SZAKDOLGOZAT

Optikai magnetoelektromos effektus kísérleti és elméleti vizsgálata

Farkas Dániel Gergely

Témavezető: Dr. Kézsmárki István egyetemi docens BME Fizikai Intézet Fizika Tanszék

 $\mathsf{BME}\ 2014$

Önállósági nyilatkozat

Alulírott Farkas Dániel Gergely a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem fizika BSc szakos hallgatója kijelentem, hogy ezt a szakdolgozatot meg nem engedett segédeszközök nélkül, önállóan, a témavezető irányításával készítettem, és csak a megadott forrásokat használtam fel. Minden olyan részt, melyet szó szerint, vagy azonos értelemben, de átfogalmazva más forrásból vettem, a forrás megadásával jelöltem.

Budapest, 2014. június 22.

aláírás

Tartalomjegyzék

1.	Bevezetés, történelmi áttekintés	7
2.	Az akermanát anyagcsalád kristályszerkezete és sztatikus tulajdonságai	11
	2.1. Kristályszerkezet	11
	2.2. Mágneses rend az alapállapotban	13
	2.3. Multiferroikus tulajdonságok	16
	2.4. Magas hőmérsékleti tulajdonságok	18
3.	Az akermanát anyagcsalád optikai tulajdonságai	21
	3.1. Toroidiális momentum által indukált irányfüggő anizotrópia	21
	3.2. Magneto-királis dikroizmus (MChD)	24
	3.3. A mágneses gerjesztési spektrumok elméleti leírása	26
	3.4. Inelasztikus neutronszórási kísérletek	27
4.	A Neumann-elv alkalmazása időtükrözési szimmetriák figyelembe vételével	29
	4.1. A Neumann-elv	29
	4.2. Időtükrözési szimmetria figyelembe vétele	31
	4.3. A Kubo-formula	32
5.	A Maxwell egyenletek megoldása királis szimmetriájú anyagokban	37
	5.1. A törésmutatók meghatározása [100] irányba mutató mágneses tér esetén $% \mathcal{L}^{2}$.	37
	5.2. A fényterjedés leírása a 42'2' szimmetriacsoport ba tartozó anyagok esetén .	39
6.	A mérőrendszer ismertetése	41
	6.1. Frekvenciatartomány	41
	6.2. Hőmérséklet	42
	6.3. Mágneses tér	43
	6.4. Fourier transzformációs méréstechnika	43
	6.5. A mérőberendezés felépítése	44

Tartalomjegyzék

7.	A $ m Sr_2 CoSi_2 O_7$ abszorpciója a mágneses gerjesztések tartományában	47
	7.1. Abszorpciós spektrumok nem királis esetben	48
	7.2. Abszorpciós spektrumok királis szimmetria esetén	52
	7.3. Magnetokirális effektus magas hőmérsékleten	54
8.	Az irányfüggő anizotrópia és a sztatikus magnetoelektromos effektus kap- csolata	57
	8.1. Elméleti bevezető	57
	8.2. Optikai irányfüggés és a sztatikus magnetoelektromos effektus kapcsolata $% \mathcal{S}$.	58
q	Konklúzić	61

1 Bevezetés, történelmi áttekintés

Egy adott tengely mentén terjedő fénysugaraknak az anyaggal való kölcsönhatása eltérhet az eltérő polarizációs állapotú vagy ellentétes irányba haladó nyalábokra. Az utóbbi években a szilárdtestfizikai kutatásoknak egy új, gyorsan fellendülő ágát adja az ezen optikai anizotrópia effektusokat mutató kristályok vizsgálata. Bevezetésként először áttekintjük ezeket a jelenségeket az elektrodinamika hőskorából származó megfigyelésektől kezdve az utóbbi években elért eredményekig.

Lineáris kettőstörésnek nevezzük azt az effektust, amikor a fény egy közeghatárra érve úgy törik meg, hogy két megtört nyaláb lesz jelen az új közegben különböző törési szöggel. A két merőleges lineáris polarizációjú nyaláb máshogyan terjed az anyagban, más a törésmutató a két sajátállapotra, ez jelenik meg a törési szögek különbözőségében. A jelenséget először kalcitban figyelték meg a 17. században, majd később Fresnel magyarázta meg. Ilyen jelenség megfigyelhető például a széles körben használt folyadékkristályos kijelzők anyagában is. Ha a törésmutató valós része tér el a két polarizációs sajátállapotra, azaz fényterjedés sebessége különbözik, akkor kettőstörésről, ha pedig a törésmutató képzetes része, azaz az abszorpciós együttható tér el a két polarizációra, akkor dikroizmusról beszélünk. Előbbi effektus kihasználható például polarizátor készítésére: egy megfelelő szögben csiszolt mészpát kristályt kettévágva, majd kanadabalzsammal összeragasztva kapjuk az ún. Nicol-prizmát. A beérkező polarizálatlan fény a középső határfelületen kettőstörést szenved, és csak az egyik síkban polarizált komponense jut át a kristály túloldalára.

Egyes anyagok elforgatják a rajtuk áthaladó fény polarizációs síkját, amit természetes optikai aktivitásnak nevezünk. Ez azt jelenti, hogy a lineárisan polarizált bejövő nyalábot két cirkuláris komponensére felbontva azok az anyagban egymáshoz képest fázistolást szenvednek el, így kilépéskor a polarizáció síkja elfordul. Emiatt cirkuláris kettőstörésnek is hívják ezt az effektust. Pascal fedezte fel, hogy az úgynevezett királis anyagoknak adott kémiai összetétel mellett két módosulata létezik, melyek ellenkező irányba forgatják az áthaladó fény polarizációs síkját. A két módosulat (enantiomer) molekulaszerkezete egymás tükörképe, melyek biológiai szerepe eltérő lehet. A fénynyaláb két cirkulárisan polarizált komponensének abszorpciójában tapasztalható eltérést cirkuláris dikroizmusnak nevezik, amelynek vizsgálata például a fehérjék másodlagos szerkezetéről ad információt.

1 Bevezetés, történelmi áttekintés

Mágneses térbe helyezett átlátszó anyagok szintén elforgatják a mágneses tér iránya mentén áthaladó fény polarizációs síkját, amit mágnesesen indukált optikai aktivitásnak vagy Faraday-effektusnak nevezünk. Az elfordulás szöge a tér nagyságával és az anyagban megtett út hosszával arányos. Ezen az elven működik az optikai adatátvitel során használt polarizációforgató, amely a lézer fényforrás jelének lineáris polarizációját 90°-kal elforgatja, ezáltal az optikai szálból visszaverődő intenzitás nem jut vissza a forrásba. A mágnesesen rendezett anyagokról visszaverődő fény polarizációja szintén elfordulhat, amit magneto-optikai Kerr effektusnak hívunk. Ez a szögelfordulás általában ezredfok alatti, de például a spinell kristályszerkezetű $\text{CoC}r_2O_4$ anyagban a fok nagyságrendet is elérheti [1].

Ha egy mért mennyiség invariáns marad a detektor és a forrás felcserélésére, akkor a rendszer bír a reciprocitás tulajdonságával. Irányfüggő anizotrópiának nevezzük azt az effektust, ha a nyaláb polarizációjától függetlenül sérül a reciprocitás, azaz polarizálatlan fényre is különbözik a fényelnyelődés mértéke ellentétes irányban haladó nyalábok esetén.



1.1. ábra. Az ábrán a négy különböző irányfüggő effektust szemléltetjük a következő sorrendben: transzmisszió, reflexió, lumineszcencia, végül diffrakció. Ezekből a reflexió kivételével mindegyikre történt már kísérleti megfigyelés.

Ennek speciális esetét láttuk, amikor a Faraday-effektust vizsgáltuk: lineárisan polarizált nyaláb síkja a mágneses térhez viszonyított terjedési iránytól függően fordul el pozitív vagy negatív irányba, de cirkulárisan polarizált nyalábok terjedése esetén nem lép fel irányfüggés. Ezt a fenti definíció alapján azonban még nem nevezzük irányfüggésnek, hiszen polarizálatlan fény esetén nincs különbség a két terjedési irány között. Az utóbbi években irányfüggő optikai anizotrópiát már abszorpcióban, diffrakcióban és emisszióban is megfigyeltek, az egyes esetek sematikusan az 1.1. ábrán láthatóak.

Irányfüggő optikai anizotrópiát eddig két fő esetben figyeltek meg. Az első eset annak felel meg, amikor az anyagban jelen lévő elektromos \boldsymbol{P} polarizáció, és \boldsymbol{M} mágnesezettség keresztszorzatával, az úgynevezett toroidiális momentummal párhuzamos irányban terjedő fényre lép fel irányfüggés.

Az első ilyen kísérleti megfigyelés CdS-ban az exciton gerjesztések energiatartományába eső abszorpciós spektrum mérése volt 1960-ban [2]. Habár a kimutatott effektus jelentős volt, a következő majd 40 évben nem foglalkoztatta a kutatókat. 2004-ben $GaFeO_3$ abszorpciós spektrumában a röntgen tartományban (ez a törzselektronok gerjesztési energiájának tartománya) figyeltek meg hasonló effektust [3], illetve ugyanebben az anyagban a látható-infravörös tartományban is kimutattak irányfüggést (ez pedig atomon belüli dd átmenetek energiaskálája) [4, 5]. Az kimutatott effektusok nagysága azonban minden energiatartomány esetén kicsi volt. Az áttörést az egyszerre elektromosan és mágnesesen rendezett, ún. multiferro anyagok vizsgálata hozta, melyek abszorpciós spektrumaiban az irányfüggő effektus relatív nagysága egyes esetekben akár az egységnyi értéket is elérte, ami azt jelenti, hogy az anyag az egyik irányban átlátszó volt, míg az ellentétes irányba haladó fényt elnyelte. Erre példa a CuB₂O₄ közeli infravörös abszorpciós spektrumának mérésekor kapott egységnyi effektus [6]. Az általam vizsgált Sr₂CoSi₂O₇ anyagcsaládjába tartozó Ba₂CoGe₂O₇ esetén az abszorpciós spektrum THz tartományában a magnon gerjesztések energiatartományában figyeltek meg hasonló nagyságú irányfüggés [7]. A multiferro anyagok kutatása a spin és elektromos szabadsági fokok csatolásának megértése és a lehetséges információtechnológiai fehasználás miatt is igen népszerű az utóbbi években.

Egy antiferroelektromos, vagy antiferromágneses anyagban is megfigyelhető lehet irányfüggő effektus, bár ekkor T = 0. Viszont a (1.1) képlettel definiált mikroszkópikus toroidiális momentum ebben az esetben is lehet nullától különböző:

$$\boldsymbol{t} = \sum_{i} \boldsymbol{r}_{i} \times \boldsymbol{m}_{i} , \qquad (1.1)$$

ahol az *i* index az anyagban r_i pozíciókon található m_i mágneses momentumokon fut végig. A 2011 és 2012-ben megfigyelt skyrmion rendszerek spin mintázata esetén lehetséges például ilyen véges t, zérus T mellett [8, 9, 10]. Ilyen tulajdonságú anyagban optikai anizotrópiát 2013-ban találtak [11].

Az irányfüggő effektusok második csoportját azon jelenségek adják, melyekben királis anyagokat helyeznek mágneses térbe, és a mágneses tér irányával párhuzamosan terjedő

1 Bevezetés, történelmi áttekintés

fényre figyelik meg az irányfüggést, amit magneto-királis dikroizmusnak (MChD) illetve magneto-királis kettőstörésnek (MChB) nevezünk. Előbbi az abszorpció különbözőségét mutatja az ellentétes terjedési irányokra, utóbbi pedig a fázistolással hozható összefüggésbe. Ennek az egyik első kísérleti megfigyelés 1997-ben történt, amikor Rikken és Raupach lumineszcencia-kísérletükben mérték ki az irányfüggést [12]. Mágneses térbe helyezték egy királis anyag egyik enantiomerjét és fénnyel besugározták. Ezt követően az anyag által kibocsátott alacsonyabb energiás (lumineszcens) fotonokat vizsgálták, mégpedig a két ellentétes irányban az anyag által kisugárzott teljesítményt hasonlították össze. Azt találták, hogy az emisszióban fellépő irányfüggő optikai anizotrópia arányos a mágneses tér nagyságával. A kísérletet a másik enantiomerre is elvégezve pont ellentétes effektust kaptak. Az előbbihez hasonlóan a királis $\alpha - \text{NiSO}_4 \cdot 6H_2\text{O}$ infravörös abszorpciós spektrumában figyeltek meg irányfüggő anizotrópiát [13], illetve az MChB effektusra találtak példát szerves királis folyadékokban [14, 15]. Királis anyagokban az MChD effektussal analóg jelenség figyelhető meg a vezetőképességben is, ezt királis szén nanocsövekben mutatták ki [16]. A multiferro anyagok kiemelkedően nagy MChD effektust mutathatnak, ahogyan azt mind az infravörös [17], mind a spin gerjesztések [18] abszorpciós spektrumában megfigyelték.

2 Az akermanát anyagcsalád kristályszerkezete és sztatikus tulajdonságai

Az általam vizsgált $Sr_2CoSi_2O_7$ az akermanát anyagcsaládba tartozik, melynek képviselői természetes környezetben is előfordulnak. Ezekben a természetes anyagokban azonban a Co helyét általában más, nem mágneses atomok foglalják el, illetve az oxigén atomokon kívül a másik két pozícióban is sokféle elem jelenhet meg, akár keverten is (ez a mesterségesen előállított kristályokra is igaz, például a méréseim során párhuzamosan (Ca, Sr)₂CoSi₂O₇-en is mértünk, melyben a Ca és a Sr 1:1 arányban van jelen).

Az általunk vizsgált anyagokat mesterségesen állítják elő kristálynövesztéssel, mivel a természetben nem találhatóak meg olyan módosulatok, melyek tartalmaznák a CoO_4 tetraédert, ami a vizsgált anyagok mágneses és elektromos tulajdonságainak kialakításában központi szerepet játszik. Az anyagcsalád kutatása technológiai szempontból elsősorban a sztatikus magnetoelektromos tulajdonságok miatt indokolt, melyek lehetővé teszik, hogy ezen anyagok polarizációját külső mágneses térrel, a mágnesezettségüket külső elektromos térrel tudjuk szabályozni. Ebben a fejezetben az anyagcsalád kristályszerkezetének bemutatása után ismertetem a magnetoelektromos effektus mikroszkópikus eredetét, majd az anyagcsaládon végzett sztatikus mérések szakirodalmát foglalom össze.

2.1. Kristályszerkezet

Az anyagcsaládból a $Sr_2CoSi_2O_7$ anyagot vizsgáltam, illetve a $(Ca, Sr)_2CoSi_2O_7$ -en is végeztem optikai méréseket. A $Ba_2CoGe_2O_7$ -ról hasonló témában Szaller Dávid írt diplomamunkát[19]. Mivel a $Sr_2CoSi_2O_7$ egy viszonylag új anyag, egyenlőre kevés mérési eredmény található róla a szakirodaloman, ezért a már régebb óta kutatott $Ba_2CoGe_2O_7$ -ról publikált eredményeket is áttekintem.

Az anyagcsalád kristályszerkezete a 2.1. ábrán látható.



2.1. ábra. Az ábrán az akermanát anyagcsalád kristályszerkezete látható a $Sr_2CoSi_2O_7$ példáján bemutatva. Bal oldalon: a kristály rétegekből áll, melyeket a Sr^{2+} ionok kötnek össze; illetve a [001] tengelyű 4 fogású forgatási szimmetriát jelöltem. A jobb oldalon egy réteg látható felülnézetben, melyen a kristály [010] tengelyű 2 fogású forgatási, és [110] irányú, a rétegekre merőleges tükrözési szimmetriái vannak jelölve. A rétegek CoO₄, és SiO₄ tetraéderekből állnak.

A kristály rétegesen épül fel: a rétegek CoO₄ és SiO₄tetraéderekből állnak (előbbiek valamivel nagyobb méretűek), melyeknek közös O csúcsai vannak, a rétegeket pedig Sr²⁺ ionok kötik össze egymással. A későbbiek szempontjából fontos megemlíteni, hogy az [110] irányhoz képest a CoO₄ tetraéderek felső élei felváltva $\pm \alpha$ szöggel térnek el a (001) síkon belül, ahol $\alpha \cong \frac{45^{\circ}}{2}$. Ezt a szöget a Ca₂CoSi₂O₇ anyagra neutrondiffrakcióval határozták meg, $\alpha \cong 24^{\circ}$ adódott [20]. A [001] tengellyel párhuzamosan egy 4 fogású forgatási szimmetriája van a rendszernek, az erre merőleges síkban pedig (tehát a rétegek síkjában) két 2 fogású forgatása a [010] illetve a [100] tengelyekkel párhuzamosan (ezek közül az egyik a 2.1. ábra jobb oldali paneljén van jelölve). Ugyancsak a 2.1. ábra jobb oldalán látható egy tükörsík jelölése; ezen kívül még egy tükörsíkja van a kristálynak az első tükörsíkra, és a rétegekre merőlegesen. A kristály $P\bar{4}2_1m$ tércsoportja inverziós szimmetriát nem tartalmaz.

Az anyagcsalád különböző tagjai között csak a nem mágneses elemek jelentik a különbséget. A Ba₂CoGe₂O₇ anyagra az elemi cella méretei a következőek 10K hőmérsékleten: a = b = 8,41 Å, illetve c = 5,537 Å, ahol c a [001] irányban a rácsállandó [19]. Így két szomszédos Co atom távolsága az [110] illetve az [110] irányban is $\frac{a}{\sqrt{2}} = 5,95$ Å. A Sr₂CoSi₂O₇ esetén a rácsparamétereket még nem határozták meg szóráskísérletekkel.

2.2. Mágneses rend az alapállapotban

A Co^{2+} ionok a tetragonális síkon belül négyzetrácsot alkotnak. Az ionok legkülső alhéja a 3d, melyen hét darab elektron helyezkedik el. Egy szabadon lévő Co atom öt darab 3d pályája azonos energiaszinten lenne, így ötszörösen degenerált pályát kapnánk. Azonban a tetraéderes szerkezetben a Co atom körül lévő négy O atom módosítja az egyes pályák energiáját, így az ötszörösen degenerált energiaszint két, egyenként kétszeresen illetve háromszorosan degenerált energiaszintre szakad fel. Az alhéjon elhelyezkedő hét elektron ezért először az alacsonyabb energiájú kétszeresen degenerált pálya négy helyét foglalja el, ezzel teljesen betöltve ezt az "alhéjat", majd a madarék három magasabb energiájú elektron a felső három pályán helyezhedik el a Hund-szabályoknak megfelelően. A d pályák és betöltésük sémája a 2.7. ábrán látható. Az így kialakuló konfigurációban $S = \frac{3}{2}, L = 0$ s így a teljes impulzusmomentum, mely a spin- (S), és a pályaimpulzusmomentumból (L)adódik össze $J = \frac{3}{2}$ lesz.

Az anyagcsalád kobalt alapú kristályainak Néel hőmérséklete (ez alatt a hőmérséklet alatt lesznek a kristályok antiferromágnesesen rendezettek) Sr₂CoSi₂O₇ esetén $T_N=7$ K illetve Ba₂CoGe₂O₇ esetében $T_N=6,7$ K [21]. Az antiferromágneses rend úgy alakul ki, hogy a két alrácson lévő spinek egymással ellentétes irányban állnak be.



2.2. ábra. Ba₂CoGe₂O₇ mágnesezettség mérése a külső tér nagyságát változtatva különböző kristálytani irányokban [22]. A mágneses teret növelve a mágnesezettség egy idő után telítődik; c irányú, a szaturációsnál kisebb külső teret használva a mágnesezettség körülbelül fele akkora, mint a síkban fekvő tér esetén.

Neutronszórási kísérletekkel mérték a $Ba_2CoGe_2O_7$ mágnesezettségét a külső tér különböző irányú beállítása esetén. Ezekből a mérésekből arra következtettek, hogy a kristály könnyűsíkú antiferromágneses renddel bír [22]. A külső mágneses tér nagyságát növelve a kezdetben arra merőlegesen beálló spinek egyre inkább kihajlanak a külső tér irányába, folyamatosan növekvő eredő mágnesezettséget eredményezve. Végül egy küszöbértéknél szaturálódik a mágnesezettség, ferromágneses fázisba kerül a kristály. Ha a külső tér a síkban van, akkor ez a küszöbérték lényegesen kisebb, mintha a tér a c irányba mutatna, illetve a mágnesezettség ennek megfelelően a síkban lévő adott nagyságú tér esetén lényegesen nagyobb, mint a c irányba mutató tér esetén. A mágneses tér különböző irányainál mért mágnesezettség görbék a 2.2. ábrán láthatóak.

A 2.3. ábrán látható mágnesezettség mérések megerősítik, hogy könnyűsíkú antiferromágnesről van szó, hiszen itt is azt látjuk, hogy a kristály c tengelyével párhuzamosan jelentősen kisebb mágnesezettség kelthető, mint az arra merőleges síkban.



2.3. ábra. $Ba_2CoGe_2O_7$ mágneses szuszceptibilitásának hőmérsékletfüggése [21]. Az ábrán a c tengellyel párhuzamosan, illetve arra merőleges síkban mért mágnesezettség görbék láthatóak. A jobb felső sarokban az alacsony hőmérsékleti adatok láthatóak kinagyítva, itt a c-vel párhuzamos mérések esetén különböző eredményt kapunk FC (mágneses teret bekapcsolva hűtjük le a mintát a kívánt hőmérsékletre) illetve ZFC (mágneses tér nélkül hűtjük le a mintát, és utána kapcsoljuk be a mágneses teret) mérések esetén.

A 2.4. ábrán látható mágnesezettség mérések tanulsága szerint ha elég nagy a külső tér, akkor lényegében akadálytalanul forgathatóak a spinek a síkban, a mágnesezettség konstans a külső teret körbeforgatva. Csak nagyon kis mértékű anizotrópia van jelen, ami a kis külső térrel végzett mérés esetén érzékelhető: a 2.4. ábra alsó felén az látszik, hogy a külső teret forgatva a mágnesezettség 180°-os forgatásra nézve periodikus, és az [110] irányokban lesz extrémuma, amiből arra következtethetünk, hogy a spinek alapállapotban a 2.1. ábra jobb oldalán lévő négyzet átlója mentén állnak be, nem pedig az oldalak irányában. A két átló iránya viszont teljesen ekvivalens, az adott mintától függ a kialakuló két domén aránya, és így a 2.4. ábra alsó részén látható ingadozásnak amplitúdójának nagysága is. Az ábrán szereplő konkrét esetben azt láthatjuk, hogy az [110] irányú domén populációja nagyobb, mivel az [110] irányú külső térnél ezek a spinek tudnak kihajolni a külső tér irányába, és mágnesezettséget létrehozni. Összegezve az eddig leírtakat: a kristály egy könnyűsíkú antiferromágnes, melynek síkjában csak kis mértékű anizotrópia van jelen.



2.4. ábra. Ba₂CoGe₂O₇ mágnesezettség mérése a külső teret a könnyű síkban forgatva [23]. Kis külső tér esetén megfigyelhető anizotrópia, nagyobb tér esetén ez már elhanyagolható.

A mágnesezettségnek a mágneses tér nagyságától és irányától való függését $Sr_2CoSi_2O_7$ esetében is vizsgálták. A kapcsolódó irodalmi eredményeket a 2.5. ábra mutatja. Az ábra felső részén a 2.2. ábrához hasonló módon a mágnesezettség-mágneses tér grafikon látható, míg az alsó felén az elektromos polarizáció mágneses tértől való függése figyelhető meg. 2 Az akermanát anyagcsalád kristályszerkezete és sztatikus tulajdonságai



2.5. ábra. $Sr_2CoSi_2O_7$ mágnesezettség és polarizáció mérés a külső mágneses tér nagyságát változtatva különböző kristálytani irányokban [24]. A mágneses tér nagyságát növelve a mágnesezettség egy idő után szaturálódik; c irányú külső teret használva a mágnesezettség körülbelül feleakkora kis külső teret használva, mint a síkban fekvő tér esetén. A polarizáció a szaturáció felé közeledve elkezd csökkenni, majd előjelet vált.

2.3. Multiferroikus tulajdonságok

A kutatás motivációját adó magnetoelektromos csatolás kísérleti vizsgálata látható a 2.6. ábra alsó részén, illetve az előző részfejezet végén található 2.5. ábrán. A külső mágneses teret a síkban forgatva a c irányú polarizáció szinuszosan változik.



2.6. ábra. A polarizáció nagysága a könnyű síkban forgatott mágneses tér függvényében [25]. Az ábra jobb oldalán látható grafikonon a külső mágneses tér szögének függvényében van ábrázolva a polarizáció tetragonális síkbeli komponense, mely a mérés hibáján belül nulla (P_a), a c tengellyel párhuzamos komponense pedig szinuszosan függ a mágneses tér elforgatásának kétszeresétől, illetve a már korábban a 2.4. ábra felső részén látott mágnesezettség. Bal oldalon a mérési elrendezés sematikus ábrája látható, az ábra tetején pedig a kitüntetett kristálytani irányokba mutató mágneses tér esetén kialakuló mágneses rend.

Ennek az a magyarázata, hogy a spin irányától függ a Co^{2+} ion oxigénekkel kialakuló kötésének erőssége, ezt írja le a spinfüggő p-d hibridizáció modell [25]. A Co^{2+} ion O atomokkal megvalósuló kötésének erőssége attól függ, hogy az ion mágneses momentuma milyen irányba mutat, s akkor a legerősebb, amikor az adott kötéssel párhuzamos. Így ha valamelyik O-O tengellyel párhuzamosan áll a spin a tetragonális síkban, akkor azzal a két oxigénnel erősebb lesz a kötése, mint a másik kettővel, ezért függőlegesen a *c* irányban elmozdul, ami töltésátrendeződést jelent, azaz függőleges irányban polarizáció alakul ki. Ha a spint elforgatjuk 90°-kal, akkor a másik két oxigén atommal lesz erősebb a kötés, és azok irányába mozdul el a központi ion, így a korábbival ellentétes előjelű polarizáció keletkezik. Mivel külső mágneses térrel a spinek iránya befolyásolható (a külső térre merőlegesen állnak be a síkban, illetve a tér irányában kicsit kihajlanak nem túl nagy tér esetén), a polarizáció nagysága is függ a külső mágneses tér irányától.



2.7. ábra. Az ábrán a CoO_4 tetraéder látható. Jobb oldalt az öt darab 3d pálya felhasadása, ami Co^{2+} ion 3/2-es mágneses momentumát magyarázza, az ábra alján pedig a kialakuló elektromos polarizáció a spinfüggő p-d hibridizáció modell alapján [25].

A 2.7. ábrán látható a CoO₄ tetraéder, melyben a spin és a négy kobalt-oxigén kötés szögétől fog függeni az elemi polarizáció, ez az összefüggés látható az ábra alján. A két alrács járulékának összeadásakor figyelembe kell venni a tetraéderek által bezárt szöget, amit az előző alfejezetben vezettem be. Az arányossági tényező kísérletekből illeszthető, illetve első elvekből sűrűségfunkcionál számításokból is meghatározható [26], azonban a polarizáció mágneses tér függésének kvalitatív egyezése ellenére az első elvekből levezetett arányossági tényezőben egy nagyságrend eltérés tapasztalható a kísérleti értékhez képest.

2.4. Magas hőmérsékleti tulajdonságok

Magas hőmérsékleten a rendezett antiferromágneses rend felbomlik, így a várakozások szerint a magnetoelektromos csatolás is megszűnik. Azonban a mérések nem ezt mutatják: a 2.8. ábra alsó felén a síkban fekvő külső tér nagyságának függvényében a c irányú polarizáció van ábrázolva különböző hőmérsékleteken. Azt látjuk, hogy az átalakulási hőmérséklet (T_N =6,7 K) fölött is jelentős polarizációt tudunk mérni nagy mágneses terek mellett. Az ábra felső részén pedig a mágnesezettség görbék láthatóak, melyeken a várakozásoknak megfelelően a hőmérsékletet növelve csökkenő mágneses szuszceptibilitást látunk, azaz adott térerősség mellett nagyobb hőmérsékleten kisebb lesz a mágnesezettség.



2.8. ábra. Polarizáció c tengellyel párhuzamos komponense és mágnesezettség több hőmérsékleten mért értékei a külső [110] irányú mágneses tér függvényében [27].



2.9. ábra. A mágneses szuszceptibilitás inverze a hőmérséklet függvényében a c tengely irányában (piros adatsor), illetve a síkban fekvő (zöld adatsor) kis mágneses tér mellett mérve [22]. A grafikonon a magas hőmérsékleti inverz szuszceptibilitásra illesztett egyenes (fekete vonal) az antiferromágnesekre vonatkozó - a 2.1. képlet által definiált -, a Curie-Weiss törvénnyel analóg összefüggés.

A 2.9. ábrán látható mágneses szuszceptibilitás a korábbiakkal összehangban van: a c irányú külső tér esetén kisebb lesz a mágnesezettség, így a szuszceptibilitás inverze ekkor

lesz nagyobb. A szuszceptibilitás a hőmérsékletet növelve csökken, hiszen a termikus hatások miatt a spineknek egyre kisebb része áll be a külső tér irányába. Az erre vonatkozó összefüggés:

$$\chi \sim \frac{1}{T + T_N} \ . \tag{2.1}$$

A gyakorlati alkalmazások szempontjából ezek a mérési eredmények rendkívül fontosak, hiszen azt mutatják, hogy az antiferromágneses rend 6, 7 K-en való megszűnésével a mágneses-elektromos csatolás nem szűnik meg, hanem akár 100 K-en is jelen van még, ami lehetőséget ad arra, hogy folyékony nitrogénes hűtést alkalmazva (melynek forráspontja 77 K) kihasználjuk a jelenséget a technológiai alkalmazásokban.

3 Az akermanát anyagcsalád optikai tulajdonságai

Az anyagcsalád sztatikus tulajdonságainak tárgyalása után az elmúlt évek optikai kutatásainak eredményét foglalom össze. Elsősorban a témavezetőm és csoportja által publikált cikkek, és a velük együttműködő elméleti fizikával foglalkozó kutatók munkásságát dolgoztam fel.

A 1. fejezetben láttuk, hogy irányfüggő effektusok megfigyelésére több geometriában és különböző szimmetriával bíró anyagok esetén is lehetőség van, melyek közül az általunk vizsgált anyagcsaládban két eset valósítható meg. Egyrészt az anyagra a kristálytani [100] illetve [010] irányokban (a továbbiakban *a* és *b* tengely) külső mágneses teret kapcsolva a kristály királissá tehető, s a mágneses teret forgatva válthatunk a két enantiomer között, ami a magneto-királis kettőstörés és dikroizmus megjelenését teszi lehetővé. Másrészt [110] irányú külső mágneses térben a [001] tengely irányában (a továbbiakban *x* illetve *c* irány) elektromos polarizáció alakul ki a 2. fejezetben ismertetettek alapján. Ennek köszönhetően toroidiális momentum lép fel az [110] tengely irányában (a továbbiakban y irány), mellyel párhuzamosan terjedő fény esetén ugyancsak tapasztalhatunk irányfüggő effektusokat.

3.1. Toroidiális momentum által indukált irányfüggő anizotrópia

Először a véges toroidiális momentummal jellemzett geometriában végzett mérések eredményét foglalom össze. A Ba₂CoGe₂O₇ transzmisszióját vizsgálta a témavezetőm csoportja 2011-ben [7], az általam használt Fourier-transzformációs módszertől eltérő, időfelbontásos THz spektroszkópiát alkalmazva. Ezáltal a mintán áthaladó fénynyaláb amplitúdója és fázisa is meghatározható, ami lehetővé teszi a minta komplex törésmutatójának mérését. A képzetes részt reprezentáló abszorpciós spektrumok a 3.1. ábrán láthatók. Az ábra felső része a mérések elrendezését mutatja. A külső mágneses tér az x tengely irányába mutat, így a mágnesezettség is. A polarizáció ennek megfelelően a c tengellyel párhuza-

3 Az akermanát anyagcsalád optikai tulajdonságai

mos, s ebből következően a toroidiális momentum, ami e két mennyiség keresztszorzatából adódik, az y tengely irányába mutat. Ha a mágneses tér irányát megfordítjuk, akkor a mágnesezettség iránya is megfordul, azonban a polarizáció nem változik, így a toroidiális momentum előjelet vált. Hasonlóan, ha a külső teret nem változtatom meg, viszont a mintát 180°-kal elforgatom az y tengely körül, akkor a polarizáció vált előjelet, de a mágnesezettség irányát a külső tér rögzíti, így a toroidiális momentum ebben az esetben is az ellentettjére változik. Ha pedig mindkét módosítást végrehajtjuk, akkor mind a polarizáció, mind a mágnesezettség ellentétes előjelre vált, s emiatt T nem változik. Az ábra alsó részén láthatóak a négy mérési elrendezésben felvett spektrumok különböző nagyságú külső terek esetén: jól látható, hogy a négyből kettő-kettő minden esetben megfeleltethető egymásnak, viszont páronként eltérnek, a toroidális momentum előjelváltásának megfelelően.



3.1. ábra. $Ba_2CoGe_2O_7$ -on mért abszorpciós spektrum a toroidiális momentum irányával párhuzamos fénynyaláb esetén [7]. A különböző nagyságú mégneses térben mért spektrumok a függőleges tengely mentén el vannak tolva a mágneses térrel arányos mértékben. A pozitív és negatív mágneses térben mért spektrumok sötét- és világoskék színnel vannak ábrázolva. A minta az eredeti helyzetéhez képest a jobb oldali ábrán 180°-kal el van forgatva az y tengely körül. Mindkét esetben az x tengellyel párhuzamos a külső mágneses tér.

Ugyanebben a [7] cikkben vizsgálták a mágneses tér nélküli abszorpciós spektrumokban megjelenő gerjesztési módusok polarizáció- és hőmérséklet függését, ezt mutatja a 3.2. áb-



3.2. ábra. Ba₂CoGe₂O₇-on mért abszorpciós spektrum külső tér nélkül a hőmérséklet illetve a fény polarizációjának függvényében [7]. Bal oldalon a vizsgáló fénynyaláb különböző irányú elektromos és mágneses komponense esetén mért abszorpciós spektrum, jobb oldalon pedig a hőmérsékletfüggés látható egy adott mérési konfiguráció esetén.

A mintának külső mágneses tér nélkül két gerjesztési módusa van 0,5 THz-nél, illetve 1 THz-nél, ez látható a 3.1. ábra alsó két-két spektrumán (itt még közel nulla a külső tér), illetve a 3.2. ábra mindkét oldalán. Azt tapasztaljuk, hogy a fény két komponensének irányát változtatva a 3.2. ábra bal oldali paneljének megfelelően a 0,5 THz-es módus eltűnik a középső esetben. Mivel csak a mágneses komponens irányát változtattuk, arra következtethetünk, hogy ez a módus a mágneses térrel gerjeszthető csak. A másik, 1 THz-es módus minden esetben megfigyelhető a spektrumokon, amiből adódik, hogy ez a gerjesztés mind az elektromos, mind a mágneses térrel csatolásban van. A jobb oldali ábrán a módusok hőmérsékletfüggése látható zérus mágneses térben a bal oldali alsó konfigurációnak megfelelő polarizációban. Azt látjuk, hogy a 0,5 THz-es módus eltűnik az átalakulási hőmérséklet felett, ahogyan azt el is várjuk egy szokásos magnon-gerjesztéstől, viszont a másik módus az anyag Néel hőmérséklete felett is megfigyelhető, bár kiszélesedik és a frekvenciája csökken.

ra.

3.2. Magneto-királis dikroizmus (MChD)

A 3.3. ábrán látható spektrumok a bevezetőben elmondottak szerint a könnyű síkba eső, [010] irányú külső mágneses térben lettek mérve. Az ábra jobb oldalán az abszorpciós spektrum, illetve a polarizáció forgatás és az ellipticitás frekvenciafüggése látható. Az abszorpciós spektrumon most is megfigyelhető a két korábban látott 0,5 THz-s és1 THz-s módus, melyeket $B_{DC} = 7 \text{ T}$ külső tér felhasít. Emellett alacsony, 0,3 THz frekvenciánál egy úgynevezett Goldstone-módus is megjelenik, amelynek frekvenciája a mágneses tér nagyságával arányos. A középső és alsó ábrán látható a polarizáció forgatás és ellipticitás spektrum. A várakozásoknak megfelelően a mágneses tér által királissá tett kristály cirkuláris kettőstörést és dikroizmust mutat. Az ellentétes irányban álló külső terek esetén mért abszorpcióban, polarizációforgatásban és ellipticitásban nem figyelhető meg számottevő különbség. Mindhárom ábrán a fekete görbe az elméletileg jósolt spektrumokat mutatja $n \approx 10$ spinre végzett egzakt diagonalizáció számítások alapján.



3.3. ábra. Ba₂CoGe₂O₇ mágneses és királis fázisában mért abszorpciós, polarizáció forgatás és ellipticitás spektrumok [18].

A 3.3. ábra jobb oldalán három eltérő konfigurációban végzett mérés eredménye látható.

Az abszorpciós spektrumok a három esetben megegyeznek, viszont a polarizációforgatásés ellipticitás spektrumokban megjelenik a királis anyagokra jellemző viselkedés. A külső teret az [100] tengely irányából az [010] tengely irányába fordítva a mágneses tér hatására az ellentétes enantiomer alakul ki, emiatt ellentétes polarizáció forgatást kapunk. A B_{DC} || [110] irányú mágneses tér nem sérti a kristály tükörszimmetriáit, azaz ezen köztes térirány esetén az anyag nem lesz királis, amit alátámaszt, hogy ebben az esetben nem tapasztaltak optikai aktivitást. A mágnesesen indukált kiralitás megjelenése alapján jogos az a várakozás, hogy az abszorpciós spektrumban nagyobb mágneses terek esetén irányfüggő jelenségek lehetnek megfigyelhetőek.

A 3.4. ábrán láthatóak a $B_{DC}||[010]$ külső térrel - azaz a királis esetben - Faraday konfigurációban (k||B) mért abszorpciós spektrumok a két merőleges lineárisan polarizált fénynyalábra a mágneses tér függvényében. A piros görbék a pozitív, a kékek a negatív külső tér mellett mért spektrumok, melyeket a mágneses tér nagyságával arányosan eltolva ábrázoltak. Az irányfüggés mindkét polarizációban egyértelműen látszik, a színes sávval kiemelt esetekben pedig jelentős az effektus nagysága.



3.4. ábra. Ba₂CoGe₂O₇-on mért abszorpciós spektrum Faraday konfigurációban a két lineárisan polarizált nyalábra [18].

Hasonló méréseket $Ca_2CoSi_2O_7$ -on is végeztek, melynek eredménye a 3.5. ábrán látható. Az ábra *a* és *b* részét összehasonlítva azt tapasztaljuk, hogy a két enantiomeren mért spektrumok megegyeznek ellentétes előjelű külső tér esetén, azaz például a jobbkezes kristályon a mágneses térrel megegyező irányban terjedő nyaláb esetén mért spektrum megegyezik a balkezes kristályon a mágneses térrel ellentétesen terjedő nyaláb esetén kapott spektrummal. (A minta orientációja, a külső tér iránya és a fényterjedés iránya az ábrák jobb alsó sarkában látható.) Az irányfüggést leíró magneto-elektromos szuszceptibilitás előjelváltása a két konfiguráció között az ábra c részén látható. A minta [001] irány körüli 90°-os forgatása az ellentétes enantiomerre való átváltásnak felel meg



3.5. ábra. Ca₂CoSi₂O₇-on mért abszorpciós spektrumok Faraday konfigurációban [28].

3.3. A mágneses gerjesztési spektrumok elméleti leírása

A 3.6. ábrán láthatóak a $Ba_2CoGe_2O_7$ anyag különböző konfigurációkban mért abszorpciós spektrumai, illetve a gerjesztések multibozon spinhullám elméletből számolt mágneses tértől való függése [29]. Az ESR jelzésű mérési adatok a gerjesztés elektron spin rezonancia módszerrel meghatározott helyét jelölik. Ha az anyagot klasszikusan, két alrács antiferromágnesként kezeljük, akkor két módust kapunk: ezek a *b* ábrán látható két legkisebb frekvenciánál induló módusok. Ezen gerjesztések klasszikus spinhullám modellben való számítására a későbbiekben még visszatérek a 7. fejezetben. A további módusok azonban nem magyarázhatók a spineket egyszerű vektornak feltételezve, azonban a spin magasabb rendű momentumainak figyelembe vételével megkaphatjuk ezen gerjesztési ágak mágneses tér függését is.



3.6. ábra. Ba₂CoGe₂O₇-on mért abszorpciós spektrumok és az elméletileg számolt módusok mágneses tértől való függése [29].

Észrevehetjük, hogy a módusok menetében ~ 16 T nagyságú külső térnél van egy törés, ami pont annak a mágneses térnek felel meg, aminél korábban a 2.2. ábrán a mágnesezettség telítődött.

3.4. Inelasztikus neutronszórási kísérletek

Optikai kísérletek során a gerjesztéseket fotonok hozzák létre, melyek impulzusa elhanyagolható az elemi reciprok rácsvektoroknak megfelelő kváziimpulzushoz képest. Emiatt a fotonok csak a Brillouin zóna középpontjában képesek magnonokat és fononokat gerjeszteni. Neutronszórási kísérletekkel azonban lehetőségünk van a gerjesztési spektrum hullámszám függésének, az úgynevezett diszperziós relációnak a feltérképezésére is. Egy ilyen a Ba₂CoGe₂O₇-en elvégzett inelasztikus neutronszórási kísérlet eredményét mutatja a 3.7. ábra [30]. A korábbi optikai spektrumokon látott 0,5 THz-es módus a 3.7. ábrán a felső diszperziós ág zérus hullámhossznál felvett 2,25 mV-os értékének felel meg.



3.7. ábra. $Ba_2CoGe_2O_7$ -on elasztikus neutronszórással mért abszorpciós spektrumok zérus mágneses tér mellett a hullámszám függvényében [30]. A szaggatott és a folytonos vonal az elméletileg számolt módusok görbéjét mutatják, amikre a mért adatokat illeszkednek.

A korábban a 3.6. ábrán látható 1 THz-es módust az [30] publikációban még nem figyelték meg, de azóta ezt a módust is megtalálták a neutronszórási kísérletekben is [31].

4 A Neumann-elv alkalmazása időtükrözési szimmetriák figyelembe vételével

4.1. A Neumann-elv

A korábbi fejezetekben már megismerkedtünk a szilárd anyagokat jellemző szimmetriacsoport fogalmával. Most a szimmetriaműveletek segítségével bevezetjük a Neumannelvet, mely az anyagot jellemző válaszfüggvények számításában nagyfokú egyszerűsítésre ad majd lehetőséget.

A Neumann-elv szerint ha egy kristály rendelkezik egy adott geometriai szimmetriatulajdonsággal, akkor az ez által összekötött irányokból az anyag azonosan viselkedik. Például egy 'z' irányú 4 fogású forgástengellyel rendelkező anyag ugyanolyan az 'x' illetve az 'y' irányból nézve, és például az egyenáramú elektromos vezetőképessége megyegyezik az 'x' és 'y' irányban folyó áram esetén. Általánosan igaz, hogy az anyagot jellemző összes makroszkópikus tenzormennyiségnek bírnia kell az anyagot jellemző szimmetriákkal. Ez matematikailag megfogalmazva a következőket jelenti egy v vektormennyiségre, illetve egy σ tenzormennyiségre:

$$\hat{R}v = v , \qquad (4.1)$$

$$\hat{R}\sigma\hat{R}^{-1} = \sigma , \qquad (4.2)$$

ahol \hat{R} a kristály egy térbeli szimmetriája. Fontos megjegyeznünk, hogy a szokásospolárvektorként transzformálódó mennyiségeken kívül (sebesség, polarizáció, helyvektor) találkozhatunk axiális vektorokkal is (mágneses tér, impulzusmomentum), illetve olyan tenzorokkal, melyek a megszokottól eltérően, egyes indexükben polárvektor koordinátaként, más indexükben axiálvektor koordinátaként transzformálódnak. Ha az impulzusmomentumot tekintjük, mely a sebesség és a helyvektor vektorszorzatából számolható: tekintsünk egy tükrözést, aminek síkjára merőleges az impulzusmomentum. Ekkor a helyvektor, és a sebességvektor is a tükörsíkban van, így nem változnak. Ebből pedig azt kapjuk, hogy tükrözéskor az impulzusmomentum nem -1-el, hanem +1-el szorzódik. Hasonlóan a mágneses dipól vektort ha egy olyan tükörsíkra tükrözünk, melyben benne van ez a vektor, akkor a megszokottal ellentétben nem marad helyben, hanem -1-szeresére változik, hiszen az őt kiváltó kis köráram iránya a tükrözés határsára megfordul.

Ha 2 vagy 4 fogású forgatásunk, illetve tükrözési szimmetriánk van, akkor a (4.2). képlet helyett egyszerűbben is eljárhatunk: a tenzor elemei úgy transzformálódnak, mint a helyvektorok koordinátáinak nem kommutatív szorzata. Tehát például egy 'z' tengely irányú 4 fogású forgástengely esetén a koordináták transzformációja +90°-os forgatás után:

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} y \\ -x \\ z \end{bmatrix}$$
(4.3)

és ez alapján egy poláris vektorokat összekötő tenzor (például vezetőképesség vagy dielektromos tenzor) elemeinek transzformációja:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \sigma_{yy} & -\sigma_{yx} & \sigma_{yz} \\ -\sigma_{xy} & \sigma_{xx} & -\sigma_{xz} \\ \sigma_{zy} & -\sigma_{zx} & \sigma_{zz} \end{bmatrix}.$$
 (4.4)

Az így kapott mátrixnak meg kell egyeznie az eredetivel, amiből 9 egyenlőséget kapunk. Az adott kristály összes szimmetriáját felhasználva kiszámolhatjuk a transzformált tenzorokat, és a kapott egyenletek segítségével az eredeti általános alakból egy jóval egyszerűbbet kaphatunk, vagyis az anyag szimmetriái lecsökkentik a független tenzorelemek számát. A fenti négyfogásos szimmetria esetén például a következő alakra egyszerűsödik a tenzorunk:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0\\ -\sigma_{xy} & \sigma_{xx} & 0\\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{bmatrix},$$
(4.5)

azaz a korábbi 9 helyett már csak 3 független eleme lesz. Mivel két axiális vektor szorzata ugyanúgy transzformálódik, mint két, velük párhuzamos poláris vektor szorzata, az axiális vektorokat összekötő tenzorok (például mágneses szuszceptibilitás) is (4.5) alakúak lesznek. Ezért két, azonosan transzformálódó vektormennyiség közti kapcsolatot leíró tenzorokat poláris tenzoroknak nevezzük és azonos módon együtt kezelhetjük.

4.2. Időtükrözési szimmetria figyelembe vétele

Az idő tükrözését, mint szimmetiaműveletet az anyag alkotóinak "mozgásán" keresztül, például a mágneses tulajdonságokon keresztül értelmezhetjük. Az időtükrözött rendszerben az áramok és a mágneses momentumok irányát megfordítjuk. A mágneses renddel nem rendelkező anyagok nem változnak az időtükrözés hatására, ezért bármely, az anyag külső térre adott válaszát leíró tenzorelem is szimmetrikus az időtükrözésre. Mágnesesen rendezett kristályok esetén olyan térbeli transzfomációk is lehetnek, melyek csak időtükrözéssel egybekötve szimmetriaműveletek. Ennek jelölése az adott művelet utáni ' jel. Tehát például a 42'2' jelölés azt jelenti, hogy az anyagnak van egy 4 fogású forgástengelye, illetve két erre merőleges tengelyű 2 fogású forgatási szimmetriája időtükrözéssel egybekötve.

A korábban bevezetett Neumann-elvet kiterjeszthetjük ezekre a műveletekre is. Ha egy időtükrözéssel egybekötött szimmetriaművelet térbeli részének hatását vizsgálva egy tenzorelemre például a $\sigma_{ij} = -\sigma_{ij}$ összefüggést kapjuk, az nem azt jelenti, hogy a tenzorelem eltűnik, csupán annyit, hogy az időtükrözésre nézve antiszimmetrikus lesz, melynek jelölése: σ_{ij}^A . Ehhez hasonlóan különböző tenzorelemek között is kaphatunk egyéb, az időtükrözést tartalmazó összefüggéseket. A konkrét számításokat a 42'2' illetve 22'2' pontcsoporttal bíró anyagok esetén mutatom be, s az így kapott eredményeket a következő fejezetben fogom felhasználni.

Egy tenzor összeköthet két poláris, egy poláris és egy axiális, illetve két axiális vektort. Például a $\chi^{em}(\omega)$ elektromágneses szuszceptibilitás tenzor az elektromos ter poláris vektorát köti össze a mágnesezettség axiálvektorával, míg a $\chi^{ee}(\omega)$ a külső elektromos teret a polarizációval (ahol mindkettő poláris vektor). Korábban már említettük, hogy a különböző vektorok máshogyan viselkednek egyes szimmetriaműveletekre nézve, így az őket összekötő tenzorok vizsgálatánál is figyelni kell erre. Szerencsénkre azonban az általunk vizsgált szimmetriacsoportokban csak forgatások szerepelnek, melyekre nézve minden tenzor ugyanúgy viselkedik.

A négyfogású forgatásra kapott eredmény már az előző részfejezetben is szerepelt az (4.5) képletben. Az x tengelyű 2' szimmetriaművelet hatása a már redukált tenzorra:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0\\ -\sigma_{xy} & \sigma_{xx} & 0\\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & -\sigma_{xy} & 0\\ \sigma_{xy} & \sigma_{xx} & 0\\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{bmatrix},$$
(4.6)

amiből a következő összefüggéseket tudjuk leolvasni: σ_{xx}^S , σ_{zz}^S , illetve σ_{xy}^A lesz, így a tenzor a következő alakban írható:

4 A Neumann-elv alkalmazása időtükrözési szimmetriák figyelembe vételével

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx}^S & \sigma_{xy}^A & 0\\ -\sigma_{xy}^A & \sigma_{xx}^S & 0\\ 0 & 0 & \sigma_{zz}^S \end{bmatrix}.$$

$$(4.7)$$

A harmadik szimmetriaműveletet vizsgálva további megszorítást már nem kapunk a tenzor elemeire, a (4.7.) a végleges eredmény.

A 22'2' szimmetriacsoport esetén is hasonlóan járunk el. Először a z tengelyű, időtükrözés nélküli műveletet vesszük figyelembe:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & -\sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & -\sigma_{yz} \\ -\sigma_{zx} & -\sigma_{zx} & \sigma_{zz} \end{bmatrix},$$
(4.8)

amiből a $\sigma_{xz} = \sigma_{yz} = \sigma_{zx} = \sigma_{zy} = 0$ egyszerűsítéseket tudjuk leolvasni. A további két műveletet figyelembe véve végül a következő alakot kapjuk:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx}^S & \sigma_{xy}^A & 0\\ \sigma_{yx}^A & \sigma_{yy}^S & 0\\ 0 & 0 & \sigma_{zz}^S \end{bmatrix} .$$

$$(4.9)$$

Tehát az anyag optikai viselkedését a spektrum nagy hullámhosszú tartományában leíró 4 tenzor - χ^{em} , χ^{mm} , χ^{me} , χ^{ee} - alakját az (4.7.) illetve (4.9.) képletek mutatják 42'2' és 22'2' pontszimmetria esetén.

4.3. A Kubo-formula

Egyensúlyban lévő rendszer kis perturbációkra adott válaszát a lineáris válaszelmélet tárgyalja. Tekintsünk egy \hat{H}_0 Hamilton-operátorral leírt fizikai rendszert, amely egyensúlyban van. Kapcsoljunk be egy F(t) külső perturbáló teret, mellyel való kölcsönhatást a $\hat{H}'(t) = -\hat{A}F(t)$ operátor írja le, ahol A az a mennyiség, amelyhez a külső tér csatolódik, például az \hat{M} mágnesezettség a külső mágneses tér esetén. Ekkor egy másik a rendszer állapotát jellemző \hat{B} operátor várható értékének az egyensúlyi várható értékétől való eltérése a

$$\left\langle \triangle \hat{B} \right\rangle = \int_{0}^{\infty} \varphi^{BA}(t') \cdot F(t-t') \mathrm{d}t'$$
 (4.10)

képlet alapján a $\varphi_{BA}(t)$ válaszfüggvénnyel adható meg. Az integrál a kauzalitás elve miatt indul 0-tól: a $\langle \hat{B}(t) \rangle$ várható érték csak a külső tér olyan $F(\tau)$ értékeitől függhet, melyre $\tau \leq t$. A várható érték kifejezhető a rendszer időfüggő sűrűségopetárorával. Felhasználva a sűrűségopetáror iőfejlődését megadó Neumann-egyenletet a következő operátor-differenciálegyenletet kapjuk:

$$\frac{d \,\triangle \,\hat{\rho}}{dt} = \frac{i}{\hbar} \left[\hat{A}, \hat{\rho}_0 \right] F - \frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}_0, \triangle \hat{\rho} \right] \,. \tag{4.11}$$

Ezt az egyenletet megoldva, és behelyettesítve a várható érték képletébe - $\langle \hat{B}(t) \rangle = Tr(\hat{\rho}(t)\hat{B})$ - kapjuk a válaszfüggvény következő alakját:

$$\varphi^{BA}(t) = \frac{i}{\hbar} Tr\left(\hat{B}(t)\left[\hat{A}, \hat{\rho}_0\right]\right).$$
(4.12)

Felhasználva a nyom azonosságát ciklikus permutációkra adódik végül a Kubo- formula:

$$\varphi^{BA}(t) = \frac{i}{\hbar} \left\langle \left[\hat{B}(t), \hat{A}(0) \right] \right\rangle_0 , \qquad (4.13)$$

ahol a $\langle . \rangle_0$ a perturbálatlan rendszer egyensúlyi várható értékét jelöli. A következő összefüggéssel végül bevezetjük a kauzalitást is magába foglaló válaszfüggvényt:

$$\chi^{BA}(t) = \varphi^{BA}(t) \cdot \Theta(t) \tag{4.14}$$

A Kubo-formula erre ugyanúgy érvényes a Heaviside-függvény szorzótól eltekintve.

Érdemes továbbá a fenti (4.10.) képletet spektrálisan felbontani: a külső F(t) teret Fourier-transzformálva a rendszer egy frekvenciakomponensre adott válaszát vizsgáljuk. Mivel korábban feltettük, hogy a rendszer kauzális, a Fourier-transzformációt nem végezhetjük el a szokásos módon, így az integrálást a felső komplex félsíkon végezzük el, és az eredményt lefolyatjuk a valós tengelyre (ezt nevezzük adiabatikus bekapcsolásnak). Ekkor a \hat{B} operátor várható értékének az eltérése az egyensúlyi várható értéktől a t időpillanatban az ω frekvenciájú, adiabatikusan bekapcsolt $F(t, \omega) = \lim_{\varepsilon \to 0^+} F_{\omega} e^{-i(\omega+i\varepsilon)t}$ külső zavar hatására:

$$\Delta \hat{B}(t,\omega) = F(t,\omega) \cdot \chi^{BA}(\omega). \qquad (4.15)$$

Így a rendszer adott frekvenciájú perturbációra adott válaszát leíró lineáris válaszfüggvény

$$\chi^{BA}(\omega) = \lim_{\varepsilon \to 0^+} \int_{0}^{\infty} \varphi^{BA}(t) \cdot e^{i\omega t - \varepsilon t} dt$$
(4.16)

33

4 A Neumann-elv alkalmazása időtükrözési szimmetriák figyelembe vételével

alakban írható.

A fenti (4.13.) képletet a perturbálatlan rendszer \hat{H}_0 Hamilton operátorának sajátfüggvényrendszerében felírva, majd a (4.16.) képletben szereplő integrált elvégezve kapjuk a Kuboformula spektrális alakját:

$$\chi^{BA}(\omega) = \frac{i}{\hbar} \sum_{n,m} \frac{e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m}}{Z} B_{nm} A_{mn} \lim_{\varepsilon \to 0^+} \frac{i}{\omega + \frac{E_n - E_m}{\hbar} + i\varepsilon} , \qquad (4.17)$$

ahol Z a kanonikus állapotösszeg, B_{nm} illetve A_{nm} átmeneti mátrixelemek pedig a következőek: $B_{nm} = \langle n|B|m \rangle$ illetve $A_{nm} = \langle n|A|m \rangle$, ahol n és m a \hat{H}_0 sajátfügvényeit indexelik.

Ha a (4.17.) képletre alkalmazuk az időtükrözést (ami a mátrixelemekben a kezdeti és végállapotok felcserélésének, és a mágnesezettség operátor előjelváltásának felel meg), akkor a következő összefüggést kapjuk, kihasználva a mátrixelemek felcserélhetőségét:

$$[\chi^{me}]'_{ij} = -[\chi^{em}]_{ji} \quad . \tag{4.18}$$

Ha $[\chi^{me}]_{ij}$ az időtükrözésre nézve szimmetrikus, akkor $[\chi^{me}]_{ij} = -[\chi^{em}]_{ji}$ képletet kapjuk, ha pedig antiszimmerikus, akkor az $[\chi^{me}]_{ij} = [\chi^{em}]_{ji}$ összefüggést.

Így végül a kereszttenzorokra a következő alak adódik a 42'2' csoportban:

$$\chi^{em} = \begin{bmatrix} \chi_{xx}^{em,S} & \chi_{xy}^{em,A} & 0\\ -\chi_{xy}^{em,A} & \chi_{xx}^{em,S} & 0\\ 0 & 0 & \chi_{zz}^{em,S} \end{bmatrix}, \qquad (4.19)$$
$$\chi^{me} = \begin{bmatrix} -\chi_{xx}^{em,S} & -\chi_{xy}^{em,A} & 0\\ \chi_{xy}^{em,A} & -\chi_{xx}^{em,S} & 0\\ 0 & 0 & -\chi_{zz}^{em,S} \end{bmatrix}, \qquad (4.20)$$

illetve a 22'2' csoportban ehhez képest kicsivel általánosabb alakot, kettővel több szabadsági fokkal:

$$\chi^{em} = \begin{bmatrix} \chi^{em,S}_{xx} & \chi^{em,A}_{xy} & 0\\ \chi^{em,A}_{yx} & \chi^{em,S}_{yy} & 0\\ 0 & 0 & \chi^{em,S}_{zz} \end{bmatrix} , \qquad (4.21)$$

$$\chi^{me} = \begin{bmatrix} -\chi_{xx}^{em,S} & -\chi_{yx}^{em,A} & 0\\ -\chi_{xy}^{em,A} & -\chi_{yy}^{em,S} & 0\\ 0 & 0 & -\chi_{zz}^{em,S} \end{bmatrix} .$$
(4.22)

4.3 A Kubo-formula

A másik két tenzor esetében a (4.18.) képletnek megfelelő összefüggés, $[\chi^{ee}]_{ij} = [\chi^{ee}]_{ji}$ és $[\chi^{mm}]_{ij} = [\chi^{mm}]_{ji}$. Ezek az észrevételek a korábbi (4.7.) és (4.9.) képletekhez képest egy különbséghez vezetnek: a 22'2' csoportban egy további megkötést kapunk, ami miatt az offdiagonális elemek ugyanúgy viselkednek, mint a 42'2' csoportban. Így tehát a 42'2' szimmetriacsoportban a dielektromos illeve a mágneses szuszceptibilitás alakja a következő:

$$\chi^{ee} = \begin{bmatrix} \chi^{ee,S}_{xx} & \chi^{ee,A}_{xy} & 0\\ -\chi^{ee,A}_{xy} & \chi^{ee,S}_{xx} & 0\\ 0 & 0 & \chi^{ee,S}_{zz} \end{bmatrix} , \qquad (4.23)$$

$$\chi^{mm} = \begin{bmatrix} \chi_{xx}^{mm,S} & \chi_{xy}^{mm,A} & 0\\ -\chi_{xy}^{mm,A} & \chi_{xx}^{mm,S} & 0\\ 0 & 0 & \chi_{zz}^{mm,S} \end{bmatrix} , \qquad (4.24)$$

míg 22'2'-ben az alábbi:

$$\chi^{ee} = \begin{bmatrix} \chi^{ee,S}_{xx} & \chi^{ee,A}_{xy} & 0\\ -\chi^{ee,A}_{xy} & \chi^{ee,S}_{yy} & 0\\ 0 & 0 & \chi^{ee,S}_{zz} \end{bmatrix} , \qquad (4.25)$$

$$\chi^{mm} = \begin{bmatrix} \chi^{mm,S}_{xx} & \chi^{mm,A}_{xy} & 0\\ -\chi^{mm,A}_{xy} & \chi^{mm,S}_{yy} & 0\\ 0 & 0 & \chi^{mm,S}_{zz} \end{bmatrix} .$$
(4.26)

5 A Maxwell egyenletek megoldása királis szimmetriájú anyagokban

A 4.3. részfejezetben megkaptuk a 42'2' illetve a 22'2' szimmetriacsoportba tartozó anyag elektromos és mágneses terekre adott válaszát leíró négy tenzor alakját. Ebben a fejezetben az elektromágneses hullámok terjedését írom le ebben a két speciális konfigurációban a Maxwell egyenletek segítségével. Térben és időben is Fourier-transzformált alakban a következő egyenleteket kapjuk a magnetoelektromos kereszteffektusokat is figyelembe véve az anyagbeli elektromos polarizáció és mágnesezettség kifejezésében:

$$\boldsymbol{k} \times \boldsymbol{H}^{\omega} = -\frac{\omega}{c} \left(\boldsymbol{\varepsilon} \boldsymbol{E}^{\omega} + \boldsymbol{\chi}^{em} \boldsymbol{H}^{\omega} \right) ,$$
 (5.1)

$$\boldsymbol{k} \times \boldsymbol{E}^{\omega} = \frac{\omega}{c} \left(\boldsymbol{\mu} \boldsymbol{H}^{\omega} + \boldsymbol{\chi}^{me} \boldsymbol{E}^{\omega} \right) .$$
 (5.2)

ahol $\varepsilon = \varepsilon_0 (1 + \chi^{ee})$, illetve $\mu = \mu_0 (1 + \chi^{mm})$. A két egyenletet egy mátrixba foglalhatjuk, ha az elektromos és mágneses tér komponenseiből egy vektort képzünk, a fenti egyenletek jobb oldalaiból pedig egy 6 × 6-os mátrixot:

$$\frac{\omega}{c} \begin{bmatrix} -\varepsilon & -\chi^{em} \\ \chi^{me} & \mu \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{E}^{\omega} \\ \mathbf{H}^{\omega} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k \times \mathbf{H}^{\omega} \\ k \times \mathbf{E}^{\omega} \end{bmatrix} .$$
(5.3)

5.1. A törésmutatók meghatározása [100] irányba mutató mágneses tér esetén

Ha az eredendően $\overline{4}2m$ térbeli és emellett időtükrözési szimmetriával rendelkező Sr₂CoSi₂O₇ra [100] irányú külső mágneses teret kapcsolunk, akkor a rendszer szimmetriája 22'2'-re csökken, ahol az időtükrözés nélkül szereplő 2 fogású forgatás tengelye [100]. Ekkor Faraday konfigurációban vizsgálva a mintát a **k** vektor iránya is [100], amiből az (5.3.) egyenletben jobb oldalon szereplő keresztszorzatok kifejezhetőek. A 4.3. részfejezet végén kapott tenzoralakok alapján ebben az esetben az alábbi alakra rendezhető a Maxwellegyenlet:

5 A Maxwell egyenletek megoldása királis szimmetriájú anyagokban

$$\begin{bmatrix} -\varepsilon_{xx}^{S} & 0 & 0 & -\chi_{xx}^{S} & 0 & 0 \\ 0 & -\varepsilon_{yy}^{S} & -\varepsilon_{yz}^{A} & 0 & -\chi_{yy}^{S} & -\chi_{yz}^{A} + x \\ 0 & \varepsilon_{yz}^{A} & \varepsilon_{zz}^{S} & 0 & -\chi_{zy}^{A} - x & -\chi_{zz}^{S} \\ -\chi_{xx}^{S} & 0 & 0 & \mu_{xx}^{S} & 0 & 0 \\ 0 & -\chi_{yy}^{S} & \chi_{zy}^{A} + x & 0 & \mu_{yy}^{S} & \mu_{yz}^{A} \\ 0 & \chi_{yz}^{A} - x & -\chi_{zz}^{S} & 0 & -\mu_{yz}^{A} & \mu_{zz}^{S} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{x}^{\omega} \\ E_{y}^{\omega} \\ E_{z}^{\omega} \\ H_{x}^{\omega} \\ H_{y}^{\omega} \\ H_{z}^{\omega} \end{bmatrix} = 0, \text{ abol } x = \frac{kc}{\omega}.$$
(5.4)

Az egyenletnek akkor van a triviálistól eltérő megoldása, ha a mátrix determinánsa nulla. Ez *x*-re nézve egy negyedfokú egyenletre vezet. Ha a Faraday konfiguráción belül az ebben az irányba terjedő két lineárisan polarizált fénynyalábra keressük a megoldást, akkor lényegesen egyszerűbb esetet kapunk (ekkor azonban nem jártunk el precízen, hiszen a lineárisan polarizált nyalábok nem sajátvektorai a fenti egyenletnek, így az ebből kapott eredmények is csak közelítő jellegűek):

• ha $E^{\omega} || [010]$ és $H^{\omega} || [001]$:

$$N_{\pm} \approx \sqrt{\varepsilon_{yy}\mu_{zz}} \pm \chi_{yz} ,$$
 (5.5)

• ha $E^{\omega}||[001]$ és $H^{\omega}||[010]$:

$$N_{\pm} \approx \sqrt{\varepsilon_{zz} \mu_{yy}} \pm \chi_{zy}$$
 (5.6)

A közelítésünk annak felel meg, hogy az anyag lineáris polarizációt elforgató hatását elhanyagoltuk, vagyis feltesszük, hogy az anyag lineáris kettőstörése jóval erősebb a cirkuláris kettőstörésénél. Ha kellően vékony minta transzmisszióját vizsgáljuk, a lineáris polarizáció elfordulását jogosan hanyagoljuk el. A fenti közelítéstől függetlenül általánosan elmondhatjuk, hogy a 22'2' szimmetriával bíró királis anyag törésmutatóját Faraday konfigurációban mérve a két polarizációra összesen négy különböző értéket kaphatunk. Ezek alapján jogos várakozásunk, hogy a magnetoelektromos effektus következményeként külső tér mellett irányfüggést tapasztaljunk az abszorpciós spektrumban.

5.2. A fényterjedés leírása a 42'2' szimmetriacsoportba tartozó anyagok esetén

A kristály valós szimmetriái esetén a törésmutató nem fejezhető ki kompakt módon, ezért a magasabb 42'2' szimmetriával bíró anyagok esetére megismétlem a számolást. Ekkor a tenzorok alakjai egyszerűbbek lesznek, a korábbi 13 különböző elem helyett most csak 9 marad, melyek közül ráadásul a mátrix blokkdiagonálissá alakítása során 4 irrelevánssá válik a **k**||z terjedési irányú fény vizsgálata esetén. A tenzorok alakját a 4.3. részfejezetből veszem át. Az így kapott mátrix 3. és 5. oszlopát, majd sorát felcserélve egy blokkdiagonális mátrixot kapunk, ahol az elektromos és mágneses tér z komponense csatolódik szét a másik négy komponenstől, tehát az anyagban tisztán transzverzális sajátállapotok valósulnak meg. A mátrix alakja a következő:

$$\begin{bmatrix} -\varepsilon_{xx}^{S} & -\varepsilon_{xy}^{A} & -\chi_{xx}^{S} & -\chi_{xy}^{A} + x & 0 & 0\\ \varepsilon_{xy}^{A} & -\varepsilon_{xx}^{S} & \chi_{xy}^{A} - x & -\chi_{xx}^{S} & 0 & 0\\ -\chi_{xx}^{S} & -\chi_{xy}^{A} + x & \mu_{xx}^{S} & \mu_{xy}^{A} & 0 & 0\\ \chi_{xy}^{A} - x & -\chi_{xx}^{S} & -\mu_{xy}^{A} & \mu_{xx}^{S} & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{zz}^{S} - \chi_{zz}^{S}\\ 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{zz}^{S} & \mu_{zz}^{S} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{x}^{\omega} \\ E_{y}^{\omega} \\ H_{x}^{\omega} \\ H_{y}^{\omega} \\ E_{z}^{\omega} \\ H_{z}^{\omega} \end{bmatrix}.$$
(5.7)

A bal felső blokkmátrix determinánsának nullának kell lennie, hogy a triviálistól különböző megoldást kapjunk. Ekkor x-re a következő lehetséges értékek adódnak:

$$x_{1-2} = \chi_{xy}^A \pm i \cdot \chi_{xx}^S \pm \sqrt{\varepsilon_{xx}^S \mu_{xx}^S - \varepsilon_{xy}^A \mu_{xy}^A \pm i \cdot \left(\varepsilon_{xx}^S \mu_{xy}^A + \varepsilon_{xy}^A \mu_{xx}^S\right)}, \qquad (5.8)$$

$$x_{3-4} = \chi^A_{xy} \pm i \cdot \chi^S_{xx} \pm \sqrt{\varepsilon^S_{xx} \mu^S_{xx}} - \varepsilon^A_{xy} \mu^A_{xy} \mp i \cdot \left(\varepsilon^S_{xx} \mu^A_{xy} + \varepsilon^A_{xy} \mu^S_{xx}\right) .$$
(5.9)

Sajátvektoroknak a jobbra és balra cirkulárisan polarizált állapotok felelnek meg. A két (bal- és jobbkezes) cirkuláris állapothoz különböző sajátértékek tartoznak a két haladási irányban:

$$N_{bal}^{\pm} = \mp \chi_{xy}^A + i \cdot \chi_{xx}^S + \sqrt{\left(\varepsilon_{xx}^S \pm i\varepsilon_{xy}^A\right) \cdot \left(\mu_{xx}^S \pm i\mu_{xy}^A\right)} , \qquad (5.10)$$

$$N_{jobb}^{\pm} = \mp \chi_{xy}^{A} - i \cdot \chi_{xx}^{S} + \sqrt{\left(\varepsilon_{xx}^{S} \mp i\varepsilon_{xy}^{A}\right) \cdot \left(\mu_{xx}^{S} \mp i\mu_{xy}^{A}\right)} .$$
 (5.11)

Ezekből a képletekből azt láthatjuk, hogy ha külső mágneses tér hiányában a rendszer időtükrözési szimmetriával rendelkezik, akkor az időtükrözésre antiszimmetrikus tenzor-

5 A Maxwell egyenletek megoldása királis szimmetriájú anyagokban

elemek eltűnnek. Így az egyirányú terjedés esetén a két cirkulárisan polarizált nyalábra kapott törésmutatók összehasonlításából adódik, hogy a természetes cirkuláris kettőstörésért a magnetoelektromos tenzorok diagonális eleme a felelős. Külső mágneses teret bekapcsolva megjelennek az időtükrözésre antiszimmetrikus tenzorelemek is, tehát a mágnesesen indukált kettőstörést (Faraday-effektust) az elektromos és mágneses szuszceptibilitás főátlón kívüli eleme hordozza. Cirkuláris polarizációjú fénynyalábok ellentétes irányú terjedése esetén jelentkező törésmutatókat hasonlítva össze azt látjuk, hogy négy különböz törésmutató értéket kapunk, ha a magnetoelektromos tenzornak van nem zérus eleme. Azaz az optikai magnetoelektromos effektus jelenléte szükséges az irányfüggő anizotrópiához.

6 A mérőrendszer ismertetése

A szakdolgozatomhoz szükséges kísérleteket a Tallinnban található National Institute of Chemical Physics and Biophysics kutatóintézetben végeztem. Ebben a fejezetben a mérések fontos paramétereinek - frekvenciatartomány, hőmérséklet, mágneses tér - meghatározása után a 6.2. ábrán látható tallinni mérőrendszer elemeit fogom bemutatni.

6.1. Frekvenciatartomány

Egy gyengén csillapított oszcillátort csak a rendszer sajátfrekvenciájához közeli frekvenciájú külső térrel tudunk gerjeszteni, energiát átadni neki. Ezt a jelenséget nevezzük rezonanciának, illetve a rendszer frekvenciafüggő válaszában a sajátfrekvenciánál megjelenő csúcsot rezonancia-csúcsnak. Egy bonyolultabb rendszernek természetesen több sajátfrekvenciája is lehet, melyek mindegyikénél könnyen gerjeszthető. Ha egy szilárd anyagot fénnyel megvilágítunk, és felvesszük az abszorpciós spektrumát a frekvencia függvényében, akkor az abszorpciós spektrumban megjelenő csúcsokból leolvashatók ezek a sajátfrekvenciák.

Mi a méréseink során az optikai magnon-gerjesztéseket szeretnénk figyelemmel kísérni. Ezen gerjesztések energiájának a nagyságrendje ~ 10^{-22} J, így a megfelelő frekvenciatartomány a ~ 1THz, hiszen egy foton energiája az $E = \hbar \omega$ képlet alapján ekkor egyezik meg a korábban megadott energiaértékkel. Ez a mikrohullám és távoli infravörös fény energiatartománya között található.

A mérőrendszerben fényforrásként egy kvarc borítású higanygőz ívlámpát használunk. A kvarc borítás a kívánt frekvenciatartományban átlátszó, viszont magasabb frekvenciákon erősen abszorbeál és az elnyelt intenzitást nekünk kedvezőbb spektrumú hősugárzásként adja le. Másrészt a higany-plazma is a kívánt tartományban sugároz, melyre a kvarc átlátszó. Azonban a kapott intenzitás még így sem elégséges, így az ún. Fourier transzformációs méréstechnikát alkalmazzuk, melynek részletesebb tárgyalása a 6.4. részfejezetben található.

6.2. Hőmérséklet

A minket érdeklő multiferro-fázis mind mágnesesen, mind elektromosan rendezett fázist jelent. Általánosan igaz, hogy a nagy rendezettségű fázisok alacsonyabb hőmérsékleten valósulnak meg. Egyszerű példa a három "alap" halmazállapot - szilárd, folyadék, gáz - mely szintén a rendezettségnek megfelelő sorrendben jelenik meg a hőmérsékletet változ-tatva. Azaz legalacsonyabb hőmérsékleten a teljesen kötött szilárd halmazállapot, majd a valamelyest szabadabb (hiszen a részecskék egymáshoz képest elmozdulhatnak, de még nem teljesen szabadok) folyadék, végül a gáz halmazállapot valósul meg. Ez az egyszerű megfigyelés a szabadenergia F = E - TS képlete alapján megérthető: a rendszer a minimális szabadenergiájú állapotot veszi fel. Ha a hőmérséklet alacsony, akkor a második tag elhanyagolható, a rendszer az energiát igyekszik minimalizálni, ami a rendezett fázisnak felel meg. Magas hőmérsékleten, a második tag lesz a jelentős, így a lehető legnagyobb entrópiájú állapot valósul meg. Ha tehát a rendezett fázist akarjuk vizsgálni, akkor a rendszert le kell hűtenünk megfelelően alacsony hőmérsékletre.

A tallinni mérőrendszer esetében ez két lépcsőben valósul meg: kívül egy folyékony nitrogénnel töltött köpeny található. Mivel a nitrogén forráspontja ~77 K, ez a tartály körülbelül eddig a hőmérsékletig képes lehűteni a rendszert. Ezen belül található a második, héliummal töltött tartály, amellyel már el tudjuk érni a szükséges 4 K-es hőmérsékletet. A folyékony héliumot és nitrogént tartalmazó térrészeket egymástól és a környezettől vákuumköpeny választja el, amely biztosítja a hőszigetelést. Speciális esetekben ennél alacsonyabb hőmérsékletre is szükségünk lehet, ekkor a párolgó héliumot elvezető csövön keresztül csökkentjük a tartály nyomását, s mivel a héliumnak alacsonyabb nyomáson csökken forráspontja, a rendszert akár 1,2 K-ig is le tudjuk hűteni.

A minta hűtésén kívül szükség van a detektor - mely egy bolométer, illetve a két fényút miatt kettő darab bolométer - hűtésére is. Ezek a félvezető ellenállás-hőmérők minél alacsonyabb hőmérsékleten vannak, annál érzékenyebben tudják detektálni a rájuk eső és általuk elnyelt fény intenzitását, így a pontos mérések elérése érdekében nagyon fontos a lehető legalacsonyabb hőmérséklet elérése. Ezt az eddigi két szintes hűtésen kívül egy harmadik, ³He izotóppal töltött tartállyal valósítjuk meg, mely a detektorokat 0,3K hőmérsékletre hűti le. Mivel ez az anyag rendkívül drága, a tartály teljesen zárt, és a visszacseppfolyósító rendszere is be van építve a rendszeren belül. Ha az elektronika érzékeli, hogy elfogyott a folyadék, leállítja a mérést, és elindul a cseppfolyósítás. A másik két tartály esetében az újratöltés külön tartályokból, manuálisan történik. A ⁴He-t is visszaforgatjuk a rendszerbe, viszont az egy külön elvezető rendszeren keresztül egy központi helyre megy, ahol a cseppfolyósítás zajlik. A nitrogénnél ez az eljárás nem lenne gazdaságos, ezért egyszerűen kiengedjük a levegőbe.

6.3. Mágneses tér

Az általunk vizsgált multiferro rendeződést mutató anyagok gerjesztései függenek a mágneses tértől, így ha az abszorpciós spektrumokat különböző nagyságú terekben is megmérjük, akkor további információhoz juthatunk a rendeződés jellegét illetően. A mágneses teret egy szupravezető mágnessel állítjuk elő, mely 17 T-ig képes növelni a mágneses teret a minta helyén mindkét irányban.

6.4. Fourier transzformációs méréstechnika

Egy feketetest sugárzó emissziós spekturmát a Planck-törvény adja meg helvesen, ez látható a 6.1. ábra bal oldalán. Az általunk vizsgált THz tartományban az intenzitás nagyon alacsony, összemérhető a termikus háttérsugárzással, mely nem a fényforrásunkból, hanem a környezetből érkezik. Azt láthatjuk ugyanis, hogy az általunk vizsgált, besatírozott intervallumon a forrásként használt 2700 K-es sugárzó intenzitásánál csak egy nagyságrenddel kisebb egy szobahőmérsékletű sugárzó intenzitása, míg nagyobb frekvenciákon jobban szétválik a két görbe - ezért nem okoz ilyen jelentős problémát a környezet sugárzása nagyobb frekvenciájú tartományokon végzett mérések esetén. Ha tehát a látható fény energiatartományában működő spektrométerekben használt módszer szerint a bejövő nyalábot egy ráccsal felbontanánk a frekvencia szerinti komponenseire, és egyszerre csak egy szűk tartományt, például a teljes intervallum egy tizedét engednénk a mintára egy adott időpillanatban, akkor a jel-zaj arány akár az 1:1-et is elérhetné. Így a mérés elvégzése akkor lehetséges, ha valahogyan megnöveljük az intenzitást, ezáltal javítva a jel-zaj arányon. Az intenzitás növelésén kívül a zajt is csökkenthetjük, ha a környezetet lehűtjük: a 6.1. ábrán látható, hogy szobahőmérsékletről 77 K-re lehűtve, azaz nitrogénes hűtést alkalmazva például majdnem egy nagyságrendet nyerhetünk. Az intenzitás növelésére pedig a Fourier transzformációs méréstechnika alkalmazható. A forrásból kijövő nyalábot egy interferométeren vezetjük át, melynek mozgatható tükrét két helyzet között periodikusan mozgatjuk, így mindig más és más hullámhosszú komponensek interferenciája lesz konstruktív illetve destruktív. Az így kapott teljes nyalábot eresztjük át a mintán, és detektáljuk a transzmittált nyalábot, amiből vissza tudjuk számolni az abszorpciót. Tehát a megszokott spektrométerekhez képest a mintára egyszerre nem egy szűk frekvenciatartományú fény esik, hanem egy szélesebb spektrum. Azonban az időben változó jelből ki tudjuk számolni a frekvenciafüggő spektrumot. Röviden megfogalmazva:

6 A mérőrendszer ismertetése

az interferométer nem képes az intenzitás megnövelésére, azonban azt frekvenciatérben és időben át tudja rendezni, így lehetőségünk van az egész frekvenciatartomány intenzitását felhasználni a méréshez.



6.1. ábra. Bal oldalon: a feketetest sugárzás emissziós spektruma logaritmikus skálán, néhány jellemző hőmérsékleten. Jobb oldalon: az interferométer sematikus ábrája.

6.5. A mérőberendezés felépítése

Az előző alfejezetekben röviden összefoglaltuk, hogy a méréseinkhez milyen feltételekre van szükségünk, és hogy ezeket hogyan valósítjuk meg. Most a mérőberendezés egyéb elemeit mutatjuk be, a korábbi elemeket pedig összekapcsoljuk.

A 6.2. ábra bal oldalán látható a mérőberendezés sematikus ábrája a legfontosabb elemeket kiemelve. A bemenő nyalábot a higanygőz lámpa hozza létre, melyből az interferométerbe jut a nyaláb, és a korábban a 6.4. részfejezetben leírtak szerint transzformálódik. Ezután a nyaláb egy tükör segítségével egy polarizátorra kerül, majd utána a mintára. A minta után lehetőség van a nyalábot polarizátorral kettéosztani, és a két nyalábot két külön detektorral mérni, azonban a méréseink időtartama alatt az egyik bolométer nem üzemelt, így ezt nem tudtuk kihasználni. A nyaláb végül a detektorokba kerül, melyek jele erősítőkön keresztül a PC-re kerül feldolgozásra. A tartályban a mintát és az optikai elemeket tartalmazó cső két oldalán látható a mágnes metszete (két téglalap X-ekkel áthúzva).



6.2. ábra. Bal oldalon: a mérési elrendezés sematikus ábrája. Jobb oldalon: a helyszínen készült fénykép.

A mérések elindításakor a használt programban beállítjuk a kívánt hőmérsékletet, illetve mágneses teret (hőmérséklet-mágneses tér párokat, mivel egymás után sok mérést is el tudunk végezni anélkül, hogy közben belenyúlnánk a rendszer működésébe). A PC a mért spektrumokon kívül folyamatosan ellenőrzi a mágneses tér nagyságát, a berendezés különböző pontjain a hőmérsékletet, a tartályokban a folyadékszintet, és ha a beállított értékekhez képest valamelyik eltér, akkor az eltérést korrigálja, illetve kritikus folyadékszint esetén leállítja a mérést. A mért adatsorokat (melyek a 6.4. alfejezetben leírtak szerint nem konkrét frekvencia szerinti spektrumok) a program rögzíti, és a transzformációt elvégzi. Végül a kapott spektrumokat már a programban ábrázolhatjuk, vagy pedig az Origin programba exportálva az adatokon további feldolgozást végezhetünk.

7 A Sr₂CoSi₂O₇ abszorpciója a mágneses gerjesztések tartományában

Az első három fejezetben ismertetett szakirodalom, majd az ezt követő fejezetek elméleti megfontolásai, és a mérőrendszer bemutatása után végül a Sr₂CoSi₂O₇-on mért abszorpciós spektrumokat fogom elemezni. Ennek során összefoglalom az irányfüggő anizotrópiára és a gerjesztések mágneses tértől való függésére vonatkozó előzetes várakozásainkat és ezek alapján diszkutálom a kapott eredményeket. A méréseket Szaller Dávid doktorandusszal együtt végeztem el Tallinnban.

Láttuk a 3. fejezetben, hogy az anyagcsalád két mérési geometriában mutat irányfüggő effektusokat. Faraday mérési konfigurációban (ekkor a sztatikus mágneses tér és a fény terjedési iránya párhuzamos egymással) az MChD effektust, Voigt konfigurációban (a sztatikus külső térre merőleges irányban terjedő fény esetén) pedig a toroidális momentum irányában fellépő effektust tudjuk kimutatni. Méréseim során az előbbi konfigurációban vettünk fel spektrumokat, Voigt konfigurációs mérést egyelőre még nem végeztünk.

A minták előkészítésével kapcsolatban a mérések elején fontos visszajelzést kaptunk. A mért abszorpciós spektrumokon jelentős nagyságú hullámzás ült, ami miatt a kiértékelés nem volt lehetséges. Ez abból adódott, hogy a minta két oldalát nagyon precízen csiszoltuk párhuzamosra, így a mintára érkező nyaláb többszörös visszaverődés révén interferált saját magával, tehát a spektrum nem csak a mintán egyszer áthaladó fény abszorpciójáról hordoz információt. Egy ilyen a többszörös visszaverődésből adódó hibával terhelt spektrumot mutat a 7.1. ábra.



7.1. ábra. $Sr_2CoSi_2O_7$ -on mért, a többszörös visszaverődésből adódó hibával terhelt abszorpciós spektrum. A konstruktív és destruktív interferencia váltakozásának periódusából a minta törésmutatója hozzávetőlegesen meghatározható.

A probléma kiküszöbölése érdekében érdemes a mintánkat kis szögben megcsiszolni, hogy a többszörösen visszaverődő nyalábok ne jussanak vissza a fényútba, és ne rontsák el a mérést. Az interferenciával terhelt spektrumból e konklúzió levonása mellett a kristály törésmutatójának nagyságát is meg tudjuk határozni a minta vastagságának ismeretében. A grafikonról le tudjuk olvasni, hogy milyen hullámszámoknál van konstruktív illetve destruktív interferencia, s ezen hullámszámok különbségéből meg tudjuk határozni, hogy a mintában oda-vissza verődő nyalábok mennyi idő alatt tették meg a mintavastagság kétszeresének megfelelő utat. A minta vastagságának ismeretében kiszámolhatjuk a fénysebességet a kristályban melyből a törésmutató valós része meghatározható.

7.1. Abszorpciós spektrumok nem királis esetben

A további spektrumokon az interferenciából adódó zavaró zajt már kiszűrtük, utána ábrázoltuk a különböző nagyságú mágneses terekben mért abszorpciós együtthatót a gerjesztő fény hullámszámának függvényében. Először a külső mágneses tér az [110] kristálytani irányban állt. Ekkor a kristály nem válik királissá, így irányfüggő effektust sem várunk a külső tér irányában haladó fénynyaláb esetén, ezért csak néhány mágneses tér érték mellett mértük le mindkét irányban a spektrumokat. A kapott abszorpciós görbék a 7.2. ábrán láthatóak abban az esetben, amikor a fény elektromos komponensének iránya [001] volt. A merőleges, $[1\overline{1}0]$ irány mentén lineárisan polarizált nyaláb esetén mért spektrumok pedig a 7.3. ábrán láthatóak.



7.2. ábra. $Sr_2CoSi_2O_7$ -on mért abszorpciós spektrumok $B_{dc}||[110]$ külső mágneses tér esetén $E_{\omega}||[001]$ elektromos komponensű, a külső tér irányában terjedő lineárisan polarizált fényre.

A korábban a 3.2. ábrán már látott kiválasztási szabályt most is megfigyelhetjük a 7.2. és 7.3. ábrát összehasonlítva: a mágneses tér nélkül 0,5 THz-nél, hullámszám függvényében ábrázolva 18 cm⁻¹-nél induló módus abban az esetben lényegesen erősebb, amikor a fény mágneses komponense a kristály (001) síkjában van, esetünkben [110] irányú. A külső sztatikus mágneses teret bekapcsolva ezen polarizáció esetén ez a módus eltűnik, míg abban az esetben, amikor a fény mágneses tere a [001] síkra merőlegesen rezeg, a módus a sztatikus mágneses tér növelésével megerősödik.



7.3. ábra. $Sr_2CoSi_2O_7$ -on mért abszorpciós spektrumok $B_{dc}||[110]$ külső mágneses tér esetén $E_{\omega}||[1\overline{1}0]$ elektromos komponensű, a külső tér irányában terjedő lineárisan polarizált fényre.

A 7.3. ábrán látható módusok közül a két, nulla térben legalacsonyabb energiánál indulót antiferromágnes átlagtér közelítésen alapuló klasszikus spinhullám elmélettel magyarázhatjuk. A könnyűsíkú antiferromágnesünk Hamilton-operátorát a Heisenberg-modell szerint a következő alakban írhatjuk [19]:

$$H = J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + J_z \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^z S_j^z + \lambda \sum_k (S_k^z)^2 - g\mu_B \mathbf{B} \sum_k \mathbf{S}_k,$$
(7.1)

ahol J az izotróp első szomszéd kicserélődési integrál, J_z a kicserélődés z irányú anizotrópiája. A könnyűsíkú antiferromágnes leírásához $J_z < 0 < J$ és $|J_z| < J$ értékeket kell választanunk, hiszen J pozitív értéke felel meg annak, hogy a kristály antiferromágnes, a további két összefüggés pedig azt jelzi, hogy az eredő csatolás z irányban is antiferromágneses, csak gyengébb. Az $\langle i, j \rangle$ összegzés az első szomszéd párokon fut végig, ahol a két spin a külünböző alrácsokról kerül ki, a k szerinti összegzés pedig az összes spinen végigfut. A harmadik tag az egy-ion anizotrópia, amiből az anyag könnyűsíkú beállása következik ($\lambda > 0$). Elméletileg első elvekből meghatározhatóak lennének az operátorban szereplő konstansok, azonban a gyakorlat azt mutatja, hogy ezeknek az értéke rendkívül érzékeny a kristályban kialakuló kémiai kötésekre, s mivel ezeket nem ismerjük pontosan, ez az eljárás nem valósítható meg. A rendezett fázis hosszúhullámú gerjesztései az ún. spinhullámok. A Hamilton-operátort Fourier-térben másodkvantált formalizmusban diagonalizálva a gerjesztési spektrumban két független módust kapunk. Optikai kísérletekben csak q = 0 hullámszámú részét tudjuk vizsgálni a kvázirészecske spektrumnak. A két gerjesztés energiája ε_1 és ε_2 , így a gerjesztési frekvenciára $\omega_1 = \frac{\varepsilon_{1,0}}{\hbar}$ és $\omega_2 = \frac{\varepsilon_{2,0}}{\hbar}$ összefüggéseket kapjuk. Tetragonális rácsban ha a külső mágneses tér a könnyű síkban fekszik, és nem haladja meg a $B_{plane}^{Sat} = \frac{4J}{g\mu_B}$ szaturációs értéket, akkor a két módus a mágneses tér függése a következő lesz [19]:

$$\omega_{plane}^{ac} = \frac{g\mu_B}{h} \sqrt{\frac{4J + 2J_z + \lambda}{4J}} B = \frac{g\mu_B}{h} \sqrt{\frac{\chi_x}{\chi_z}} B , \qquad (7.2)$$

$$\omega_{plane}^{opt} = \frac{g\mu_B}{h} B_{EA} \sqrt{1 - \left(\frac{B}{B_{plane}^{Sat}}\right)^2}, \qquad (7.3)$$

ahol $B_{EA}^2 = \frac{4J(\lambda - 2J_z)}{(g\mu_B)^2}$ a kicserélődés anizotrópiáját jellemző mágneses tér, ami a tér nélkül is véges frekvenciáról induló módus frekvenciáját határozza meg, h a Planck-állandó, illetve felhasználtuk azt az összefüggést, hogy a sztatikus szuszceptibilitások aránya is kifejezhető a Hamilton-operátorban szereplő csatolási állandók segítségével: $\frac{\chi_x}{\chi_z} = \frac{4J+2J_z+\lambda}{4J}$.

A mért abszorpciós spektrum mágneses térfüggésére illesztve a két módus kifejezését, meghatározhatóak a J, J_z illetve λ csatolási állandók:

$$J = h \cdot 110GHz , \qquad (7.4)$$

$$J_z = -h \cdot 53GHz , \qquad (7.5)$$

$$\lambda = h \cdot 548GHz . \tag{7.6}$$

Erdemes ezeket az adatokat a hasonló eljárással $Ba_2CoGe_2O_7$ esetén kapott értékekkel összehasonlítani:

$$J(Ba) = h \cdot 97GHz , \qquad (7.7)$$

$$J_z(Ba) = -h \cdot 81GHz , \qquad (7.8)$$

$$\lambda(Ba) = h \cdot 591 GHz . \tag{7.9}$$

Az illesztések pontosságán belül (a módusok helyének meghatározása nehézkes, illetve az általunk nem tárgyalt módusokkal való hidridizáció is zavaró) a két anyagra kapott

értékek igen közeliek. Ellenőrizhetjük, hogy a kapott értékek mennyire vannak összhangban a mágnesezettség térfüggésével. Visszahelyettesítve a kapott értékeket a szaturációs mágneses tér képletébe azt kapjuk, hogy a 15,8 T érték megfelel a sztatikus mágnesezettségmérések során tapasztalt szaturációs tér nagyságának. Ezen kívül a sztatikus szuszceptibilitások arányára kapott érték is megfelel a kísérletek során kapott adatok hányadosának. Az illesztett módusok a 7.4. ábrán feketével láthatók.



7.4. ábra. A kísérleti abszorpciós spektrumokra klasszikus spinhullám elmélet alapján illesztett gerjesztési ágak. Az illesztés paramétereiből a rendszer Hamilton-operátorában szereplő csatolási állandók meghatározhatóak.

7.2. Abszorpciós spektrumok királis szimmetria esetén

Ha a külső sztatikus tér az [100] irányba mutat, akkor az MChD effektus megjelenése várható. Ebben az esetben is Faraday konfigurációban mértünk, azaz a fény terjedési iránya párhuzamos volt a külső térrel. MChD effektusnak azt neveztük, amikor a külső mágneses térrel párhuzamosan haladó nyaláb abszorpciója eltér a mágneses térrel azonos illetve ellentétesen irányú terjedésre. A mérési elrendezésből adódóan mi nem a fénysugár irányát, hanem a mágneses teret fordítjuk meg. Az ebben a geometriában mért spektru-

mokat ugyancsak a gerjesztő fény hullámszámának függvényében ábrázoltuk a 7.5. illetve a 7.6. ábrán.



7.5. ábra. $Sr_2CoSi_2O_7$ -on mért abszorpciós spektrumok $B_{dc}||[100]$ külső mágneses tér esetén $E_{\omega}||[010]$ elektromos komponensű, a külső tér irányában terjedő lineárisan polarizált fényre. A piros és kék spektrumok az ugyanolyan nagyságú, de ellentétes irányú külső tér mellett felvett adatokat mutatják.



7.6. ábra. $Sr_2CoSi_2O_7$ -on mért abszorpciós spektrumok $B_{dc}||[100]$ külső mágneses tér esetén $E_{\omega}||[001]$ elektromos komponensű, a külső tér irányában terjedő lineárisan polarizált fényre. A piros és kék spektrumok az ugyanolyan nagyságú, de ellentétes irányú külső tér mellett felvett adatokat mutatják.

Az ábrákon jól látható, hogy jelentős irányfüggés mérhető minden gerjesztési módusra,

7 A $Sr_2CoSi_2O_7$ abszorpciója a mágneses gerjesztések tartományában

mindkét polarizációban. A Goldstone-módus esetében megvalósul az optikai egyenirányítás, mindkét polarizációra teljesül, hogy az egyik mágneses tér irányban szinte egyáltalán nem tapasztalható abszorpció a spektrumban, míg ellentétes irányú tér esetén ugyanolyan nagyságrendű, mint a nem királis geometriában. Az adott nagyságú mágneses terek mellett mért spektrumok különbsége az a 7.7. ábrán látható.



7.7. ábra. $Sr_2CoSi_2O_7$ -on mért abszorpciós spektrumok különbsége az ellentétes irányú, azonos nagyságú $B_{dc}||[100]$ külső mágneses tér esetén $E_{\omega}||[001]$ és $E_{\omega}||[010]$ elektromos komponensű, a külső tér irányában terjedő lineárisan polarizált fénynyalábokra.

Azt láthatjuk, hogy az irányfüggés a Goldstone módusra illetve az 1 THz-es módusra magas mágneses terek esetén mért része esetén a két polarizációra ellentétes előjelű. Viszont az 1 THz-es módus kis mágneses terek mellett mért tartományára ez nem igaz, tehát nem mondhatjuk azt, hogy ez az összefüggés általánosan teljesülne.

7.3. Magnetokirális effektus magas hőmérsékleten

A királis esetben a $Sr_2CoSi_2O_7$ Néel hőmérséklete fölött is mértünk abszorpciós spektrumokat. Kis mágneses terek esetén egyre magasabb hőmérsékleten az irányfüggő effektus eltűnt, viszont erős külső teret használva egészen magas hőmérsékleteken is megmaradt még. A magas hőmérsékletű mérések eredménye a 7.8. illetve a 7.9. ábrákon látható. A minta hőmérsékletét 20 K-en tartottuk, és a mágneses tér nagyságát változtatva mindkét irányban megmértük az abszorpciós spektrumokat. Mint a 7.8. ábrán is látható, ha a külső tér nagysága elérte a 14 T-t, az irányfüggő effektus újra megjelent.



7.8. ábra. $Sr_2CoSi_2O_7$ -on mért abszorpciós spektrumok $B_{dc}||[100]$ külső mágneses tér esetén $E_{\omega}||[010]$ elektromos komponensű, a külső tér irányában terjedő lineárisan polarizált fényre. A piros és kék spektrumok az ugyanolyan nagyságú, de ellentétes irányú külső tér mellett felvett adatokat mutatják. A hőmérséklet végig 20 K volt, míg a mágneses tér a jobb oldali skálán látható.



7.9. ábra. $Sr_2CoSi_2O_7$ -on mért abszorpciós spektrumok $B_{dc}||[100]$ külső mágneses tér esetén $E_{\omega}||[010]$ elektromos komponensű, a külső tér irányában terjedő lineárisan polarizált fényre. A piros és kék spektrumok az ugyanolyan nagyságú, de ellentétes irányú külső tér mellett felvett adatokat mutatják. A külső tér nagysága végig 14T volt, míg a hőmérséklet a jobb oldali skálán látható.

7 A $Sr_2CoSi_2O_7$ abszorpciója a mágneses gerjesztések tartományában

Ebből a tapasztalatból kiindulva nagy mágneses tér mellett a minta hőmérsékletét kezdtük el növelni, és mértük a spektrumokat azt figyelve, hogy milyen magas hőmérsékletig marad meg az effektus. Mint az a 7.9. ábrán is látható, még 30 K-en is erős irányfüggést mutat az abszorpció, pedig ez a hőmérséklet már bőven az anyag Néel-hőmérséklete fölött van, így ez meglepő eredmény.

A méréseim elvégzése óta egészen 100 K-ig kimutatták már ezen az anyagon irányfüggést [33], ami már meghaladja a folyékony nitrogén forráspontját, így ez a gyakorlati alkalmazások szempontjából nagy jelentőségű lépésnek számít.

8 Az irányfüggő anizotrópia és a sztatikus magnetoelektromos effektus kapcsolata

8.1. Elméleti bevezető

Korábban a 4.3. alfejezetben bevezettük a külső perturbációra a rendszer által adott válasz számítására a $\chi_{BA}(t)$ válaszfüggvényt, és az erre vonatkozó Kubo-formulát, majd ennek spektrális alakját is. A (4.17.) képletben a frekvenciafüggő tag két disztribúcióra bontható fel:

$$\lim_{\varepsilon \to 0^+} \frac{1}{x + i\varepsilon} = P\left(\frac{1}{x}\right) - i\pi\delta(x) , \qquad (8.1)$$

ahol P a Cauchy-féle főérték integrált és δ a Dirac-féle disztribúciót jelöli.

A komplex admittanciát a két disztribúció szerint két részre bonthatjuk: $\chi_{BA}(\omega) = \chi_{1,BA}(\omega) + i\chi_{2,BA}(\omega)$, ahol a két tag nem feltétlenül tisztán valós, illetve képzetes. Utóbbi tagban csak olyan ω frekvenciáknál van járuléka, ahol a $\hbar\omega = E_n - E_m$ a rendszer valamely két sajátenergiájával, tehát a valódi átmeneteket írja le, míg az $\chi_{1,BA}(\omega)$ tag a rendszer rugalmas válaszát írja le. A két tag között a Kramers-Krönig relációk teremtenek kapcsolatot:

$$\chi_{1,BA}(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_{2,BA}(\omega)}{\omega' - \omega} d\omega , \qquad (8.2)$$

$$\chi_{2,BA}(\omega) = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_{1,BA}(\omega)}{\omega' - \omega} d\omega . \qquad (8.3)$$

57

8.2. Optikai irányfüggés és a sztatikus magnetoelektromos effektus kapcsolata

Minket azonban nem ez a felbontás érdekel, hanem a rendszer válaszának szimmetriái, azaz a mátrixelemek szorzatának viselkedése különböző szimmetriaműveletek esetén. Ezért a teljes komplex admittanciát nem a két disztribúció szerint bontjuk szét, hiszen egy adott szimmetriaműveletnél a frekvenciát tartalmazó tag egy egyszerű (komplex) konstansként kezelhető, hanem a mátrixelemek Kubo-formulában megjelenő szorzatának valós és képzetes része szerint, mivel ezzel a felbontással a két tag - a matematikailag komplex konjugálással, és a mágnesezettség operátor negálásával leírható - időtükrözésre tisztán páros illetve páratlan lesz, a teljes admittancia kevert paritásával szemben. Tehát a mi felbontásunkban a két tag:

$$\chi_{BA}'(\omega) = \frac{i}{\hbar} \sum_{n,m} \frac{e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m}}{Z} \Re \left(B_{nm} A_{mn} \right) \lim_{\varepsilon \to 0^+} \frac{i}{\omega + \frac{E_n - E_m}{\hbar} + i\varepsilon}$$
(8.4)

$$\chi_{BA}''(\omega) = \frac{i}{\hbar} \sum_{n,m} \frac{e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m}}{Z} i \cdot \Im \left(B_{nm} A_{mn} \right) \lim_{\varepsilon \to 0^+} \frac{i}{\omega + \frac{E_n - E_m}{\hbar} + i\varepsilon}$$
(8.5)

Erre a felbontásra $\omega \to 0$ határesetben a (8.2.) illetve (8.3.) egyenletek ugyancsak igazak lesznek, amint azt [32] publikációban megmutatták. Ezek szerint teljesülnek a következő összefüggések felhasználva a törésmutató irányfüggésére 5.1. részfejezetben kapott eredményeket:

$$\Delta \alpha(\omega) = \alpha_{+}(\omega) - \alpha_{-}(\omega) = \frac{2\omega}{c} \Im \left(\chi_{ij}^{me,A}(\omega) \right) , \qquad (8.6)$$

$$\chi_{ij}^{me}(0) = \frac{c}{2\pi} P \int_{0}^{\infty} \frac{\Delta \alpha(\omega)}{\omega^2} d\omega . \qquad (8.7)$$

Mi az abszorpciós spektrumnak csak egy véges tartományát tudtuk lemérni, így a jobb oldalon szereplő integrál értékét csak abban az esetben tudjuk megadni, ha az alacsony frekvenciás tartományban - ahol nem tudtunk mérni - nincsenek az anyagnak gerjesztései. A magas frekvenciájú tartomány elhagyásával csak kis hibát ejtünk az integrálásban szereplő $\frac{1}{\omega^2}$ miatt. A 7.2. részfejezetben látott grafikonokat vizsgálva azt látjuk, hogy az előbbi feltétel akkor teljesül, ha a külső sztatikus mágneses tér nagysága meghaladja a 6 T értéket (ekkor jelenik meg a Goldstone módus a méréstartományunkban, ennél kisebb mágneses tereknél mért spektrumban ez még nem látszik teljesen). Tehát a 6 T-t meghaladó terek esetén mért spektrumokra a jobb oldali integrál értékét közelítően már meg

tudjuk határozni. A $Sr_2CoSi_2O_7$ anyag esetén a sztatikus magnetoelektromos effektus nagyságát még nem mérték ki, így az összefüggés egyenlőre nem ellenőrizhető, viszont $Ba_2CoGe_2O_7$ esetén az egyenlet mindkét oldala meghatározható mért adatokból, s ebben az esetben már megmutatták, hogy teljesül az elméletileg levezetett képlet [32].

9 Konklúzió

Szakdolgozatom elkészítéséhez a multiferro $Sr_2CoSi_2O_7$ -on végeztem a spingerjesztések energiatartományába eső abszorpció méréseket annak reményében, hogy irányfüggő anizotrópia jelenségére találok példát. Általánosan igaz, hogy a gerjesztések közelében négy különböző abszorpciós együtthatót figyeltem meg, amint az a 9.1. ábrán látható. Ez azt jelnti, hogy az abszorpciós együttható eltérő a két ortogonális polarizációjú és ellentétesen haladó nyalábokra egyaránt. Több módus esetén azt találtam, hogy egy adott polarizációban az abszorpciós együttható az egyik terjedési irányra közel nulla volt, míg ellentétes terjedési irányú fényt az anyag erősen elnyelte.



9.1. ábra. $Sr_2CoSi_2O_7$ -on mért abszorpciós spektrumok összehasonlítása $B_{dc}||[100]$ külső mágneses tér esetén $E_{\omega}||[010]$ illetve $E_{\omega}||[001]$ elektromos komponensű, a külső tér irányában terjedő lineárisan polarizált fényre.

A két alacsony energiás módust egy egyszerű könnyűsíkú antiferromágnesre alkalma-

9 Konklúzió

zott átlagtérelmélettel sikerült megmagyaráznunk, viszont a további gerjesztések megértéséhez a spinek klasszikus tárgyalása nem elegendő, komolyabb kvantummechanikai számolásokra lenne szükség. Az átlagtérelmélet alapján végzett illesztésből meghatároztuk a spinrendszert leíró Hamilton operátor paramétereit, a spinek közötti kicserélődési kölcsönhatást és annak anizotrópiját, illetve a spinekre ható úgynevezett egy-ion anizotrópiát.

Továbbá elméleti megfontolások alapján azt láttuk, hogy az optikai mérések és a sztatikus magnetoelektromos jelenség között kapcsolatot teremthetünk a Kramers-Krönig összefüggések segítségével. Ennek az ellenőrzéséhez még szükség lenne a sztatikus mérések elvégzésére, ami szerepel a jövőbeli terveimben.

A kísérleteim előrevetítik, hogy hasonló mértékű irányfüggő anizotrópia a jövőben akár szobahőmérsékleten is elérhető lehet, s célom az erre alkalmas multiferro anyagok megkeresése.

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni témavezetőmnek, Dr. Kézsmárki Istvánnak az elmúlt évben értem végzett munkáját, támogatását, és segítségét. Köszönöm Augsburgban a reggeli ébresztéseket, és az egész családjának a kedves (és sárkányos) vendéglátást. Köszönöm Szaller Dávidnak, hogy megismertetett a kutatási területtel, István távollétében mindenben segítette munkámat, és a határidő közeledtével velem éjszakázott a tanszéken, saját feladatait is félretéve. Hálás vagyok Kocsis Vilmosnak az általa növesztett kiváló minőségű egykristály mintákért és hasznos diszkusszióiért. Továbbá köszönöm Dr. Urmas Nagelnek és Dr. Toomas Rõõmnek az általuk épített tallinni mérőrendszeren biztosított mérési időt, és a mérések során általuk nyújtott segítséget.

Irodalomjegyzék

- S. Bordács, I. Kézsmárki, K. Ohgushi, Y. Tokura: Experimental band structure of the nearly half-metallic CuCr₂Se₄: an optical and magneto-optical study, New J. Phys., **12** 053039 (2010)
- J. J. Hopfield, D. G. Thomas: Photon Momentum Effects in the Magneto-Optics of Excitons, *Phys. Rev. Lett.*, 4, 357 (1960)
- [3] M. Kubota, T. Arima, Y. Kaneko, J. P. He, X. Z. Yu, Y. Tokura: X-Ray Directional Dichroism of a Polar Ferrimagnet, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 137401 (2004)
- [4] J. H. Jung, M. Matsubara, T. Arima, J. P. He, Y. Kaneko, Y. Tokura: Optical Magnetoelectric Effect in the Polar GaFeO₃ Ferrimagnet, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 037403 (2004)
- [5] N. Kida, Y. Kaneko, J. P. He, M. Matsubara, H. Sato, T. Arima, H. Akoh, Y. Tokura: Enhanced Optical Magnetoelectric Effect in a Patterned Polar Ferrimagnet, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 167202 (2006)
- [6] M. Saito, K. Ishikawa, K. Taniguchi, T. Arima: Magnetic Control of Crystal Chirality and the Existence of a Large Magneto-Optical Dichroism Effect in CuB₂O₄, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 117402 (2008)
- [7] I. Kézsmárki, N. Kida, H. Murakawa, S. Bordács, Y. Onose, and Y. Tokura: Enchanced Directional Dichroism of Terahertz Light in Resonance with Magnetic Excitations of the Multiferroic Ba₂CoGe₂O₇ Oxide Compound, *Phys. Rev. Lett.*, **106**, 057403 (2011)
- [8] S. Seki, S. Ishiwata, Y. Tokura: Magnetoelectric nature of skyrmions in a chiral magnetic insulator Cu₂OSeO₃, *Phys. Rev. B.*, 86, 060403(R) (2012)
- X. Z. Yu, N. Kanazawa, Y. Onose, K. Kimoto, W. Z. Zhang, S. Ishiwata, Y. Matsui,
 Y. Tokura: Near room-temperature formation of a skyrmion crystal in thin-films of the helimagnet FeGe, *Nat. Mater.*, **10**, 106 (2011)

- S. Mühlbauer, B. Binz, F. Jonietz, C. Pfleiderer, A. Rosch, A. Neubauer, R. Georgii,
 P. Böni: Skyrmion Lattice in a Chiral Magnet, *Science*, **323**, 915 (2009)
- [11] Y. Okamura, F. Kagawa, M. Mochizuki, M. Kubota, S. Seki, S. Ishiwata, M. Kawasaki, Y. Onose, Y. Tokura: Microwave magnetoelectric effect via skyrmion resonance modes in a helimagnetic multiferroic, *Nat. Comm.*, 4, 2391 (2013)
- [12] G. L. J. A. Rikken, E. Raupach: Observation of magneto-chiral dichroism, *Nature*, 390, 493 (1997)
- [13] G. L. J. A. Rikken, E. Raupach: Pure and cascaded magnetochiral anisotropy in optical absorption, *Phys. Rev. E.*, 58, 5081 (1998)
- [14] P. Kleindienst, G. H. Wagnière: Interferometric detection of magnetochiral birefringence, Chem. Phys. Lett., 288, 1 (1998)
- [15] M. Vallet, R. Ghosh, A. Le Floch, T. Ruchon, F. Bretenaker, J.-Y. Thépot: Observation of Magnetochiral Birefringence, *Phys. Rev. Lett.*, 87, 183003 (2001)
- [16] V. Krstic, S. Roth, M. Burghard, K. Kern, G. L. J. A. Rikken: Magneto-chiral anisotropy in charge transport through single-walled carbon nanotubes, J. Chem. Phys., 117, 11315 (2002)
- [17] M. Saito, K. Ishikawa, K. Taniguchi, T. Arima: Magnetic Control of Crystal Chirality and the Existence of a Large Magneto-Optical Dichroism Effect in CuB₂O₄, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 117402 (2008)
- [18] S. Bordács, I. Kézsmárki, D. Szaller, L. Demkó, N. Kida, H. Murakawa, Y. Onose, R. Shimano, T. Rõõm, U. Nagel, S. Miyahara, N. Furukawa, Y. Tokura: Chirality of matter shows up via spin excitations, *Nat. Phys.*, 8, 734 (2012)
- [19] D. Szaller: Optikai magnetoelektromos effektus vizsgálata a multiferro rendeződést mutató Ba₂CoGe₂O₇ spingerjesztéseiben, MSc diplomamunka (2011)
- [20] K. Kusaka, K. Hagiya, M. Ohmasa, Y. Okano, M. Mukai, K. Iishi, N. Haga: Determination of structures of Ca₂CoSi₂O₇, Ca₂MgSi₂O₇, and Ca₂(Mg_{0.55}Fe_{0.45})Si₂O₇, in incommensurate and normal phases and observation of diffuse streaks at high temperature, *Phys. Chem. Miner.*, **28**, 150 (2001)
- [21] T. Sato, T. Masuda, K. Uchinokura: Magnetic property of Ba₂CoGe₂O₇, *Physica B.*, 800, 329 (2003)

- [22] V. Hutanu, A. P. Sazonov, M. Meven, G. Roth, A. Gukasov, H. Murakawa, Y. Tokura, D. Szaller, S. Bordács, I. Kézsmárki, V. K. Guduru, L. C. J. M. Peters, U. Zeitler, J. Romhányi, B. Náfrádi: Evolution of two-dimensional antiferromagnetism with temperature and magnetic field in multiferroic Ba₂CoGe₂O₇, *Phys. Rev. B.*, **89**, 064403 (2014)
- [23] H. Murakawa, személyes közlés
- [24] M. Akaki, H. Iwamoto, T. Kihara, M. Tokunaga, H. Kuwahara: Multiferroic properties of an akermanite Sr₂CoSi₂O₇ single crystal in high magnetic fields, *Phys. Rev.* B., 86, 060413(R) (2012)
- [25] H. Murakawa, Y. Onose, S. Miyahara, N. Furukawa, Y. Tokura: Ferroelectricity Induced by Spin-Dependent Metal-Ligand Hybridization in Ba₂CoGe₂O₇, *Phys. Rev. Lett.*, **105**, 137202 (2010)
- [26] K. Yamauchi, P. Barone, S. Picozzi: Theoretical investigation of magnetoelectric effects in Ba₂CoGe₂O₇, *Phys. Rev. B.*, 84, 165137 (2011)
- [27] M. Akaki, T. Tadokoro, T. Kihara, M. Tokunaga, H. Kuwahara: High Magnetic Field Dependence of Magnetodielectric Properties in Sr₂CoSi₂O₇, J. Low. Temp. Phys., **170**, 291 (2013)
- [28] I. Kézsmárki, D. Szaller, S. Bordács, V. Kocsis, Y. Tokunaga, Y. Taguchi, H. Murakawa, Y. Tokura, H. Engelkamp, T. Rõõm, U. Nagel: One-way transparency of four-coloured spin-wave excitations in multiferroic materials, *Nat. Comm.*, 5, 3203 (2014)
- [29] K. Penc, J. Romhányi, T. Rõõm, U. Nagel, Á. Antal, T. Fehér, A. Jánossy, H. Engelkamp, H. Murakawa, Y. Tokura, D. Szaller, S. Bordács, I. Kézsmárki: Spin-Stretching Modes in Anisotropic Magnets: Spin-Wave Excitations in the Multiferroic Ba₂CoGe₂O₇, *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 257203 (2012)
- [30] A. Zheludev, T. Sato, T. Masuda, K. Uchinokura, G. Shirane, B. Roessli: Spin waves and the origin of commensurate magnetism in Ba₂CoGe₂O₇, *Phys. Rev. B.*, 68, 024428 (2003)
- [31] B. Nafrády, személyes közlés

[32] D. Szaller, S. Bordács, V. Kocsis, T. Rõõm, U. Nagel, I. Kézsmárki: Effect of spin excitations with simultaneous magnetic- and electric-dipole character on the static magnetoelectric properties of multiferroic materials, *Phys. Rev. B.*, 89, 184419 (2014)

[33] T. Rõõm, személyes közlés