

A projekt során nagyszámú kísérletet végeztünk különleges mágneses és transzporttulajdonságokkal bíró bináris és összetett átmenetifém-oxidokon szinkrotronsugárzásra épülő röntgenspektroszkópiákkal (az European Synchrotron Radiation Facility, a DORIS III (DESY) és a Swiss Light Source szinkrotronoknál), ill. ezeket Mössbauer-spektroszkópiával egészítettük ki, összhangban a pályázatban vállaltakkal. A munkáról eddig 13 folyóiratcikkből, ill. 1 könyvfejezetben számoltunk be, emellett 15 nemzetközi konferencián mutattuk be szóbeli előadásban, azonban az eredmények jelentős része még publikálásra vár. Az OTKA-projekt végrehajtása közben elnyert MTA Lendület és ERC Starting Grant projektjeink során világviszonylatban új időfeloldásos röntgenspektroszkópiai kísérleteket sikerült megvalósítanunk, amelyeknek e projekttel legfeljebb metodikai kapcsolata van. E munkák közzétételének kénytelenek voltunk nagy prioritást adni, s ez sajnos elvonta erőforrásainkat a jelen projekt eredményeinek ütemes publikálásától. A múlt évtől azonban komoly erőfeszítéseket teszünk ennek pótlására, jelenleg 6 kézirat van már a beküldéshez közeli állapotban (amelyből ötben a csoportból kerül ki az első szerző), és még további 2–4 elkészítése várható a közeljövőben.

A tanulmányozott vegyületek java része az átmenetifém-oxidok köréből kerül ki. A leginkább összefüggő munkát kobalt alapú perovszkitokon végeztük, ahol is különféle külső hatásokat változtatva (adalekölés a lyukkoncentráció, ill. a kémiai nyomás változtatására, hőmérséklet, epitaxiális vékonyrétegek irányított deformációja különböző rácsállandójú hordozók alkalmazásával) vizsgáltuk a transzport- és mágneses tulajdonságok változásának mikroszkopikus okait. A bináris oxidok közül a NiO-t a Co_3O_4 -et és a CoO-t vizsgáltuk rezonáns rugalmatlan röntgenszórással. Az elektronkorreláció megnövelésének hatását az ideális szabadelektron-gázhoz legközelebb álló anyagnak tekinthető Na-ban tanulmányoztuk. Legvégül módszerfejlesztésről és spektrométerépítésről tudunk beszámolni.

Kobaltát-perovszkitok vizsgálata

Számos, részben szinkrotronsugárzáson alapuló nagyfelbontású röntgenspektroszkópiai, részben ^{57}Co emissziós Mössbauer-spektroszkópiás elektronszerkezet-vizsgálatot végeztünk a LaCoO_3 alapvegyületen és az $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Eu}$) általános összetétellel jellemezhető helyettesített származékain a mágneses és a fém-szigetelő átmeneteket kísérő vagy kiváltó elektronszerkezet-változások részleteinek vizsgálatára, ill. a transzport- és mágneses tulajdonságok változásai mögött álló mikroszkopikus okok feltárására.

A kationhelyettesítés hatásai

A vizsgált minták röntgenabszorpciós (XAFS) spektrumai világosan megmutatták, hogy míg a CoO_6 oktaéder-szerkezet nem változik sem a kationhelyettesítéssel, sem a hőmérséklettel, a Sr-mal végzett helyettesítés esetében a Co-O-Co kötésszög jelentős különbséget mutat. A lantánnál nagyobb stronciumion az oktaéderek kapcsolódását jellemző szöveget kiegyenesíti, így nyitva utat az erősebb mágneses kölcsönhatásoknak és a nagyobb elektromos vezetőképességnek. Mindezek mellett az is bebizonyosodott, hogy az elektronlyuk-dópolás nem érinti a kobaltionok lokális elektronsűrűségét, így a lyukak nagy valószínűség szerint oxigénalapú sávokban jelennek meg.

A fázisanálízishez végzett Mössbauer-mérésekhez $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0,05, 0,15, 0,25$) és $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0,1, 0,2, 0,3, 0,5$) perovszkitokba mintánként kb. 2 mCi ^{57}Co izotópot jutattunk, s ezután megfelelő atmoszférában végzett hőkezeléssel biztosítottuk a radioizotóp beépülését és a megfelelő O-stöchiometria kialakulását. Az alacsonyhőmérsékleti ($T = 78 \text{ K}$) Mössbauer-spektrumok egyértelműen tükrözik a – tömbi mágnesszettségi mérések által is mutatott – Sr^{2+} -, ill. Ca^{2+} -helyettesítés okozta

mágneses átmenetet: míg az 5 % stronciumot tartalmazó minta spektruma kizárólag paramágneses ionokat tükröz, a 15 % stronciumtartalmú mintáé már gyenge mágneses rendeződésből eredő vonalkiszéledést mutat, a 25 % stroncium- és a nagyobb kalciumtartalmú minták esetén pedig egyértelmű mágnesesen felhasadt szextetteket figyeltünk meg. Ezenkívül a spektrumok világosan tükrözik a mágneses klaszterelmélet szerint jóslott fázisszétválást: az $x = 0,25$ minta esetében a mágneses szextett mellett még jócskán van paramágneses dublett is, ami arra utal, hogy a kobaltionok nem egységes mágneses környezetben vannak. Ez a fázisszétválás a többi mintán is nyomon követhető, ugyanis egyik spektrum sem írható le egyetlen komponenssel, és még a legegyszerűbb paramágneses Mössbauer-spektrum modellezéséhez is legalább két alspektrum szükséges.

A spektrumok hőmérsékletfüggése további információt nyújt e kobaltátok mágneses rendeződésének megismeréséhez. A nagyobb stroncium- és kalciumtartalmú minták esetén a tömbi Curie-hőmérséklet környékén eltűnik a mágneses szextett, s e hőmérséklet felett csak paramágneses dublettek jelennek meg a spektrumban. Az $x = 0,15$ minta (amely a legközelebb áll a feltételezett $x = 0,18$ fázisátmeneti határhoz) vonalszélességeiből arra következtethetünk, hogy ezen összetétel esetén kb. 120 K-nél következik be az elszigetelt mágneses klaszterek megjelenése, amelyek alacsonyabb hőmérsékleten a spinüvegfázis kialakulását eredményezik.

A röntgenemissziós spektrumok világos képet mutatnak a kobaltionok átlagos spinállapotának helyettesítés- és hőmérsékletfüggéséről, amely kiválóan egyezik a tömbi mágneses átalakulásokkal. Mind a helyettesítés, mind a hőmérséklet a kobaltionok teljes spinjének növekedésével jár, ám a kritikus, kb. $x = 18\%$ helyettesítési értéknél az átlagos spinállapot kb. 1-1,3 értéknél telítődik, ennél nagyobb értékeket a vizsgált $T = 4-300$ K, illetve $x = 0-0,5$ tartományban nem tapasztaltunk.

A stroncium-adalékolás hatásának Mössbauer-spektroszkópiái és röntgenspektroszkópiás vizsgálatait összevetve megállapítottuk, hogy a különböző technikák hogyan látják az elektronlyukaknak a tömbi vezetőképességhez kapcsolható lokalizációját, illetve hogy a mágneses fázisok kialakulását milyen hatások (spinátmenetek, kristályszerkezeti torzulások) befolyásolják. Az egybehangzó eredmények alapján egy új, a stronciumionok véletlenszerű elhelyezkedésén és az általuk okozott lokális vegyérték- és spinváltozásokon alapuló statisztikus modellel sikerült mikroszkopikus magyarázatot adni ezen kobaltát-perovszkitok tömbi fizikai változásaira.

A Sr^{2+} - és Ca^{2+} -helyettesítés összehasonlításától azt vártuk, hogy a két kation méretkülönbsége alapján szét tudjuk választani a helyettesítés hatására bekövetkező változásokat azok eredete (vagyis szerkezetváltozás és elektronlyuk-bevitel) szerint, ami elengedhetetlenül fontos a vizsgált folyamatok megértése szempontjából. Bár a La^{3+} és a Ca^{2+} ionsugara nagyon hasonló, (az irodalommal összhangban) a kalciummal helyettesített perovszkit valóban elszenved némi (a stronciumos mintákhoz képest kisebb mértékű és eltérő jellegű) szerkezeti változást, és a Mössbauer-spektrumokban ennek a szerkezeti változásnak köszönhetően megjelenik egy új komponens. A spektrumok hőmérsékletfüggése egyértelműen mutatja, hogy a stronciumos mintákkal ellentétben itt csak ferromágneses rendeződés lép fel, spinüvegfázisra utaló jelet nem találtunk. Ezzel igazolni lehet azt a két feltételezést, miszerint e rendszerekben egyfelől a ferromágneses állapothoz az elektronlyukak megjelenése vezet, másfelől a mágneses kölcsönhatások kialakulásában jelentős szerepe van a helyettesítő ionok rácstorzító hatásának. Ezzel a következtetéssel összhangban vannak azok a röntgenspektroszkópiás méréseink is, melyekben különbözőnek találtuk a kalciummal és stronciummal adalékolt mintákban a kobaltionok spinállapotának változását. Míg a Sr^{2+} esetén a dópolással konvertált kobaltionok mennyiségét egy, a binomiális eloszláson alapuló statisztikai összefüggés írja le, addig a Ca^{2+} esetén az összefüggés lineáris. Ezen eredmények értelmezése a helyettesített kobaltát-perovszkitok fázisátalakulásának új, részletes megértését tette lehetővé.

A fentiek mellett megmértük az európiummal helyettesített minták hasonló spektrumait is. Ennek során olyan rendszert vizsgáltunk, ahol – ellentétben a kétértékű kalcium- és stronciumionokkal – a helyettesítő Eu^{3+} ion csak kristályszerkezeti változásokat okoz, elektronlyuk-adalékolást nem. A La^{3+} -énál lényegesen kisebb ionátmérőjű európiumion kiváltotta kémiai nyomás folytán a spinátmenet a

helyettesítés növekedésével fokozatosan gátlódik, és a fém-szigetelő átmenet hőmérséklete kis mértékű növekedést mutat ($x = 1$ esetén kb. $+100\text{K}$). Szobahőmérsékleten a sávszerkezet nem változik jelentősen az RXES mérések szerint.

(A fentiekből a Sr-helyettesítésre vonatkozó eredményeket már megjelentettük, a Ca- és Eu-helyettesítésből két kézirat van készülőben.)

Vezetési sáv létrejötte $\text{Co}(4p)\text{--O--Co}'(3d)$ hibridizációval

Az átmenetifém-oxidok fém K-abszorpciós éle előtt megjelenő előél a legalacsonyabban fekvő betöltetlen elektronállapotokról szolgál információval. Ez a spektrumrégió az abszorpciós spektrumokban az 1s lyuk nagy élettartam-kiszélesedése, az egymáshoz közeli, erősen átfedő csúcsok, a kis intenzitás és az abszorpciós él közelségéből adódó háttér miatt általában nehezen vizsgálható; e problémákat 1s2p rezonáns röntgenemissziós spektroszkópia (RXES) használatával kerültük meg, amelynek során (hullámhossz-diszperzív, azaz nagyfelbontású) kristályspektrométerrel felvesszük az abszorpció során létrehozott 1s lyuk 2p elektronnal történő betöltéséből származó röntgenemisszió spektrumát a vizsgált energiatartomány minden mérési pontjánál. Az így kapott kétdimenziós spektrumok nemcsak jobb energiafelbontással bírnak, de az egyes spektrumjárulékok végállapotú kölcsönhatások általi, a síkban való elkülönítésével lehetővé teszik az elektronszerkezet finom részleteinek jobb megismerését.

Középpontosan szimmetrikusan koordinált átmenetifém-ionok esetén, mint amilyen a projekt célvegyületeinek a többsége, az előélben kizárólag $1s \rightarrow 3d$ elektromos kvadrupólusátmenetek megjelenését várjuk. Ennek ellenére számos oxidon a kvadrupólusrezonanciák fölött néhány elektronvolttal – de még a fő (dipólus) él előtt – további átmenetet figyeltünk meg. Megállapítottuk, hogy az átmenet nem lokális, tehát nem a gerjesztett atom 3d pályáit érinti. Lineárisan polarizált röntgensugárzás és egykristályok alkalmazásával megmutattuk, hogy a gerjesztés karaktere elektromos dipólusátmenet, tehát p-típusú állapotokba történik. Ezen extra sáv igen érzékeny a fém-oxigén kötéshosszakra, illetve a fém-oxigén-fém kötésszögekre. A fentiek alapján ez a spektrumsáv a szomszédos kobaltionok oxigéneken keresztüli $\text{Co}(4p)\text{--O}(2p)\text{--Co}'(3d)$ hibridizációját jellemzi, és a közepes távú rend, illetve a Hubbard-modellbéli felső sáv (UHB) vizsgálatában bizonyulhat hasznosnak. Fontos rámutatni, hogy az így kialakult sáv alapállapotú energiája a d-pályákéval azonos, tehát a Fermi-szintnél található, ám a szomszédos ionok p-pályáival való hibridizáció miatt az e sávba gerjesztett elektron nem lokalizálódik a Co atomon, szemben az excitonszerű állapotra vezető lokális 1s3d gerjesztésekkel; ennek következtében az abszorpció végállapotában a két átmenetnél különböző lesz az 1s törzselektron-lyuk árnyékolása, és ez okozza a spektrumbéli energiakülönbséget. A javasolt értelmezés ellenőrzésére elvégeztük számos, különböző Co–O kötéshosszakkal és Co–O–Co szögekkel bíró kobalt-oxid vizsgálatát, és egyértelmű korrelációt találtunk a hibridizáció mértéke és a spektrumok között. A megfigyeléseket elméleti modellezéssel is sikerült megerősíteni a LiCoO_2 vizsgálatával. (A LiCoO_2 réteges szerkezetű anyag, a kétdimenziós kobalt-oxidrétegek közötti Li^+ -ionok elmozdulhatnak, amit a lítiumion-akkumulátorok egy fajtájában kihasználnak; az analóg szerkezetű NaCoO_2 pedig egy szupravezető-család alapvegyülete. Emellett a Li^+ -ion kevés elektronja miatt könnyebben modellezhető sűrűségfüggvény-elmélettel, mint a sokelektronos ritkaföldfémek.) Megmértük LiCoO_2 -ban a Co 1s röntgenabszorpció előélet, és a 3d állapotokat tükröző kvadrupólusátmenet mellett a dipólusátmenettől származó anomális csúcsot is megtaláltuk a spektrumban. A spektrum modellezésekor azt találtuk, hogy az extra csúcs sem multiplettszámítással, sem DFT-vel nem reprodukálható. LDA+U közelítésben azonban, figyelembe véve a törzselektronlyuk potenciálját is, a számítások is visszaadják az extra spektrumcsúcsot. Az elektronszerkezet további elemzésével (az állapotok atomokra való projekciójával) megállapítható, hogy ennek eredete a szomszédos kobaltionok oxigéneken keresztül létrejövő 4p-3d hibridizációja. Az abszorpciós centrumtól

távolabb lévő, és az alapállapotú Co-ionok esetén e sáv a Fermi-nívó közelében helyezkedik el. A számításokkal modelleztük a Co 1s és az O 1s röntgenabszorpciós spektrumok szögfüggését is. A vizsgálatokat kiterjesztettük más vegyületcsaládokra is, és az $M(4p)-O-M'(3d)$ hibridizációt a kuprátokban is megtaláltuk, igaz, lényegesen gyengébben. Az interpretációt itt Cu_5O_{16} klasztereken végzett számítások segítették. (A $LiCoO_2$ és a kuprátok vizsgálatából már született egy cikk, a kobaltvegyületekről egyet éppen véglegesítünk.) A fenti megfigyeléseink alapján összefoglaló cikket is írtunk az átmenetifémek 1s előlének általános értelmezéséről, amely eddig már 40 független hivatkozást kapott.

A $Co(4p)-O-Co'(3d)$ hibridizáció és a fém-szigetelő átmenet

Az $LaCoO_3$ (LCO) és $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ (LSCO) kobaltát-perovszkitokat a fém-szigetelő átmenetnél vizsgálva azt találtuk, hogy a fent leírt hibridizáció egyértelmű kapcsolatot mutat a fémes viselkedés kialakulásával: a fémes állapot felé haladva a sáv intenzitása és szélessége jelentősen megnő, súlypontja kisebb energiák felé tolódik. A spektrumbéli intenzitásváltozás kitűnő egyezést mutat az optikai vezetőképességnél tapasztalt spektrumátrendeződéssel. Ez egyértelművé teszi, hogy az általunk talált sáv ezen vegyületek vezetési sávja, amit a kobaltátokban a fém-szigetelő átmenet jellege miatt Hubbard-féle felső sávnak (UHB) szoktak aposztrofálni, még ha ez nem is szigorúan a Hubbard-modell alapján keletkezik.

Különösen érdekes az a jelenség, miszerint a hőmérséklet (az adalékolatlan LCO-ban), ill. az adalékolás mértéke (Sr-koncentráció az LSCO-ban) meglepően hasonló változásokra vezet az RXES spektrumokban. E spektrumok analízise még folyik, reményeink alapján ezzel jelentősen közelebb kerülhetünk a transzporttulajdonságokat befolyásoló tulajdonságok teljes megértéséhez.

Vékonyréteg-minták

A tömbi minták vizsgálata mellett különböző hordozókon lézerdepozícióval kialakított $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ -filmeket is tanulmányoztunk a kemény röntgensugárzásra épülő spektroszkópiákkal. A 30–70 nm vastag filmek epitaxiálisan helyezkednek el nagyobb ($SrTiO_3$, a továbbiakban: STO), ill. kisebb rácsállandójú ($LaAlO_3$, LAO) hordozókon. Vezetőképesség-méréssel együttműködő partnereink azt találták, hogy az LAO hordozón növesztett LSCO-rétegek vezetők, míg az STO-n növesztettek szigetelők, még nagy Sr^{2+} -helyettesítés esetén is. A vizsgálatok elsődleges célja volt felderíteni, hogy hogyan befolyásolják a köbös rácsot tetragonálisan torzító húzó-, ill. kompresszálló hatások az elektronszerkezetet (a Co^{3+} -ionok spinállapotát, az O-atomok elhelyezkedését a kobaltionok körül stb.), továbbá kapcsolatot találni a torzító hatások, valamint a mágneses- és transzporttulajdonságok változása között. A mintákon számos, összetétel-, hőmérséklet- és orientációfüggő röntgenabszorpciós, -emissziós, és RXES mérést végeztünk a grenoble-i ESRF és a hamburgi DORIS 3 (DESY) intézeteknél. A kiértékelések szerint a kismértékben változó kristályszerkezeti paraméterek a nagymértékben változó $Co(3d)-O(2p)-Co(3d)$ pályahibridizáción keresztül valóban alapvetően megváltoztathatják a tömbi fizikai paramétereket. A vezetési sáv kialakulásáért felelős hibridizáció erős az LAO hordozón, azonban az STO hordozón visszaszorul, ez jól magyarázza a transzporttulajdonságokban látott változásokat.

Az STO hordozón lévő LSCO-réteg viselkedésére magyarázatot adnak az ionnyaláb-analitikával (Rutherford-visszaszórással és csatornahatással) kapott eredmények, amelyek súrolóbeeséses röntgendiffrakcióval nem voltak kimutathatók. Az epitaxiális rétegek illeszkedését vizsgálva megállapítottuk, hogy míg az LAO-n a vártnak megfelelő tetragonális komprimáló hatás érvényesül, az STO-n a torzulás az illeszkedési síkban jelentős anizotrópiát mutat. Nagy valószínűséggel ez a váltja ki a hibridizáció gyengülését és a szigetelő viselkedést. Ezen eredményekből még csak az epitaxiális

rétegek illeszkedésének anizotrópiáját publikáltuk.

Kettős perovszkitok

A kobaltát perovszkit anyagcsalád egyik ígéretes ága a kettős perovszkitoknak nevezett csoport, ahol a ritkaföldfém-helyettesítés mellett a perovszkit rács B kationhelyén is végzünk ioncserét. Az így kapott $AA'BB''O_6$ általános összetételű oxidok elektromos és mágneses tulajdonságainak listája új paraméterrel, a rendezetten vagy éppen rendezetlenül váltakozó átmenetifém-ionok közötti változatos kölcsönhatásokkal gyarapszik. Legígéretesebb tulajdonságuk azonban az, hogy a mágneses átmeneti hőmérsékletük gyakran szobahőmérséklet körül van, így pl. az ehhez kapcsolódó mágneses ellenállás is elérhetővé válik hűtés nélkül is.

Az egyik kiemelkedően érdekes ilyen anyag a $La_{2-x}Sr_xRuCoO_6$ ($0 \leq x \leq 2$) kettős perovszkitok csoportja, ahol több antiferromágneses és ferromágneses kölcsönhatás vetélkedik köszönhetően az elektronlyuk-adalékolásnak és a szintén az x paramétertől függő kationrendezetlenségnek. Vizsgálataink során arra az alapvető kérdésre kerestük a választ, hogy az x helyettesítési arány milyen módon befolyásolja a kobaltionok és ruténiumionok vegyérték- és spinállapotát, melyek meghatározzák ezen kettős perovszkitok elektromos és mágneses tulajdonságait. Méréseink és a kapcsolódó DFT számolások alapján világos képet tudtunk adni arról, hogy a Sr-helyettesítés kis mennyiségben ($x < 1$) a ruténiumionokat oxidálja ($Ru^{4+} \rightarrow Ru^{5+}$), majd $x = 1$ felett a kobaltionokat ($Co^{2+} \rightarrow Co^{3+}$), a kobaltionok spinállapota viszont minden esetben nagyspinű marad. A DFT szimulációk alapján alkotott modell arra utal, hogy $x > 1.8$ Sr tartalom felett a Co/Ru rendezetlenség jelentőssé válik. Ezen ismeretek alapvető jelentőségűek a tömbi fizikai tulajdonságok megértéséhez. (A fenti eredményeket bemutató kézirat hamarosan publikálásra kerül.)

Bináris oxidok

Az összetett oxidok mellett az összetétel szempontjából egyszerűbbeket vizsgálva is értünk el eredményeket. Bináris oxidok vizsgálatára a keményröntgen-spektroszkópiában szokásost lényegesen meghaladó energiefelbontást értünk el különböző módszerekkel: 2m-átmérőjű Rowland-körös spektrométer összeállításával (ahol a 2m-es gömbsugar miatt az analizátorban kisebb feszültségek vannak, mint a szokásos 1m-esnél), ill. 2D detektort és kockázott analizátort (homorú tükörfelületre elhelyezett 0.5 mm-es oldalhosszúságú kocka alakú Si-egyikristályok sokaságát) alkalmazva, és szoftveresen kompenzálva a véges méretből eredő diszperziós kiszélesedést. Az elért 290 és 250 meV-os felbontás a keményröntgen-sugárzás rezonáns szórásában igen jónak számít. Vizsgálataink és e spektrumok elméleti modellezése egyedi betekintést ad az elektronszerkezet finom részleteibe (hibridizáció, vegyértékelektronok lokalizációja, stb.). A CoO és a NiO ilyen vizsgálatáról egy-egy publikációnk jelent meg, a Co_3O_4 -ről és rokonvegyületeiről egy újabbat készítünk elő.

Rezonáns rugalmatlan röntgenszórással (RIXS) megvizsgáltuk a NiO ligandumtér-gerjesztéseit a Ni K XAS $1s \rightarrow 3d$ kvadрупólusátmenettől származó előélének megfelelő gerjesztési energiáknál, amely tudomásunk szerint az első ilyen szisztematikus kétdimenziós felvétel volt. (A RIXS abban különbözik az RXES-től, hogy a végállapotban nincs törzselektronlyuk, bár az irodalomban e két jelölés gyakran keveredik.) A kísérleti spektrum három ligandumtér-gerjesztést tükröz 1 eV és 3 eV energiatranszfer között; a korábbi, tipikus felbontású (1–1,5 eV) spektrumokon e csúcsok egyszerűen el sem különültek, a jelen kísérletnél használt 250 meV felbontásnál már megjelennek, ám meglehetősen szerény, mindössze 1–2 beütés/s csúcsintenzitással. A RIXS-nél a spektrum a gerjesztő energia csak egyetlen szűk tartományában, a Ni-előélnél (azaz az $1s3d$ gerjesztés esetén) jelenik meg, az ebből

eredő elem- és pályaszelektivitás pl. vegyes oxidok, vagy más, több eltérő fémiont is tartalmazó rendszer esetén előnyös lehet. A d-d gerjesztések ligandumtér-multipllett elmélettel számított spektruma jól egyezik a mért adatokkal. A ligandumtér-gerjesztések mellett a vizsgált tartományban látható még az O 2p → Ni 3d töltéstranszfer-spektruma. Ez kb. 4 eV energiaátadásnál kezdődik, ami jól egyezik a tiltott sáv egyéb módszerekkel is megállapított szélességével.

A CoO-ban a (kismértékű) szimmetriacsökkenés, a spin-pálya és a mágneses kicserélődési kölcsönhatások felhasítják az alapállapot 4T_1 multiplettet. A felhasadások a néhányszor 10 meV nagyságrendbe esnek, ezért várakozásaink szerint a CoO spektrális viselkedését az alapállapot és a termikusan populált első gerjesztett állapot szuperpozíciója írja le. Megvizsgáltuk nagyfelbontású spektrométerrel 1s2p RXES-t alkalmazva a CoO elektronszerkezetének hőmérsékletfüggését 4 K és szobahőmérséklet között. A kísérleti spektrumok és elméleti multipllett számítások összehasonlítása alapján megállapítottuk, hogy a tapasztalt változások jól leírhatók az állapotok Boltzmann-eloszlás szerinti szuperpozíciójával. A nagy Co–O kötéshosszak okozta kismértékű pályaátfedések miatt az atomi szintű leírás meglehetősen jól jellemzi a d elektronszerkezetet, a töltésátvitel vagy nemlokális hatások szerepe nem jelentős.

Egyéb, oxidokon végzett munkák

Nemrezonáns rugalmatlan röntgenszórással és elméleti módszerekkel (TDDFT) tanulmányoztuk az $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ dielektromos függvényét nagy impulzustranszfernél, amely a kis részecske közötti távolságokra érzékeny. Ez különösen fontos a magashőmérsékleti szupravezetőknél, ahol a koherenciahossz kicsi (pl. az YBCO-nál 1,5 nm az *ab*-síkban). Az ezen a korábban feltérképezetlen területen nyert eredmények azt mutatják, hogy a (Cu 3d- és O 2p-elektronokhoz köthető) vegyértékgerjesztések dinamikájára jelentős hatással bírnak a Ba 5p és az Y 4p törzselektronok. Meglepő módon a sáv szerkezetmodellt használó TDDFT meglehetősen jól leírja az YBCO elektronszerkezetét, legalábbis a kísérletekkel való egyezés tanúsága szerint. Az erős elektronkorreláció hatása valószínűleg kísérletektől való kis eltérésekben nyilvánul meg, amihez ebben az elméleti közelítésben nem tudtunk közelebb kerülni. (Publikált eredmény.)

A fentebb leírtakon kívül további publikálatlan eredményeink vannak elsősorban kobaltvegyületeken. Egyedülálló gyűjteményünk van különféle lokális szimmetriájú, spin- és töltésállapotú kobaltvegyületek nagyfelbontású 1s2p RXES- és XES-spektrumaiból. Ezek önmagukban jelentős tudományos újdonságot nem jelentenek, ám az ezekből írt áttekintő cikkek fontos referenciamunkákká válhatnak.

Elektronszerkezeti változások nyomás hatására

A plazmonspektrum nyomásfüggése

A szilárdtestek elektronszerkezeti tulajdonságai elvi megértésének egyik fontos kiindulópontja a (korrelálatlan) szabadelektron-gáz-modell; a tényleges rendszerek leírásánál azonban az elektronkorrelációnak, a kicserélődési, az ion-elektron (és egyéb) kölcsönhatásnak is jelentős szerepe lehet. Részben e kölcsönhatások állnak az átmenetifém-oxidok gazdag fizikájának háttérében is, ezért az elektronszerkezet vizsgálatához jelentős hozzájárulás lehet, ha megfigyeljük, hogyan jutunk el a szabadelektron-gáztól az erősen korrelált elektronokig. A vegyértékelektronok dinamikájába

bepillantást nyerhetünk a kollektív elemi gerjesztések, a plazmonok spektrumának tanulmányozásával. A nagyfelbontású röntgenspektroszkópia, pontosabban a nemrezonáns rugalmatlan röntgenszórás (NRIXS) lehetőséget ad a plazmonok vizsgálatára. Az átmenetifémek és vegyületeik körében szabadelektron-gázéhoz hasonló viselkedés nem figyelhető meg, ezért vizsgálatainkat alkálifémeken (Na, K, Ru) végeztük. A korrelációt az elemi cella térfogatának csökkentésével kívántuk változtatni, ezért gyémántcellában végeztünk NRIXS kísérleteket a 0–43 GPa nyomástartományban, a plazmondiszperziót $2\text{--}9\text{ nm}^{-1}$ impulzustranszfer-tartományban vizsgálva. A szabadelektron-gázt talán legjobban közelítő Na esetén is eltérést találtunk a modell szerinti nagynyomású viselkedésből jósolt és a mért értékek között. DFT-számításokkal való összevetés azt mutatja, hogy a nyomás hatására a szabadelektron-gáz-viselkedéstől való egyre jelentősebb eltérés oka nem a korreláció vagy a kicserélődési kölcsönhatás változása, hanem az elektron-ion kölcsönhatás növekedése.

Spinállapot-változás nyomás hatására

Röntgenemissziós spektroszkópiával (XES) vizsgáltuk a Föld alsó köpenyének fő összetevőjében, a $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ -ban a Fe^{2+} -ionok spinállapotát alsó köpenybéli nyomás- és hőmérsékletviszonyok között. A vizsgálatokhoz lézerrel fűtött gyémántcellát használtunk, amellyel 134 GPa nyomást és 3200 K hőmérsékletet is elértünk. A minta kis mérete és mennyisége, valamint a nagynyomású cella nagy abszorpciója miatt az ilyen típusú vizsgálatok kizárólag keményröntgen-nagyberendezéseken végezhetők. A mintát szinkrotronsugárral gerjesztettük, és a spinállapotot a vas XES-spektrumának finomszerkezetéből határoztuk meg. Eredményünk szerint a $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ -ban a vas spinmomentumának változása meglehetősen hirtelen következik be a kb. 1700 km mélységnek megfelelő nyomás- és hőmérsékletviszonyok között. Az átmenetnél a spinmomentum értéke $S=2$ -ről $S=1$ -re változik, és ezen a Fe^{2+} -ionok esetén szokatlan értéken marad csaknem a mag határáig. Ezzel az eredménnyel a Fe^{II} köpenybéli viselkedését lényegében megértettnek tekinthetjük, az újonnan feltárt tulajdonságokra épülő dinamikai modellek a korábbi, mindenütt nagyspinű ($S=2$) vasat tartalmazó ásványok tulajdonságaival számoló modelleknél mindenképpen megbízhatóbb eredményeket kell szolgáltatassanak.

A geofizikai vonatkozások mellett a szokatlan spinállapot egyértelmű azonosításának nagy metodológiai jelentősége is van. A spinállapot egyértelmű azonosítása ugyanis elengedhetetlen az ilyen szabadsági fokkal rendelkező korrelált elektronszerkezetű oxidok (kobaltátok, ferrátok) viselkedésének pontos leírásánál, ugyanis a spinállapot-változás döntően kihat a transzport- és a mágneses tulajdonságokra. Az $S=1$ állapot Fe^{2+} -vegyületekben szinte alig található meg, ezért e spektrumok fontos referenciaként fognak szolgálni más, extrém körülmények, ill. ultragyors időskálán végzett vizsgálatoknál is.

Metodikai fejlesztések, spektrométerépítés

A projekthez kapcsolódó metodikai fejlesztés keretében a keményröntgen-emissziós spektroszkópia (XES) fejlesztésének új mérföldkövét sikerült elérni egy kísérletben, amelyben először sikerült a módszert ultragyors folyamatok vizsgálatára alkalmazni. A kísérlet során lézerrel gerjesztett vaskomplex 665 ps élettartamú tranziensének spinállapotát határoztuk meg 60 ps-mal a gerjesztés után. A tranziens állapot teljes spinmomentumának sikeres megállapítása ellenére eredményünk viszonylag kis visszhangot keltett, ugyanis az 1 kHz-es ismétlési frekvenciával végzett kísérletben egy hét alatt 9 (megfelelően kiválasztott) spektrumpontra tudtuk mérni a legintenzívebb $K\alpha_1$ emissziós vonalon. A fő problémát a forrás nem optimális kihasználása jelentette, ugyanis a szinkrotronokból MHz-es frekvenciával érkeznek röntgenimpulzusok, s mi ezeknek csak töredékét tudtuk detektálni. Azóta sikerült továbblépnünk, és az Advanced Photon Source-nál megvalósítottuk az első MHz-es (pontosabban 3,26 MHz ismétlési frekvenciával végzett) XES kísérletet. Ebben a kísérletben már az

összes röntgenimpulzustól származó fluoreszcenciát figyelembe tudtuk venni, és így teljes emissziós spektrumokat tudtunk detektálni néhányszor 10 percnyi adatgyűjtéssel (néhány hónap helyett). A statikus kísérletekben megszokott beütésszámok lehetővé tették az első időfüggő rezonáns rugalmatlan röntgenszórási (RIXS) spektrum megmérését is, szintén egy fényel gerjesztett vasvegyület tranziens állapotán. Ennek nyomán felkérést kaptunk, hogy mutassuk be ezen eredményünket a *J. Electron. Spectroscopy Rel. Phenom.* folyóirat „Progress in RIXS” c. különszámában. E módszert néhány éven belül remélhetőleg a perovszkitok fényel kiváltott fázisátalakulásának (l. Okimoto *et al.*, PRB 84, 121102(R), 2011) vizsgálatára is ki tudjuk terjeszteni.

Az időfüggő vizsgálatok kiterjeszthetők a röntgenspektroszkópia további területeire, a rezonáns, ill. a nemrezonáns rugalmatlan röntgenszórásra, amelyek jelentősen hozzájárulhatnak elektronszerkezet finom részleteinek jobb megismeréséhez. Emellett az azonos minta két különböző állapotán párhuzamosan, azonos körülmények között gyűjtött adatsorok lehetővé tették, hogy ellenőrizzük a spektrumértékelési módszerünket.

A hordozható nagyfelbontású röntgenspektrométerhez beszereztük a szükséges alkatrészeket. Ezt nem tudjuk teljes egészében az OTKA-támogatásból a létrehozni (az analizátorokat, és a szükséges translációs és rotációs állványokat egy európai projektből szereztük be); ám a jelen projektből sikerült egy igen fontos elemet, egy SDD-detektort megvásárolni. A spektrométert több szinkrotronsugárzásos kísérletben is használtuk.

Emellett részt vettünk egy spektrométerépítési projektben az ESRF-ben is, az új spektrométer nemrezonáns rugalmatlan röntgenszórási (NR-IXS) kísérletekre fejlesztettük ki. 9 analizátorkristállyal rendelkezik, emiatt a hatékonysága egy nagyságrenddel meghaladja a korábbi berendezést. A berendezésben egy 2D pozícióérzékeny detektor külön-külön gyűjti az egyes analizátorok jeleit, a spektrométer egyszerre 3-5 pontot mérhet egy diszperziós relációhoz. Megfelelő analizátor alkalmazásával pedig az energiafelbontás egy nagyságrendnyi javulása érhető el a berendezéssel, a detektált beütésszám csökkenése nélkül.