

# Nem konvencionális mágnesek elektronspin-rezonanciája a K68807 azonosítójú OTKA pályázat zárójelentésének részletes szakmai beszámolója

## 1. Bevezetés

A kutatás fő céljával egyes nem konvencionális mágneses rendszerek elektronspin-rezonanciás (ESR-es) vizsgálatát tűztük ki. Ilyen rendszerként jelöltük meg az alábbiakat: (i) mágneses nanorészecskék, illetve ezek határesetek a molekuláris mágnesek, (ii) alacsony dimenziós mágnesek, és (iii) olyan rendszerek, amelyekben a spinekkel más szabadsági fokok is kölcsönhatnak. A kitűzött feladat az e rendszerek lehető legpontosabb modellezése, illetve a meglévő modellek javítása, pontosítása volt.

Céljaink között nem szerepelt az eredmények közvetlen alkalmazhatósága, ugyanakkor a téma egyik fő motivációja, hogy több olyan anyag, illetve szerkezet felé fordul figyelem a kutatás-fejlesztésben (pl. nagysűrűségű és gyors memóriaelemként, nanoméretű szenzorként való használatra), amelyek „működése” az általam vizsgáltakhoz hasonló kölcsönhatásokon alapul.

A pályázat tartalmazta még a nagyfrekvenciás ESR spektrométerünk fejlesztését is (érzékenység javítása, goniométer kifejlesztése, megépítése, nyomáscella megépítése, fejlesztése).

Megjegyzem, hogy e pályázatot az után adtam be és nyertem el, hogy az azonos című és (majdnem) azonos témájú, 2006. március 1-től kezdődő futamidejű, PF63954 számú posztdoktori OTKA pályázatomat pénzühiány miatt az OTKA csak részben támogatta (fizetést igen, kutatási költséget nem ítélték részemre). Az OTKA ennek tudatában támogatta ezt a pályázatomat, amely ennek megfelelően az előbbivel mind témájában, mind eredményeiben átfed – mindez tükröződik a beszámoló(k)ban is.

Az eredetileg megnyert pályázathoz képest a futamidő során két lényegesebb változás történt, mindkettő az OTKA előzetes engedélyével:

- a. A kutatáshoz 2009-ben csatlakozott Jánossy András, Antal Ágnes és Karaszi Mihály.
- b. A pályázat eredetileg 2010. június 30-ig tartó futamidejét kitöltük 2011. január 31-ig, mert a szupravezető mágnesünk meghibásodása miatt több mint egy évig csak nagyon korlátozottan tudtuk használni spektrométerünket.

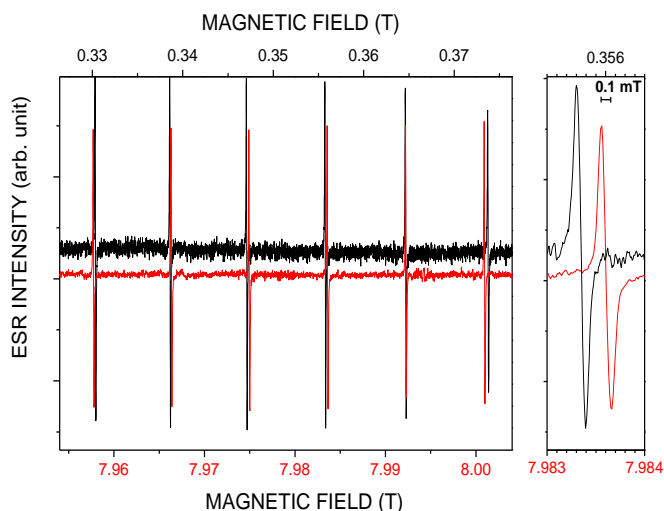
## 2. Eredmények

### 2.1 Berendezésfejlesztés

Részt vettem a Forró László laboratóriumában (EPFL, Lausanne, Svájc) üzemelő nagyfrekvenciás (420 GHz-es) ESR spektrométer fejlesztésében [Náfrádi2008a, Náfrádi2008b]. A fejlesztés tapasztalatait felhasználva felújítottuk a BME Fizikai Intézetében üzemelő spektrométerünket is a pályázat futamideje alatt. Kvázioptikai hidat építettünk hozzá, amit a szupravezető mágnessel együtt rezgésmentes alapra helyeztünk, így sikerült a rendszer érzékenységét több mint egy nagyságrenddel megjavítanunk [Nagy2011]. Kiemelendő hogy ez a fejlesztés tette lehetővé a később említendő kísérleteink egy jelentős részét, különösképpen javult például a kisméretű egykristályok vizsgálatára való képességünk. Berendezésünk érzékenysége most 222.4 GHz-en eléri a legjobb kommerciálisan elérhető X sávú spektrométerekét (1. ábra), és 111.2 GHz-en is több mint egy nagyságrendet javult az addigi 75 GHz-eshez képest, bár nem erre optimalizáltunk.

Az egykristályok és vékonyrétegek vizsgálatához fontos goniométert kifejlesztettük és több kísérletben is sikerrel használtuk.

Az EPFL-en sikerrel alkalmazott nyomáscella mintájára építettünk egyet a saját spektrométerünkhöz is, amellyel 12 kbar-t rutinszerűen tudunk előállítani. A mérőfejet később alkalmassá tettük a cella optikai csatolásának mérés közbeni változtatására és a 111.2 GHz-en való mérésre is. A cellában lévő nyomás mérésére rendszerint használt, rubinfluoreszcencián alapuló módszert jelentősen leegyszerűsítettük, kényelmesebbé, megbízhatóbbá tettük. A cellát több tudományos értékű méréshez is használtuk már.



1. ábra: 1 mg Mn:MgO por (Mn koncentráció: 1.6 ppm) ESR spektrumának összehasonlítása a felújított spektrométerünkkel (222.4 GHz, piros vonal) és egy Bruker ELEXSYS E500 spektrométerrel (9 GHz, fekete vonal) főlvéve szobahőmérsékleten, hasonló beállítások mellett. A jobb oldali görbe az egyik (hiperfinom felhasadás okozta) jel kinagyítva. A jel/zaj arány hasonló, illetve valamivel jobb a mi spektrométerünkben.

## 2.2 Mágneses molekulák, nanorészecskék

### $\{Mo_{57}Cu_6\}$ polioxomolibdát

$\{Mo_{57}Cu_6\}$  kristályokon ESR kísérletek sorozatát végeztük. Bizonyítottuk, hogy a  $\{Mo_{57}Cu_6\}$  egykristályok ESR-je megfigyelhető X sávban, illetve sok próbálkozás végén sikerült megfigyelnünk az ESR-t 222.4 GHz-en is, ami egyértelműen az spektrométerünk megnövelt érzékenységének köszönhető.

Megállapítottuk, hogy az eddigi legpontosabb publikált modell (amely bulk mágnesezettség hőmérsékletfüggésén alapul) összeegyeztethetetlen az ESR spektrumokkal, és kiegészítésre szorul. Meghatároztuk a molekula szimmetriája által megengedett legáltalánosabb, hat réziont tartalmazó spin-Hamilton-operátort, amelynek egyes határesetekben modelleztük az ESR spektrumokat [Karasi2007]. A rendszer szimmetriái szerint osztályoztuk a lehetséges hullámfüggvényeket, miáltal sikerült azonosítanunk a spin-Hamilton-operátorban egy olyan tagot, amely a molekula mágneses viselkedésének az eddigieknél pontosabb leírását adja.

Az egykristály ESR-je végül bebizonyította, hogy az addigi ismeretekkel [Kögerler2003] szemben a kristályt alkotó  $\{Mo_{57}Cu_6\}$  molekulák nem őrzik meg háromfogsú szimmetriájukat, legalábbis a megvizsgált kristályok döntő többségében nem. Felmerült, hogy a minta szerkezete – az irodalommal ellentétben – kismértékben torzult, ez okozza a háromfogsú szimmetriától való eltérést. Ezt a KKKI-ban – Czugler Mátyással együttműködve – felvett egykristály-röntgenszórás spektrumok is alátámasztották. A 222.4 GHz-es spektrumok is tanúsították a kristályok rendezetlenségét: hiába sikerült több mintának is a hőmérséklet és az orientáció függvényében felvennünk a spektrumait, azokból újabb információt nem tudtunk nyerni. A minta készítője, Paul Kögerler (Aacheni Egyetem) frissen, újonnan szintetizált kristályokat ígért az ellenőrző vizsgálatok elvégzéséhez, de ezek sosem érkeztek meg.

### Egyéb molekuláris mágnesek

A mágneses molekuláris gyűrűk meglepő mágneses viselkedést mutatnak mind a magmágneses rezonanciás [Miyahara2007], mind mágneses forgatónyomaték [Waldmann2006] kísérletekben. E rendszereket a Heisenberg-modell keretei között leírva a nívók kereszteződnek a külső mágneses tér függvényében. Megmutattuk, hogy a legkisebb magnetoelasztikus csatolás is megszünteti ezen állapotok elfajultságát a kereszteződési pontokban azáltal, hogy a molekulák deformálódnak és a torzulás miatt megengedetté váló Dzyaloshinskii–Moriya-kölcsönhatás összekeveri a nívókat. Számításaink [Lante2009] jól magyarázták a kísérletileg megfigyelt anomáliákat.

### A berlini kék típusú $RbMn[Fe(CN)_6]\cdot H_2O$ ESR-je

A  $RbMn[Fe(CN)_6]\cdot H_2O$ -t is tartalmazó berlini kék típusú,  $A^I M^{II}[N^{III}(CN)_6]$  anyagcsalád érdekességét az adja, hogy az Mn és a Fe ionok között (ill. a család más tagjaiban az ezek helyén lévő ionok között) töltésátvitel

történik a hőmérséklet függvényében, vagy akár a minta megvilágításának, esetleg nyomás alá helyezésének hatására. A mi általunk vizsgált anyagban a töltésátvitelhez erősen hiszterézises, a kristályszimmetriát is megváltoztató fázisátalakulás tartozik (~175 K hűtéskor és ~300 K melegítéskor az átalakulási hőmérséklet). Mi a minta ESR-jének [Pregelj2007] eredetét tisztáztuk 9.4 és 222.4 GHz-en, poron és egykristályokon végzett kísérleteinkkel: megmutattuk, hogy azok nem a bulkból, hanem köbös szimmetriájú hibahelyektől származnak [Antal2010a]. E hibahelyek minden bizonnyal az egyébként már megfigyelt  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  vakanciák [Vertelman2008], illetve az ESR-t az ezt körülvevő hat  $\text{Mn}^{2+}$  ionból álló mágneses klaszter adja. Kimutattuk, hogy a klaszteren belül az  $\text{Mn}^{2+}$  ionok között 10 K nagyságrendű ferromágneses kölcsönhatás van, amelynek megfelelően szuperparamágneses viselkedést mutatnak. Kimutattuk továbbá, hogy a klaszterek meglepően jól el vannak szigetelve a bulk anyagtól: azzal a kicserélődésük olyan kicsi, hogy a bulk anyag  $T_C=11$  K-en megfigyelhető ferromágneses átalakulása sem változtatja meg a klaszterek ESR-jének intenzitását, és az ESR kiszélesedése is egyszerűen magyarázható a ferromágnes szórt dipoláris terével.

### *Ferromágneses nanorészecskék*

Néhány nanométeres FePd és FePt nanorészecskéket vizsgáltunk ESR spektroszkópiával in-situ hőkezelés közben [Fleurie2009]. Megtaláltuk a ferromágneses rezonanciát, és tudtuk a részecskéket részlegesen oxidálni és redukálni, illetve magas hőmérsékleten irreverzibilisen át tudtuk vinni a részecskéket a rendezetlen A1 fázisból a réteges, erősen anizotrop  $L1_0$  fázisba. A nanorészecskéken héjként megjelenő vasoxid réteg és az erős mágneses anizotrópia hatására ebben a fázisban a tömbi  $L1_0$  szerkezetű FePd és FePt ötvözeteknél mintegy 100 K-nel magasabb ferromágneses átalakulási hőmérsékletet találtunk, amely eredmény fontosnak bizonyulhat alkalmazásoknál is (pl. ferromágneses nanoszemcséken alapuló információtárolásnál).

### **2.3 Alacsony dimenziós és frusztrált rendszerek**

#### *(BEDT-TTF)<sub>2</sub>CuMn[N(CN)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>*

A  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{CuMn}[\text{N}(\text{CN})_2]_4$ -et először 2007. augusztusban írták le. Érdekessége, hogy benne a BEDT-TTF molekulák olyan háromdimenziós anion-polimerhálózatba vannak ágyazva, amely síkokba rendezett, torzult oktaéderes környezetű  $\text{Mn}^{2+}$  ionokat tartalmaz. A szerkezet alapján azt vártuk, hogy az  $\text{Mn}^{2+}$  ionok mágneses viselkedése egy kétdimenziós (enyhén torzult) négyzetráccsal leírható, közöttük viszonylag kis kicserélődéssel. Két meglepő tulajdonságot találtunk egykristályokon végzett ESR-rel: (a) Az  $\text{Mn}^{2+}$  síkban rendkívül anizotrop a mágneses viselkedés, miközben a szerkezet alig. (b) A minta tömbi (bulk) mágneszettsége jó közelítéssel izotrop Curie jelleget mutat 5 K-től szobahőmérsékletig, pedig az  $\text{Mn}^{2+}$  ionok közötti kicserélődés kb. 50 K.

Magas frekvencián a kristálytani  $a^*$  irányban sikerült felbontanunk az egyébként hasonló  $g$  faktorú  $\text{Mn}^{2+}$  ionok és BEDT-TTF molekulák ( $\Delta g=0.009$ ) ESR-jét. A jelek frekvenciafüggő összeolvadásából meghatároztuk az  $\text{Mn}^{2+}$ -BEDT-TTF kicserélődési energiát.

Megmagyaráztuk az alacsony hőmérsékleten megfigyelt jelentős ESR vonaleltolódásokat, amiből az anyag eddig nem megfigyelt, alacsony hőmérsékleti szerkezeti torzulására következtettünk [Nagy2009].

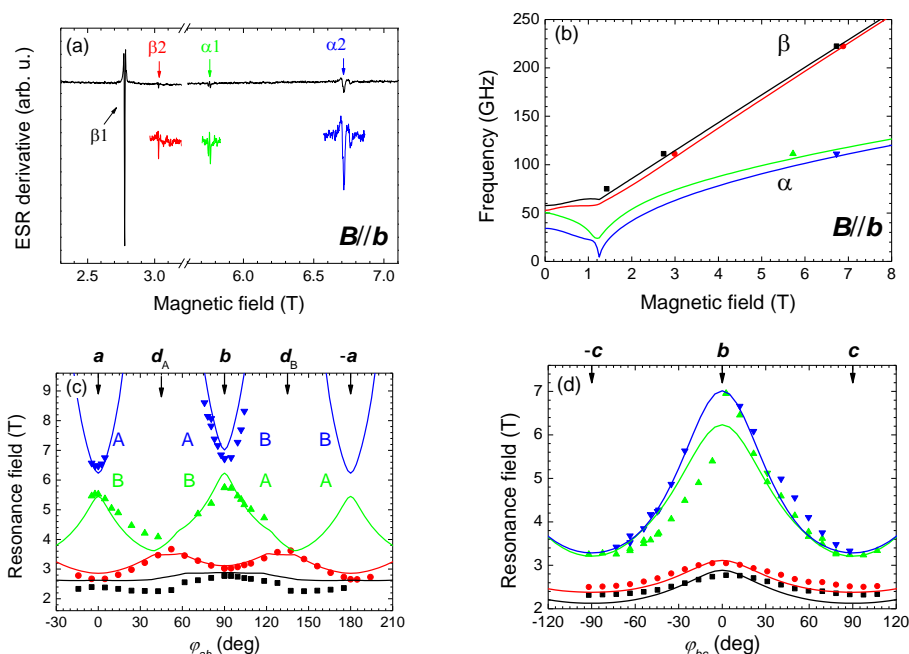
#### *A $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl mágnesesen rendezett állapotban*

A  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]X anyagban ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) külön síkokba rendeződnek a BEDT-TTF molekulák és külön – egy atomi réteg vastagságú – síkokba az őket elválasztó „szigetelő” molekulák. A BEDT-TTF molekulák dimereket képeznek úgy, hogy minden dimerre egy-egy lyuk jut. Egy-egy síkban kétféle dimer van, és a szomszédos BEDT-TTF rétegek sem ekvivalensek kristálytanilag (de tükrözéssel egymásba vihetők). Az anyag mindkét változatából sikeresen növesztettünk a laboratóriumunkban nagyon jó minőségű, közel 1 mm-es egykristályokat.

Az  $X = \text{Cl}$  változat  $T_N=27$  K alatt szigetelő és négy alrácsos „ferde antiferromágnes” (canted antiferromagnet) vagy másképpen gyenge ferromágnes a dimerekre lokalizált lyukak közötti Dzyaloshinskii–Moriya-kölcsönhatás miatt. (A  $T_N$  fölötti viselkedésről és az  $X = \text{Br}$  anyagról részletesen írunk még a 2.4. szakaszban.)

A jelen pályázat kutatási tervében szerepelt a nikkell-tellúrátok meglehetősen bonyolult ESR módusgörbéinek [Mihály2006] pontosabb elméleti modellezése. Ehhez készítettem egy programot, amely képes tetszőleges számú mágneses alrácsot tartalmazó, mágnesesen rendezett rendszer ESR-jének numerikus modellezésére, amennyiben a mágneses energia kifejezését megadjuk az alrácsok orientációjának függvényében. Sajnos a 10 mágneses alrácsot tartalmazó, alacsony szimmetriájú, nem kollineáris  $\text{Ni}_5(\text{TeO}_3)_4\text{Cl}_2$  mágneses modellje túl sok szabad paramétert tartalmazott ahhoz, hogy azokat egyértelműen illeszteni tudjuk a kísérleti görbékhez, így ezt az eredményünket nem publikáltuk.

Ugyanakkor a programot sikeresen alkalmaztuk a  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl antiferromágneses rezonanciájának értelmezésére. Segítségével sikeresen megjósoltuk – a rendszer mágneses szabadenergiájának az irodalomban már meglévő [Smith2004], de pontatlan modellje alapján –, hogy melyik orientációban, melyik tértartományban és melyik ESR frekvencián érdemes keresnünk a négy alácsnak megfelelő négy antiferromágneses rezonanciamódust. Spektrométerünk megjavított érzékenységének köszönhetően sikerült mind a négy módust megtalálnunk és azonosítanunk [Fehér2009, Antal2009]. A módusok tér- és orientációfüggéséből nagy pontossággal tudtuk modellezni a rendszer mágneses szabadenergiáját (2. ábra). Tudunkkal ehhez hasonló részletességgel és pontossággal még senki sem mért meg ilyen bonyolultságú rendszert, meggyőződésünk, hogy saját növesztésű mintáink egyedülálló minősége is hozzájárult ezen eredményünkhöz. A leginkább figyelemre méltó megfigyelésünk az, hogy a dimerek BEDT-TTF síkon belüli kicserélődésnél ( $\lambda \approx -450$  T) majdnem 6 nagyságrenddel gyengébb a szomszédos síkokban lévő dimerek kölcsönhatása ( $\lambda_{AB} \approx 1.15$  mT, az egyszerű dipól-dipól kölcsönhatás hasonló járulékot ad), pedig csak egyetlen atomi réteg választja el őket.



2. ábra: A  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl ferde antiferromágneses mágneses rezonanciamódusai a tér és az orientáció függvényében  $T = 4$  K-en. (a) Az ESR spektrum  $B//b$  orientációban. Az egyes módusok intenzitása nagyságrendekkel különbözik. (b) A frekvenciafüggő ESR rezonanciahelyei (szimbólumok), és a módusok számított disperziója (vonalak). (c) és (d) A módusok rezonanciaterének irányfüggése 111.2 GHz-en, amikor a mágneses teret (c) az  $(a,b)$  síkban, (d) a  $(b,c)$  síkban forgatjuk. (A szimbólumok mérési pontok, a vonalak modellszámítás eredményei.)

### $A \beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)[M(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·DMF ESR-je

Ugyancsak ebből az együttműködésből származnak azon  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>A[M(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·*solv* (A=egyszeres töltésű alkáli ion vagy NH<sup>4+</sup>; M=Cr, Fe; *solv*=DMF, BN oldószer) egykristályaink, amelyek közül eddig a  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)[M(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·DMF kristályon végeztünk részletesebb kísérleteket [Scherübl2010]. Azonosítottuk mind a BEDT-TTF dimerek, mind króm-oxalát molekulák ESR jelét. Megállapítottuk, hogy a króm-oxalát molekulák egymás közötti és a BEDT-TTF dimerek spinjével való kölcsönhatása váratlanul gyenge (<0.3 K), miközben egymástól csak pár atomnyi távolságra vannak. Megfigyeltünk az BEDT-TTF rétegek között igen gyenge – a mérési pontosságunk határán lévő – orientációfüggő keresztrelaxációt, ami azt valószínűsíti, hogy e rétegek között a kicserélődés elhanyagolható még a gyenge dipólus–dipólus kölcsönhatáshoz képest is.

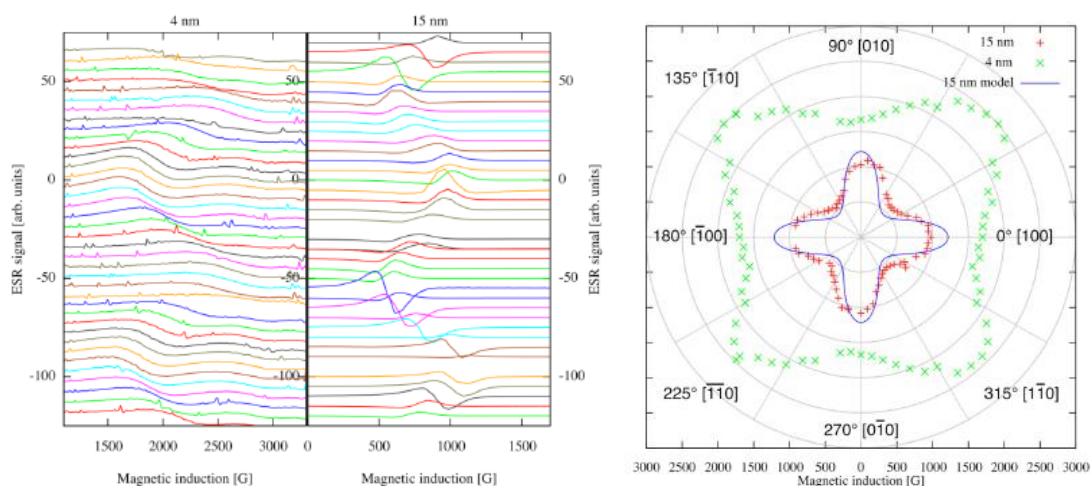
### $A \delta$ -(EDT-TTF-CONMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>X (X=AsF<sub>6</sub>, Br) spindinamikája

Az ¼ betöltésű egydimenziós Hubbard-modell alapállapota és dinamikája hosszú ideje foglalkoztatja az elméleti kutatókat. Az alacsony szimmetriájú, kvázi egydimenziós láncokat tartalmazó  $\delta$ -(EDT-TTF-CONMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>X (X=AsF<sub>6</sub>, Br) töltésátviteli sók sokáig egy ilyen modellrendszernek tekintették, mert benne az EDT-TTF-

CONMe<sub>2</sub> molekulákra fél-fél lyuk jut, és nem dimerizálódik alacsony hőmérsékleteken sem [Heuzé2003]. Később kiderült, hogy bár a szomszédos molekulák közötti távolság valóban nem modulálódik mérhetően, a láncok mentén töltésrend jelenik meg [Zorina2009], tehát szigorúan véve már csak feles betöltésűnek számít a rendszer, ami után már nem meglepő, hogy gapes szigetelő már szobahőmérsékleten is. Több frekvencián végzett ESR kísérleteinkkel bebizonyítottuk, hogy az  $X=AsF_6$  (ill.  $X=Br$ ) változatban a ~190 K fölötti rombos fázisban viszonylag jól leírható a rendszer spinsuszeptibilitása egy  $J\sim 300$  K (ill. 475 K) kieserlődésű izotrop Heisenberg-moddal, azaz a Bonner–Fisher-moddal, illetve megmutattuk, hogy az ESR frekvenciafüggése mintegy 0.2%-nyi anizotrópiára (Dzjaloshinskii–Moriya-kölcsönhatásra) utal.

### LCMO/YBCO hibrid vékonyrétegek

10–40 atomi cella vastagságú La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> (LCMO) ferromágneses vékonyrétegek mágneses anizotrópiáját vizsgáltuk ferromágneses rezonancia (FMR) segítségével. A kísérlet motivációja az STO/LCMO/YBCO/LCMO (STO = SrTiO<sub>3</sub> szigetelő szubsztrát, YBCO = YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> magas kritikus hőmérsékletű szupravezető) hibrid rétegekben nemrég felfedezett óriási mágneses ellenállás volt, amelynek magyarázata máig nyitott, de az nyilvánvaló, hogy az LCMO rétegek mágneses tulajdonságai döntő fontosságúak. Mágneszettségmérések alapján felvetődött, hogy az STO-ra növesztett LCMO-ban a mágneses anizotrópia függ a réteg vastagságától. Az FMR orientációfüggése egyértelműen megerősítette ezt a feltevést (3. ábra), sőt a szögfüggés modellezéséből pontosan meg tudtuk határozni a síkbeli négyfokúsú anizotrópiát leíró energiatagot [Nemes2008, Szatmári2008].



3. ábra: Az SrTiO<sub>3</sub>-ra növesztett La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> vékonyrétegek FMR-je 77 K-en és 8.88 GHz-en kétféle rétegvastagság esetén a mágneses tér (síkbeli) orientációjának függvényében. A bal oldali grafikon az eredeti FMR spektrumokat mutatja, a függőleges tengely egyben a  $\mathbf{B}$  és az  $[100]$  irány által bezárt szöget mutatják fokokban. A jobb oldalon polár-koordinátarendszerben ábrázoltuk a rezonanciateret a kétféle mintában. A szimbólumok mérési eredmények, a kék görbe modellszámítás. A rezonanciater minimuma a könnyű mágnesezési iránynak felel meg; láthatóan elfordul a rétegvastagság függvényében.

E kísérletsorozatnak a folytatása az LCMO/YBCO multirétegek vizsgálata. Sikerült detektálnunk 222.4 GHz-en az STO/YBCO/LCMO kettős rétegben az YBCO-ra növesztett LCMO FMR jelét, és megmutattuk, hogy a négyfokúsú szimmetriát, és a szubsztrátra közvetlenül, ill. az YBCO-ra növesztett LCMO eltérő anizotrópia tereit ki lehet használni, hogy egyszerű ellenállásméréssel olvasható mágneses memóriát készítsünk [Nemes2010].

Az LCMO/YBCO/LCMO hibridekben talált óriási mágneses ellenállás megjelenésének oka még vitatott, a két legvalószínűbb magyarázat a ferromágneses doménektől eredő szórt terek, illetve a szupravezető kvázirészecskéknél a határfelületeken fellépő spinfüggő szórása lehet. Egy részletes tanulmányunk, amelyben a mágneszettségnek és a mágneses ellenállásnak a hiszterézisét, polarizált neutronszórást és a ferromágneses rezonanciát vizsgáltuk, az utóbbi mechanizmus mellett szól [Visani2010].

A multirétegek részletes FMR-es vizsgálatával megkíséreltük kimutatni, esetleg kimérni az egyes LCMO rétegek egymással való kölcsönhatását, illetve az YBCO szupravezető átmenetének a kölcsönhatásra gyakorolt hatását, de egyelőre nem sikerült mérhető effektust találnunk. A nehézségek ellenére e kísérleteket továbbra is folytatni kívánjuk, sőt az FMR annyira sikeresnek bizonyult egyes esetekben, hogy szándékozunk kiterjeszteni a méréseket LCMO/LaFeO<sub>3</sub> hibridekre, ill. az SrTiO<sub>3</sub>-tól eltérő szubsztrátoknak is fogjuk vizsgálni a hatását az LCMO anizotrópiájára.

## 2.4 Kölcsönhatás más szabadsági fokokkal

### Nikkelátok

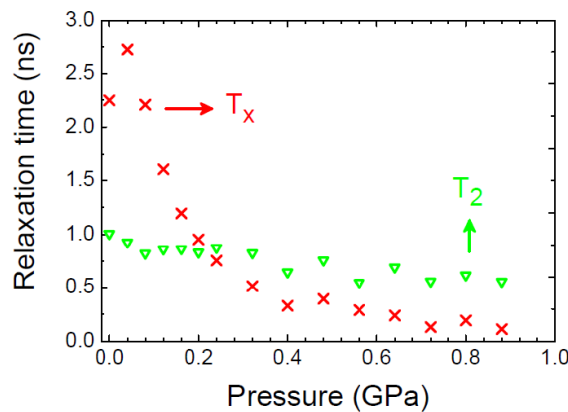
Tiszta és magnéziummal dópolt  $\text{LiNiO}_2$  pormintákon is végeztünk ESR kísérleteket. Ebben az anyagcsaládban a  $\text{Ni}^{3+}$  ionok kétdimenziós háromszögárcsba rendeződnek, köztük frusztrált (antiferromágneses) kölcsönhatás van, és a pálya szabadsági fokok kölcsönhatnak a spin szabadsági fokokkal. A tiszta  $\text{LiNiO}_2$  minták az irodalom szerint enyhén rendezetlenek, az  $S=1$   $\text{Ni}^{2+}$  ionok részben a nem mágneses  $\text{Li}^+$  ionok helyekre kerülnek, ami a  $\text{Ni}^{2+}$  síkok között olyan mágneses csatolást eredményezhet, amely elnyomja az eredeti viselkedést. Mg-dópolással ezt szándékoztuk kiküszöbölni. Megmutattuk, hogy a Mg valóban megakadályozza, hogy a Ni a Li rétegekbe kerüljön. ESR-rel meghatároztuk a pályák alacsony hőmérsékleti betöltöttségét mindkét anyagban ( $3z^2-r^2$ ). Azt kaptuk, hogy nincs hosszú távú mágneses rend egyik anyagban sem, viszont a dópolt mintában jobban definiált a mágneses szerkezet, élesebbek a mágneses gerjesztések [Bonda2008].

### A $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{X}$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) CESR-je

A 2.3 szakaszban már említett anyagok erősen korrelált, igen anizotrop vezető fázisát is vizsgáltuk (ez az  $\text{X}=\text{Cl}$  változatban a 40 K fölötti, és az  $\text{X}=\text{Br}$  változatban a  $T_C=11$  K fölötti tartomány) a vezetési elektronok spinrezonanciájával (CESR-jével). A szomszédos BEDT-TTF rétegek csúszó tükrözéssel vihetők egymásba, azaz általános irányú mágneses térbe helyezve nem ekvivalensek, ilyenkor elvben külön-külön rezonanciát adnak. A rétegek közötti kölcsönhatások (kicszerélődés és spindiffúzió) ugyanakkor befolyásolják a megfigyelt rezonanciát, már elég gyenge kölcsönhatás is egybemoshatja a két rezonanciát. (Ez az oka annak is, hogy ilyenkor az egy-egy síkban lévő kétféle dimer közös rezonanciát ad.)

Meglepetésünkre e két jel külön-külön megfigyelhető volt szobahőmérsékleten és magas frekvencián, ami arra utal, hogy a két szomszédos réteg között a kölcsönhatás ebben az állapotban is szokatlanul gyenge, mint ahogy ezt az antiferromágneses rezonanciában is megfigyeltük. E megfigyelés kvalitatívan azt jelenti, hogy az egyes síkok elektronjai nem keverednek egymással a spinrelaxációs idő alatt, pedig az az elektronok mozgásnak időskálájánál sok nagyságrenddel hosszabb. A spektrumok részletes modellezésével pontosan ki tudtuk mérni a síkok közötti spindiffúziót, amely szerint a spintranszport anizotropiája extrém mértékű:  $10^5$ – $10^6$  síkon belüli szóródásra jut egy-egy szomszédos síkba való átszórás, miközben az átfedési integrálok között csak nagyjából három nagyságrend a különbség. Az eltérést a „spinbezáródás” (spin confinement) segítségével magyaráztuk meg [Antal2009], amely akkor válik jelentős tényezővé, amikor a síkon belüli szórási ráta meghaladja a síkok közötti átfedési integrálból számolt tunnelezési időt ( $\hbar/t_{AB}$ ).

Ugyanezzel a módszerrel azután addig sohasem látott pontossággal sikerült megmérnünk a spineknek a BEDT-TTF rétegek közötti diffúziós sebességét a hőmérséklet, később pedig a nyomás függvényében is [Antal2010b, Antal2010c]. Kimutattuk, hogy a spintranszport szobahőmérsékleten kétdimenziósnak tekinthető ezekben az anyagokban, illetve azt, hogy a spinbezáródás megszüntethető mérsékelt (néhány kbar-os) nyomással (4. ábra). A spindiffúziót az ellenállással összevetve megállapítottuk, hogy az állapotsűrűség többszöröse a sáv szerkezetből számolt értéknek.



4. ábra: A rétegek közötti ( $T_x$ ) és a rétegen belüli ( $T_2$ ) spinrelaxációs idő nyomásfüggése a  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ -ben 250 K-en. A két és háromdimenziós spintranszport közötti „cross-over” 0.2 GPa körül van.

### ***3. Egyéb eredmények***

A fenti kutatásokban témavezetésemmel diplomázott Karaszi Mihály 2007-ben, Szatmári Zsolt 2008-ban, és nálam készítette BSc szakdolgozatát Szita Zsófia 2009-ben és Scherübl Zoltán 2010-ben. 2009-ben sikerrel pályáztam meg a BME Fizikai Intézetében egy egyetemi docensi állást.

Budapest, 2011. március 2.

Fehér Titusz

## Hivatkozások

- [Antal2009] Á. Antal, T. Fehér, A. Jánossy, E. Tátrai-Szekeres, and F. Fülöp, Phys. Rev. Lett. **102**, 086404 (2009).
- [Antal2010a] Á. Antal, A. Jánossy, L. Forró, E. J. M. Vertelman, P. J. van Koningsbruggen, P. H. M. van Loosdrecht, Phys. Rev. B **82**, 014422 (2010).
- [Antal2010b] Á. Antal, T. Fehér, B. Náfrádi, R. Gaál, L. Forró, A. Jánossy, Phys. B: Cond. Mat. **405**, S168 (2010).
- [Antal2010c] Á. Antal, T. Fehér, E. Tátrai-Szekeres, F. Fülöp, B. Náfrádi, L. Forró, A. Jánossy, arXiv:1006.3939v1 (2010), ill. Phys. Rev. B (közlésre benyújtva).
- [Bonda2008] M. Bonda, M. Holzapfel, S. de Brion, C. Darie, T. Feher, P. J. Baker, T. Lancaster, S. J. Blundell, F. L. Pratt, Phys. Rev. B **78**, 104409 (2008).
- [Fehér2009] T. Fehér, Á. Antal, A. Jánossy: *Antiferromagnetic resonance in the canted antiferromagnet,  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl*, 9<sup>th</sup> International Conference on Research in High Magnetic Fields (RHMF 2009), Dresden (July 22-25, 2009).
- [Fleuriel2009] R. Fleuriel, S. Battacharyya, M. L. Saboungi, N. Raimboux, P. Simon, J. Kliava, A. Magrez, T. Feher, L. Forro, J. P. Salvetat, J. Appl. Phys. **106**, 073903 (2009).
- [Heuzé2003] K. Heuzé, M. Fourmigué, P. Batail, C. Coulon, R. Clérac, E. Canadell, P. Auban-Senzier, S. Ravy, and D. Jérôme, Adv. Mater. **15**, 1251 (2003).
- [Karasz2007] Karasz Mihály: *A polioxomolibdát {Mo<sub>57</sub>Cu<sub>6</sub>} molekuláris mágnesek ESR spektroszkópiái vizsgálata és a kapott eredmények modellezése*, diplomamunka (BME Fizikai Intézet, 2007).
- [Kögerler2003] P. Kögerler, A. Müller, J. Appl. Phys. **93**, 7101 (2003).
- [Lante2009] V. Lante, I. Rousochatzakis, K. Penc, O. Waldmann, F. Mila, Phys. Rev. B **79**, 180412 (2009).
- [Mihály2006] L. Mihály, T. Fehér, B. Dóra, B. Náfrádi, H. Berger, L. Forró, Phys. Rev. B **74**, 174403, (2006).
- [Miyahara2007] S. Miyahara, J. B. Fouet, S. R. Manmana, R. M. Noack, H. Mayaffre, I. Sheikin, C. Berthier, and F. Mila, Phys. Rev. B **75**, 184402 (2007).
- [Náfrádi2006] B. Náfrádi, N.M. Nemes, T. Fehér, L. Forró, Y. Kim, J.E. Fischer, D.E. Luzzi, F. Simon, H. Kuzmany, Phys. Stat. Sol (b) **243**, 3106–3110 (2006).
- [Náfrádi2008a] B. Náfrádi, R. Gaál, T. Fehér, L. Forró, J. Magn. Reson. **192**, 265–268 (2008).
- [Náfrádi2008b] B. Náfrádi, R. Gaál, A. Sienkiewicz, T. Fehér, L. Forró, J. Magn. Reson. **195**, 206–210 (2008).
- [Náfrádi2010] B. Náfrádi, A. Olariu, L. Forró, C. Méziere, P. Batail, A. Jánossy, Phys. Rev. B **81**, 224438 (2010).
- [Nagy2009] 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).
- [Nagy2011] K. L. Nagy, D. Quintavalle, T. Fehér, A. Jánossy, Appl. Magn. Reson. **40**, 47 (2011).
- [Nemes2008] N. M. Nemes, M. Garcia-Hernandez, Z. Szatmari, T. Feher, F. Simon, C. Visani, V. Pena, C. Miller, J. Garcia-Barriocanal, F. Bruno, Z. Sefrioui, C. Leon, J. Santamaria, IEEE Trans. Magn. **44**, 2926–2929 (2008).
- [Pregelj2007] M. Pregelj, A. Zorko, D. Arcon, S. Margadonna, K. Prassides, H. van Tol, L. C. Brunel, and A. Ozarowski, J. Magn. Mater. **316**, e680 (2007).
- [Smith2004] D. F. Smith, C. P. Slichter, J. A. Schlueter, A. M. Kini, R. G. Daugherty, Phys. Rev. Lett. **93**, 167002 (2004).
- [Scherübl2010] Scherübl Zoltán: *Szerves töltésátviteli sók elektronspin-rezonanciás vizsgálata*, BSc szakdolgozat (BME Fizikai Intézet, 2010).
- [Simon2007] F. Simon, F. Muranyi, T. Feher, A. Janossy, L. Forro, C. Petrovic, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, Phys. Rev. B **76**, 024519 (2007).
- [Szatmári2008] Szatmári Zsolt: *Mágneses vékonyrétegek kísérleti vizsgálata*, diplomamunka, BME, Fizikai Intézet (2008).
- [Vertelman2008] E. J. M. Vertelman, T. T. A. Lummen, A. Meetsma, M. W. Bouwkamp, G. Molnar, P. H. M. van Loosdrecht, and P. J. van Koningsbruggen, Chem. Mater. **20**, 1236 (2008).
- [Waldmann2006] O. Waldmann, C. Dobe, S. T. Ochsenein, H. U. Gudel, and I. Sheikin, Phys. Rev. Lett. **96**, 027206 (2006).
- [Zorina2009] L. Zorina, S. Simonov, C. Méziere, E. Canadell, S. Suh, S. E. Brown, P. Foury-Leylekian, P. Fertey J. P. Pouget, and P. Batail, J. Mater. Chem. **19**, 6980 (2009).