

Néel-típusú skyrmionok
multiferroikus, hiányos spinell
szerkezetű anyagokban
PhD téziszűzet

Butykai Ádám

Témavezető : Dr. Kézsmárki István

Fizika Tanszék
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
BME
(2018)

1 A kutatások előzménye

A mágneses skyrmionok örvényszerű spin struktúrák, melyeket nem triviális topológiai tulajdonságuk részecskeszerű tulajdonságokkal ruház fel. A mágneses skyrmionok topológiai stabilitása, hosszú élettartama, ultra-alacsony áramokkal való mozgatása vetette fel azok potenciális alkalmazását egy következő generációs mágneses memória információhordozó egységeként. Ezáltal a skyrmionok kutatása a spintronika és a topologailag védett állapotok tudományterületének találkozásaként egy rendkívül intenzíven kutatott területté nőtte ki magát az elmúlt évtizedben. Noha a mágneses skyrmionok megjelenését már 1989-ben megjósolták [1], az első kísérleti megfigyelésüket 2009-ben publikálták egy királis kristályráccsal rendelkező mágneses vegyületben, az ún. B20-as szerkezetű MnSi-ban [2], majd később ezen anyagcsaládba tartozó több vegyületben és ötvözetben is. A királis mágnesekben fellépő skyrmionok szerkezetüket tekintve Bloch-típusúak.

A közelmúltban kutatócsoportunk egyértelmű bizonyítékot talált a Néel-típusú skyrmionok kialakulására egy mágneses félvezető kristályban, a hiányos spinell családba tartozó GaV_4S_8 -ban [3]. Ez volt az első olyan tömbi kristályos anyagban felfedezett skyrmion fázis, mely nem királis, hanem poláris szimmetriával bír. Az alacsonyabb szimmetria nagyobb stabilitást biztosít a modulált mágneses fázisoknak [4], így vizsgálatuk nemcsak elméleti, de gyakorlati hasznossággal is kecsegtet. A hiányos spinell szerkezetű kristályokban a degenerált molekulapályáikat elfoglaló párosítatlan elektronnak köszönhetően Jahn-Teller instabilitás lép fel, amely során ezen anyagok $T_S = 42 - 50\text{K}$ között romboéderesen torzulnak [5]. A ferroelasztikus torzulás révén piroelektromos polarizáció lép fel, melynek következtében a kristály komplex strukturális doménszerkezetet alakít ki. Alacsonyabb hőmérsékleten $T_C = 13 - 20\text{K}$ hosszútávú mágneses rendeződés alakul ki, azaz a hiányos spinellek multiferroikus jelleget mutatnak [6].

Kézsmárki és munkatársai mágneszettség mérések, kisszögű neutronszórás (SANS), valamint mágneses atomerő-mikroszkópia (mAFM) alkalmazásával felderítették a GaV_4S_8 mágneses fázisdiagramját [3]. Ezen fázisban kapcsolódtam be a hiányos spinell szerkezetű anyagok kísérleti vizsgálatába.



2 Célkitűzések

PhD kutatásom célja a GaV_4S_8 , valamint az ugyanezen anyagcsaládba tartozó GaV_4Se_8 és GaMo_4S_8 szerkezeti és mágneses tulajdonságainak részletes kísérleti vizsgálata volt. A strukturális és piroelektromos doménszerkezet nagyban meghatározhatja az alacsonyabb hőmérsékleten fellépő mágneses rendeződés jellegét, valamint hatással lehet a mágneses fázisdiagramra, ezért azok szisztematikus vizsgálatát tűztem ki célul felületi pásztázó mikroszkópiás mérések (piezoelektromos és atomerő mikroszkópia) segítségével.

A hiányos spinell kristályok strukturális tulajdonságainak ismeretére támaszkodva a modulált mágneses fázisok alaposabb vizsgálatába kezdtem bele. Ehhez a modulált cikloidális és skyrmion rács fázisok reciproktérbeli vizsgálatát folytattam kisszögű neutronszerzés kísérletekkel GaV_4S_8 , GaV_4Se_8 és GaMo_4S_8 kristályokon. A kísérleti eredményeket összevetve mágnesezettség mérésekkel a komplex mágneses fázisdiagram szerkezeti domének szerinti elkülönítését céloztam meg.

A fenti statikus tulajdonságok vizsgálatán túl, a mágnesezettség dinamikáját vizsgáltam a GaV_4S_8 mágneses fázisaiban, és azok határán ac szuszceptibilitás mérésekkel.

Végül a GaV_4Se_8 kristály magnetoelektromos tulajdonságait tanulmányoztam piroáram és magnetoáram mérésekkel.

3 Vizsgálati módszerek

A kutatásom során az alábbi kísérleti technikákat alkalmaztam :

- Felületi pásztázó mikroszkópiás mérések különböző változatai : atomerő- és piezoelektromos erő mikroszkópia, mágneses atomerő mikroszkópia (AFM, PFM, mAFM). Helye : HZDR, Drezda.
- Mágnesezettség és ac szuszceptibilitás mérések. Helye : Wigner Fizikai Kutatóközpont.
- Polarizáció (piroáram, magnetoáram) mérések. Helye : BME Szilárdtestfizika laboratórium.
- Kisszögű neutronszerzés. Helye : Institute Laue-Langevin (Grenoble) és Oak-Ridge National Laboratory (Oak Ridge, Tennessee)

4 Új tudományos eredmények

A PhD kutatásom főbb eredményeit az alábbi tézispontok tartalmazzák :

1. A GaV_4S_8 ferroelasztikus és piroelektromos doménszerkezetét vizsgáltam PFM mérésekkel az egykristály minták (001), illetve (111) felületein [P1]. A méréseket a Helmholtz Zentrum Dresden krio-AFM berendezésével végeztem, melyet J. Döring vezérelt. A PFM mikroszkópiás képeken megfigyeltem a kristályban kialakuló réteges doménszerkezetet, melyek a Jahn-Teller torzulás révén jönnek létre. A doménfalak folytonosságát, illetve azok elektromos semlegességét feltételezve meghatároztam a romboéderesen torzult piroelektromos doménszerkezet lehetséges konfigurációit. Általában véve azt találtam, hogy az elsődleges doménfalak az $\{111\}$ -típusú síkokkal párhuzamosan helyezkednek el, így elektromosan semlegesek és mechanikai feszültségtől mentesek. Ugyanakkor a másodlagos doménhatárokon felléphetnek elektromosan töltött doménfalak. A mérések során meghatároztam az anyagra jellemző, a PFM tű által vizsgált inverz piezoelektromos tenzor-komponens nagyságát, melynek értéke 1-5 pm/V nagyságrendű.
2. A GaV_4S_8 -ban fellépő cikloidálisan modulált mágneses fázis szerkezetét tanulmányoztam SANS kísérletekkel [P5]. A méréseket az Institute Laue-Langevin neutronközpontban S. Bordácsal közösen végeztük, míg a Paul Scherrer Institute neutronközpontban J.S. White és S. Bordács végezték el. A mérések analízisével a következő megállapításokat tettem :
 - A minta szélesszögű forgatása révén nyert SANS adatokból rekonstruáltam a mintában fellépő mágneses moduláció vektoroknak a háromdimenziós reciproktérbeli eloszlását. Ezen eredmény kísérleti bizonyítékot nyújt azon elméleti jóslatra, miszerint a q -vektorok a mintában jelenlévő négyfajta romboéderes doménhez tartozó $\{111\}$ -típusú síkokon belül, a reciproktérben négy egymást metsző gyűrű mentén helyezkednek el. A q -vektorok síkbeli rendeződése a modulált fázist létrehozó DMI kölcsönhatás specifikus mintázatának következménye, melyet a hiányos spinell anyagokat jellemző C_{3v} pontcsoport szimmetria határoz meg. A q -vektorok homogén eloszlása a gyűrűk mentén arra utal, hogy a poláris tengelyekre merőleges irányban vett mágneses anizotrópia rendkívül gyenge.
 - A SANS kísérleteink tanúsága szerint a cikloidális moduláció vektorok az $\{111\}$ -típusú síkokon belül átrendeződnek a síkon belül alkalmazott mágneses terek hatására. Ennek oka a spin cikloisok mágneses anizotrópiája, mivel a spinek polarizálhatósága a ciklois síkjára merőleges irányban a legnagyobb.
 - A zérus terű SANS mérések alapján elemeztem a hőmérsékletfüggő

mágneses fázisátalakulások termodinamikai tulajdonságait. Méréseink megerősítik, hogy a paramágneses-cikloidális fázisátalakulás másodrendű, míg a cikloidális-ferromágneses átalakulás elsőrendű jegyeket mutat. Ez utóbbi fázisátalakulást a cikloidális q -vektorok nagyságának erős kiszélesedése kíséri, mely a ferromágneses és a cikloidális fázisok átmeneti tartományának nagyfokú inhomogenitására utal, melyet vélhetően erősen anharmonikus spin-cikloisok, illetve szolitonszerű mágneses doménfalak rendezetlen fázisa jellemezhet.

3. Ac szuszceptibilitás mérések segítségével a GaV_4S_8 mágneses momentumainak alacsonyfrekvenciás dinamikáját vizsgáltam. A kísérleteket a Wigner Fizikai Kutatóközpontban végeztem Kiss L.F. segítségével [P2]. A komplex szuszceptibilitás frekvenciafüggésének elemzésével meghatároztam a modulált mágneses fázisokban a momentumok átlagos relaxációs időit, melyek a mágneses fázisátalakulások környezetében 1 ms-tól a perces időskálát meghaladó tartományokig terjednek. A megfigyelt dinamika hátterében feltehetően a cikloidális, skyrmion rács, illetve a ferromágneses fázisok közötti átalakulások során fellépő mágneses defektusok lassú relaxációja áll.
4. A hiányos spinell családba tartozó GaV_4Se_8 kristályban a piroelektromos és magnetoelektromos polarizációt, valamint a mágneses modulációkat vizsgáltam. A kutatási eredményeim az alábbi két téma köré csoportosulnak :
 - Megmértem a piroelektromos és magnetoelektromos polarizációt GaV_4Se_8 -ben piroáram [P3] és magnetoáram mérések segítségével. A kísérleteket a BME Szilárdtestfizika laboratóriumában végeztem M. Csontos technikai segítségével, saját fejlesztésű mérőberendezéssel és adatgyűjtő szoftverrel. A magnetoelektromos mérések segítségével feltérképeztem az anyag mágneses fázisdiagramját, mely jó egyezést mutat kollégáim mágnesezettség mérései alapján meghatározott fázisdiagrammal.
 - Elemeztem S. Bordács, J.S. White és B.Gy. Szigeti által az ILL-ben mért SANS adatokat. A SANS intenzitás mágneses térfüggését összevetve a mágnesezettség mérésekből származó fázisdiagrammal, elkülönítettem az egyes strukturális doménekben végbemenő fázisátalakulásokat, és meghatároztam egy romboédes domén mágneses fázisdiagramját az alkalmazott mágneses tér irányának függvényében [P4].
5. A GaMo_4S_8 kristály piroelektromos [P6] és mágneses [P7] tulajdonságait elemeztem felületi pásztázó mikroszkópiás, differenciális szuszcep-

tibilitás, valamint SANS mérések alapján. A pásztázó mikroszkópiás méréseket E. Neuber és P. Milde végezték a TU Drezden egyetemen, míg én a megfigyelt doménszerkezet azonosításában vettem részt. A mágnesezettség méréseket a Wigner Fizikai Kutatóközpontban végeztem, melyek alapján meghatároztam az anyag mágneses fázisdiagramját. A SANS kísérleteket D. Szaller, L. DeBeer-Schmitt és én végeztük az Oak-Ridge National Laboratory neutronközpontjában végeztük három mérési ciklus során. A nagyszögű mérések alapján meghatároztam a cikloidális modulációvektorok reciproktérbeli eloszlását, mely a GaV_4S_8 -hoz hasonló strukturát mutat, a négy egymást metsző gyűrű mentén elhelyezkedő q -vektorokkal. Azonban ezen anyagban a q -vektorok alternálva kitérnek az $\{111\}$ síkokból, megőrizve a poláris tengelyek mentén a háromfogású szimmetriát. A q -vektorok ezen eloszlását egy kvalitatív modell segítségével magyaráztam meg, melyben a kristály szimmetriacsoportja által megengedett legalacsonyabb rendű köbös anizotrópiát tekintettem. A modell jó illeszkedése a kísérleti megfigyelésekre megerősíti a köbös anizotrópiák, valamint az erős spinpálya kölcsönhatás szerepét a molibdén vegyületben fellépő modulációk reciproktérbeli eloszlásában. A mágnesezettség adatok alapján az anyagban fellépő modulált fázisok a GaV_4Se_8 anyagban megfigyelt fázisoknál is kiterjedtebbek, akár 1-2 T mágneses terekig is stabilak. Ez az GaMo_4S_8 -ban megjelenő erős DMI kölcsönhatásra utal. A SANS intenzitások mágneses térfüggésének a mágnesezettségbeli anomáliákkal való összevetése révén meghatároztam egy egydomén minta feltételezett mágneses fázisdiagramját az alkalmazott mágneses tér irányának függvényében. Az Mo vegyületben megfigyelt mágneses fázisátalakulások száma több, mint a másik két testvér vegyületben, ezen fázisátalakulások természete egyelőre nem tisztázott, azonosításuk további kutatások célját képezi.

5 Tézispontokhoz kapcsolódó publikációk listája

[P1] **Á. Butykai**, S. Bordács and I. Kézsmárki, V. Tsurkan, A. Loidl, J. Döring, E. Neuber, P. Milde, S.C. Kehr and L.M. Eng, *Characteristics of ferroelectric-ferroelastic domains in Néel-type skyrmion host GaV_4S_8* , Scientific Reports, **7**, 44663, (2017).

[P2] **Á. Butykai**, S. Bordács, L.F Kiss, B. Gy. Szigeti, V. Tsurkan, A. Loidl and I. Kézsmárki, *Relaxation dynamics of modulated magnetic phases in skyrmion host GaV_4S_8 : An ac magnetic susceptibility study*, Physical Review B,

96, 104430, (2017).

[P3] E. Ruff, **Á. Butykai**, S. Widmann, V. Tsurkan, E. Stefanet, I. Kézsmárki, A. Loidl, P. Lunkenheimer, *Polar and magnetic order in GaV_4Se_8* , Physical Review B, **96**, 165119, (2017).

[P4] S. Bordács, **Á. Butykai**, B. Gy. Szigeti, J. S. White, R. Cubitt, A. O. Leonov, S. Widmann, D. Ehlers, H.-A. Krug von Nidda, V. Tsurkan, A. Loidl and I. Kézsmárki, *Equilibrium skyrmion lattice ground state in a polar easy-plane magnet*, Scientific Reports, **7**, 7584, (2017).

[P5] J.S. White, **Á. Butykai**, R. Cubitt, D. Honecker, C. D. Dewhurst, L. F. Kiss, V. Tsurkan and S. Bordács, *Direct evidence for cycloidal modulations in the thermal-fluctuation-stabilized spin spiral and skyrmion states of GaV_4S_8* , Physical Review B, **97**, 020401, (2018).

[P6] E. Neuber, P. Milde, **Á. Butykai**, S. Bordács, H. Nakamura, T. Waki, Y. Tabata, K. Geirhos, P. Lunkenheimer, I. Kézsmárki, P. Ondrejovic, J. Hlinka and L. M. Eng, *Architecture of nanoscale ferroelectric domains in $GaMo_4S_8$* , Journal of Physics : Condensed Matter, **30**, 445402, (2018).

[P7] **Á. Butykai**, L. DeBeer-Schmitt, H. Nakamura, L.F. Kiss, D. Szaller, L. Balogh, S. Bordács and I. Kézsmárki, *Reciprocal space tomography and modulated magnetic phases in $GaMo_4S_8$* , To be published.

6 További tudományos közlemények

[P8] D. Lang, J. Döring, T. Nörenberg, **Á. Butykai**, I. Kézsmárki, H. Schneider, S. Winnerl, M. Helm, S. C. Kehr, and L. M. Eng, *Infrared nanoscopy down to liquid helium temperatures*, Review of Scientific Instruments, **89**, 033702, (2018).

[P9] **Á. Butykai**, F. M. Mor, R. Gaál, P. Domínguez-García, L. Forró and S. Jeney, *PFCal : Photonic force microscopy calibration extended for its application in high-frequency microrheology*, Computer Physics Communications, **220**, 507-5085, (2017).

[P10] **Á. Butykai**, F. M. Mor, R. Gaál, P. Domínguez-García, L. Forró

and S. Jeney, *Calibration of optical tweezers with non-spherical probes via high-resolution detection of Brownian motion*, Computer Physics Communications, **196**, 599-610, (2015).

[P11] Á. Orbán, M. Rebelo, P. Molnár, I. S. Albuquerque, **Á. Butykai** and I. Kézsmárki, *Efficient monitoring of blood-stage infection in a malaria rodent model by the rotating-crystal magneto-optical method*, Scientific Reports, **6**, 23218, (2016).

[P12] Á. Orbán, **Á. Butykai**, A. Molnár, Zs. Pröhle, G. Fülöp, T. Zelles, W. Forsyth, D. Hill, I. Müller, L. Schofield, M. Rebelo, T. Hänscheid, S. Karl and I. Kézsmárki, *Evaluation of a novel magneto-optical method for the detection of malaria parasites*, Plos One, **9**, 96981, (2014).

[P13] **Á. Butykai**, Á. Orbán, V. Kocsis, D. Szaller, S. Bordács, E. Tátrai-Szekeres, L. F. Kiss, A. Bóta, B. G. Vértessy, T. Zelles and I. Kézsmárki, *Malaria pigment crystals as magnetic micro-rotors : Key for high-sensitivity diagnosis*, Scientific Reports, **3**, 1431, (2013).

Irodalomjegyzék

- [1] A. BOGDANOV et D. YABLONSKII, "Thermodynamically stable" vortices" in magnetically ordered crystals. The mixed state of magnets", *Zh. Eksp. Teor. Fiz*, t. 95, p. 182, 1989.
- [2] S. MÜHLBAUER, B. BINZ, F. JONIETZ, C. PFLEIDERER, A. ROSCH, A. NEUBAUER, R. GEORGII et P. BÖNI, "Skyrmion lattice in a chiral magnet", *Science*, t. 323, n° 5916, p. 915-919, 2009.
- [3] I. KÉZSMÁRKI, S. BORDÁCS, P. MILDE, E. NEUBER, L. ENG, J. WHITE, H. RØNNOW, C. DEWHURST, M. MOCHIZUKI, K. YANAI et al., "Néel-type skyrmion lattice with confined orientation in the polar magnetic semiconductor GaV_4S_8 ", *Nature materials*, t. 14, n° 11, p. 1116-1122, 2015.
- [4] A. LEONOV et I. KÉZSMÁRKI, "Skyrmion robustness in noncentrosymmetric magnets with axial symmetry: The role of anisotropy and tilted magnetic fields", *Physical Review B*, t. 96, n° 21, p. 214413, 2017.
- [5] R. POCHA, D. JOHRENDT et R. PÖTTGEN, "Electronic and structural instabilities in GaV_4S_8 and GaMo_4S_8 ", *Chemistry of materials*, t. 12, n° 10, p. 2882-2887, 2000.

- [6] E. RUFF, S. WIDMANN, P. LUNKENHEIMER, V. TSURKAN, S. BORDÁCS, I. KÉZSMÁRKI et A. LOIDL, “Multiferroicity and skyrmions carrying electric polarization in GaV_4S_8 ”, *Science advances*, t. 1, n° 10, e1500916, 2015.