

**Antiferromágnesesen korrelált spin rendszerek  
ESR vizsgálata  
PhD tézisfüzet**

Nagy Kálmán

Budapest

2014

## A kutatások előzményei

PhD dolgozatomat Jánossy András témavezetésével készítettem. Munkám során három témakörrel foglalkoztam: műszerfejlesztéssel, valamint egy magashőmérsékletű szupravezető alapanyag ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ , YBCO) és egy szerves töltésátviteli só ( $\text{ET}_2\text{MnCu}[\text{N}(\text{CN})_2]_4$ ) mágneses tulajdonságainak vizsgálatával.

A kutatócsoport fő műszerét, a nagy terű elektron spin rezonancia spektrométert tíz évvel korábban Jánossy András és tanítványai építették. Ennek korszerűsítésében vettem részt. Kutatásaim során kihasználtam a megújított műszer nagyobb érzékenységét és új mérőfejeit.

A magas hőmérsékletű szupravezető anyagok réteges szerkezetűek. A kétdimenziós (2D) réz-oxid síkok közös elemnek bizonyultak minden ilyen anyagban és egyértelműen ez a struktúra felelős a magas hőmérsékletű szupravezetés kialakulásáért. A sztöchiometrikus alapanyagokban a vezetési sáv félig töltött és az alapállapot antiferromágnesesen rendezett Mott szigetelő.

A réz-oxid síkokat elválasztó rétegek elég változatosak az anyagcsaládon belül. A köztes rétegek kémiai összetételének megváltoztatásával, dópolással a réz-oxid síkokba töltéshordozókat, általában lyukakat lehet bevinni. A magas hőmérsékletű szupravezető alapanyagok alacsony dópolású tartományában az antiferromágneses Mott szigetelő háttér és a bevitt töltéshordozók kölcsönhatásából olyan szigetelő alapállapot jön létre, melyben a töltések strukturált módon szegregálódnak. Ezeket a struktúrákat nevezik „stripe”-oknak.

Az YBCO-val a kutatócsoportban évek óta foglalkoztak, megfejtették a lyuk-dópolás nélküli anyag ESR spektrumát és megkezdték kalcium adalékolt minták vizsgálatát. Felfedezték, hogy alacsony dópolásnál az YBCO antiferromágneses szerkezete módosul, az alrácsmágneszettség iránya elfordul. Ez nagyon kis dópolásnál (0,8 % Ca) megfigyelhető, amiből arra lehet következtetni, hogy a töltések korreláltak, mint stripe-ok hatnak kölcsön a mágneses renddel.

Munkám második része egy mágneses töltésátviteli sóval, az  $\text{ET}_2\text{MnCu}[\text{N}(\text{CN})_2]_4$ -el foglalkozik.

Az első fémes viselkedésű szerves molekulakristályos anyagokat az '50-es években fedezték fel. A molekuláris fémek döntő része úgynevezett töltésátviteli só, azaz a donor molekulák parciális töltést adnak át az akceptor molekuláknak, és a létrejövő elektrosztatikus kölcsönhatás stabilizálja a kristályt. A donor molekula leggyakrabban a TTF vagy valamilyen származéka. Ezek a heterociklusos molekulák hozzájárulnak a vezetési sávhoz. A sáv átfedése a szomszédos anionok elektronjaival általában gyenge és a vezetési tulajdonságok erős anizotrópiát mutatnak. Az anionok fizikai-kémiai tulajdonságaira nem vonatkozik semmilyen megkötés, így a vezetőben ellenionként szinte bármilyen anion alkalmazható.

A vezető molekuláris anyagok széles családját alkotják a  $\text{K}_2\text{X}$  szerkezetű kristályok, ahol K a donor molekula X pedig az anion. Ezek az anyagok kvázi-kétdimenziós szerkezetűek, a kationok és az anionok váltakozó rétegeket alkotnak. A kation molekulák rétegen belüli rendeződése alapvetően meghatározza az elektronikus alapállapotot, amely lehet szigetelő, fémes vagy szupravezető.

Az általam vizsgált szerves töltésátviteli só igen rendhagyó szerkezetű, és röviddel a szintetizálása után kaptuk meg. Az alapvető karakterizáló méréseken kívül tulajdonságait senki sem vizsgálta korábban.

## Célkitűzések

A műszerfejlesztés során az ESR berendezést új forrásokkal, egy kvázi-optikai híddal valamint számos új mérőfejjel bővítettük. A fő cél a berendezés érzékenységének növelése volt.

Tudományos vizsgálataim kétdimenziós antiferromágnesesen korrelált anyagok mágneses tulajdonságainak pontosabb megértésére irányultak.

A magas hőmérsékletű szupravezetés mechanizmusának megértése mind tudományos mind gazdasági szempontból óriási jelentőségű lenne. Az alacsony dópolási tartományban nagyon jó minőségű mintákon lehet vizsgálni a kollektív elektron állapotok kölcsönhatását.

Az  $\text{YB}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  (YBCO) alacsony dópolási tartományát fokozatosan növekvő kalcium adalékolású minták segítségével vizsgáltam. A minták karakterizálása után a töltés szegregált fázis tulajdonságait a dópolás, a hőmérséklet és a mágneses tér függvényében tanulmányoztam.

Vizsgáltam továbbá a töltés szegregált fázis és az antiferromágneses rend kölcsönhatását. Korábban ismert volt, hogy a „stripe”-ok meg tudják változtatni a mágneses szerkezet irányát. Kérdés, hogy visszafele, az alrácsmágnesezettséget külső térrel egy irányba rendezve lehet-e a töltés struktúrákat orientálni.

A tézis második felében vizsgált  $\text{ET}_2\text{MnCu}[\text{N}(\text{CN})_2]_4$  különleges szerkezete miatt érdekes. Ebben az anyagban az anionok háromdimenziós térhálót alkotnak, ami igen rendhagyó a szerves töltésviteli sók között.

Elméletileg a töltés átviteli sókban a molekuláris összetevőkkel együtt jellegzetes fizikai tulajdonságaikat is kombinálni lehet, „hibrid anyagokat” hozva létre. Ezzel a koncepcióval fizikai tulajdonságok nagyon szokatlan kombinációit mutató anyagokat sikerült előállítani, mint például a ferromágneses szupravezetőt. A hibrid-anyag koncepció kutatása során valószínűleg a legtöbb kísérlet mágneses vezetők előállítására irányult. Mivel a kation rétegek vezetési elektronjai általában a szomszédos molekuláris rétegekkel sem fednek át, így mágneses anionok és vezető kation rétegek kombinálása még általában nem eredményez mágneses rendet.

A vizsgálatokat az motiválta, hogy az összefüggő anionos struktúrák általában erősítik a mágneses ionok közti kölcsönhatást, és így akár mágneses rendeződés is létrejöhet.

## Új tudományos eredmények

1. Tézis Részt vettem a BME Fizikai Intézet Mágneses Rezonancia Labor nagyterű elektron spin rezonancia spektrométerének korszerűsítésében. Teszteltem a berendezést és meghatároztam érzékenységét. Megmutattam, hogy stabilitása és zajszintje megfelel a tervezésnél vártaknak. Terveztem és beüzemeltem egy veszteséges folyadék-minták vizsgálatára alkalmas mérőfejet.[1]

2. Tézis 9 GHz frekvenciájú  $\text{Gd}^{3+}$  ESR méréseket végeztem a  $\text{Gd}_y\text{Ca}_x\text{Y}_{1-x-y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  (YBCO) magas hőmérsékletű szupravezető alapanyagban az alacsony (kalcium) dópolású, antiferromágneses tartományban. A mérések alapján meghatároztam a „stripe” fázis fázisdiagramját a hőmérséklet és a koncentráció függvényében.[2]

3. Tézis Alacsony dópolású (2% Ca) antiferromágneses YBCO mintákon meghatároztam az alrácsmágnesezettség,  $M_s$  mágnestér- és hőmérsékletfüggését ESR mérések segítségével a 0,3-8,1

Tesla illetve 3-100 K tartományban. Megállapítottam, hogy  $M_s$  90°-os elforgatásához kisebb mágneses tér szükséges, mint egy 45°-al elforgatott állapot stabilizálásához.[2]

4.Tézis Infravörös transzmisszió mérésekkel vizsgáltam a magas hőmérsékletű szupravezetők alacsony dópólási tartományában megfigyelhető töltésszegregált fázist kalcium dópolt YBCO mintákon. Kimutattam, hogy míg külső mágneses térrel a mágneses rend megváltoztatható, addig a töltéseket nem lehet átrendezni. Eredményeim alapján valószínűtlen, hogy a töltésszegregált fázisban egymáshoz erősen csatolt egydimenziós töltés és spin struktúrák lennének.[2]

5.Tézis ESR mérésekben vizsgáltam egy új mágneses töltésátviteli sót, az  $ET_2MnCu[N(CN)_2]_4$ -et. A kétdimenziós rétegeket alkotó mangán ionok környezetének szokatlan, a rétegekkel párhuzamos c irányú tetragonális torzulását mutattam ki 150 K alatti hőmérsékleten. A torzulást kvantitatívan is meghatároztam másodrendű kristálytér operátorok szintjén.[3]

6.Tézis Megmutattam, hogy az  $ET_2MnCu[N(CN)_2]_4$  sóban a mágneses momentumok közötti csatolás extrém anizotrop: a kétdimenziós rétegeken belül több nagyságrenddel erősebb, mint a rétegek között. ESR spektrumokat elemezve becslést adtam az anyagban előforduló kétféle momentum, a mangán-ion és az ET molekula spinje közötti csatolás nagyságára 300 K-en:  $|J_{Mn-ET}| \approx 4 \cdot 10^{-2}$  K, valamint alsó becslést adtam a mangán momentumok között fellépő kicserélődésre 100 K-en:  $|J_{Mn-Mn}| \geq 48$  K.[3]

## A tézispontokhoz kapcsolódó tudományos közlemények

### 1. Multipurpose High-Frequency ESR Spectrometer for Condensed Matter Research

Kálmán L. Nagy, Dario Quintavalle, Titusz Fehér and András Jánossy  
Applied Magnetic Resonance, 40, 47-63, (2011), DOI: 10.1007/s00723-010-0182-4

### 2. Search for Stripes in Lightly Hole Doped YBCO by ESR and IR Transmission

András Jánossy, Kálmán L. Nagy, Titusz Fehér, László Mihály and Andreas Erb  
Phys. Rev. B. 75, 024501 (2007)

### 3. Multifrequency ESR in $ET_2MnCu[N(CN)_2]_4$ , a radical cation salt with quasi two dimensional magnetic layers in a three dimensional polymeric structure

K. L. Nagy, B. Náfrádi, N. D. Kushch, E. B. Yagubskii, E. Herdtweck, T. Fehér, L. F. Kiss, L. Forró, A. Jánossy  
Phys. Rev. B. 80, 104407 (2009)

## További tudományos közlemények

### • Performance Evaluation of the Small-Animal nanoScan PET/MRI System

Kálmán Nagy, Miklós Tóth, Péter Major, Gergely Patay, Győző Egri, Jenny Häggkvist, Andrea Varrone, Lars Farde, Christer Halldin, and Balázs Gulyás  
J. Nucl. Med. 54, 1825-1832 (2013), DOI: 10.2967/jnumed.112.119065

### • Two-magnon scattering and viscous Gilbert damping in ultrathin ferromagnets

K. Lenz, H. Wende, W. Kuch, K. Baberschke, K. Nagy, and A. Jánossy  
Phys. Rev. B 73, 144424 (2006)