

# Ph.D. TÉZISFÜZET

## Korrelált *d*-elektronrendszerek mágneses fázisdiagramja

Demkó László

Témavezető: Prof. Mihály György  
egyetemi tanár

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem  
Fizikai Intézet, Fizika Tanszék

2009

# A kutatások előzménye

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

Ezen rendszerek sokszínűsége kihívást jelent mind az elméleti kutatók számára, a különböző jelenségek megértését és új eredmények előrejelzését célzó modellalkotás terén, mind pedig a kísérleti fizikusok számára, akik a kísérleti technikák széles skáláját felvonultatva járulnak hozzá a jelenségek mélyebb megértéséhez. Ez igen sokszor különleges mérési eljárások kifejlesztését követeli meg, melyek gyakran újabb – nem várt – tulajdonságok felfedezésére is vezetnek.

## Célkitűzések

Doktori munkám során három különböző,  $d$ -elektronrendszerrel rendelkező anyagcsaláddal foglalkoztam, ezek sorrendben a  $\text{BaVS}_3$ , a  $\text{RE}_{0.55}\text{AE}_{0.45}\text{MnO}_3$  mangán-oxidok és a  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  ruténium-oxidok.

### **BaVS<sub>3</sub>**

A  $\text{BaVS}_3$  esetén – bár  $T_{\text{MI}} \sim 70$  K-en lezajló fém-szigetelő átalakulása már három évtizede ismert – nincs igazán koherens kép, mely tisztázná a fázisátalakulás hajtóerejének eredetét. A kísérleti eredmények csak két különböző  $d$ -elektron állapot együttes jelenlétének feltételezésével írhatóak le konzekvensen, ezek a kiterjedt  $a_{1g}$  és a lokalizált  $e_g$  állapotok. A hővezető-képesség és fahő hőmérsékletfüggésének együttes tanulmányozása lehetőséget ad a kétféle elektron állapot kapcsolatának mélyebb megértésére: a hővezető-

képesség kialakításában inkább a kiterjedt nívók, míg a fajhő esetén inkább a lokalizált nívók meghatározóak. Ennek érdekében kifejlesztettem és sikeresen alkalmaztam egy olyan új mérési eljárást, mely a hőmérsékleti sugárzásból adódó effektusok figyelembe vételével alkalmas akár igen kis méretű és tetszőleges alakú minták hővezető-képességének és fajhőjének egyidejűleg, nagy érzékenységgel történő meghatározására.

Hasonlóan nem tisztázott, hogy a hidrosztatikus nyomás hatására a  $\text{BaVS}_3$ -ban egyre alacsonyabb hőmérsékletek felé tolódó fém-szigetelő átalakulással párhuzamosan az alacsony hőmérsékleti mágnesesen rendezett fázis is megszűnik-e. Ezen kérdés megválaszolásához a  $\text{BaVS}_3$  nyomás-hőmérséklet-mágneses tér fázisdiagramját magneto-transzport mérésekkel tanulmányoztam nagy hidrosztatikus nyomások esetén.

### **$\text{RE}_{0.55}\text{AE}_{0.45}\text{MnO}_3$ mangán-oxidok**

A kolosszális mágneses ellenállás mechanizmusának jobb megértéséhez az ilyen tulajdonságú rendszereket jól reprezentáló, nagyfokú strukturális rendezetlenséggel rendelkező  $\text{RE}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  mangán-oxidok mágneses fázisdiagramjának egy kiterjedt tartományát vizsgáltam az effektív sáv szélesség és a hőmérséklet függvényében. Nem triviális kérdés annak vizsgálata, hogy háromdimenziós rendszerekben a fázisátalakások elsőrendű jellege megőrizhető-e nagyfokú rendezetlenség jelenlétében is. Az utóbbi évek során nagy érdeklődés kíséri az ez irányú kutatásokat, melyekhez a kolosszális mágneses ellenállást mutató mangán-oxidok pálya rendezett-rendezetlen átalakulásai jól tanulmányozható modell rendszert kínálnak.

### **$\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ ruténium-oxidok**

Az egyre kifinomultabb mintanövesztési eljárásoknak köszönhetően lehetőség van már olyan ún. "composition-spread" minták növesztésére, melyekben az összetevők sztöchiometriai aránya folytonosan változik a minta hossztengelye mentén, így módon a sztöchiometriai arány változtatásával lezajló fázisátalakulások egyetlen minta pásztázásával tanulmányozhatóak, az anyagsalád koncentráció-függő mágneses fázisdiagramja feltérképezhető. Az általam vizsgált, epitaxiális növesztéssel előállított  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  vékonyréteg lokális mágnesezettségét és az alacsony hőmérsékleten a Ca koncentráció függvényében lezajló kvantum fázisátalakulást magneto-optikai Kerr-effektus mérése révén vizsgáltam, melyhez kifejlesztettem egy kriogén körülmények között is alkalmazható magneto-optikai mikroszkópot. Az eszköz segítségével a lokális mágnesezettséget mikrométeres felbontással tudtam detektálni a folytonosan változó Ca-Sr arány függvényében. A módszer továbbfejlesztésével, modulációs mágneses tekercs

beépítésével a mérőrendszert alkalmassá tettem ac-szuszeptibilitás optikai úton történő nagy érzékenységű detektálására is.

## Vizsgálati módszerek

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

A vizsgált mintákat különböző külföldi kutatóintézetekkel létrejött tudományos együttműködések keretében is volt alkalmam tanulmányozni. A kísérleti munkák nagy részét a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem (BME) Fizika Tanszékének alacsony-hőmérsékleti fizika laboratóriumában végeztem, a nyomásfüggő mágnesezettség-méréseket a Tokiói Egyetem vendégeként Tsukubában, a  $\text{BaVS}_3$  transzport vizsgálatait pedig részben a lausanne-i Műszaki Egyetem (EPFL) Fizika Tanszékén.

## Új tudományos eredmények

Doktori munkám eredményeit az alábbi tézispontokban foglalom össze:

1. A kolosszális mágneses ellenállást mutató rendszereket jól reprezentáló  $\text{RE}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  mangán-oxidok vizsgálata során tanulmányoztam mágneses fázisdiagramjuk egy kiterjedt tartományát az effektív sávszélesség és a hőmérséklet függvényében. A sávszélesség nagy léptékű változtatása az RE ritkaföldfém komponens cseréjével történt (RE=Gd, Eu, Sm és Nd), míg a finomabb hangozást hidrosztatikus nyomás alkalmazásával értem el. Az infravörös spektroszkópiai vizsgálatokat elektromos transzport- és mágnesezettség-mérésekkel kiegészítve megállapítottam, hogy a töltés- és pályarendezett fázis fluktuációi alapvető szerepet játszanak a kolosszális mágneses ellenállás mechanizmusában; és jelen vannak a gyökeresen eltérő tulajdonságú, szomszédos alapállapotok (antiferromágneses szigetelő és ferromágneses fém) feletti paramágneses tartomány kiterjedt régiójában. A

mágneses fázisdiagram nyomásfüggésének tanulmányozásával megmutattam, hogy a nagyfokú strukturális rendezetlenség ellenére a hőmérséklet indukált paramágneses-ferromágneses átalakulás elsőrendű lehet. A sávzélesség növelésével azonban az átalakulás magasabb hőmérsékletek felé tolódik, ahol a fluktuációk szerepe csökken. Ezzel párhuzamosan a kolosszális mágneses ellenállás jelensége fokozatosan megszűnik, miközben az átalakulás egy multikritikus pontban – a ferromágneses átalakuláshoz tartozó kritikus mágneses tér eltűnésével együtt – másodrendűvé válik [1, 2].

2. Laterálisan változó összetételű, epitaxiális növesztéssel előállított  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  vékonyréteg lokális mágnesezettségét vizsgáltam magneto-optikai Kerr-effektus mérése révén és feltérképeztem az anyagcsalád koncentráció-függő mágneses fázisdiagramját. Az alapállapotú koncentráció-függő mágnesezettség tanulmányozásával megállapítottam, hogy a tiszta rendszerre jellemző kvantum fázisátalakulás kritikus pontjához közeli, de a rendezetlenség jelenlétében elkent átalakulási tartományában jó leírást adhatunk a mágnesezettségre az itineráns spin rendszerek rendezetlenség jelenlétében történő tárgyalásával. A mágnesezettség vizsgálatához kifejlesztettem egy kriogén körülmények között is alkalmazható magneto-optikai mikroszkópot. Az eszköz segítségével a lokális mágnesezettséget mikrométeres felbontással tudtam detektálni a folytonosan változó Ca-Sr arány függvényében. A mikroszkóp érzékenysége  $\sim 10^{-10}$  emu, mely ultravékony mágneses vékonyrétegek vizsgálata esetén más módszerekkel elérhetetlen. A módszer továbbfejlesztésével – modulációs mágneses tekercs beépítésével – a mérőrendszert alkalmassá tettem ac-szuszeptibilitás optikai úton történő nagy érzékenységgű detektálására is. Ezen fundamentálisan új mérés-technika pontossága  $1,5 \cdot 10^{-3}$  (SI), melynek segítségével a mágneses átalakulás a  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  minta szuszeptibilitásának hőmérsékletfüggésében még a minta híg mágneses tartományú részén is nyomon követhető, ahol a mágnesezettség – a nagy érzékenységgű detektálás ellenére – már nem mérhető kellő pontossággal [*publikálás alatt*].
3. Kifejlesztettem egy olyan új mérési eljárást, mely a hőmérsékleti sugárzásból adódó effektusok figyelembe vételével alkalmas akár igen kis méretű és tetszőleges alakú minták hővezető-képességének és fajhőjének egyidejűleg, nagy érzékenységgel történő meghatározására. A hőmérsékleti sugárzás megfelelő tárgyalásával így igen széles hőmérséklet tartomány vizsgálható alacsony ( $\sim 3$  K) hőmérséklettől akár 1000 K feletti hőmérsékletekig. Az általam kidolgozott önkonzisztens numerikus algoritmus segítségével a vizsgált minták előzetesen meghatározott geometriája a

mérési eredményekre támaszkodva pontosítható, csökkentve ezzel a meghatározandó termikus mennyiségek szisztematikus hibáját. Az új eljárást sikeresen alkalmaztam  $\text{BaVS}_3$ ,  $2H\text{-TaSe}_2$  és  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  kristályok esetén. Ezen anyagok különböző termikus tulajdonságaik, eltérő jellemző méretük és alakjuk miatt kiválóan szemléltetik a kifejlesztett módszer tág alkalmazhatóságát. A módszer segítségével becslés adható a vizsgált minták emissziós tényezőjére is [3].

4. Az előző tézispontban ismertetett új mérési eljárást felhasználva meghatároztam a  $\text{BaVS}_3$  egykristály hővezető-képességét és fajhőjét a 3-300 K hőmérséklet tartományban [3]. A magas hőmérsékleti fémes fázis hővezető-képességében a fonon járulék leválasztása után lehetőségem nyílt az elektromos- és hőtranszport összehasonlítására. Vizsgálataim során azt találtam, hogy a hővezető-képesség és az elektromos vezetőképesség egymással összeskálázható a teljes fémes tartományban, beleértve a fém-szigetelő átalakulás feletti, igen széles ún. "precursor" tartományt, ahol a szigetelő fázis korrelációi jelentősek. Az összevetés során szokatlanul nagy Lorentz-számot kaptam, ami a töltés korrelációkból adódó effektív tömeg növekedést jelzi. Ez a  $\text{BaVS}_3$  "rossz fém" tulajdonságát alátámasztja [*publikálás alatt*].
5. A  $\text{BaVS}_3$ -ra vonatkozó fajhőmérés eredményeinek analízisével meghatároztam az anyag egymást követő három fázisátalakulása során bekövetkező entrópia változást. Megmutattam, hogy szobahőmérséklettől indulva kezdetben a pálya szabadsági fokok fagynak ki a  $T_S$  szerkezeti és  $T_{MI}$  fém-szigetelő átalakulás közötti hőmérséklet intervallumban. Ezt követően a  $T \sim 70$  K-es fém-szigetelő átalakulás környezetében a spin szabadsági fokok eltűnését figyeltem meg, ami alátámasztja a spin gap megjelenését a szigetelő fázis mágneses nem rendezett tartományában. Ez a megfigyelés közvetlen bizonyítékot szolgáltat a fém-szigetelő átalakulás során bekövetkező, a delokalizált  $a_{1g}$  elektronok által hajtott szerkezeti átalakulás és a lokalizált  $e_g$  elektronok által kiváltott mágneses korrelációk megjelenésének összekapcsolódására. Az elektronikus entrópia alacsony hőmérsékleti eltűnésének módját a hosszútávú, inkompenzurábilis antiferromágneses rend  $T_X \approx 30$  K-en történő kialakulása már csak kisebb mértékben befolyásolja [*publikálás alatt*].
6. A korábbi elektromos transzportmérések nagy hidrosztatikus nyomásokra történő kiterjesztésével feltérképeztem a  $\text{BaVS}_3$  nyomás-hőmérséklet-mágneses tér fázisdiagramját a kritikus nyomás környezetében alacsony hőmérsékleten, a termikus energiával összemérhető mágneses terekben ( $\mu_B B \sim k_B T$ ). Megmutattam, hogy a kritikus nyomás közelében alacsony hőmérsékleten a rendszer pusztán mágneses tér alkalmazásával is fémes állapotba vihető. Azt találtam, hogy a kritikus pont szűk

környezetében az alkalmazott külső mágneses tér hatása nem a fázisátalakulás hőmérsékletének csökkenésében, hanem az átalakulás kiszélesedésében mutatkozik meg [4, 5].

## A tézispontokhoz kapcsolódó tudományos közlemények

- [1] Kézsmárki I., Tomioka Y., Miyasaka S., Demkó L., Okimoto Y., és Tokura Y. *Optical phase diagram of perovskite-type colossal magnetoresistance manganites with near-half doping*. Phys. Rev. B **77**, 075117 (2008).
- [2] Demkó L., Kézsmárki I., Mihály G., Takeshita N., Tomioka Y., és Tokura Y. *Multicritical end-point of the first-order ferromagnetic transition in colossal magnetoresistive manganites*. Phys. Rev. Lett. **101**, 037206 (2008).
- [3] Demkó L., Kézsmárki I., Csontos M., Bordács S., és Mihály G. *Improved thermal relaxation method for the simultaneous measurement of the specific heat and thermal conductivity*. Eur. Phys. J. B [publikálásra beküldve] (2009).
- [4] Fazekas P., Penc K., Radnóczi K., Barišić N., Berger H., Forró L., Mitrović S., Gauzzi A., Demkó L., Kézsmárki I., és Mihály G. *The electronic structure and the phases of  $BaVS_3$* . J. Magn. Magn. Mater. **310**, 928 (2007).
- [5] Fazekas P., Barišić N., Kézsmárki I., Demkó L., Berger H., Forró L., és Mihály G. *Magnetic-field-induced transition in  $BaVS_3$* . Phys. Rev. B **75**, 035128 (2007).