatja zérus mágneses térben. A fázishatár kezdetben a nyomással lineárisan változik, majd $p \approx 1.8 \,\mathrm{GPa}$ környékén ez a tendencia megváltozik: a szigetelő fázis gyengülésével $T_{\rm MI}$ meredeken csökken, ami a fém-szigetelő jellegének megátalakulás változását jelzi. Korábbi mérések alapján azonban az ellenállás görbék alakja az átalakulás környezetében változik jelentősen, nem

p = 1,98 GPa nyomáson az átalakulás $T_{\rm MI} \approx 7,5$ K-es hőmérsékletét továbbra is a d log $\rho/d(1/T)$ deriváltban mutatkozó csúcs jelzi, a kisebb nyomásokon tapasztalt viselkedéshez hasonlóan [B38]. Ez alapján azt mondhatjuk, hogy a fém-szigetelő átalakulás $p_{\rm cr}$ kritikus nyomás közvetlen közelében is másodrendű marad. A p < 1,5 GPa nyomásokon végzett korábbi magneto-transzport mérések megmutatták, hogy kis mágneses terekben fém-szigetelő átalakulási hőmérséklet négyzetes térfüggést mutat, vagyis

$$\frac{\Delta T_{\rm MI}(p,B)}{T_{\rm MI}(p)} \propto [B/B_c(p)]^2, \qquad (3.3)$$

ahol a nyomásfüggő kritikus mágneses tér $\mu_B B_c(p) = 1, 7 \cdot k_B T_{\rm MI}(p)$ képlet szerint skálázódik a zérus mágneses terű átalakulási hőmérséklettel [B38].

A p < 1,5 GPa nyomásokon végzett mérésekben az átalakulás jellegére vonatkozóan nem volt megfigyelhető semmilyen változás a maximálisan alkalmazott $B_{\rm max} = 12$ T külső mágneses tér esetén sem. Az átalakulás $T_{\rm MI}(p)$ hőmérsékletét tekintve jellemző energiaskálának, p = 1,5 GPa nyomáson a maximális térérték $B_{\rm max} \sim 0,2T_{\rm MI}$ hőmérsékletnek felel meg. Ezzel szemben az általam vizsgált p > 1,8 GPa nyomásoknak megfelelő tartományban azt tapasztaltam, hogy a $B < 0,2T_{\rm MI}$ mágneses terek 3.12. ábrának megfelelően gyengítik az alacsony hőmérsékleti fázis szigetelő jellegét és fokozatosan eltűnik a fém-szigetelő átalakulás. Ez a megfigyelés szintén a fém-szigetelő átalakulás jellegének megváltozását jelzi a fázisdiagram p > 1,8 GPa tartományában. A nyomás növelésével az alapállapoti szigetelő fázis egyre kevésbé lesz stabil a külső mágneses tér hatásával szemben, ami feltételezhetően a különböző szabadsági fokok versengésének eredménye. Amint az átalakulási hőmérséklet $T_{\rm MI} \approx 15$ K alá csökken a rendszer pusztán mágneses tér alkalmazásával is fémes állapotba vihető.

Ilyen mágneses tér indukált fém-szigetelő átalakulást figyelhetünk meg a 3.12. ábrán p = 1,98 GPa nyomás esetén, ahol zérus mágneses térben az átalakulási hőmérséklet $T_{\rm MI} = 7,5$ K. Kis mágneses terekben a hőmérséklet csökkentésével az ellenállás monoton nő, ami szigetelő állapotról tanúskodik. Nagyobb terekben azonban megváltozik a görbék jellege és a rendszer alapállapota fémes lesz. A legalacsonyabb vizsgált hőmérsékleten (T = 2,5 K) ez több mint két nagyságrend változást jelent az ellenállásban, ami egyértelműen a tiltott sáv eltűnését bizonyítja. Ezen a nyomáson a (3.3) skálatörvény $B_c = 18$ T kritikus teret jósolna, a tér által indukált fém-szigetelő átalakulás azonban jóval alacsonyabb térértéknél bekövetkezik, ami szintén az alacsony nyomáson tapasztalt viselkedéstől eltérő tulajdonságokat jelez a kritikus nyomás közelében.

A 3.13. ábra p = 1.8 GPa nyomáson mutat be különböző hőmérsékleten mért



3.12. ábra: A BaVS₃ ellenállásának hőmérsékletfüggése különböző mágneses terekben, p = 1,98 GPa nyomáson. A kritikus nyomás közelében a BaVS₃ a mágneses tér növelésével mágneses tér indukált fém-szigetelő átalakuláson megy keresztül.

mágneses térfüggő ellenállás görbéket. Ezen a nyomáson zérus mágneses térben a rendszer szigetelő alapállapottal rendelkezik $T_{\rm MI} = 13$ K hőmérséklet alatt, a térfüggésekből azonban tisztán látszik, hogy a külső mágneses tér visszaállítja a magas hőmérsékleti fémes fázist. Az átalakulás során az ellenállás változása folytonos, nem figyelhető meg éles fázisátalakulás. A zérus mágneses térben mért értékekre normálva a relatív ellenállás változás különböző hőmérsékleteken mért térfüggése azonos.



3.13. ábra: A BaVS₃ ellenállásának mágneses térfüggése különböző hőmérsékleteken, p = 1,8 GPa nyomáson. Az ábrán bemutatott ellenállás változások az adott hőmérsékleten zérus mágneses térben mért értékekkel normálva vannak. Az alacsony hőmérsékletű görbéken jól megfigyelhető a mágneses tér indukált fém-szigetelő átalakulás. Az összehasonlításként feltüntetett legfelső görbe a zérus mágneses térben $T_{\rm MI} = 13$ K hőmérsékleten bekövetkező fém-szigetelő átalakulásnál magasabb, T = 25 K hőmérsékleten lett mérve.

3.2.4. Mágneses tér által indukált fém-szigetelő átalakulás

A mágneses tér által indukált fém-szigetelő átalakulás jellegéről átfogó képet kaphatunk, ha a teljes mágneses tér-hőmérséklet fázissíkon vizsgáljuk a BaVS₃ ellenállásának logaritmusát. Ennek megfelelő, p = 1,8 GPa nyomáson meghatározott háromdimenziós ábrát láthatunk a 3.14(a). ábra felső paneljén, ahol az R(B,T) felületet a korábban bemutatott hőmérséklet- és mágneses térfüggések segítségével határoztam meg. Az ábráról megállapítható, hogy a zérus mágneses térben és alacsony hőmérsékleteken jelen levő szigetelő fázis jellegében hasonló módon tűnik el akár a hőmérsékletet, akár a mágneses tér értékét növeljük.

Mint láttuk a fém-szigetelő átalakulás hőmérsékletét egészen a kritikus nyomásig az ellenállás logaritmikus deriváltjában mutatkozó csúcs helyével azonosíthatjuk. A 3.14(a). ábra középső és alsó paneljén a $d \log \rho/d(1/T)$ felületet ábrázoltam a B-T fázissíkon. A függvényértékek szerint színezett felület alsó panelen bemutatott felülnézeti képén az átalakulási hőmérséklet térfüggését vizsgálhatjuk. A felülnézeti ábra alapján felvetődhet annak a lehetősége, hogy $T_{\rm MI}$ a mágneses tér függvényében egy ponton elsőrendű tér indukált fázisátalakulás során hirtelen tűnik el, az oldalnézeti ábráról azonban nyilvánvaló, hogy a mágneses tér elsődlegesen a deriváltban megfigyelhető csúcs fokozatos eltűnését eredményezi. A p = 1,98 GPa nyomáson mért adatok 3.14(b). ábrán bemutatott hasonló analízisével megmutattam, hogy a nyomás növelésével a szigetelő fázisnak megfelelő tartomány lecsökken és alacsonyabb hőmérsékletek felé tolódik, de az ellenállás görbékből meghatározott felület általános tulajdonságai nem változnak.

A fém-szigetelő átalakulás mágneses tér hatására bekövetkező kiszélesedése valószínűleg abból adódik, hogy a kritikus nyomáshoz közeledve ($p \gtrsim 1.8$ GPa) a fém-szigetelő átalakulás az alacsony hőmérsékleti mágneses rendeződés tekintetében releváns hőmérséklet tartományba tolódik ($T_{\rm MI} < T_{\rm X}$, lásd 3.10. középső és jobb oldali ábra). Itt mágneses tér hatására a szimmetriasértő fázisátalakulás eltűnik, és emiatt csak elkent átmenetet találunk mind a hőmérséklet, mind pedig a mágneses térfüggésekben.



3.14. ábra: Felül: a BaVS₃ ellenállásának logaritmusa a mágneses tér– hőmérséklet fázissíkon. Középen és alul: az ellenállás d log $\rho/d(1/T)$ logaritmikus deriváltjából meghatározott felület oldal- és felülnézetből. Az ábrákon a melegebb színek a nagyobb értékeket jelölik.

3.3. Irodalomjegyzék

- [B1] Kézsmárki I. Phase Diagram of a Correlated d-electron System: Experimental Study of BaVS₃, doktori értekezés, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem (2003).
- [B2] Barišić N. Study of Novel Electronic Conductors: The Case of $BaVS_3$, doktori értekezés, École Polytechnique Fédérale de Lausanne (2004).
- [B3] Imada M., Fujimori A., és Tokura Y. Rev. Mod. Phys. 70, 1039 (1998).
- [B4] Massenet O., Since J. J., Mercier J., Avignon M., Buder R., Ngugen V. D., és Kelber J. J. Phys. Chem. Solids 40, 573 (1979).
- [B5] Lechermann F., Biermann S., és Georges A. Phys. Rev. B 76, 085101 (2007).
- [B6] Mihály G., Kézsmárki I., Zámborszky F., Miljak M., Penc K., Fazekas P., Berger H., és Forró L. Phys. Rev. B 61, R7831 (2000).
- [B7] Kuriyaki H., Berger H., Nishioka S., Kawakami H., Hirakawa K., és Lévy F. A. Synth. Metals 71, 2049 (1995).
- [B8] Nakamura H., Yamasaki T., Giri S., Imai H., Shiga M., Kojima K., Nishi M., Kakurai K., és Metoki N. J. Phys. Soc. Jpn. 69, 2763 (2000).
- [B9] Gardner R., Wlasse M., és Wold A. Acta Crystallogr. B14, Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 25, 781 (1969).
- [B10] Graf T., Mandrus D., Lawrence J. M., Thompson J. D., Canfield P. C., Cheong S.-W., és Rupp L. W. Phys. Rev. B 51, 2037 (1995).
- [B11] Kézsmárki I., Mihály G., Gaál R., Barišić N., Berger H., Forró L., Homes C., és Mihály L. Phys. Rev. B 71, 193103 (2005).
- [B12] Kézsmárki I., Mihály G., Gaál R., Barišić N., Akrap A., Berger H., Forró L., Homes C. C., és Mihály L. Phys. Rev. Lett. 96, 186402 (2006).
- [B13] Imai H., Wada H., és Shiga M. J. Phys. Soc. Jpn. 69, 2763 (2000).

- [B14] Forró L., Gaál R., Berger H., Fazekas P., Penc K., Kézsmárki I., és Mihály G. Phys. Rev. Lett. 85, 1938 (2000).
- [B15] Kézsmárki I., Csonka S., Berger, Forró L., Fazekas P., és Mihály G. Phys. Rev. B 63, 081106 (2001).
- [B16] Fazekas P., Penc K., Berger H., Forró L., Csonka S., Kézsmárki I., és Mihály G. Physica B **312-313**, 694 (2002).
- [B17] Inami T., Ohwada K., Kimura H., Watanabe M., Noda Y., Nakamura H., Yamasaki T., Shiga M., Ikeda N., és Murakami Y. Phys. Rev. B 66, 073108 (2002).
- [B18] Ghedira M., Anne M., Chenavas J., Marezio M., és Sayetat F. J. Phys. C 19, 6489 (1986).
- [B19] Fagot S., Foury-Leylekian P., Ravy S., Pouget J., és Berger H. Phys. Rev. Lett. 90, 196401 (2003).
- [B20] Fagot S., Foury-Leylekian P., Ravy S., Pouget J., Anne M., Popov G., Lobanov M., és Greenblatt M. Solid State Sciences 7, 718 (2005).
- [B21] Fagot S., Foury-Leylekian P., Ravy S., és Pouget J. Phys. Rev. B 73, 033102 (2006).
- [B22] Maezono R. és Nagaosa N. Phys. Rev. B 62, 11576 (2000).
- [B23] Kubo K. és Hirashima D. S. J. Phys. Soc. Jpn. 71, 183 (2002).
- [B24] Radnóczi K. és Fazekas P. *Physica B* 663, 378 (2006).
- [B25] Mattheiss L. F. Solid State Commun. 93, 791 (1995).
- [B26] Lechermann F., Biermann S., és Georges A. Prog. Theor. Phys. Suppl. 160, 233 (2005).
- [B27] Lechermann F., Biermann S., és Georges A. Phys. Rev. Lett. 94, 166402 (2005).

- [B28] Mitrović S., Fazekas P., Søndergaard C., Ariosa D., Barišić N., Berger H., Cloëtta D., Forró L., Höchst H., Kupčić I., Pavuna D., és Margaritondo G. cond-mat, 0502144 (2005).
- [B29] Yamasaki T., Giri S., Nakamura H., és Shiga M. J. Phys. Soc. Jpn. 70, 1768 (2001).
- [B30] Massenet O., Buder R., Since J., Schlenker C., Mercier J., Kelber J., és Stucky D. Mat. Res. Bull. 13, 187 (1978).
- [B31] Gauzzi A., Licci F., Barišić N., Calestani G., Bolzoni F., Gilioli E., Marezio M., Sanna A., Franchini C., és Forró L. Int. J. Mod. Phys. B 17, 3503 (2003).
- [B32] Imai H., Wada H., és Shiga M. J. Phys. Soc. Jpn. 65, 3460 (1996).
- [B33] Kwok R. és Brown S. *Phys. Rev. Lett.* **63**, 895 (1989).
- [B34] Maki K. Phys. Rev. B 46, 7219 (1992).
- [B35] Smontara A., Biljaković K., és Artemenko S. Phys. Rev. B 48, 4329 (1993).
- [B36] Kopinga K., van der Leeden P., és de Jonge W. Phys. Rev. B 14, 1519 (1976).
- [B37] Sólyom J. A modern szilárdtestfizika alapjai II., Elektronok a szilárd testekben. (2003).
- [B38] Kézsmárki I., Csonka S., Berger H., Forró L., Fazekas P., és Mihály G. Phys. Rev. B 63, 081106 (2001).
4. fejezet

Perovszkit szerkezetű mangán-oxidok

4.1. Az érintett kutatási terület áttekintése



4.1. ábra: A $RE_{1-x}AE_xMnO_3$ összegképlettel leírható mangán-oxidok köbös perovszkit szerkezetének elemi cellája

A perovszkit szerkezetű mangán-oxidok¹ számos olyan rendkívüli tulajdonsággal rendelkeznek, melyek napjaink elméleti- és kísérleti kutatásainak középpontjában állnak. Gondoljunk csak a kolosszális mágneses ellenállás jelenségére, a fény vagy az áram által indukált szigetelő-fém átalakulásra, az elsőrendű ferromágneses átalakulás vagy a gigantikus magneto-elektromos effektus

máig nyitott kérdéseire [M1, M2]. Ezen anyagcsaládban a külső hatásra

¹ A továbbiakban gyakran az angolból átvett manganát kifejezést fogom használni a perovszkit szerkezetű mangán-oxidok jelölésére.



4.2. ábra: A perovszkit szerkezetnek megfelelő kristálytér felhasadás a mangán 3d elektron állapotaiban

bekövetkező fázisátalakulások közül az egyik legdrasztikusabb a külső mágneses tér által indukált paramágneses szigetelő ("paramagnetic insulator", PI) → ferromágneses fém ("ferromagnetic metal", FM) átalakulás, mely a Curie-hőmérséklet felett igen széles hőmérséklet tartományban megfigyelhető. Az átalakulás során bekövetkező, szokatlanul nagy ellenállás változást nevezi az irodalom kolosszális mágneses ellenállásnak ("colossal magnetoresistance", CMR) [M2, M3].

A perovszkit szerkezetű mangán-oxidok általam vizsgált családját a $\operatorname{RE}_{1-x}\operatorname{AE}_{x}\operatorname{MnO}_{3}$ összegképlettel írhatjuk le. A ritkaföldfém- ("rare earth", RE) és alkáliföldfém ("alkaline earth", AE) kationok a szerkezet 4.1. ábrán látható elemi cellájában a csúcsoknak megfelelő A-rácshelyeken ülnek, míg az elemi cella közepén (B rácshely) elhelyezkedő mangán iont hat oxigén ionból álló oktaéder veszi körül. Az ezen szerkezetnek megfelelő kristálytér potenciál a BaVS₃nál látottakhoz hasonlóan részben feloldja a mangán atomok 3*d* elektronjainak degenerációját: az oxigén ionok irányába mutató, kiterjedt e_g pályák ($d_{x^2-y^2}$ és $d_{3z^2-r^2}$ hullámfüggvények) felelnek meg a magasabb, míg az oxigén ionok közé mutató t_{2g} lokalizált pályák (d_{xy} , d_{yz} és d_{zx} hullámfüggvények) az alacsonyabb energiájú állapotoknak. A hullámfüggvények sematikus képét a 4.2. ábrán láthatjuk. Az egyes pályák degenerációja, azaz a pálya szabadsági fokok jelenlétének ismerete ezen anyagcsalád tulajdonságainak megértéséhez is fontos összetevő. A manganátok tulajdonságait meghatározó paraméterek közül kulcsfontosságú az elemi cellák közepén elhelyezkedő mangán atomok e_g vezetési elektronjaiból álló sáv effektív sávszélessége (W), melyet a szomszédos mangán atomok közötti átfedési integrál határoz meg. Az effektív sávszélesség leginkább a perovszkit szerkezet 4.3. ábrán látható torzulásától, az MnO₆ oktaéderek elfordulásától függ, melyet az Mn-O-Mn kötések által bezárt szöggel jellemezhetünk és precízen hangolhatjuk az A-rácshelyeken ülő kationok átlagos ionsugarának ($\bar{r} = (1 - x)r_{\text{RE3+}} + xr_{\text{AE2+}}$) változtatásával [M4]. Mivel a FM állapotért felelős dupla kicserélődés az effektív sávszélességgel arányos [M5, M6], a FM alapállapoti fázis a perovszkit szerkezet torzításával akár olyan mértékben is instabillá válhat, hogy helyét egy vele versengő, antiferromágneses, egyidejűleg töltés- és pályarendezett szigetelő fázis ("charge-ordered, orbital-ordered", CO/OO) vegye át [M7, M8, M9].



4.3. ábra: A MnO_6 okta
éderek elfordulása a perovszkit szerkezet torzulásakor

А különböző fázisok stabilitását rendszerbe а vitt strukturális rendezetlenséggel is nagy mértékben befolyásolhatjuk, például az A-rácshelyeken lévő RE AE atomok véletlenés szerű elegyítésével, vagy a mangán atomok helyén szennyezők bevitelével [M10, M11, M12, M13, M14]. Vegyük észre, hogy esetünkben az RE/AE arány változtatásával a strukturális rendezetlenségen túl az

RE/AE ionok különböző oxidációs számának megfelelően a mangán ionok 3*d* elektronjainak a számát, így a töltéshordozók koncentrációját is változtatjuk. Az x = 0, illetve x = 1 esetekben (REMnO₃/AEMnO₃) a mangán ionok oxidációs száma 3+ ill. 4+, így négy illetve három darab vegyérték elektronnal rendelkezik. Az x paraméter növelése tehát lyuk bevitelt jelent az x = 0 esethez képest. A kristálytér felhasadás itt kisebb mint a Hund-csatolás erőssége, így négy elektron esetén a negyedik elektron a 4.4. ábrának megfelelően a magasabb energiájú, e_g nívón helyezkedik el.

A Mott-szigetelők körébe tartozó korrelált elektronrendszerek széles körében tanulmányozták már a rendszerbe vitt töltés többletet vagy hiányt jelentő szennyezők hatását, meghatározva azt a kritikus töltéshordozó koncentráció értéket mellyel szigetelő-fém átalakulás indukálható a rendszerben [M15, M16, M17]. Általában mondhatjuk, hogy az U/W arány növelésével a szigetelő fázis egyre robusztusabb lesz, a fázisteret egyre inkább kitölti a töltéshordozó bevitellel indukált fémes fázissal szemben. Ugyanezt láttuk a BaVS₃ alapállapota esetén a másik irányban: a $3d^1$ elektronállapot lokalizációja megszűnik hidrosztatikus nyomás hatására (azaz az U/W arány csökkentésével), és az anyag fémes vezetővé válik.



4.4. ábra: A Mn^{3+} ill. Mn^{4+} elektronszerkezete

Perovszkit szerkezetű mangán-oxidok esetén – bizonyos speciális töltéshordozó koncentrációknál – az antiferromágneses spin rendeződéssel együtt különböző kommenzurábilis töltés- és pályarendezett állapotok alakulnak ki a töltés-, spin-, pálya- és rács szabadsági fokok erős kölcsönhatása miatt [M18, M7]. Erre láthatunk néhány példát a 4.5. ábrán. A kommenzurábilisan rendezett ál-

lapotok természetüknél fogva szigetelő fázisok lesznek, melyek környezetében a töltés- és pálya korrelációk jelentősen felerősödnek. Hasonlóan stabil marad a keskeny sávszélességgel rendelkező anyagok CO/OO szigetelő alapállapota a töltéshordozó koncentráció széles tartományában [M19, M14]. Ezzel szemben fix töltéshordozó koncentráció mellett növelve az e_g vezetési elektronok effektív sávszélességét a CO/OO fázis összeomlik és fémes alapállapotot kapunk. Ehhez kommenzurábilis töltésállapot esetén (amikor kommenzurábilis töltésrendeződés



4.5. ábra: $\operatorname{RE}_{1-x}\operatorname{AE}_{x}\operatorname{MnO}_{3}$ manganátok alapállapoti fázisdiagramja a sávszélesség-töltéshordozó (lyuk) koncentráció fázissíkon. A sematikus ábrák a rácshelyeken kialakuló pálya- és spin rendeződéseket mutatják a megfelelő fázisokra: a nyilak a spinek, míg a kis rajzok az e_{g} pályák irányát jelölik. Az ábrán F a ferromágneses, míg A, CE, C és G az A-típusú, CE-típusú, C-típusú és G-típusú antiferromágneses fázisnak felel meg [M20].

alakul ki) nagyobb, míg inkommenzurábilis esetben kisebb effektív sávszélesség változás szükséges.

A különböző ritka- és alkáliföldfémek homogén elegyítése bevált technika a vezetési sáv betöltésének (szennyezés mértékének) finom hangolására perovszkit szerkezetű anyagok és más oxidok esetén [M17]. Még ez a kis mértékű, szabályozott strukturális rendezetlenség is a ferromágneses fázis átalakulási hőmérsékletének nagymértékű eltolódását okozhatja [M21, M22], vagy bizonyos esetekben a teljes fázisdiagramot megváltoztathatja [M14, M23]. A rendezetlenség mértéke ilyen esetekben az ionsugarak szórásával jellemezhető [M21, M22]. A ritkaés alkáliföldfém atomok (1 - x)/x arányát állandó értéken tartva, az atomok változtatásával a különböző ionsugarak miatt a rendezetlenség–effektív sávszélesség (ionsugarak szórása–átlagos ionsugár) fázisdiagram különböző tartományait tudjuk vizsgálni. Az x = 0.5 kommenzurábilis esetben a CO/OO fázis a nagyfokú szimmetria miatt különösen stabil [M14, M24, M25], azonban ettől az értéktől kicsit eltérve a különböző alapállapoti fázisok versengése szerteágazóan vizsgálható. x = 0.45 esetén Y. Tomioka és Y. Tokura számos, többségében egykristály minta vizsgálatával kísérletileg meghatározta a rendezetlenség–effektív sávszélesség fázisdiagramot [M26]. Ezt láthatjuk a 4.6. ábra középső részén . A különböző fázisokat határoló kontúrvonalak a fázisdiagram egyes pontjainak megfelelő mintákra meghatározott átalakulási hőmérsékletek extrapolálásából származnak. A fázisok jelölésénél – a korábban már bemutatott fázisokon túl – AFI jelenti az antiferromágneses szigetelő ("antiferromagnetic insulator"), SGI pedig a spinüveg szigetelő ("spin-glass insulator") fázisokat. Az ábra alsó/felső részén a kis(ebb)/nagy(obb) strukturális rendezetlenség estén láthatjuk a fázissíkon bejelölt görbék mentén elhelyezkedő anyagok hőmérsékletfüggő fázisdiagramját. $T_{\rm N}$ jelöli a Néel-hőmérsékletet, míg $T_{\rm CO}$, $T_{\rm C}$ és $T_{\rm G}$ a megfelelő fázisokat választja el az ezek fölött elhelyezkedő paramágneses szigetelő fázistól ("paramagnetic insulator", PI).

Bár a CMR-effektus pontos mechanizmusa részleteiben mind a mai napig nem tisztázott, az effektus létrejöttéhez szükséges feltételek egy része már világosan látszik. Mindenekelőtt elengedhetetlen két szomszédos, a fázistérben kiterjedt alapállapoti fázis, melyek degenerációja és versengése erős fluktuációkat generál a rendszerben [M1, M27]. A CMR manganátok esetében ezek a már említett antiferromágneses CO/OO szigetelő és ferromágneses fémes fázis, melyeket kis strukturális rendezetlenség esetén elsőrendű fázishatár választ el egymástól a sávszélesség-hőmérséklet (w - T) fázisdiagramon (lásd 4.6. ábra alsó része). A fázishatár elsőrendű jellege és az alapállapoti fázisok magas átalakulási hőmérsékletei ($T_{\rm CO}(w), T_{\rm C}(w) > 200 \,{\rm K}$) a különböző szabadsági fokok jelentős összecsatolódására utalnak. Rendezetlenségtől függően a fázishatár – ahogy az ábrán is láthatjuk – akár $T \approx 200 \,{\rm K}$ -ig is elnyúlhat, ahol $T_{\rm CO}(w)$ és $T_{\rm C}(w)$ egy ún. bikritikus végpontban találkoznak. A magas átalakulási hőmérsékletek jel-



4.6. ábra: $RE_{0.55}AE_{0.45}MnO_3$ kristályok fázisdiagramja a strukturális rendezetlenség–effektív sávszélesség (ionsugarak szórása–átlagos ionsugár) fázissíkon [M26]

zik az alapállapoti fázisok termikus fluktuációkkal szembeni stabilitását. Ezzel szemben a kritikus pont közelében már néhány tesla nagyságú mágneses térrel szigetelő-fém átalakulást indukálhatunk, ami tisztán mutatja a szomszédos alapállapotok szabadenergiái között meglévő precíz egyensúlyt, illetve annak mágneses térrel szembeni érzékenységét [M19, M14, M28, M29]. Ez a tér indukált antiferromágneses \mapsto ferromágneses átalakulás (spinek rendeződése) a szabadsági fokok összecsatolódása miatt CO/OO szigetelő \mapsto fém átalakulás (töltés-, pálya szabadsági fokok) és ortorombos szerkezetből köbös szerkezetbe vivő átalakulás is egyben (rács szabadsági fokok). Mindez rendkívül erős fázis fluktuációkat eredményez a kritikus pontnál magasabb hőmérsékletek paramágneses tartományában, ahonnan a bikritikus végpont mindkét oldalán elsőrendű hőmérséklet indukált fázisátalakulás során jutunk a hosszútávú rendet mutató alapállapoti fázisokba [M30, M31, M26].

A strukturális rendezetlenség növelésével fokozatosan megszűnik a hosszútávú rend mindkét fázisban, majd a bikritikus végpont teljes eltűnésével spinüveg fázis jelenik meg a két rendezett fázis között. A két alapállapot közül – lokális rendparamétere miatt – a CO/OO fázis érzékenyebb a rendezetlenségre, hiszen a strukturális rendezetlenség tipikus méret skálája összemérhető ezen rendezett fázis néhány rácsállandónak megfelelő periodicitásával. A kialakuló széles közbenső tartományban a szigetelő alapállapot az alacsony hőmérsékletek felé egyre jelentősebb rövidtávú töltés- és pálya korrelációk befagyásával jön létre $T_{\rm G}$ -nél alacsonyabb hőmérsékleteken (lásd 4.6. ábra felső része). A spinüveg fázis határának közelében a kolosszális mágneses ellenállás növekedése mellett a ferromágneses átalakulási hőmérséklet nagymértékben lecsökken, de a paramágnesesferromágneses fázisátalakulás továbbra is elsőrendű marad a sávszélesség széles tartományában, mely szintén lehet a megnövekedett CO/OO korrelációk eredménye. Ezt a feltételezést látszik alátámasztani a diffúz röntgen- és Ramanszórási kísérletek eredménye: a $T_{\rm CO}$ és $T_{\rm G}$ feletti hőmérséklet tartományhoz hasonlóan [M32, M33, M34] nagyobb sávszélességek esetén is a CO/OO korrelációk növekedése figyelhető meg alacsony hőmérsékletek felé közelítve, egészen az elsőrendű FM átalakulásig [M35]. Kézenfekvőnek tűnik tehát az a feltételezés, miszerint a ferromágneses spinfluktuációk mellett alapállapottól függetlenül a teljes paramágneses tartományt lényegében a CO/OO fázis erős rövidtávú korrelációi uralják [M36].

A legtöbb ferromágnes esetén másodrendű fázisátalakulás során jutunk a magas hőmérsékleti paramágneses fázisból a ferromágneses alapállapotba, melyet a mágnesezettség folytonos kialakulása jelez a kritikus hőmérséklet alatt. Ez az átalakulás csak a nulla terű határesetben létezik, véges külső mágneses térben a fázisátalakulás helyett egy folytonos átmenetet ("crossover") találunk. Másrészt viszont, a tér által indukált metamágneses átalakulások gyakran elsőrendűek, a két rendezett állapot között ugrásszerű mágnesezettség változással és hiszterézissel. Az irodalomban számos példát találhatunk ilyen rendszerekre [M37, M38, M39, M40], ide tartozik a CMR manganátokban tapasztalható, mágneses tér által indukált CO/OO \mapsto FM átalakulás is. A hőmérséklet indukált PI \mapsto FM átmenetekhez hasonlóan az átalakulás elsőrendű jellegét itt is – függetlenül attól, hogy kis rendezetlenség esetén a bikritikus pont környezetében, vagy nagy rendezetlenség esetén a spinüveg állapot mellett vizsgálódunk – a CO/OO fluktuációk jelentőségének növekedésével magyarázza az irodalom, mely a FM fázis feletti széles hőmérséklet tartományra jellemző [M27, M30, M31, M26].

A nagy strukturális rendezetlenséget tartalmazó, az x = 0.5 aránynak megfelelő CO/OO állapothoz képest kis mértékű e⁻ többletet tartalmazó RE_{0.55}AE_{0.45}MnO₃ manganátok esetén tapasztalható CMR-jelenség magyarázatára számos próbálkozást találunk az irodalomban. Az egymással versengő, kiterjedt alapállapoti fázisok léte és a különböző szabadsági fokok összefonódása szükséges alkotóelemek, de nem elégségesek a pontos leíráshoz [M41, M42]. A modellek egy része valamilyen homogén kvantum fázis erős fluktuációival magyarázza a kolosszális mágneses ellenállás megjelenését [M29, M27, M34], míg más részük szerint a rendszer rendezetlenségén van a fő hangsúly és perkolációs effektusok figyelembe vétele szükséges a magyarázathoz [M11, M1, M43]. Egy újabban megjelent modell $\pm e/2$ töltésű pálya-szolitonok feltételezésén alapszik, mellyel a nanométeres skálán megjelenő inhomogenitások természetes leírását kapjuk ezekben az anyagokban [M44].

4.2. Kísérleti eredmények és értelmezésük

4.2.1. Nyomásfüggő mérések $RE_{0.55}AE_{0.45}MnO_3$ mangánoxidokon

A kolosszális mágneses ellenállással rendelkező mangán-oxidok fázisdiagramjában bekövetkező drasztikus változások tanulmányozásának érdekében szisztematikusan vizsgáltam az anyagcsalád $Gd_{0.55}Ca_{0.45}MnO_3$ (GC-MO), $Gd_{0.55}(Ca_{0.75}Sr_{0.25})_{0.45}MnO_3$ (GCSMO), $Gd_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ (GSMO), $Eu_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ (ESMO), $Sm_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ (SSMO) és $Nd_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ (NSMO) tagjait. A kémiai összetétel változtatásával a mangán atomok $3d(e_g)$ elektronjainak effektív sávszélességet változtatjuk (a felsorolás sorrendjében növeljük), míg az ezen anyagokra jellemző nagy strukturális rendezetlenség csak kis mértékben változik.²

Az egykristályokon végzett egyenáramú ellenállásmérések eredményeit a 4.7. ábrán láthatjuk a hőmérséklet függvényében. Megfigyelhetjük, hogy magas hő-



4.7. ábra: RE_{0.55}AE_{0.45}MnO₃ egykristályok (RE=Gd, Eu, Nd és Sm; AE= =Ca és Sr) ellenállásának hőmérsékletfüggése. A nyilak a CO/OO és ferromágneses rend kialakulásának hőmérsékleteit jelölik.

mérsékleten az ellenállás görbék azonos értékhez konvergálnak, az anyagcsalád

² Általános esetben $\sigma^2 = \sum (x_i r_i^2 - \bar{r}^2) = (0.01 \pm 0.003) \text{ Å}^2$, ahol az összegzés az ritkaföldfém és alkáliföldfém kationokra történik, x_i és r_i a megfelelő kationok sztöchiometrikus aránya és effektív ionsugara, \bar{r} pedig az átlagos ionsugár különböző tagjainak fajlagos ellenállása között szobahőmérsékleten tapasztalható egy nagyságrend különbség T = 800 K hőmérsékleten mindössze egy ~ 2 es faktorra csökken. A hőmérséklet csökkentésével kezdetben félvezető jellegű hőmérsékletfüggést látunk a NSMO-tól eltekintve az összes vizsgált anyag esetében. A GSMO mintán ez a tendencia a vizsgált hőmérséklet tartományban nem változik, míg GCMO-ban és GCSMO-ban ugrásszerű növekedést, ESMOban, SSMO-ban és NSMO-ban ugrásszerű csökkenést figyelhetünk meg az ellenállásban különböző hőmérsékleteken. Alacsonyabb hőmérsékletek felé tartva előbbi esetekben szigetelő, utóbbiakban fémes vezetési tulajdonságokat tapasztaltam. Az anomális viselkedéshez tartozó – a 4.7. ábrán nyilakkal jelölt – hőmérsékletek egybeesnek Y. Tomioka 4.1. pontban ismertetett fázisdiagramjának megfelelő átalakulási hőmérsékleteivel, így a korábbi röntgen- és Raman-szórási kísérletek eredményeit figyelembe véve megállapíthatjuk, hogy az ellenállás alacsony hőmérsékletek felé tapasztalt ugrásszerű növekedése a CO/OO szigetelő, míg ugrásszerű csökkenése a ferromágneses fémes fázis megjelenését jelzi [M26]. Az eredmények összevetéséből kiderül, hogy az átalakulási hőmérsékleteket az ellenállás görbék inflexiós pontjaiból határozhatjuk meg, ezeket ábrázoltam a fentiekben felsorolt sorrendben balról jobbra haladva a 4.8. fázisdiagramon. Kis sávszélességektől indulva a CO/OO fázis T_{CO} átalakulási hőmérséklete a



4.8. ábra: Az általam vizsgált nagy strukturális rendezetlenséggel rendelkező $RE_{0.55}AE_{0.45}MnO_3$ mangán-oxidok elhelyezkedése a sávszélesség (átlagos ritkaföldfém ionsugár)-hőmérséklet fázisdiagramon.

sávszélesség növelésével meredeken csökken egészen a spinüveg alapállapotig.

78

Az ilyen alapállapottal rendelkező Gd_{0.55}Sr_{0.45}MnO₃ ellenállás görbéjén látható, hogy a hosszútávú CO/OO fázis eltűnése ellenére a rendszer szigetelő marad a teljes vizsgált hőmérséklet tartományban. A sávszélesség további növelésével ferromágneses fém (FM) alapállapot kialakulását és növekedését követhetjük nyomon RE=Eu, Sm, és Nd esetén. A korábban elmondottaknak megfelelően az ellenállás görbék alapállapoti fázistól függetlenül a magas hőmérsékleti rendezetlen fázisban azonos értékekhez konvergálnak. Ez a megfigyelés megegyezik az infravörös spektroszkópiával mért optikai vezetőképességben látott hasonló viselkedéssel, mely szerint a magas hőmérsékleti fázisban az anyagok optikai gerjesztési spektruma közel azonos, függetlenül az alapállapot jellegétől. Mindezek alátámasztják a korábbi diffúz és Raman röntgenszórások eredményeit [M33, M34, M35], melyek szerint a töltés- és pályarendezett fázis rövidtávú fluktuációi jelen vannak a gyökeresen eltérő tulajdonságú, szomszédos alapállapotok (antiferromágneses szigetelő és ferromágneses fém) feletti paramágneses szigetelő (PI) tartomány kiterjedt régiójában. A szomszédos, különböző alapállapoti fázisok létezése emellett arra utal, hogy a CO/OO fázisfluktuációk alapvető szerepet játszanak a kolosszális mágneses ellenállás mechanizmusában is.



4.9. ábra: $RE_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ egykristályok (RE=Eu, Sm és Nd) ellenállásának hőmérsékletfüggése

A 4.9. ábrán külön bemutatott ellenállásgörbék tanulmányozásával megál-

lapítottam, hogy a sávszélesség növelésével kialakuló ferromágneses alapállapot a spinüveg fázis közelében elsőrendű fázisátalakulás során érhető el a magas hőmérsékleti paramágneses fázisból (lásd hiszterézis és ugrásszerű változás az ellenállás görbékben Eu_{0.55}Sr_{0.45}MnO₃ és Sm_{0.55}Sr_{0.45}MnO₃ esetén). A sávszélesség növelésével azonban az átalakulás magasabb hőmérsékletek felé tolódik, és a fázisátalakulás a hiszterézis és az ugrásszerű változás eltűnésével másodrendűvé válik (lásd Nd_{0.55}Sr_{0.45}MnO₃). Mint azt a 4.1. pont áttekintésében bemutattam, kis strukturális rendezetlenség esetén a bikritikus végpont mindkét oldalán elsőrendű hőmérséklet indukált fázisátalakulás során jutunk a magas hőmérsékleti paramágneses tartományból a hosszútávú rendet mutató alapállapoti fázisokba. A paramágneses-ferromágneses átalakulás elsőrendű jellege azonban – a bemutatott ellenállás görbék alapján – nagyfokú strukturális rendezetlenség esetén is megmarad a sávszélesség egy széles tartományában. A fázisátalakulás elsőrendű \mapsto másodrendű átmenetét a $T_C(w)$ fázishatár 4.10. ábrán jelölt tartományának vizsgálatával végeztem, melyhez a $(Sm_{1-x}Nd_x)_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ vegyület sávszélességét hangoltam nagy léptékekben a kémiai összetétel (Sm és Nd aránya) változtatásával, míg kisebb lépésekben hidrosztatikus nyomás alkalmazásával. Mindkét módszer, az átlagos ionsugár növelése [M26, M14, M44, M35] és hidrosztatikus nyomás alkalmazása [M45, M46] a ferromágneses fázis kialakulásáért felelős dupla kicserélődést erősíti.



4.10. ábra: A paramágneses \mapsto ferromágneses fázisátalakulás elsőrendű \mapsto másodrendű átmenetének vizsgálata során feltérképezett $T_C(w)$ fázishatár

4.2.2. A mágneses fázisdiagram feltérképezése

A sávszélesség változtatásán túl vizsgáltam a külső mágneses tér hatását a ferromágneses átalakulásra és meghatároztam az átalakulási hőmérséklet térfüggését ($T_C(H)$ fázishatárt) a sávszélesség különböző értékeire. Az átalakulási hőmérséklet mágneses tér hatására bekövetkező nagymértékű növekedése általánosan jellemző a kolosszális mágneses ellenállással rendelkező mangán-oxidokra, de legszignifikánsabban nagy strukturális rendezetlenség esetén jelenik meg. A 4.11. (a) és (b) ábrákon láthatjuk a $Sm_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ egy mangán atomra jutó mágnesezettségét és fajlagos ellenállását a hőmérséklet függvényében különböző mágneses terek esetén. Az ábrákról leolvasható, hogy külső mágneses tér hatására az átalakulás átlagosan $\Delta T_C(H)/\Delta H \approx 0.9 \,\mathrm{K/kG} = 9 \,\mathrm{K/T}$ mértékben tolódik a magasabb hőmérsékletek felé. Ezzel párhuzamosan az átalakulás elsőrendű jellege gyengül, amit a hiszterézis szélesség, valamint az átalakulás során bekövetkező mágnesezettség- és fajlagos ellenállás változás csökkenése jelez. Bár a strukturális rendezetlenségnek az elsőrendű fázisátalakulás környezetében tapasztalható termodinamikai- és transzport tulajdonságokra gyakorolt hatását leíró elméletet még nem dolgoztak ki, feltételezhetően a rendezetlenség felelős a mágnesezettség és ellenállás görbék T_C környezetében tapasztalt lekerekedéséért. Az elsőrendű jelleg eltűnésének kvantitatív jellemzésére – az ideális esetben a fizikai mennyiségekben T_C -nél bekövetkező ugrásszerű változás helyett – a továbbiakban a hiszterézis szélesség változását használtam, mely a kísérleti adatokból megbízhatóbban határozható meg.³ A mágneses tér kritikus értéke felett – Sm_{0.55}Sr_{0.45}MnO₃ esetén $H_{cr} \approx 37,5 \, \mathrm{kG}$ – a hiszterézis teljesen eltűnik, az elsőrendű fázisátalakulást ún. "crossover" tartomány váltja fel. Hasonlóan, a zérus mágneses terű kritikus hőmérsékletnél (T_C) magasabb hőmérsékleteken végzett térfüggések esetén a mágneses tér által hajtott fázisátalakulás elsőrendű jellege növekvő hőmérsékletekkel a 4.11. ábra (c) részének megfelelően szintén csökken. (A továbbiakban T_C – a térfüggés explicit kiírása nélküli esetben – mindig a nulla terű átalakulási hőmérsékletnek felel meg, $Sm_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ esetén ez

³ Bár a görbék alakját és a hiszterézis szélességét tapasztalataim alapján nem befolyásolta a hőmérséklet- és a mágneses tér változtatásának v_T és v_B sebessége, a kísérleteket mindig azonos körülmények között végeztem ($v_T = 0.2 \text{ K/perc}$ és $v_B = 0.05 \text{ T/perc}$).



4.11. ábra: A Sm_{0.55}Sr_{0.45}MnO₃ sávszélesség-hőmérséklet-mágneses tér fázisdiagramjának feltérképezése mágnesezettség és ellenállásmérésekkel. Az (a) és (b) ábrán láthatjuk az egy mangán atomra jutó mágnesezettség és a fajlagos ellenállás hőmérsékletfüggését különböző külső mágneses terekben, míg a (c) ábrán a mágnesezettséget ábrázoltam a mágneses tér függvényében különböző hőmérsékleteken. A kritikus tér/hőmérséklet (H_{cr}/T_{cr}) felett a hiszterézis eltűnik és a hőmérséklet-/mágneses tér által indukált elsőrendű fázisátalakulás helyén ún. "crossover" tartományt találunk. A kritikus térnek/hőmérsékletnek megfelelő hőmérséklet-/mágneses térfüggéseket szaggatott vonal jelöli. (d) ábrán az ellenállás hőmérsékletfüggését láthatjuk különböző hidrosztatikus nyomások esetén (1 kbar≈0,1 GPa).

~ 130 K.) A hiszterézis – azaz az elsőrendű fázisátalakulás – $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ esetén légköri nyomáson $T_{cr} \approx 165 \text{ K}$ kritikus hőmérsékleten tűnik el, ezt a pontot (H_{cr}, T_{cr}) az elsőrendű ferromágneses fázisátalakulás véges terű kritikus végpontjának hívjuk.

Hidrosztatikus nyomás alkalmazásával a ferromágneses fázisátalakulás még magasabb hőmérsékletekig tolódik, miközben az átalakulás elsőrendű jellege tovább csökken. A 4.11. ábra (d) részének megfelelően az átalakulási hőmérséklet átlagosan $\partial T_C(p)/\partial p \approx 2 \text{ K/kbar}$ mértékben növekszik (1 kbar \approx 0,1 GPa). Az elsőrendű jelleg megszűnését követően azonban nulla mágneses térben továbbra is megfigyelhető fázisátalakulás. A mérések alapján $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ esetében a kritikus nyomás, ahol a nulla terű fázisátalakulás elsőrendűből másodrendűvé válik $p^* \approx 32$ kbar.

A nulla terű, nyomásfüggő fázisdiagram $\partial T_C(p)/\partial p \approx 2 \,\mathrm{K/kbar}$ meredeksége szokatlanul kicsi összehasonlítva más rendszerekkel, ahol az elsőrendű szigetelő \mapsto fém fázisátalakulás kritikus végpontjához közeli tartományt vizsgálták. Reprezentatív példaként tekintsük a Mott-átalakulások leggyakrabban hivatkozott "modell rendszereit", a $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3[M47]$ és $\kappa - (ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$ [M48] anyagokat, melyek hidrosztatikus nyomás alkalmazásával paramágneses szigetelő alapállapotból Mott átalakulással paramágneses fém állapotba jutnak. Az elsőrendű fázishatár meredeksége a Clausius-Clapeyron egyenletnek megfelelően a fázisátalakulás során bekövetkező, ugrásszerű entrópia- és térfogatváltozásból számítható $\partial T_C/\partial p = \Delta V/\Delta S$ képlettel, mely a két anyagra $\partial T_C/\partial p \approx 70$ és 300 K/kbar meredekséget eredményez. Mivel a nyomás alkalmazása minden esetben a fémes fázist stabilizálja, a szigetelő \mapsto fém fázisátalakulás során bekövetkező térfogatváltozás mindig pozitív, mértéke egy hármas szorzófaktoron belül közel azonos a három anyagcsaládra. Az egy spin egységre jutó térfogat változás sorrendben 0,15,0,36 és 0,12 Å³ (V_{1-x}Cr_x)₂O₃ [M49], κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br [M48] és $RE_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ [M50] esetén. A közel azonos térfogat változás miatt a $\partial T_C/\partial p$ meredekségekben tapasztalt több nagyságrend eltérés a fázisátalakulás során bekövetkező, különböző mértékű entrópia változásból ered. Míg a spin- és pálya szabadsági fokok nagymértékben rendezetlenek a $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ és $\kappa - (ET)_2 Cu_2 (CN)_3$ fémes és szigetelő fázisaiban egyaránt, és így az entrópia változás leginkább a töltéshordozók delokalizációjából ered, addig a kolosszális mágneses ellenállással rendelkező mangán-oxidok fémes fázisában a spin szabadsági fokokból származó entrópia a ferromágneses rendeződésből adódóan nagy mértékben csökken. Emellett a ferromágneses fémes fázisban feltételezett pálya korrelációk megjelenése – a spin- és pálya szabadsági fokok összecsatolódásának köszönhetően – tovább csökkenti a rendszer teljes entrópiáját [M51, M52].

4.2.3. Sávszélesség–hőmérséklet–mágneses tér fázisdiagram

A 4.11. ábrán bemutatott méréssorozat többi anyagon történő megismétlésével szisztematikusan feltérképeztem az anyagcsalád sávszélesség-hőmérsékletmágneses tér fázisdiagramját a 4.10. ábrán jelölt tartományra koncentrálva, melyhez különböző Sm/Nd arányt tartalmazó (Sm_{1-x}Nd_x)_{0.55}Sr_{0.45}MnO₃ mintákat használtam fel. A nulla terű átalakulási hőmérséklet (T_C), az átalakulás elsőrendű jellegét jellemző hiszterézis szélesség és a kritikus mágneses tér (H_{cr}) nyomásfüggését p^* kritikus nyomás környezetében a 4.12. ábra különböző paneljein láthatjuk. Míg $T_{cr}(p)$ hidrosztatikus nyomás alkalmazásával $T_C(p)$ -hez hasonló módon nő, a kritikus mágneses tér $H_{cr}(p) \propto (p^* - p)^{1\pm0,05}$ képlet szerint csökken. Látható, hogy a különböző összetételű anyagok átalakulási hőmérsékleteinek nyomásfüggései – a nyomástengelyen történő megfelelő eltolással – egy közös $T_C(p)$ görbére tolhatóak [M53]. Ez a hiszterézis szélesség és a kritikus mágneses tér nyomásfüggésére ($H_{cr}(p)$) is igaz, ami azt mutatja, hogy hidrosztatikus nyomás alkalmazásával csaknem azonos hatást érhetünk el, mint a kémiai összetétel változtatásával.

A teljes sávszélesség-hőmérséklet-mágneses tér fázisdiagramot a 4.13. ábra felső részén láthatjuk, míg az ábra alsó részén a hiszterézis szélesség változását mutatom ugyanabban a tartományban. Az elsőrendű átalakulások kritikus felületét két vonal határolja: a nulla terű $T_C(p)$ fázishatár, és a véges terű kritikus végpontokból álló $(H_{cr}(p), T_{cr}(p))$ kritikus határvonal. A sávszélesség (nyomás, Nd koncentráció) növelésével a két vonal fokozatosan közeledik egymáshoz, majd egy multikritikus végpontban találkoznak, ahol az elsőrendű fázishatár véget ér.⁴ Eredményeim alapján a multikritikus végpont a fázistér $(p^* \approx 32 \text{ kbar},$ $T^* \approx 188 \text{ K}, H^* = 0)$ koordinátájú pontja, amennyiben SSMO-t helyezzük a nyomástengely origójába. Meghatároztam továbbá a végponthoz tartozó nyomásértéknek megfelelő Nd koncentrációt (Sm/Nd arányt) is, melyre $x^* \approx 0,33$ értéket kaptam. A végpont nagyobb sávszélességekhez tartozó oldalán másod-

⁴ Ebben az esetben a multikritikus végpont kifejezéssel az elsőrendű fázisátalakulások kritikus felületének végpontját jelölöm, nem pedig egy, a szokásos értelemben vett, több termodinamikai fázist elválasztó pontot.



4.12. ábra: Bal oldalt: a ferromágneses átalakulás kritikus hőmérsékletének nyomásfüggése $(Sm_{1-x}Nd_x)_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ (x = 0, 0, 2, 0, 4 és 0,5) esetén, nulla mágneses térben. Az első- és másodrendű szigetelő-fém (PI-FM) fázishatárt szaggatott és folytonos vonal, míg az őket elválasztó, p^* kritikus nyomásértéknél található multikritikus végpontot nagy piros kör jelzi. Jobb oldalt felül (alul): az ellenállás és mágnesezettség nulla terű hőmérsékletfüggéseiből meghatározott hiszterézis szélesség (kritikus mágneses tér) a nyomás függvényében. A nyomásskála nulla pontja a Sm_{0.55}Sr_{0.45}MnO₃-nak felel meg, ehhez képest a különböző Nd koncentrációjú minták nulla nyomású pontjait az átlagosnál nagyobb szimbólumok jelölik.

rendű ferromágneses fázishatárt találunk, melyen $T_C(p)$ a nyomás növelésével továbbra is monoton nő.

A zérus terű ferromágneses fázisátalakulás elsőrendű jellege a spinüveg fázis közelében a legerősebb, ahol a CO/OO fázisfluktuációk a legjelentősebbek. Az anyagcsalád tagjai közül az Eu_{0.55}Sr_{0.45}MnO₃ a FM fázis legszélén, csaknem a spinüveg és FM fázisok határán helyezkedik el (lásd 4.8. ábra), így a legalacsonyabb átalakulás hőmérséklettel ($T_C \approx 50 \,\text{K}$) és a legnagyobb kritikus térrel rendelkezik ($H_{cr} \approx 74 \,\text{kG}$). A hőmérséklet függvényében mutatkozó hiszterézis szélesség ~ 14.3 K, míg a fázisátalakulás során az ellenállás kilenc nagyságrendet ugrik, ami az anyagcsaládban a legnagyobb kolosszális mágneses ellenállást eredményezi. Mint azt a fejezet elején láthattuk, a magas hőmérsékleti fázisra nem tekinthetünk úgy mint egy rendezetlen spin-, töltés- és pálya szabadsági



4.13. ábra: Felül: PI-FM átalakulás a $(Sm_{1-x}Nd_x)_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ nyomás(sávszélesség)-mágneses tér-hőmérséklet fázisdiagramján. Szaggatott és folytonos vonallal a zérus terű első- és másodrendű fázishatárokat jelöltem, míg a szaggatott-pontozott vonal a – nagy piros körrel jelölt – multikritikus végpontban végződő, véges terű kritikus határvonalat mutatja. A szaggatott és szaggatott-pontozott vonalak az elsőrendű, PI-FM átalakulások kritikus felületét határolják, melyet a felület pontjainak interpolálásával határoztam meg. *Alul:* a hőmérséklet függvényében mért hiszterézis szélesség az előző ábrával megegyező nyomás-hőmérséklet tartományban.

fokokkal rendelkező egyszerű paramágnesre, a fázist a rövidtávú CO/OO fázis fluktuációk uralják. A fluktuációk véges (közvetlenül T_C felett tipikusan néhány rácsállandónyi) korrelációs hossza az általános esetben folytonos PI \mapsto FM átalakulást elsőrendű fázisátalakulássá változtatja, a hőmérséklet növelésével azonban a fluktuációk fokozatosan eltűnnek [M35]. A fázisdiagramon a nagyobb sávszélességek felé haladva T_C növekedésével az átalakulás környezetében gyengül hatásuk – így az átalakulás elsőrendű jellege is. Ezzel párhuzamosan a kolosszális mágneses ellenállás és az átalakulás során bekövetkező ellenállás ugrás nagysága is csökken. Tovább növelve a sávszélességet a multikritikus végpontban a fluktuációk okozta elsőrendű jelleg eltűnik, az átalakulás másodrendűvé válik. A kolosszális mágneses ellenállás görbék T_C környéki fokozatos lekerekedésével együtt tovább csökken.

4.3. Irodalomjegyzék

- [M1] Dagotto E. Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance: The Physics of Manganites and Related Compounds. Springer-Verlag, New York, (2002).
- [M2] Tokura Y. Rep. Prog. Phys. 69, 797 (2006).
- [M3] Ramakrishnan T. J. Phys.: Condens. Matter 19, 125211 (2007).
- [M4] Torrance J., Lacorre P., Nazzal A. I., Ansaldo E., és Niedermayer C. Phys. Rev. B 45, 8209 (1992).
- [M5] Furukawa N. J. Phys. Soc. Jpn. 64, 2734 (1995).
- [M6] Furukawa N. J. Phys. Soc. Jpn. 64, 2754 (1995).
- [M7] Jirak Z., Krupicka S., Simsa Z., Dlouha M., és Vratislav Z. J. Magn. Magn. Mater. 53, 153 (1985).
- [M8] Pollert E., Krupicka S., és Kuzmicova E. J. Phys. Chem. Solids 43, 1137 (1982).
- [M9] Jirak Z., Krupicka S., Nekvasil V., Pollert E., Villeneuve G., és Zounova
 F. J. Magn. Magn. Mater. 15-18, 519 (1980).
- [M10] Moreo A., Mayr M., Feiguin A., Yunoki S., és Dagotto E. Phys. Rev. Lett. 84, 5568 (2000).
- [M11] Uehara M., Mori S., Chen C., és Cheong S.-W. Nature **399**, 560 (1999).
- [M12] Burgy J., Mayr M., Martin-Mayor V., Moreo A., és Dagotto E. Phys. Rev. Lett. 87, 277202 (2001).
- [M13] Burgy J., Moreo A., és Dagotto E. Phys. Rev. Lett. 92, 097202 (2004).
- [M14] Tomioka Y. és Tokura Y. Phys. Rev. B 66, 104416 (2002).
- [M15] Katsufuji T., Okimoto Y., és Tokura Y. Phys. Rev. Lett. 75, 3497 (1995).

- [M16] Okimoto Y., Katsufuji T., Okada Y., Arima T., és Tokura Y. Phys. Rev. B 51, 9581 (1995).
- [M17] Imada M., Fujimori A., és Tokura Y. Rev. Mod. Phys. 70, 1039 (1998).
- [M18] Goodenough J. Phys. Rev. 100, 564 (1955).
- [M19] Okimoto Y. és Tokura Y. J. Supercond. 13, 271 (2000).
- [M20] Tobe K., Kimura T., és Tokura Y. Phys. Rev. B 69, 014407 (2004).
- [M21] Rodriguez-Martinez L. és Attfield J. Phys. Rev. B 54, R15622 (1998).
- [M22] Rodriguez-Martinez L. és Attfield J. Phy. Rev. B 63, 024424 (2000).
- [M23] Akahoshi D., Uchida M., Tomioka Y., Arima T., Matsui Y., és Tokura Y. Phys. Rev. Lett. 90, 177203 (2003).
- [M24] Tokura Y., Kuwahara H., Moritomo Y., Tomioka Y., és Asamitsu A. Phys. Rev. Lett. 76, 3184 (1996).
- [M25] Kuwahara H., Moritomo Y., Tomioka Y., Asamitsu A., Kasai M., Kumai R., és Tokura Y. Phys. Rev. B 68, 094417 (1997).
- [M26] Tomioka Y. és Tokura Y. Phys. Rev. B 70, 014432 (2004).
- [M27] Murakami S. és Nagaosa N. Phys. Rev. Lett. 90, 197201 (2003).
- [M28] Tomioka Y., Hiraka H., Endoh Y., és Tokura Y. Phys. Rev. B 74, 104420 (2006).
- [M29] Tokura Y. és Nagaosa N. Science **288**, 462 (2000).
- [M30] Adams C., Lynn J., Smolyaninova V., Biswas A., Greene R., Ratcliff W., Cheong S.-W., Mukovskii Y., és Shulyatev D. Phys. Rev. B 70, 134414 (2004).
- [M31] Kim K., Lee S., Noh T., és Cheong S.-W. *Phys. Rev. Lett.* 88, 167204 (2002).

- [M32] Shimomura S., Tonegawa T., Tajima K., Wakabayashi N., Ikeda N., Shobu T., Noda Y., Tomioka Y., és Tokura Y. Phys. Rev. B 62, 3875 (2000).
- [M33] Jirák Z., Damay F., Hervieu M., Martin C., Raveau B., André G., és Bourée F. Phys. Rev. B 61, 1181 (2000).
- [M34] Mathieu R., Akahoshi D., Asamitsu A., Tomioka Y., és Tokura Y. Phys. Rev. Lett. 93, 227202 (2004).
- [M35] Tomioka Y., Okimoto Y., Jung J., Kumai R., és Tokura Y. Phys. Rev. B 68, 094417 (2003).
- [M36] Motome Y., Furukawa N., és Nagaosa N. Phys. Rev. Lett. 91, 167204 (2003).
- [M37] Penc K., Shannon N., és Shiba H. Phys. Rev. Lett. 93, 197203 (2004).
- [M38] Ueda H., Mitamura H., Goto T., és Ueda Y. Phys. Rev. B 73, 094415 (2006).
- [M39] Seki S., Yamasaki Y., Shiomi Y., Iguchi S., Onose Y., és Tokura Y. Phys. Rev. B 75, 100403 (2007).
- [M40] Narumi Y., Suga K., Kindo K., Yamasaki T., Shiga M., és Nakamura H. J. Phys. Soc. Jpn. 76, 013706 (2007).
- [M41] Millis A., P.B.Littlewood, és Shraiman B. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5144 (1995).
- [M42] Furukawa N. J. Phys. Soc. Jpn. 63, 3214 (1994).
- [M43] Rairigh R., Singh-Bhalla G., Tongay S., Dhakal T., Biswas A., és Hebard A. Nat. Phys. 3, 551 (2007).
- [M44] Brey L. és Littlewood P. Phys. Rev. Lett. **95**, 117205 (2005).
- [M45] Moritomo Y., Asamitsu A., és Tokura Y. Phys. Rev. B 51, 16491 (1995).

- [M46] Neumeier J., Hundley M., Thompson J., és Heffner R. Phys. Rev. B 52, R7006 (1995).
- [M47] Limelette P., Georges A., Jérome D., Wzietek P., Metcalf P., és Honig J. Science 302, 89 (2003).
- [M48] de Souza M., Brühl A., Strack C., Wolf B., Schweitzer D., és Lang M. Phys. Rev. Lett. 99, 037003 (2007).
- [M49] Jayaraman A., McWhan D., Remeika J., és Dernier P. Phys. Rev. B 2, 3751 (1970).
- [M50] Marquina C., Ibarra M., Abramovich A., Michurin A., és Koroleva L. J. Magn. Magn. Mater 226, 999 (2001).
- [M51] Khaliullin G. és Kilian R. *Phys. Rev. B* **61**, 3494 (2000).
- [M52] Endoh Y., Hiraka H., Tomioka Y., Tokura Y., Nagaosa N., és Fujiwara T. Phys. Rev. Lett. 94, 017206 (2005).
- [M53] Hwang H., Palstra T., Cheong S.-W., és Batlogg B. Phys. Rev. B 52, 15046 (1995).

5. fejezet

Perovszkit szerkezetű ruténium-oxidok

5.1. Az érintett kutatási terület áttekintése

A $(Sr,Ca)_{n+1}Ru_nO_{3n+1}$ összegképletű, ún. Ruddlesden-Popper ruténiumoxidok¹ – a BaVS₃ magas hőmérsékleti fázisához hasonlóan – a rossz fémek családjába tartoznak, magas hőmérsékleten az elektronok szabad úthossza a rácsállandó nagyságrendjébe esik [R1]. Az n = 1 esetnek megfelelő Sr₂RuO₄ vegyületben talált anizotrop szupravezető alapállapot felfedezését követően [R2, R3] szerteágazó kutatások kezdődtek az anyagcsalád elektromos, mágneses és szupravezető tulajdonságainak feltérképezésére és azok megértésére [R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R11, R12, R13, R14, R15]. Különlegességük, hogy a Sr²⁺ ionoknak a náluk kisebb Ca²⁺ ionokkal való helyettesítésével elektromos és mágneses tulajdonságaik szabályozhatóak, $n (n \in \mathbb{Z}^+)$ változtatásával pedig az elektron állapotok dimenzionalitását változtathatjuk 2D és 3D között.

A sorozat $n = \infty$ -hez tartozó utolsó eleme, a SrRuO₃ gyengén deformált köbös perovszkit szerkezettel (*Pbnm*) rendelkező háromdimenziós itineráns ferromágnes, $T_c = 160$ K Curie-hőmérséklettel és a ruténium atom nagy atomtömegének megfelelően erős spin-pálya csatolással (~ 0,3eV) [R16, R17, R6]. A Ru⁴⁺ négy darab 4*d*-elektronnal rendelkezik, melyekre a kristálytér felhasadás nagyobb mint a Hund-csatolás erőssége, így az 5.1. ábrának megfelelően

 $^{^1\,{\}rm A}$ továbbiakban gyakran az angolból átvett rutanát kifejezést fogom használni a Ruddlesden-Popper ruténium-oxidok jelölésére.

mind a négy elektron az alsó, t_{2g} pályán helyezkedik el S = 1 eredő momentumot eredményezve. A 4*d* elektronpályák kiterjedtek, a Coulomb-taszítás a sávszélességhez mérten kicsi. A SrRuO₃ ferromágneses tulajdonságait kezdetben a Ru(t_{2g}) és O(2*p*) pályák hibridizációjával létrejövő keskeny sáv létezésével magyarázták. Bár a későbbi eredmények fényében ez a kép nem ad teljeskörű leírást a rendszer viselkedéséről, mindmáig nem született pontosabb, koherens mikroszkopikus elméleti leírás.



5.1. ábra: A Ru^{4+} elektronszerkezete

A Ca ionok bevitelével az ortorombos kristályszerkezet nem változik számottevően. A SrRuO₃ szerkezete viszonylag kis mértékben tér el a köbös rácstól (c/a = 1,003, c/b = 0,996 tipikusan), míg a CaRuO₃ esetén ez az eltérés valamivel nagyobb (c/a = 1,01, c/b = 0,980). Az x = 0 és x = 1 határesetektől eltérő Ca koncentrációknak megfelelő jó minőségű egykristályok előállítása igen nehéz, ugyanakkor az utóbbi évtizedek fejlesztéseinek köszönhetően jó minőségű epitaxiális vékonyrétegek tetszőleges Ca koncentráció esetén növeszthe-

tőek [R18]. Az ilyen vékonyrétegek esetén – bár törekszenek arra, hogy a hordozó kristályszerkezete és rácsállandója megegyezzen az epitaxiális filmnek megfelelő egykristályokéval – a rács a szubsztráttól függően kisebb-nagyobb mértékben torzul. SrTiO₃ szubsztrát alkalmazása kis tetragonális torzulást eredményez a [001] irányban (c/a = c/b = 1,01 x = 0 esetén) [R19]. A torzulás hatására a minta a vékonyréteg síkjára merőleges irányban megnyúlik (lásd 5.2. ábrán felül), és a spin-pálya csatolás miatt a könnyű mágnesezési irány a rétegre merőleges lesz [R20]. Ca koncentrációtól függetlenül a minták fémes jelleget mutatnak az 5.2. ábrának megfelelően. Az egykristályok maradék ellenállása igen kicsi (~ 2,5 $\mu\Omega cm$), vékonyrétegekben a Ca koncentráció növelésével monoton nő. Az ellenállásgörbékben anomáliát tapasztalunk a paramágneses-ferromágneses átalakulásnak megfelelő T_c hőmérsékletek környezetében, mely a Ca koncentráció növelésével fokozatosan alacsonyabb hőmérsékletek felé tolódik. A tiszta CaRuO₃ egykristály esetében viszont ilyen, a mágneses átalakulással együtt



5.2. ábra: $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$ vékonyrétegek (*alsó ábrán* SrRuO₃ és CaRuO₃ egykristályok ("single crystals", SC)) ellenállásának hőmérsékletfüggése különböző Ca koncentrációk esetén. *Felső ábrán*: a vékonyréteg síkjára merőleges irányú rácsállandó megnyúlása a Ca koncentráció függvényében. A SrTiO₃ szubsztrát rácsállandója (a_{STO}) szaggatott vonallal van jelölve [R21].

járó ellenállás anomália már nem figyelhető meg a vizsgált hőmérséklet tartományban. A vékonyrétegek növesztése során bekövetkező rácstorzulás miatt az egykristályokhoz képest a vékonyrétegek esetén tapasztalt kritikus hőmérsékletek kis mértékben eltolódnak, SrRuO₃ esetén az ebből adódó csökkenés kb. 6 %-os [R20, R22]. A különböző oxidokból növesztett vékonyrétegek iránt egyre nagyobb az érdeklődés a félvezető ipar részéről is, köszönhetően kiváló tulajdonságaiknak [R23, R24, R25]. A SrRuO₃ jó elektromos és hővezető-képessége, felület stabilitása, kémiai korrózió elleni nagy ellenállása miatt igen hasznosnak bizonyult elektródák és elektromos kontaktusok készítéséhez.

Az anyagcsalád szerkezetéhez és elektromos vezetőképességéhez hasonlóan a szuszceptibilitás Curie-Weiss formulának megfelelő illesztéséből származó effektív momentum sem változik drasztikusan a Ca koncentráció növelésével ($p_{\text{eff}} =$ $= 2,8\mu_B$ SrRuO₃, míg $p_{\text{eff}} = 3,4\mu_B$ CaRuO₃ esetén). A ferromágneses fázisátalakulás T_c kritikus hőmérséklete azonban – az ellenállásmérések eredményeivel



5.3. ábra: Bal oldalt: $\operatorname{Sr}_{1-x}\operatorname{Ca}_{x}\operatorname{RuO}_{3}$ inverz spin szuszceptibilitásának hőmérsékletfüggése x = 0, x = 0,6 és x = 1 értékeknél. Jobb oldalt: $\operatorname{Sr}_{1-x}\operatorname{Ca}_{x}\operatorname{RuO}_{3}$ fázisdiagramja. Telt szimbólumok jelzik a Curie-hőmérséklet (T_{c}) , míg üres szimbólumok a Weiss-hőmérséklet (Θ) koncentráció-függését [R26].

összhangban – az 5.3. ábrának megfelelően monoton csökken, majd egy kritikus Ca koncentráció felett eltűnik [R26, R27]. Ezen megfigyelések alapján kézenfekvő feltételezésnek tűnt, hogy a paramágneses fázisban megfigyelt effektív momentum a ruténium atomokon elhelyezkedő csaknem teljes S = 1 lokalizált spinektől származik; a hosszútávú mágneses rend eltűnését pedig a RuO₆ oktaéderek torzulása okozza. A Ca koncentráció növelésével ugyanis a Ru-O-Ru kötések által bezárt szöget változtatjuk 5.4. ábrának megfelelően, amivel a Ru-O-Ru atomokon keresztül történő, ferromágneses jellegű kettős kicserélődést gyengítjük az elsőszomszéd Ru-Ru atomok között jelenlévő, antiferromágneses jellegű direkt kicserélődéssel szemben. A Ca koncentráció növelése tehát közvetve a kicserélődési integrál negatív (ferromágneses) értékről pozitív (antiferromágneses) értékre történő változását okozza [R17, R28].

A fenti egyszerű képet az utóbbi évtizedek elméleti és kísérleti kutatásai tovább árnyalták. Az itineráns ferromágnesség vizsgálata során kiderült például, hogy a Curie-Weiss forulának megfelelő szuszceptibilitás nem perdöntő bizonyíték lokalizált momentumok létezésére, itineráns ferromágnesekben a hőmérsékletfüggő lokális spinsűrűség okozhat Curie-Weiss jellegű szuszceptibilitást akár pozitív, akár negatív Weiss-hőmérséklettel [R29, R30, R31]. Kísérleti oldalról megmutatták továbbá, hogy a ruténium atomokon elhelyezkedő spinek nem teljesen lokalizáltak [R8], és a CaRuO₃ alapállapota a kezdetben feltételezett antiferromágneses jelleggel szemben nem tisztázott [R32, R33, R34]. Fajhőmérések azt sugallják, hogy a CaRuO₃ termodinamikai tulajdonságai jól leírhatóak közel ferromágneses fémes állapot feltételezésével [R9]. A Ca koncentráció növelésével a Ru-O-Ru kötések által bezárt szög változásának megfelelően a 4*d* sávszélesség csökken [R10], amit a szögfelbontásos fényelektromos spektroszkópia mérések is alátámasztanak [R11]. Mindezzel összhangban NMR mérésekkel belátták, hogy a CaRuO₃ esetén a spinfluktuációk energiaskálája kisebb, mint SrRuO₃ esetén, vagyis a Ca koncentráció növelésével a ferromágneses fázis stabilitása drasztikusan csökken, amit az átalakulási hőmérséklet változása jól mutat [R26].



5.4. ábra: A RuO_6 oktaéderek torzulása a Sr atomok Ca atomokkal való helyettesítése során

Az itineráns ferromágnesség egységes elméleti leírására tett erőfeszítések az utóbbi évtizedben jelentős eredményeket hoztak, különösen a ferromágneses és paramágneses fázisokat nulla hőmérsékleten elválasztó kvantum kritikus pont ("quantum critical point", QCP) környezetének vizsgálatával [R30, R31]. Az 5.3. ábra szerint a Sr_{1-x}Ca_xRuO₃ mintában $x \sim$ ~ 0,7 Ca koncentrációnál nul-

la hőmérsékleten bekövetkező ferromágneses \mapsto paramágneses átalakulás kiváló kísérleti lehetőséget jelenthet ezen új elméletek ellenőrzésére. A spin dinamika NMR mérésekkel történt tanulmányozása során sikerült egy – a Ca koncentrációtól függetlenül a teljes anyagcsaládra jellemző – univerzális skálázási tulajdonságot kimutatni a statikus spin szuszceptibilitás és a ferromágneses spin fluktuációk között. Az univerzális viselkedés háromdimenziós ferromágneses [R35] és kétdimenziós antiferromágneses fémek [R36, R37, R38] esetén kvantum kritikus viselkedésre utal, így a nulla hőmérsékletű kvantum kritikus pont létezését az NMR mérések is valószínűsítik.

A ferromágneses \mapsto paramágneses átalakulás vizsgálatának természetes módja a mágnesezettség tanulmányozása, mely vékonyrétegek esetén a magnetooptikai Kerr-effektus mérésével valósítható meg leghatékonyabban.² Alacsony hőmérsékleten ($T = 10 \,\mathrm{K}$) mért reflektivitás és optikai vezetőképesség spektrumot láthatunk különböző Ca koncentrációk esetén az 5.5. ábra a) részében. A spektrum alacsony energiás tartománya Ca koncentrációtól függetlenül hasonló, fémes jelleget mutat, a 3 eV környékén látható széles csúcs az O(2p) pályákról Ru(t_{2g}) állapotba történő sáv-sáv gerjesztéseket írja le. Az 5.5. ábra b) részében a Kerr-elfordulás (Θ) és ellipticitás (η) spektrumot figyelhetjük meg a töltés gerjesztéseknek megfelelő 3,2 eV foton energia környékén, ahol $\eta(\omega)$ -nak szélsőértéke van, míg $\Theta(\omega)$ előjelet vált. Mind Θ , mind pedig η spektruma esetén a teljes spektrum a Ca koncentráció növelésével arányosan csökken, ami alapján a magneto-optikai Kerr-elfordulás és ellipticitás töltés gerjesztéseknek megfelelő energiák környezetében történő tanulmányozása kiváló módszert jelent a mágneses tulajdonságok koncentráció-függésének vizsgálatára [R39].

 $^{^2\,\}mathrm{A}$ módszert részletesen a 2.2.3. pontban fogom ismertetni.



5.5. ábra: A $\operatorname{Sr}_{1-x}\operatorname{Ca}_x\operatorname{RuO}_3$ reflektivitás és optikai vezetőképesség spektruma (a) *ábra*), valamint a magneto-optikai Kerr-elfordulás (Θ) és ellipticitás (η) spektruma a töltés gerjesztéseknek megfelelő energiák környezetében (b) *ábra*) 10 K-en, a Ca koncentráció függvényében [R39].

5.2. Kísérleti eredmények és értelmezésük

5.2.1. Koncentráció-függő mágnesezettség

laterálisan változó összetételű, epitaxiális növesztéssel А előállított $Sr_{1-x}Ca_{x}RuO_{3}$ vékonyréteg lokális mágnesezettségét a 2.2.3. pontban ismertetett módszerrel, a magneto-optikai Kerr-effektus mérése révén vizsgáltam az általam kifejlesztett monokromatikus ($\lambda = 635,5\,\mathrm{nm}$) magneto-optikai mikroszkóp segítségével. Ahogy azt az 5.1. pontban bemutatott $\Theta(\omega)$ és $\eta(\omega)$ spektrumok esetén láttuk, a látható fény tartományában a Kerr-paraméterek tisztán arányosak a minta mágnesezettségével. A minta különböző Ca koncentrációjú részére pozicionálva a mikroszkópot mértem a mágnesezettség hőmérsékletfüggését az egyes Ca koncentrációk esetén. Ezeket az eredményeket láthatjuk az 5.6. ábrán. Remanens mágnesezettséget mértem, azaz magas hőmérsékleten, jóval az átalakulási hőmérséklet felett elhelyeztem egy permanens mágnest kívülről az optikai kriosztát ablakához, mellyel a mintatérben $\sim 250\,\mathrm{mT}$ nagyságú mágneses teret állítottam elő. Alacsony hőmérsékletre hűlve ($T \sim 3 \,\mathrm{K}$) a mágnest eltávolítottam, melynek során a mágnesezettséggel arányos Kerr-elfordulás (Θ) nem változott számottevően ($\Delta \Theta < 1\%$). A tényleges hőmérsékletfüggést minden esetben a mágnes eltávolítása után, melegedésben mértem. A mágnesezettséggel arányos Kerr-elfordulást – a szisztematikus hibák kiküszöbölése érdekében – az ellentétes irányú mágneses terekhez tartozó remanens mérések különbségéből határoztam meg, majd a 2.2.3. pontban ismertetett kalibráció segítségével a mért értékeket átváltottam egy ruténium atomra jutó mágnesezettség értékekké (1° Kerr-elfordulás hozzávetőlegesen $3.9 \,\mu_B/\text{Ru}$ mágnesezettségnek felel meg). A mágneses fázisdiagramot állandó hőmérsékleteken végzett koncentrációfüggések mérésével is vizsgáltam, ezen eredmények az 5.7. ábrán láthatóak. A magas hőmérsékleti, illetve nagy Ca koncentrációkhoz tartozó paramágneses fázisból indulva az átalakulási hőmérsékletek közelében feltűnhet, hogy – az elemi ferromágneseknél tapasztaltakkal ellentétben – a mágnesezettség görbék nem mutatnak szingularitást, sima növekedéssel indulnak. A PI \mapsto FM átalakulásoknál szokásosan tapasztalt hatványfüggvényszerű kritikus viselkedés nem figyelhető meg. Ennek részletes analízisére a következő, 5.2.2. pontban térek



5.6. ábra: $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$ remanens mágnesezettségének hőmérsékletfüggése különböző Ca koncentrációk esetén. A bal oldali tengelyen a minta mágnesezettségével arányos Kerr-elfordulás (mért paraméter), míg jobb oldalán az egy ruténium atomra jutó mágnesezettség értéke (kalibráció alapján számolt paraméter) van ábrázolva.



5.7. ábra: Ca koncentráció-függés $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$ remanens mágnesezettségében különböző hőmérsékletek esetén

vissza. Csökkenő hőmérséklettel, illetve csökkenő Ca koncentrációval a mágnesezettség monoton nő, alacsony hőmérsékletek felé telítődik. Az alacsony hőmérsékleti telítési momentum növekvő Ca koncentrációval monoton csökken. A ferromágneses fázis fokozatos megjelenése mind a hőmérséklet-, mind pedig a koncentráció-függésekben tisztán nyomon követhető, az ezekből meghatározott fázisdiagramot az 5.8. ábrán láthatjuk. A térképen a színskála alját jelentő sötétkék szín jelöli a paramágneses fázisnak megfelelő zérus mágnesezettséget,



5.8. ábra: $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$ Ca koncentráció-hőmérséklet fázisdiagramja. A térkép az egy ruténium atomra jutó mágnesezettség szerint van színezve, sötétkék szín jelöli a paramágneses, míg a melegebb színek a véges mágnesezettséghez tartozó ferromágneses tartományt.

míg az egyre melegebb színek a ferromágneses fázis növekvő mágnesezettségét. A ferromágneses tartomány alakját tanulmányozva megállapítható, hogy a ferromágneses fázis a hőmérséklet és a Ca koncentráció növelésével közel azonos módon tűnik el, az átalakulás tartománya azonban alacsony hőmérsékletek felé (világoskék-zöld-sárga-barna sáv) fokozatosan kiszélesedik.

5.2.2. Kvantum kritikus átalakulás

Az alacsony hőmérsékletek tartományában ($T \leq 10 \,\mathrm{K}$) azt tapasztaltam, hogy a mágnesezettség koncentráció-függését leíró görbe – 5.7. ábráról leolvasható módon – már gyakorlatilag nem változik, így feltételezhetjük, hogy a T = $= 3 \,\mathrm{K}$ -en mért görbe az alapállapoti koncentráció-függő mágnesezettségnek felel meg. Zérus hőmérsékleten a ferromágneses és paramágneses fázisokat elválasztó, feltételezett kvantum kritikus pont tanulmányozásához ezen mágnesezettség görbe 5.9. ábrán kiemelt részét kell vizsgálnunk, ahol a remanens mágnesezettség értéke a szaturációs értéknek mindössze néhány százaléka. Látható, hogy a kontroll paraméter (esetünkben Ca koncentráció) folytonos változtatásával a



5.9. ábra: A Sr_{1-x}Ca_xRuO₃ alapállapoti koncentráció-függő mágnesezettség görbéje a kvantum kritikus fázisátalakulás környezetében. Az ábrán telt szimbólumok a T = 3, illetve T = 4,2 K hőmérsékleten mért remanens mágnesezettség értékeket, míg az üres szimbólumok a T = 4,2 K-en térfüggésekből meghatározott értékeket jelölik. A folytonos vonallal jelölt illesztés egy olyan T. Vojta által kidolgozott modell alapján történt, mely az itineráns spin rendszerek PM \mapsto FM kvantum fázisátalakulását rendezetlenség jelenlétében tárgyalja. [R40, R41]

mágnesezettség folytonosan jelenik meg mindenféle szingularitás nélkül, így az átmenet nem tűnik igazi fázisátalakulásnak.

A mágnesezettség fokozatos eltűnésének pontosabb tanulmányozása érdekében vizsgáltam a mágnesezettség térfüggését különböző Ca koncentrációk esetén, megfelelően alacsony ($T = 4,2 \,\mathrm{K}$) hőmérsékleten. Ezen térfüggések közül mutatok be néhányat az 5.10. ábrán, ahol a különböző koncentrációkhoz tartozó görbéket – a könnyű áttekinthetőség kedvéért – egymáshoz képest azonos mértékben eltoltam az y-tengely mentén. Kis Ca koncentrációk esetén a ferromágnesekre jellemző, viszonylag széles hiszterézis hurkokat láthatunk. Megfigyelhetjük azonban, hogy a két ág közötti "átkapcsolás" a koercitív térnél nem élesen, ugrásszerű módon következik be. A Ca koncentráció növelésével a hiszterézis hurkok egyre kisebbek és egyre lekerekítettebbek lesznek, de továbbra is megfigyelhetőek ott is, ahol az 5.9. ábrán bemutatott mágnesezettség már mérési hibán belül nulla. A hiszterézis szélessége $x \sim 0,5$ Ca koncentráció esetén már összemérhetővé válik a mérés érzékenységével. A hiszterézis hurkokból meghatározható remanens értékeket 5.9. ábrán üres szimbólumokkal jelöltem,



ezek láthatóan jól reprodukálnak a korábbi, a minta hűtése után a permanens mágnes elvételével mérhető remanens mágnesezettség értékekkel.

5.10. ábra: $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$ mágnesezettségének T = 4,2 K-en mért térfüggése különböző Ca koncentrációk esetén

Igazi kvantum kritikus átalakulás esetén a kontroll paraméterrel a kritikus értékhez közelítve $(x \rightarrow x_c)$ a ferromágneses fluktuációk divergálnak, ami az alapállapoti mágnesezettség görbében jól definiált törést okoz. Esetünkben a kontroll paraméter csak statisztikus értelemben változik egyenletesen a minta laterális irányában, hiszen a Sr/Ca arány változtatásával az eltérő ionsugarakból adódóan véletlen strukturális rendezetlenséget viszünk a rendszerbe. Feltehetőleg ez

az, ami az 5.9. ábrán látottak szerint megváltoztatja a képet: a mágneses mennyiségek nem mutatnak igazi szinguláris viselkedést. Vizsgáljuk meg tehát milyen következményekkel jár a rendezetlenség megjelenése kvantum fázisátalakulások esetén! Szigetelő, lokalizált spinekkel rendelkező ferromágnesekben rendezetlenség jelenlétében megmarad az éles fázisátalakulás, azaz a mágneses fluktuációk korrelációs hossza divergál $x = x_c$ -nél. Véges méretű, lokálisan rendezett tartományok nem képesek sztatikus rendeződésre, mágneses momentumuk fluktuál, melynek időállandója a tartomány méretével fordítottan arányos. Lokalizált spinek esetén tehát a ferromágneses fázis mindig éles fázisátalakulással jelenik meg, függetlenül a rendezetlenségtől, amely legfeljebb eltolhatja az átalakulási pontot és megváltoztathatja a kritikus exponenseket [R42]. Egészen más a helyzet itineráns, fémes spin rendszerekben, ahol a spin gerjesztések
csatolódnak a töltés (elektron-lyuk) gerjesztésekhez. A folytonos (gap nélküli) gerjesztési spektrum miatt a Fermi-tenger képes a mágneses fluktuációk hatását csillapítani, ezért kellően nagy, de véges tartományok is tudnak sztatikusan rendeződni. Ezek a ferromágnesesen rendezett tartományok nagy klasszikus spineknek tekinthetőek, melyek szuperparamágneses viselkedést mutatnak, azaz tetszőlegesen kicsi kölcsönhatás révén rendeződhetnek és véges makroszkopikus mágnesezettséget eredményezhetnek. A rendezetlenség tehát fémes esetben a fázisátalakulás divergens karakterét megszünteti, a kritikus pont felé közeledve a mágnesezettség exponenciális jelleggel folytonosan tűnik el, így a rendszer egészen a tiszta kritikus pontig (esetünkben x = 1 esetnek megfelelő CaRuO₃-ig) véges mágnesezettségel rendelkezik [R40, R41].

T. Vojta több cikkében is tárgyalja a kvantum kritikus fázisátalakulás fenti leírását strukturális rendezetlenség jelenlétében, egyúttal becslést ad a rendszer mágnesezettségére a tiszta kritikus ponttól való kis r távolság (esetünkben koncentráció különbség) függvényében $(r \rightarrow 0-)$:

$$m(r) \sim \exp\left(-C|r|^{-d/\Phi}\right),\tag{5.1}$$

ahol d a rendszer dimenziója, Φ a véges méret skálázást leíró exponens, C pedig egy konstans. Az általa felállított modellben a rendezetlenség véletlenszerűen elhelyezkedő, véges méretű szigeteket eredményez a rendszerben úgy, hogy a szigetekre a tiszta kritikus ponttól való távolság – méretüktől függően – más lesz mint a minta többi részére ("diluted", híg szennyező eloszlás esete): $r \rightarrow r + \delta r(\mathbf{x})$, ahol $\delta r(\mathbf{x}) = 0$ mindenhol, kivéve a szigeteket. Ezek a szigetek akkor is tudnak lokálisan rendeződni amikor a minta többi része még nem, több ilyen sziget esetén pedig tetszőlegesen kicsiny kölcsönhatás képes rendezni őket, makroszkopikus mágnesezettséget eredményezve. A szigetek méret eloszlására T. Vojta Poisson-típusú eloszlást feltételezett, esetünkben azonban – a minta előállítás technológiájából adódóan – valószínűleg jelen van egy tipikus klaszter méret a rendszerben, így célszerűbb Gauss-eloszlást választani valamilyen véges

 \tilde{L} várható értékkel és σ_A szórással:

$$w(L) \sim \exp\left[-\frac{\left(L^d - \tilde{L}^d\right)^2}{2\sigma_A^2}\right],$$
(5.2)

ahol w(L) annak a valószínűsége, hogy találunk L méretű szigetet a rendszerben. A véges méret skálázásból $L = A|r|^{-1/\Phi}$, ahol A egy konstans. Végső soron tehát a sziget mérete határozza meg, hogy adott sziget mikor tud lokálisan rendeződni. A $\operatorname{Sr}_{1-x}\operatorname{Ca}_{x}\operatorname{RuO}_{3}$ esetén a strukturális rendezetlenség a mágneses csatolás rendezetlenségét okozza, így a tiszta kritikus ponttól való r távolságot becsüljük a tiszta CaRuO_{3} -nak megfelelő x = 1 koncentrációtól való eltéréssel: $r \mapsto 1 - x/x_c$. Itt $x_c \equiv 1$, kihasználva, hogy a tiszta SrRuO_{3} alapállapota ferromágneses, míg a CaRuO_{3} alapállapotában nincs véges, rendezett mágneses momentum. Mindezt összefoglalva írhatjuk, hogy

$$w(x) \sim \exp\left[-\frac{A^{2d}}{2\sigma_A^2} \left(\left|1 - \frac{x}{x_c}\right|^{-d/\Phi} - \frac{\tilde{L}^d}{A^d}\right)^2\right],\tag{5.3}$$

Első közelítésben legyen d = 3 (a $\operatorname{Sr}_{1-x}\operatorname{Ca}_x\operatorname{RuO}_3$ mintánk esetén a minta $w \approx 200 \operatorname{nm}$ vastagsága ezt nem feltétlen indokolja), Φ -t pedig a véges méret skálázásnak megfelelően helyettesítsük a korrelációs hossz exponensének reciprokával: $\Phi \mapsto 1/\nu$, ahol ν -re használjuk a 3D Heisenberg-modellben érvényes $\nu = 0,698$ értéket [R41]. Az x Ca koncentrációnak megfelelő mágnesezettség meghatározásához fel kell integrálnunk mindazon szigetek járulékát, melyek – a véges méretből adódóan – x Ca koncentráció esetén már rendezettek. Az integrálás és behelyettesítés után a $\operatorname{Sr}_{1-x}\operatorname{Ca}_x\operatorname{RuO}_3$ alapállapoti mágnesezettségének koncentráció-függésére szintén Gauss-eloszlást kapunk v várható értékkel és σ_B szórással:

$$m(x) \sim \exp\left[-\frac{1}{2\sigma_B^2} \left(\left|1 - \frac{x}{1}\right|^{-2,09} - |v|\right)^2\right].$$
 (5.4)

Az 5.9. ábráról leolvasható, hogy a modellel nagyon jó leírást adhatunk a $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$ koncentráció-függő alapállapoti mágnesezettségére a tiszta rendszerre jellemző kvantum fázisátalakulás kritikus pontjához közeli, de a rendezet-

lenség jelenlétében elkent átalakulási tartományában. Az átalakulás lekerekedése tehát nem hőmérsékleti effektus, ezt támasztja alá az a korábbi megfigyelésem is, mely szerint az alacsony hőmérsékletek tartományában a mágnesezettség koncentráció-függése már nem változik. Hasonlóan, a lekerekedés nem valamilyen a minta vizsgált tartományában megjelenő véges tér következménye: belátható, hogy a minta ferromágneses részének szórt tere – a kis rétegvastagság miatt - a mikroszkóp laterális felbontásának megfelelő távolságon a Föld mágneses terével összemérhető értékre csökken. Az átalakulás elkent jellege tehát pusztán az itineráns spin rendszerben – a különböző méretű kationok elegyítésével – létrehozott rendezetlenség következménye.

A méret eloszlásra feltételezett és ebből az alapállapoti mágnesezettség koncentráció-függésére kapott Gauss-eloszlások relatív szélessége szükségképpen azonos, mely az illesztés során kapott $\sigma_B = 0,41$ és v = 2,75 paraméterekkel:

$$\frac{\tilde{L}^{2d}}{2\sigma_A^2} = \frac{v^2}{2\sigma_B^2} \approx 22,88 \gg 1, \tag{5.5}$$

tehát éles eloszlásokat feltételezhetünk. A koncentráció növelésével egyre távolabb kerülünk a Gauss-eloszlás várható értékétől, vagyis egyre kevésbé lesz fontos az eloszlás tényleges alakja, annak csak exponenciálisan lecsengő vége lesz érdekes. A függvény-illesztés során általam vizsgált tartományban $x \in [0,4;0,52]$, ami valóban az eloszlás $[v+0,4\sigma_B; v+4,6\sigma_B]$ lecsengő tartományának felel meg, ezért a fenti formulának megfelelő viselkedést várhatunk. Ezt méréseim alátámasztják.

5.2.3. Koncentráció-függő szuszceptibilitás

A kvantum kritikus fázisátalakulás további tanulmányozásához hőmérsékletés koncentráció-függő ac-szuszceptibilitás méréseket végeztem, ezek eredményeit láthatjuk az 5.11. és 5.12. ábrákon. A szuszceptibilitásban az átalakulás helyén mutatkozó éles csúcs pontosan kijelöli a ferromágneses átalakulás helyét, így a szuszceptibilitás görbékből a fázisdiagram sokkal pontosabban meghatározha-



5.11. ábra: $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$ térfogati szuszceptibilitásának hőmérsékletfüggése különböző Ca koncentrációk esetén. Az ábra bal oldali tengelyén a minta mágnesezettségével arányos Kerr-elfordulásból számolt szuszceptibilitást láthatjuk (Kerr-elfordulás/ac-tér egységekben), míg a jobb oldali tengely SI (dimenziótlan) egységekben mutatja a szuszceptibilitás értékeket a mágnesezettség kalibrálásának megfelelően.



5.12. ábra: Ca koncentráció-függés $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$ szuszceptibilitásában különböző hőmérsékletek esetén

tó mint a mágnesezettség-mérésekből.³ A ferromágneses fázis Ca koncentráció növelésével bekövetkező fokozatos eltűnését – a kritikus hőmérséklet csökkenése mellett – itt a csúcsok nagyságának csökkenése jelzi. Az átalakulás jellege azonban – amit a csúcsok félértékszélessége szemléltet – nem változik számottevően.

³ Mágnesezettség-mérések esetén a fázisátalakulás helyének pontos meghatározását nehezíti az a tény is, hogy a tényleges mágnesezettség görbéket – a szisztematikus hibák kiküszöbölése érdekében – mindig két ellentétes tériránnyal felvett, független mérésből származó görbe különbségéből kell meghatározni, ami a módszer pontatlanságát növeli.

x > 0,5 Ca koncentráció esetén, ahol a rendszer mágnesezettsége már nem, vagy csak alig meghatározható, a szuszceptibilitás-mérés nagyobb érzékenysége lehetővé teszi a kritikus hőmérséklet koncentráció-függésének szélesebb tartományon történő nyomon követését. A két módszer által meghatározott koncentráció-függő $T_c(x)$ értékeket az 5.13. ábrán foglalom össze, melyből megállapítható, hogy a mágnesezettség- és szuszceptibilitás-mérésekből meghatározott átalakulási hőmérsékletek igen jó egyezésben vannak.



5.13. ábra: A Sr_{1-x}Ca_xRuO₃ alapállapoti mágnesezettsége (*jobb oldali ten-gely*), valamint a mágnesezettség- és szuszceptibilitás-mérésekből meghatározott átalakulási hőmérsékletek (*bal oldali tengely*) a koncentráció függvényében.

T. Vojta az alapállapoti mágnesezettségre adott becslésén túl jóslatot ad az itineráns spin rendszerekben rendezetlenség jelenlétében megfigyelhető véges hőmérsékleti tulajdonságokra is. Az általa felvázolt fázisdiagram szerint az elkent kvantum fázisátalakulás környezetében a hosszútávú rend a tiszta kvantum kritikus pont felé közeledve dupla exponenciális függvényalakkal leírható átalakulási hőmérséklettel, folytonosan tűnik el [R41]. Bár a modell eredményeinek 5.13. ábrán bemutatott kísérleti eredményeimmel történő kvantitatív összevetése a mérési módszerek véges felbontóképességéből adódóan nehézkes, megállapítható, hogy a ferromágneses fázis folytonos eltűnésének jellegét tekintve a modell által jósolt véges hőmérsékleti viselkedést mérési eredményeim alátámasztják.

5.3. Irodalomjegyzék

- [R1] Emery V. és Kivelson S. Phys. Rev. Lett. 74, 3253 (1995).
- [R2] Maeno Y., Hashimoto H., Yoshida K., Nishizaki S., Fujita T., Bednorz J., és Lichtenberg F. Nature 372, 532 (1994).
- [R3] Ishida K., Mukuda H., Kitaoka Y., Asayama K., Mao Z., Mori Y., és Maeno Y. Nature 396, 658 (1998).
- [R4] Cava R., Batlogg B., Kiyono K., Takagi H., Krajewski J., Peck W., Rupp L., és Chen C. *Phys. Rev. B* 49, 11890 (1994).
- [R5] Klein L., Dodge J., Ahn C., Snyder G., Geballe T., Beasley M., és Kapitulnik A. Phys. Rev. Lett. 77, 2774 (1996).
- [R6] Allen P., Berger H., Chauvet O., Forro L., Jarlborg T., Junod A., Revaz B., és Santi G. Phys. Rev. B 53, 4393 (1996).
- [R7] Fujioka K., Okamoto J., Mizokawa T., Fujimori A., Hase I., Abbate M., Lin H., Chen C., Takeda Y., és Takano M. Phys. Rev. B 56, 6380 (1997).
- [R8] Kiyama T., Yoshimura K., Kosuge K., Ikeda Y., és Bando Y. Phys. Rev. B 54, R756 (1996).
- [R9] Kiyama T., Yoshimura K., Kosuge K., Michor H., és Hilscher G. J. Phys. Soc. Jpn. 67, 307 (1998).
- [R10] Cao G., McCall S., Shepard M., Crow J. E., és Guertin R. Phys. Rev. B 56, 321 (1997).
- [R11] Puchkov A., Schabel M., Basov D., Startseva T., Cao G., Timusk T., és Shen Z.-X. Phys. Rev. Lett. 81, 2747 (1998).
- [R12] Kostic P., Okada Y., Collins N., Schlesinger Z., Reiner J., Klein L., Kapitulnik A., Geballe T., és Beasley M. Phys. Rev. Lett. 81, 2498 (1998).
- [R13] Ikeda S., Maeno Y., és Fujita T. Phys. Rev. B 57, 978 (1998).

- [R14] Cao G., McCall S., Crow J., és Guertin R. Phys. Rev. Lett. 78, 1751 (1997).
- [R15] Imai T., Hunt A., Thurber K., és Chou F. Phys. Rev. Lett. 81, 3006 (1998).
- [R16] Callaghan A., Moller C., és Ward R. Inorg. Chem. 5, 1572 (1966).
- [R17] Longo J., Raccah P., és Goodenough J. J. Appl. Phys. 39, 1327 (1968).
- [R18] Eom C., amd R.M. Fleming R. C., Phillips J., vanDover R., Marshall J., Hsu J., Krajewski J., és W.F. Peck J. Science 258, 1766 (1992).
- [R19] Kawasaki M., Takahashi K., Maeda T., Tsuchiya R., Shinohara M., Ishiyama O., Yonezawa T., Yoshimoto M., és Koinuma H. Science 266, 1540 (1994).
- [R20] Jung C., Yamada H., Kawasaki M., és Tokura Y. Appl. Phys. Lett. 84, 2590 (2004).
- [R21] Mathieu R., Asamitsu A., Yamada H., Takahashi K., Kawasaki M., Fang Z., Nagaosa N., és Tokura Y. Phys. Rev. Lett. 93, 016602 (2004).
- [R22] Gan Q., Rao R., Eom C., Garrett J., és Lee M. Appl. Phys. Lett. 84, 2590 (1998).
- [R23] Ramesh R. és Schlom D. Science **296**, 1975 (2002).
- [R24] Scott J. Nature Mater. 6, 256 (2007).
- [R25] Scott J. Science **315**, 954 (2007).
- [R26] Yoshimura K., Imai T., Kiyama T., Thurber K., Hunt A., és Kosuge K. Phys. Rev. Lett. 83, 4397 (1999).
- [R27] Kiyama T., Yoshimura K., Kosuge K., Mitamura H., és Goto T. J. Phys. Soc. Jpn. 68, 3372 (1999).
- [R28] Kanbayasi A. J. Phys. Soc. Jpn. 44, 108 (1978).

- [R29] Murata K. és Doniach S. Phys. Rev. Lett. 29, 285 (1972).
- [R30] Moriya T. Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism. Springer-Verlag, New York, (1985).
- [R31] Millis A. Phys. Rev. B 48, 7183 (1993).
- [R32] Kolev N., Chen C., Gospodinov M., Bontchev R., Popov V., Litvinchuk A., Abrashev M., Hadjiev V., és Iliev M. Phys. Rev. B 66, 014101 (2002).
- [R33] He T. és Cava R. *Phys. Rev. B* **63**, 172403 (2001).
- [R34] Khalifah P., Ohkubo I., Christen H., és Mandrus D. Phys. Rev. B 70, 134426 (2004).
- [R35] Ishigaki A. és Moriya T. J. Phys. Soc. Jpn. 65, 3402 (1996).
- [R36] Chubukov A. és Sachdev S. Phys. Rev. Lett. 71, 169 (1993).
- [R37] Imai T., Slichter C., Yoshimura K., és Kosuge K. Phys. Rev. Lett. 70, 1002 (1993).
- [R38] Chakravarty S. és Orbach R. Phys. Rev. Lett. 64, 224 (1999).
- [R39] Hosaka N., Yamada H., Shimada. Y., Fujioka J., Bordács S., Kézsmárki I., Kawasaki M., és Tokura Y. Appl. Phys. Express 1, 113001 (2008).
- [R40] Vojta T. Phys. Rev. Lett. 90, 107202 (2003).
- [R41] Vojta T. J. Phys. A: Math. Gen. **39**, R143 (2006).
- [R42] Harris A. J. Phys. C: Solid State Phys. 7, 1671 (1974).

6. fejezet

Összegzés

6.1. Tézispontok

Doktori munkám eredményeit az alábbi tézispontokban foglalom össze:

1. A kolosszális mágneses ellenállást mutató rendszereket jól reprezentáló RE_{0.55}Sr_{0.45}MnO₃ mangán-oxidok vizsgálata során tanulmányoztam mágneses fázisdiagramjuk egy kiterjedt tartományát az effektív sávszélesség és a hőmérséklet függvényében. A sávszélesség nagy léptékű változtatása az RE ritkaföldfém komponens cseréjével történt (RE=Gd, Eu, Sm és Nd), míg a finomabb hangolást hidrosztatikus nyomás alkalmazásával értem el. Az infravörös spektroszkópiai vizsgálatokat elektromos transzport- és mágnesezettség-mérésekkel kiegészítve megállapítottam, hogy a töltés- és pályarendezett fázis fluktuációi alapvető szerepet játszanak a kolosszális mágneses ellenállás mechanizmusában; és jelen vannak a gyökeresen eltérő tulajdonságú, szomszédos alapállapotok (antiferromágneses szigetelő és ferromágneses fém) feletti paramágneses tartomány kiterjedt régiójában. A mágneses fázisdiagram nyomásfüggésének tanulmányozásával megmutattam, hogy a nagyfokú strukturális rendezetlenség ellenére a hőmérséklet indukált paramágneses-ferromágneses átalakulás elsőrendű lehet. A sávszélesség növelésével azonban az átalakulás magasabb hőmérsékletek felé tolódik, ahol a fluktuációk szerepe csökken. Ezzel párhuzamosan a kolosszális mágneses ellenállás jelensége fokozatosan megszűnik, miközben az átalakulás egy multikritikus pontban – a ferromágneses átalakuláshoz tartozó kritikus mágneses tér eltűnésével együtt – másodrendűvé válik [1, 2].

- 2. Laterálisan változó összetételű, epitaxiális növesztéssel előállított $Sr_{1-x}Ca_{x}RuO_{3}$ vékonyréteg lokális mágnesezettségét vizsgáltam magnetooptikai Kerr-effektus mérése révén és feltérképeztem az anyagcsalád koncentráció-függő mágneses fázisdiagramját. Az alapállapoti koncentráció-függő mágnesezettség tanulmányozásával megállapítottam, hogy a tiszta rendszerre jellemző kvantum fázisátalakulás kritikus pontjához közeli, de a rendezetlenség jelenlétében elkent átalakulási tartományában jó leírást adhatunk a mágnesezettségre az itineráns spin rendszerek rendezetlenség jelenlétében történő tárgyalásával. A mágnesezettség vizsgálatához kifejlesztettem egy kriogén körülmények között is alkalmazható magneto-optikai mikroszkópot. Az eszköz segítségével a lokális mágnesezettséget mikrométeres felbontással tudtam detektálni a folytonosan változó Ca-Sr arány függvényében. A mikroszkóp érzékenysége \sim $\sim 10^{-10}\,\mathrm{emu},$ mely ultravékony mágneses vékonyrétegek vizsgálata esetén más módszerekkel elérhetetlen. A módszer továbbfejlesztésével – modulációs mágneses tekercs beépítésével – a mérőrendszert alkalmassá tettem ac-szuszceptibilitás optikai úton történő nagy érzékenységű detektálására is. Ezen fundamentálisan új méréstechnika pontossága $1.5 \cdot 10^{-3}$ (SI), melynek segítségével a mágneses átalakulás a $\mathrm{Sr}_{1-x}\mathrm{Ca}_{x}\mathrm{RuO}_{3}$ minta szuszceptibilitásának hőmérsékletfüggésében még a minta híg mágneses tartományú részén is nyomon követhető, ahol a mágnesezettség – a nagy érzékenységű detektálás ellenére – már nem mérhető kellő pontossággal [publikálás alatt].
- 3. Kifejlesztettem egy olyan új mérési eljárást, mely a hőmérsékleti sugárzásból adódó effektusok figyelembe vételével alkalmas akár igen kis méretű és tetszőleges alakú minták hővezető-képességének és fajhőjének egyidejűleg,

nagy érzékenységgel történő meghatározására. A hőmérsékleti sugárzás megfelelő tárgyalásával így igen széles hőmérséklet tartomány vizsgálható alacsony (\sim 3 K) hőmérséklettől akár 1000 K feletti hőmérsékletekig. Az általam kidolgozott önkonzisztens numerikus algoritmus segítségével a vizsgált minták előzetesen meghatározott geometriája a mérési eredményekre támaszkodva pontosítható, csökkentve ezzel a meghatározandó termikus mennyiségek szisztematikus hibáját. Az új eljárást sikeresen alkalmaztam BaVS₃, 2*H*-TaSe₂ és κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ kristályok esetén. Ezen anyagok különböző termikus tulajdonságaik, eltérő jellemző méretük és alakjuk miatt kiválóan szemléltetik a kifejlesztett módszer tág alkalmazhatóságát. A módszer segítségével becslés adható a vizsgált minták emissziós tényezőjére is [3].

- 4. Az előző tézispontban ismertetett új mérési eljárást felhasználva meghatároztam a BaVS₃ egykristály hővezető-képességét és fajhőjét a 3-300 K hőmérséklet tartományban [3]. A magas hőmérsékleti fémes fázis hővezető-képességében a fonon járulék leválasztása után lehetőségem nyílt az elektromos- és hőtranszport összehasonlítására. Vizsgálataim során azt találtam, hogy a hővezető-képesség és az elektromos vezetőképesség egymással összeskálázható a teljes fémes tartományban, beleértve a fém-szigetelő átalakulás feletti, igen széles ún. "precursor" tartományt, ahol a szigetelő fázis korrelációi jelentősek. Az összevetés során szokatlanul nagy Lorentz-számot kaptam, ami a töltés korrelációkból adódó effektív tömeg növekedést jelzi. Ez a BaVS₃ "rossz fém" tulajdonságát alátámasztja [publikálás alatt].
- 5. A BaVS₃-ra vonatkozó fajhőmérés eredményeinek analízisével meghatároztam az anyag egymást követő három fázisátalakulása során bekövetkező entrópia változást. Megmutattam, hogy szobahőmérséklettől indulva kezdetben a pálya szabadsági fokok fagynak ki a $T_{\rm S}$ szerkezeti és $T_{\rm MI}$ fémszigetelő átalakulás közötti hőmérséklet intervallumban. Ezt követően a $T \sim 70$ K-es fém-szigetelő átalakulás környezetében a spin szabadsági fokok eltűnését figyeltem meg, ami alátámasztja a spin gap megjelenését a

szigetelő fázis mágnesesen nem rendezett tartományában. Ez a megfigyelés közvetlen bizonyítékot szolgáltat a fém-szigetelő átalakulás során bekövetkező, a delokalizált a_{1g} elektronok által hajtott szerkezeti átalakulás és a lokalizált e_g elektronok által kiváltott mágneses korrelációk megjelenésének összekapcsolódására. Az elektronikus entrópia alacsony hőmérsékleti eltűnésének módját a hosszútávú, inkommenzurábilis antiferromágneses rend $T_X \approx 30$ K-en történő kialakulása már csak kisebb mértékben befolyásolja [publikálás alatt].

6. A korábbi elektromos transzportmérések nagy hidrosztatikus nyomásokra történő kiterjesztésével feltérképeztem a BaVS₃ nyomás-hőmérsékletmágneses tér fázisdiagramját a kritikus nyomás környezetében alacsony hőmérsékleten, a termikus energiával összemérhető mágneses terekben $(\mu_B B \sim k_B T)$. Megmutattam, hogy a kritikus nyomás közelében alacsony hőmérsékleten a rendszer pusztán mágneses tér alkalmazásával is fémes állapotba vihető. Azt találtam, hogy a kritikus pont szűk környezetében az alkalmazott külső mágneses tér hatása nem a fázisátalakulás hőmérsékletének csökkenésében, hanem az átalakulás kiszélesedésében mutatkozik meg [4, 5].

6.2. Publikációs lista

- Kézsmárki I., Tomioka Y., Miyasaka S., Demkó L., Okimoto Y., és Tokura Y. Optical phase diagram of perovskite-type colossal magnetoresistance manganites with near-half doping. Phys. Rev. B 77, 075117 (2008).
- [2] Demkó L., Kézsmárki I., Mihály G., Takeshita N., Tomioka Y., és Tokura Y. Multicritical end-point of the first-order ferromagnetic transition in colossal magnetoresistive manganites. Phys. Rev. Lett. 101, 037206 (2008).
- [3] Demkó L., Kézsmárki I., Csontos M., Bordács S., és Mihály G. Improved thermal relaxation method for the simultaneous measurement of the specific heat and thermal conductivity. Eur. Phys. J. B [publikálásra beküldve] (2009).

- [4] Fazekas P., Penc K., Radnóczi K., Barišić N., Berger H., Forró L., Mitrović S., Gauzzi A., Demkó L., Kézsmárki I., és Mihály G. The electronic structure and the phases of BaVS₃. J. Magn. Magn. Mater. **310**, 928 (2007).
- [5] Fazekas P., Barišić N., Kézsmárki I., Demkó L., Berger H., Forró L., és Mihály G. Magnetic-field-induced transition in BaVS₃. Phys. Rev. B 75, 035128 (2007).

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Mihály Györgynek, amiért a BME Fizika Tanszék alacsony-hőmérsékleti fizika laboratóriumában irányította doktori munkám, melyhez minden létező segítséget megadott. Köszönöm neki mindazt az útmutatást, mellyel szakmai fejlődésemet támogatta, valamint, hogy a kísérletek elvégzéséhez és a doktori értekezés megírásához szükséges körülményeket biztosította számomra.

Ugyancsak kiemelt köszönetet érdemel Kézsmárki István, aki szinte a kezdetektől nyomon követte és támogatta munkám a Műegyetemen ugyanúgy mint a Japánban töltött egy hónap során. Nagyon sokat tanultam tőle mind a különböző kísérleti technikák elsajátítása, mind pedig az eredmények kiértékelése, értelmezése során. Köszönetet mondok neki doktori értekezésem kritikus elolvasásáért, javaslataiért, melyek kivétel nélkül a dolgozat előnyére váltak.

Köszönettel tartozom laboratóriumi munkatársaimnak, akik az elméleti diszkussziókon túl készen álltak bármilyen kísérleti probléma megoldására, ezzel kivételes légkört teremtve a laboratóriumi munkához. Közülük is kiemelném Halbritter Andrást aki szinte minden felmerülő akadály leküzdéséhez tanáccsal tudott szolgálni, valamint Csontos Miklóst, aki rendkívüli precizitásával irányt mutatott a laboratóriumi lét minden területén.

A kísérleti munkatársak mellett hálával tartozom Fazekas Patriknak amiért megismertetett a mágnesség elméletének alapjaival és kimeríthetetlen lelkesedéssel válaszolt minden kérdésemre, valamint Dóra Balázsnak aki szintén sok esetben segített fogódzkodót találni az elméleti fizika általam kevésbé ismert területein. Köszönöm a BME Fizika Tanszék dolgozóinak mindennemű segítségét, különösen Molnár László, Horváth Béla és Halász Tibor technikusok munkáját, valamint Honti Edit és Kovács Anna iránymutatásait, melyekkel segítettek kiutat találni az adminisztráció tekervényes útvesztőiből.

Végezetül, családomnak szeretném megköszönni mindazt a támogatást, mellyel biztosították számomra a doktori munkám zavartalan végzéséhez szükséges körülményeket. Folyamatos támogatásuk nélkül jelen értekezés nem készülhetett volna el.