

DIPLOMAMUNKA

**Lokális terek mérése antiferromágneses $Gd_{0.01}:Y_{0.99}Ba_2Cu_3O_{6.0}$
egykristályban**

Simon Ferenc

Témavezető: Jánossy András

BME
Fizika Intézet, Kísérleti Fizika Tanszék
1997

Lokális terek mérése antiferromágneses $Gd_{0.01}:Y_{0.99}Ba_2Cu_3O_{6.0}$ egykristályban

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	1
2. Elméleti összefoglalás.....	5
Mágneses rezonancia módszerek elméleti alapjai.....	5
A kristályba ágyazott Gd^{3+} ion leírása.....	8
A Gd^{3+} dipólterei.....	17
$Gd - Gd$ atomok kicserélődési kölcsönhatása.....	22
A $Cu(2)$ 2 dimeziós antiferromágnessége.....	25
$Gd - Cu$ kicserélődés, Gd^{3+} mint ESR próbatest.....	28
3. A mérésekben használt minta fizikai paraméterei.....	31
4. Mérési elrendezés.....	35
5. Mérési eredmények.....	38
6. Mérések kiértékelése.....	41
Gd^{3+} nagyterű ESR rezonáns átmenetek szimulációja a kristálytér figyelembe vételével.....	41
Rezonáns átmenetek kiszámítása $Gd - Gd$ párok dipól és kicserélődési kölcsönhatásának figyelembevételével.....	44
Illesztés a mért spektrumokra.....	46
7. A mérési eredmények kiértékelésének összefoglalása.....	47
$Cu(2)$ antiferromágnes anizotrópiájának vizsgálata.....	47
$Gd - Gd$ párok lokális tereinek vizsgálata.....	57
8. Összefoglalás.....	65

Köszönetnyilvánítások

Referenciák

Függelék

- Kristálytér operátor ekvivalensek
- Átmeneti valószínűségek, spin sajátállapotok kiszámítása
- Effektív g faktor
- Illesztett jelalakok
- Hibabecslő formulák

Függelék:

1. Kristálytér operátorok $|J, J_z\rangle$ altérre hatva:

$$O_2^0 = 3J_z^2 - J(J+1)$$

$$O_2^2 = \frac{1}{2}[J_+^2 + J_-^2]$$

$$O_4^0 = 35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2$$

$$O_4^4 = \frac{1}{2}[J_+^4 + J_-^4]$$

$$O_6^0 = 231J_z^6 - 315J(J+1)J_z^4 + 735J_z^4 + 105J^2(J+1)^2 J_z^2 - 525J(J+1)J_z^2 + 294J_z^2 - 5J^3(J+1)^3 + 40 - 60J(J+1)$$

$$O_6^4 = \frac{1}{4}\left[\left\{11J_z^2 - J(J+1) - 38\right\}(J_+^4 + J_-^4) + (J_+^4 + J_-^4)\left\{11J_z^2 - J(J+1) - 38\right\}\right]$$

2. Átmeneti valószínűségek

A 6. fejezetben láthattuk, hogy a diplomadolgozatban a mérések kiértékelésekor két némiképp eltérő esetben is találkozunk elsőrendű degenerált perturbációs számítással. A sajátértékek meghatározása elégséges a rezonáns tér értékek meghatározásához, de a rezonáns átmenetek intenzitásának meghatározásához szükség van az átmeneti valószínűségek kiszámítására a sajátvektorok segítségével:

Az elsőrendű degenerált perturbációs számításban megoldott szekuláris egyenlet:

$$\underline{\underline{A}}\underline{\underline{\alpha}} = \underline{\underline{\alpha}}\underline{\underline{\lambda}}$$

Itt $\underline{\underline{\alpha}}$ a sajátvektorokat az oszlopokban tartalmazó mátrix, ill. $\underline{\underline{\lambda}}$ diagonálisában tartalmazza a megfelelő sajátenergiákat. Mivel $\underline{\underline{\alpha}}$ unitér:

$$\underline{\underline{\lambda}} = \underline{\underline{\alpha}}^* \underline{\underline{A}}\underline{\underline{\alpha}}$$

Az átmeneti mátrixelemek kiszámításához elkészítjük egy olyan Zeeman operátor mátrixelemeit, melyre a mágneses tér egységnyi, iránya pedig merőleges a külső \mathfrak{G} , φ szögekkel jellemzett nagy mágneses térre. Ehhez a merőleges irányhoz tartozó koordináta komponenseket jelölje r_x , r_y , r_z . Az így felépítendő Hamiltonian:

$$H_{Z, \text{pert}} = g_a \mu_B S_x r_x + g_b \mu_B S_y r_y + g_c \mu_B S_z r_z$$

Ennek mátrixelemeit ugyanúgy számíthatjuk ki, mint az eredeti Zeeman Hamiltonianét. (Technikailag ez ugyanannak az eljárásnak a használatát jelenti.) Az kevert állapotok terébe történő transzformációt:

$$\underline{\underline{\alpha}}^* \langle \underline{\underline{H_{Z, \text{pert}}}} \rangle \underline{\underline{\alpha}}$$

művelettel kaphatjuk meg. Az időegységre eső átmeneti valószínűségek egy átmenetre:

$$W_{m \rightarrow l} = \left| \left[\underline{\alpha}^* \langle H_{Z,pert} \rangle \underline{\alpha} \right]_{ml} \right|^2$$

A kiszámításhoz szükséges r_x , r_y , r_z koordináta komponenseket a következő módon kaphatjuk meg:

Meghatározzuk annak a forgatási transzformációnak a mátrixát, amely a z tengelyt a ϑ , φ szögekkel jellemzett egységvektor irányába forgatja. Majd ezzel a mátrixszal transzformálunk egy eredetileg x,y síkbeli vektort, és így megkapjuk a ϑ , φ szöggel jellemzett vektorra merőleges vektorok komponenseit, melyek egy síkor feszítenek ki. A forgatás mátrixa [ld. Bronstein, Szemengyajev: Matematikai kézikönyv mérnököknek, Műszaki Könyvkiadó 1987, 2.6.5.2.2]:

$$\begin{bmatrix} \cos \vartheta + \sin^2 \varphi (1 - \cos \vartheta) & -\sin \varphi \cos \varphi (1 - \cos \vartheta) & \cos \varphi \sin \vartheta \\ -\sin \varphi \cos \varphi (1 - \cos \vartheta) & \cos \vartheta + \cos^2 \varphi (1 - \cos \vartheta) & \sin \varphi \sin \vartheta \\ -\cos \varphi \sin \vartheta & -\sin \varphi \sin \vartheta & \cos \vartheta \end{bmatrix}$$

Ezt a mátrixot szorozva az x,y sík egy $(\cos \vartheta', \sin \vartheta', 0)$ vektorával kapjuk a három komponenst:

$$r_x = \cos \vartheta' [\cos \vartheta + \sin^2 \varphi (1 - \cos \vartheta)] - \sin \vartheta' [\sin \varphi \cos \varphi (1 - \cos \vartheta)]$$

$$r_y = -\cos \vartheta' [\sin \varphi \cos \varphi (1 - \cos \vartheta)] + \sin \vartheta' [\cos \vartheta + \cos^2 \varphi (1 - \cos \vartheta)]$$

$$r_z = -\cos \vartheta' [\cos \varphi \sin \vartheta] - \sin \vartheta' [\sin \varphi \sin \vartheta]$$

A 6. fejezetben elmondottak szerint ϑ' -ben a teljes szögre átlagolni kell az átmeneti valószínűségeket.

A kvantummechanikai átmeneti valószínűség mellett az átmenethez tartozó kezdő és végállapot populációjának a különbségével lesz arányos a rezonáns átmenetek intenzitása amennyiben az átmenet nem telített a mikrohullámú fény intenzitása miatt, így:

$$I_{m \rightarrow l} \propto P_m - P_l = \frac{1}{\sum_i e^{-\frac{E_i(B)}{k_B T}}} e^{-\frac{E_m(B)}{k_B T}} \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}} \right)$$

Mivel a rezonáns átmenetknél $E_l - E_m = \hbar \omega$. A jelölésben külön kihangsúlyoztuk, hogy az energiaszintek függenek a rezonancia tértől. E miatt az állapotösszeg mindig más és más lesz, ezért minden átmenetnél az értékét ki kell számítani, és értékével normálni.

3. Effektív g faktor

A 2.2.4 fejezetben ismertetett módon a g tenzor alakja, amikor a három kristálytani irányban különböző g faktort tételezünk fel:

$$\underline{\underline{g}} = \begin{pmatrix} g_a & 0 & 0 \\ 0 & g_b & 0 \\ 0 & 0 & g_c \end{pmatrix}$$

A Zeeman Hamiltonian:

$$H_z = \mu_B \underline{\underline{B}} \underline{\underline{g}} J$$

Ennek a Hamiltoniannak a sajátégyenlet rendszerét akarjuk megoldani. Mivel ez a Hamiltonian tartalmaz J_x , és J_y operátorokat, célszerűbb egy olyan koordináta rendszerbe transzformálnunk, ahol ezek a tagok nincsenek jelen. Ez azt jelenti, hogy az új koordináta rendszerünkben a $\underline{\underline{B}} \underline{\underline{g}}$ vektornak csak z komponense van. Ezt a vektort részletesen kiírva:

$$\underline{\underline{B}} \underline{\underline{g}} = B(g_a \sin \vartheta \cos \varphi, g_b \sin \vartheta \sin \varphi, g_c \cos \vartheta)$$

Az új koordináta rendszerben ez a

$$B(0, 0, g_{eff})$$

alakot veszi fel. Ennek megfelelően a transzformált koordináta rendszerünkben g_{eff} -vel lesz arányos a Zeeman energiaszintek felhasadása, és így a rezonancia módszerben megfigyelhető g faktor is. Ezt a g_{eff} -et nevezzük effektív g faktornak. Mivel koordináta transzformációkor a vektorok hossza invariáns mennyiség, így

$$g_{eff} = \sqrt{g_a^2 \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi + g_b^2 \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi + g_c^2 \cos^2 \vartheta}$$

4. Illesztett jelalakok

Mivel a megfigyelt jelalakok a modulációs technikában megszokott derivált jeleken kívül tartalmaztak nem derivált abszorpciós jeleket is, így ezek keverékét vettük figyelembe. Így az illesztett jelalak a következő alakú volt:

$$f(B) = A \left[\sin \varphi_2 \text{Lorentz}_{abs}(B - B_0, w) + \cos \varphi_2 (\cos \varphi_1 \text{Lorentz}'_{abs}(B - B_0, w) + \sin \varphi_1 \text{Lorentz}'_{disp}(B - B_0, w)) \right]$$

itt φ_1 szög méri a derivált abszorpciós ill. diszperziós jelek arányát. A φ_2 szög pedig, hogy mennyi keveredik be a nem derivált abszorpciós jelből. Az átmeneti tartományban, ahol részleges telítődés figyelhető meg, azaz $\Omega \approx \frac{1}{T_1}$ annyira komplikált a jelalak, hogy ilyen

spektrumokat nem értékelünk ki, inkább a modulációs frekvencia változtatásával tiszta derivált, vagy telített jelet hozunk létre. Így φ_2 szög értéke mindig 0, vagy $\pi/2$. A normáltság miatt A jelöli a csúcsok tényleges intenzitását (tehát a szélességgel ez már normált).

A formulában:

$$Lorentz_{abs}(x, w) = \frac{w}{\pi} \frac{1}{x^2 + w^2}$$

itt w félértékszélesség fele. A görbe 1-re normált.

Nem modulált méréseknél ez írja le az abszorpciós tagot, azaz a szuszceptibilitás képzetes komponense, mivel

$$\chi = \chi' - i\chi''$$

Ennek diszperziós párja a

$$\chi' = -\frac{1}{\pi} P \int \frac{\chi''(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'$$

Kramers-Kronig relációból számítva:

$$Lorentz_{diszp}(x, w) = \frac{2w}{\pi} \frac{x}{x^2 + w^2}$$

A megfelelő derivált jelek:

$$Lorentz'_{abs}(x, w) = -\frac{2}{\pi} \frac{wx}{(x^2 + w^2)^2}$$

$$Lorentz'_{diszp}(x, w) = -\frac{1}{\pi} \frac{x^2 - w^2}{(x^2 + w^2)^2}$$

A BDPA referenciára illesztett függvények [Fehér Titusz 1996]

$$f(B) = A/w^2 \cos \varphi \cdot gauss'_{absz} \left(\frac{B - B_0}{w} \right) + A/w^2 \sin \varphi \cdot gauss'_{diszp} \left(\frac{B - B_0}{w} \right)$$

Ahol

$$gauss'_{absz}(x) = -\frac{x}{\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2}$$

$$gauss'_{diszp}(x) = -\frac{1}{2} L_{\frac{1}{2}} \left(\frac{x^2}{2} \right) e^{-x^2/2}$$

Itt $L_n^k(x)$ jelöli az általánosított Laguerre függvényt. A Lorentz ill. Gauss jelekben a w szélesség faktor nem ugyanazt jelenti, de nem is hasonlítunk össze ilyen csúcsokat, így ez nem okoz problémát.

5. Hibabecslés

A nemlineáris legkisebb négyzetek módszerben minimalizáljuk a

$$Q = \sum_i w_i (y_i - \tilde{y}_i(\underline{a}))^2$$

mennyiséget, ahol y_i jelöli a mérési eredményt az i . pontban, $\tilde{y}_i(\underline{a})$ az m dimenziós \underline{a} paramétervektor nem lineáris függvénye. A w_i mennyiségek súlyfaktorok. Amennyiben

$w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$ és az illesztés elfogadható, akkor a minimális Q_{min} érték χ_{n-m}^2 eloszlást követ,

így értéke közel esik $n - m$ -hez.

Amennyiben nincsen valamilyen független információnk arról, hogy mekkora a mérési pontok szórása, (pl. Poisson eloszlásnál a beütésszám gyöke) akkor nem lehet megmondani,

hogy a fit elfogadható-e, hiszen $w_i \neq \frac{1}{\sigma_i^2}$ esetén Q_{min} nem követ χ_{n-m}^2 eloszlást. (A

szórás becslésére próbálhatunk egy olyan módszert, hogy a mérési pontokat egy szűrőn átengedve mérjük hogyan változik a szűrés utáni eredményhez képest a pontok eltéréseinek négyzetösszege.)

Használhatjuk viszont a Q_{min} értéket a szórás torzítatlan becslésére, így kapva a korrigált tapasztalati szórásnégyzetet:

$$\tilde{\sigma}^2 = \frac{Q_{min}}{n - m}$$

Az egyes paraméterek szórásának becslését megkaphatjuk a következő módon:

$$\tilde{\sigma}_{a_k} = \sqrt{\frac{Q_{min}}{n - m} [\underline{M}]^{-1}}$$

ahol

$$M_{kk'} = \sum_i w_i \frac{\partial \tilde{y}_i(x_i, \underline{a})}{\partial a_k} \frac{\partial \tilde{y}_i(x_i, \underline{a})}{\partial a_{k'}}$$

Ezek után a

$$t_k = \frac{\tilde{a}_k - a_k}{\tilde{\sigma}_{a_k}}$$

mennyiség $n - m$ szabadsági fokú Student eloszlást követ, így

$$P(|t_k| < \gamma_\varepsilon) = 1 - \varepsilon$$

Ahol γ_ε a Student eloszlás ε valószínűséghez tartozó kvantilise. Azaz $1 - \varepsilon$ valószínűséggel:

$$\tilde{a}_k - \gamma_\varepsilon \tilde{\sigma}_{a_k} < a_k < \tilde{a}_k + \gamma_\varepsilon \tilde{\sigma}_{a_k}$$

mivel méréseinkben $n - m$ tipikusan az ezres nagyságrendbe esik, a Student eloszlás normál eloszlással közelíthető, így:

$$\gamma = \gamma_{\text{normál eloszlás}}$$

Így adott $1 - \varepsilon$ (pl. 95%) konfidenciaszinthez tartozó kvantilis:

$$\gamma_{\varepsilon} = \Phi^{-1}\left(\frac{2 - \varepsilon}{2}\right)$$

Ahol $\Phi^{-1}(x)$ jelöli a normál eloszlás eloszlásfüggvényének inverzét.

A kvantilis értéke néhány gyakori konfidenciaszinten:

$1 - \varepsilon$, %-ban	γ_{ε}
90	1.644853
95	1.959961
99	2.575835
99.9	3.290479

A Függeléknek ez a pontja Dr. Szatmáry Zoltán: Méréskiértékelés c. előadássorozat, jegyzete alapján készült.

Köszönetnyilvánítások

Köszönetemet szeretném kifejezni Jánossy Andrásnak, akinek irányítása megmutatta, hogy csak jól átgondoltan, az ismereteket rendszerezve lehetséges a jelenségek fizikai magyarázatainak feltárása. A diplomadolgozat kritikus átolvasása ráirányította a figyelmemet a közlések információtartalmának kiemelésére és pedagógikus előadásmódjának szükségességére.

Fehér Titusztól a mérőberendezés kezelésének és a kriotechnikának számos olyan fortélyát sajátítottam el, mely csak az ő 2 éves gyakorlata és munkája során gyűlhetett össze. Ezen ismeretek átadása nagyban hozzájárult ahhoz, hogy a viszonylag rövid idő alatt elvégezhessem a mérési programokat.

Oszlányi Gábor, aki a mérőprogram automatizálásáért felelős, munkája lehetővé tette, hogy a mérések során a fizikailag érdekes jelenségekre koncentrálhassak, jelentősen lerövidítve a méréssel járó munkát.

Rockenbauer Antalnak a spektrumok automatikus kiértékelésében nyújtott hasznos információkért mondok köszönetet. Köszönetet mondok Pekker Sándornak az egykristály minták előkészítéséért, ill. a minta előkészítés és gyártásban nyújtott számos információért.

Az ábrák egy részének precíz és szép elkészítése Beckerné Gegesi Mária munkáját dicséri. Köszönetet szeretnék mondani a Kísérleti Fizika Tanszék minden más dolgozójának a nyugodt munkakörülmények biztosításáért.

A mérési eredmények kiértékelésében nagyon nagy segítségemre voltak a Fizika Tanszék HP munkaállomásai, melyekhez hozzáférést Kertész János biztosított. Számos kriotechnikai ismeretért, és a folytonos kriotechnikai támogatásért Szeghy Gézának mondok köszönetet.

8. Összefoglalás

A diplomadolgozat témája az $YBa_2Cu_3O_{6,0}$ antiferromágneses anyag lokális mágneses tulajdonságainak vizsgálata a $Gd_{0,01}:Y_{0,99}Ba_2Cu_3O_{6,0}$ egykristály infravörös elektron spin rezonancia módszerű mérésével. Az anyag a tágabb $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ anyagcsalád tagja, mely anyagok $x > 0,4$ esetén magahőmérsékletű szupravezetők. A dolgozat új eredményeket tartalmaz a próbaként használt Gd mágneses tulajdonságairól: g faktorának anizotrópiájáról, a g tenzor főelemeinek abszolút értékéről. Az antiferromágneses CuO_2 sík szuszceptibilitás tenzora szintén kvantitatívan értelmezett. Egy teljesen új jelenség, a megjelenő ortorombos torzulás kvalitaívan tárgyalt, ill. bizonyítékkal alátámasztott. A mintánkban híg koncentrációban jelen levő, egymáshoz közel kerülő $Gd - Gd$ párok kölcsönhatása kvantitatívan tárgyalt, pontos paramétereket nyújtva a $GdBa_2Cu_3O_{6+x}$ anyagok vizsgálatához. A dolgozat eredményei közé tartozik több, olyan nagyléptékű számítógépes program kifejlesztése mellyel a mért spektrumok a korábbi mérésekhez koherensen illetve vizsgálhatóak. Segítségükkel a kristálytér ill. $Gd - Gd$ párok kölcsönhatása következtében kialakuló energiaszerkezet kvantitatívan, külső fizikai paraméterekkel megkapható, ill. a fizikai paraméterek illeszthetőek.

7. A mérési eredmények kiértékelésének összefoglalása

Ebben a fejezetben ismertetjük a mérési eredmények kiértékelésének eredményeit. A különböző típusú számítások részleteit a 6. fejezet tartalmazza, így ebben a fejezetben a részletes számítások helyett a kiértékelések eredményeire koncentrálnak.

7.1 $Cu(2)$ antiferromágnes anizotrópiájának vizsgálata

Ebben a pontban tárgyaljuk a diplomadolgozat egyik legfontosabb eredményét, az $YBa_2Cu_3O_{6.0}$ egykristályban a $Cu(2)$ antiferromágnes anizotrópiáját. A mérési eredmények nemcsak ennek az anizotrópiának a kimutatására alkalmasak, hanem az ESR próbaként használt Gd^{3+} mágneses tulajdonságairól is új információkkal szolgálnak.

A Gd^{3+} spektrumát az irodalomban tetragonális szimmetriájú kristálytér paraméterekkel írták le [21]. A g faktora mágneses kölcsönhatások következtében megváltozik. A szigetelő mintákban ez a kölcsönhatás a $Cu(2)$ antiferromágnessel való kölcsönhatásból ered, a vezető mintákban pedig a vezetési elektronokkal való átfedésből [3]. Az eddigi mérések általában orientált por mérések voltak, az egykristály mérések is a nagyterű ESR mérési eredményeinknél lényegesen kisebb pontosságúak. A szigetelő egykristályunkban mód van több kristálytani orientáció lemérésére, és ezzel a különböző szögfüggő jelenségek értelmezésére.

A diplomadolgozat eredményeinek egy részét az alábbi két spektrum összehasonlítása szemlélteti:

14. ábra. Egy 75 és 225 GHz-es felvétel összehasonlítása a megadott orientáció mellett, ahogyan látjuk a mágneses tér közel a kristálytani a iránnyal párhuzamos. Vegyük észre a kisebb frekvenciájú spektrumban megjelenő nyíllal jelzett átmeneteket, melyek nincsenek jelen a nagyterű mérésben.

A két spektrum összehasonlításából vizuálisan annyi látszik, hogy a kisterű mérésben a nyilakkal jelzett csúcssorozat nagy térben nem jelenik meg. A számozott sorozat pedig többé-kevésbé jól ráskálázható a nagy terű mérésben megtalálható spektrumra. Az is látszik továbbá, hogy a nyíllal jelzett sorozat nem egyszerűen egy más g faktoral írható le a számozotthoz képest, mivel ebben az esetben minden csúcsnál ugyanakkora felhasadásnak kellene lennie. (Nagy mágneses térben minden eltérés a g faktorban lineáris eltolást eredményez a csúcsok rezonancia terében.) A nyíllal jelzett csúcsok nem szabályos derivált Lorentz jelek, hanem valamilyen eloszlást követnek (részletesebben ld. 18. ábra) Lorentz derivált jeleket illetve a pozíciójuk többé-kevésbé jól meghatározható. Az illesztésben azt lehet látni, hogy ez az eltérés nem nagyobb mint 1-2 Gauss.

A kis térben látható két sorozatot úgy értékelhetjük ki, hogy a megfigyelt nemlinearitást a tetragonális szimmetria sérülésének tulajdonítjuk, és a b_2^2 kristálytér

paraméter bevezetésével próbáljuk értelmezni. A két sorozatra ezenkívül független g faktorokat illesztünk.

Ezekkel a feltevésekkel illesztve a csúcsok pozíciójára, a következő eredményeket kapjuk:

- a kisebb mágneses térben megfigyelt, számmal jelzett sorozatra kapott b_2^2 érték ellentette az ugyanebben a térben megfigyelt, nyíllal jelzett sorozatra illesztett értéknek
- a számozott sorozat b_2^2 paramétere megegyezik a nagyterű sorozatra illeszthető paraméterrel.
- a számozott sorozat g faktora megegyezik (hibán belül) a nagyterű méréseknél talált értékkel. Ennél az értéknél lényegesen nagyobb a nyíllal jelzett sorozathoz tartozó g faktor érték.

Ezeket az eredményeket a következő módon értelmezhetjük: mintánkban olyan tartományok (domének) léteznek, melyek az antiferromágneses mágnesezettség orientációjában különböznek. A doménekben az antiferromágneses spinek iránya doménenként változva a kristálytani a vagy b iránnyal párhuzamos. A külső mágneses teret a kristálytani a irányba alkalmazva (azaz $\vartheta = 90^\circ$, $\varphi = 0^\circ$), a kisebb terű ($\nu = 75 \text{ GHz}$, $B = 2.7 \text{ T}$) mérésben mindkét típusú környezetben lévő Gd^{3+} spektrumát látjuk. Mivel a mágneses tér kitüntet egy irányt, így a kétfajta doménben lévő $Cu(2)$ antiferromágnes szuszceptibilitása különböző, ezért különböző g faktora lesz a kétfajta környezetben megtalálható Gd^{3+} -nak. Nagy térben csak a mágneses térre merőleges (b iránnyal párhuzamos) $Cu(2)$ spinek maradnak meg, mivel egy spin-flop folyamat miatt a párhuzamosak (a irányú) eltűnnek. Így a nagyterű spektrumhoz, ill. a kisterű mérés számmal jelzett csúcscsoportához ugyanaz a g faktor érték tartozik: $g_{a,orto} = \tilde{g}_a(1 + \lambda\chi_{\perp,easy})$. A kisterű felvételen látható nyíllal jelzett átmentekhez tartozó g faktor: $g_{a,para} = \tilde{g}_a(1 + \lambda\chi_{//})$. Mivel az ortorombos torzulás mértékét jelző b_2^2 paraméter ugyanakkora a nagyterű mérésben, mint a kisterű spektrum számmal indexelt sorozatában, ill. ellentette a nyíllal jelzett sorozatnak (mivel az ortorombos torzulás kitüntet egy irányt, így az előjel az irányt jelzi), ezért azt látjuk, hogy a $Cu(2)$ spinek iránya egyértelműen meghatározza a torzulás irányát. A torzulás nagysága a mérésünk szerint térfüggetlen.

Így mérésünk érzékeny a $Cu(2)$ antiferromágnes anizotrópiájára, ill. az ezzel járó tetragonális szimmetria ortorombos torzulása is kimutatható. Az alacsony hőmérsékleti tartomány miatt ($T = 25K \ll T_N \approx 520K$) a párhuzamos szuszceptibilitás eltűnik, így a kisterű mérésben a nyíllal jelzett sorozat g faktora a Gd^{3+} \tilde{g}_a , a irányú saját g faktora, azaz $\tilde{g}_a = g_{a,para}$. (emlékeztetőül: a tilda nélküli eredmények a mért g faktor értékek, a tildás jelölések vonatkoznak a kristályba ágyazott Gd^{3+} saját g faktorára, mágneses kölcsönhatás nélkül)

Miután a fenti, speciális orientációban elvégzett mérést kiértékeljük, kiértékelhetjük a többi $\varphi \approx 0$ orientációban felvett eredményeinket, így pontosítva kristálytér paramétereinket. Egyszerre illesztünk több spektrumra (azaz különböző orientáció melletti felvételekre), de mindegyiknél azonos kristálytér paraméterekkel. Spektrumonként szabad változó a spektrumok orientációja, ill. g faktora. A kisterű mérésekben (75, 150 GHz) a mágneses térrel párhuzamos orientációjú $Cu(2)$ spinek környezetében lévő Gd^{3+} spektrumára ellentétes előjelű b_2^2 paramétert illesztünk (a nagyterű mérésben nem látni ilyen lokális környezetben lévő Gd^{3+} -ot).

Mérési eredményeinkre úgy is illesztetünk, hogy a fentiekkel azonos módon ugyanazokkal a kristálytér paraméterekkel, és spektrumonként különböző orientációs szögekkel, de nem spektrumonként különböző g faktorokkal, hanem a g tenzor főértékeivel. Az első módszer adja eredményül az effektív g faktor illesztését. A másodikkól, mivel csak a főértékeket határozzuk meg, a 2.2.8 formula alapján határozhatjuk meg a különböző orientációkhoz tartozó g faktort. eredményeinket a 15. ábrán foglaltuk össze.

15. ábra. Gd^{3+} g faktora a ϑ szög függvényében. Az effektív g faktor szögfüggése mutatja, hogy $g_{a,orto} \neq g_{c,orto}$. Látható, hogy a 75 GHz-es méréssel konzisztens a 150 GHz-es mérés is. Nagy térben azonban csak a mágneses térre ortogonális (b

irányú) $Cu(2)$ spinek vannak jelen. Orto jelöli a mágneses térre merőleges $Cu(2)$ spinek környezetét, para a párhuzamosét. (ahol nincs jelölve, a hiba kisebb, mint a szimbólum)

Ahogy a 2.6 pontban láthattuk, a c és b (legyen a kiszemelt doménben a $Cu(2)$ spinek iránya az a irány) irányokban nem feltétlenül azonos a $Cu(2)$ szuszceptibilitás (mert bár mindkét irány merőleges az a irányra, de a b irány egy *easy* mágnesezési irány, a c pedig *hard*), így nem lehet eldönteni, hogy a 15. ábrán látható g faktor anizotrópia, ($\vartheta = 0^\circ$, azaz a c , ill. a $\vartheta = 90^\circ$, azaz az a irányba alkalmazott mágneses tér esete) a Gd^{3+} saját $\tilde{g}_a \neq \tilde{g}_c$ anizotrópiája (a kristálytér miatt), vagy a $Cu(2)$ szuszceptibilitásának anizotrópiája. Az anizotrópia kicsinysége miatt, mindkét jelenség magyarázhatná.

Az illesztéseinkből kapott empirikus paramétereket a 3. táblázatban foglaljuk össze, összehasonlítva korábbi adatokkal.

Minta, mérési körülmények	b_2^0	b_2^2	b_4^0	b_4^4	b_6^0	b_6^4
$Gd_{0.01}:Y_{0.99}Ba_2Cu_3O_6$ (225 GHz)25K (150 GHz)25K (75 GHz)25K egy kristály, nagy szögtartomány jelenlegi mérés	-1262 ± 5	-50 ± 2	-191 ± 3	841 ± 10	0.2 ± 0.3	-3 ± 4
$Gd_{0.001}:Y_{0.999}Ba_2Cu_3O_{6.06}$ (9.07GHz)77K orientált por, $c // B$ [21]	-1270	NA	-185.5	790	1.5	210
$Gd_{0.001}:Y_{0.999}Ba_2Cu_3O_{6.06}$ (35.3GHz)80K orientált por, $c // B$ [21]	-1272	NA	-188.1	NA	0.5	NA
$Gd_{0.001}:Y_{0.999}Ba_2Cu_3O_{6.06}$ (35.2GHz)4.2K orientált por, $c // B$ [21]	-1264	NA	-190.0	NA	-1.0	NA

3. Táblázat. Kristálytér paraméterek összehasonlítása az eddigi eredményekkel. Az abszolút hibák nagyságrendje mutatja, hogy az elméleti leíráshoz az empirikus b_6^0 , és b_6^4 paraméterek nem lényegesek. A korábbi mérésiértékelések hibabecslést nem tartalmaztak, így az erre a két paraméterre vonatkozó eltérések valószínűleg a hibákból adódnak.

frekvencia, orientáció	g faktor	értéke
75 GHz 150 GHz $\vartheta = 90^\circ, \varphi = 0^\circ$	$g_{a,para}$	1.99249 ± 0.00017 1.99206 ± 0.00008
75 GHz 150 GHz 225 GHz ld. 15. ábra	$g_{a,orto}$	1.98811 ± 0.00002
75 GHz 150 GHz 225 GHz ld. 15. ábra	$g_{c,orto}$	1.98716 ± 0.00002

4. Táblázat. Gd^{3+} g faktorai. Mivel a Gd^{3+} környezetében a mágneses iránnyal párhuzamos $Cu(2)$ antiferromágneses spinek hatását csak egyetlen orientációban ($\vartheta = 90^\circ, \varphi = 0^\circ$) értékeltük ki (bár más orientációkban is megfigyelhető), ezért a $g_{a,para}$ adat lényegében ennek az egyetlen orientációnak a kiértékeléséből kaptuk, két frekvencián. A $g_{a,orto}$ és $g_{c,orto}$ g faktorok a g tenzor főelemei, mivel több orientációban (ld. 15. ábra) a mágneses térre merőleges irányú antiferromágnes környezetében lévő Gd^{3+} spektrumainak a kiértékeléséből adódtak.

Mivel az alacsony hőmérsékleteinken $\chi_{//} = 0$, ezért a Gd^{3+} a,b síkbeli saját (azaz mágneses kölcsönhatások nélküli) g faktorának értékére az 1.9925 értéket adhatjuk meg. Mérésünkéből nincs mód a c irányú saját g faktor közvetlen mérésére, csak feltételezzük, hogy annak értéke az a,b síkbeli érték, a megfigyelt kis a,c anizotrópiával való eltérést figyelembe véve.

A fent vázolt illesztési eljárás jól szimulálja a mérési eredményeinket. A mért, és a szimulált csúcspozíciók közti eltérés sehol sem nagyobb néhány Gaussnál, ami a mérőberendezésünk mágneses terének alsó stabilitási korlátja [26], és így - még standard mérése mellett is - az abszolút térmérés pontosságának határa. Az illesztés hatékonyságának demonstrálására bemutatunk két tipikus illesztést:

16. ábra. Illesztés a fenti empirikus paramétereinkkel, a megadott orientációban. Ebben az orientációban az energiaszintekhez tartozó átmenetek éppen a térrel növekvő sorrendbe rendezettek. Azaz az indexelés, ha csak tiszta Zeeman átmenetekre gondolunk:

$1 \equiv \left| -\frac{7}{2} \right\rangle \rightarrow \left| -\frac{5}{2} \right\rangle$, $2 \equiv \left| -\frac{5}{2} \right\rangle \rightarrow \left| -\frac{3}{2} \right\rangle$ stb. Külön figyelmet érdemel a középső

(4) átmenet melyhez tartozó rezonanciátér az orientációtól csak kismértékben függ, és így a Gd^{3+} g faktora közvetlenül határozza meg pozícióját.

17. ábra. Illesztés a fenti empirikus paramétereinkkel, a megadott orientációban. Az átmenetek indexelésén vegyük észre, hogy pozíciójuk hogyan változott az elforgatás következtében. Más orientációban (pl. $\vartheta = \frac{\pi}{2}$, $\varphi = \frac{\pi}{4}$) létezik az átmenetek sorrendjének teljes összekeveredése.

Az eddigi tárgyalás megmutatta, hogyan kell értelmezni a különböző spektrumokban megjelenő csúcsokat, ill. milyen empirikus paraméterekkel tehető ez meg. A továbbiakban megtárgyaljuk a vizsgálataink során felmerült, megválaszolatlan kérdéseket.

A 14. ábrán is láthattuk, hogy a nyíllal jelzett átmenetek nem derivált Lorentz alakúak, hanem asszimmetrikusak. A kinagyított, 18. ábrán ez még markánsabban látszik.

Ennek az eloszlásnak a magyarázata még nem tisztázott. Azt lehet feltételezni, hogy nincsen valódi spin-flop folyamatról szó (azaz amikor a spinek iránya a mágneses tér növelésekor egy adott térben ugrásszerűen hajlik a mágneses térre merőleges irányba) hanem inkább folytonos átmenetről van szó. Az is elképzelhető, hogy mágneses tér jelenléte nélkül sem állnak a $Cu(2)$ spinek a kristálytani a vagy b irányokba, ezzel az elképzeléssel kapcsolatban az is kérdés, hogy a nem pontos kristálytani irány egy

doméneken belül megmarad-e, és a domének között forog át egy másik irányba, vagy esetleg a minta homogén fázisú, és mindenhol létezik benne az irányuknak egy folytonos elforgása. A folytonos forgást azonban eddig csak nagyobb oxigén koncentrációjú mintákban volt megfigyelt, 15 K alatti hőmérsékleten [31] [25], ill. *Fe* dópolás mellett [32].

18. ábra. A 75 GHz-en megjelenő, mágneses tér irányával párhuzamos $Cu(2)$

spinek környezetéhez tartozó Gd^{3+} rezonáns átmenetei, nyíllal jelölve. Az átmenetek alakja erősen nem Lorentz derivált.

Számunkra a legvalószínűbbnek az a magyarázat tűnik, hogy a *c* irányba haladva *e* irány körül (mivel a kettősrétegek közti antiferromágneses csatolás kicsi) lassan forogva megy át egyik doménből, amelyben a $Cu(2)$ spinek az *a* iránnyal párhuzamosak, a másikba, ahol a $Cu(2)$ spinek a *b* iránnyal párhuzamosak. Az eloszlás intenzitása arra utal, hogy a domén falak összmérete elég nagy a korrelált domének méretéhez képest. Az, hogy egy ilyen lassan körbeforgó szerkezetet a mágneses neutron szórás kísérletekben nem látnak [25], annak az az oka, hogy a doménekben lokálisan nagyon jól megmarad az antiferromágneses korreláltság, a doménfalak pedig diffúz szórást adnak, ami csak elmosódottá teszi a mágneses Bragg csúcsokat, így a doménfalak szerkezetére nem lehet belőlük következtetni. Ismereteink szerint mágneses tér jelenlétében nem volt

még mágneses neutron szórás mérés, ahol esetleg láthatnánk a spin-flop átmenetet, vagy legalábbis, az egyik iránybeli spinek folyamatos eltűnését a rendszerből.

A domének, ill. doménfalak jelenlétére utal az is, hogy látunk mágneses hiszterézist. Azaz a 75 GHz-es felvételeket ha nagy mágneses tér alkalmazása után megismételjük, mást kapunk, mint a mágneses tér alkalmazása előtt (ld. 19. ábra).

19. ábra. Hiszterézist demonstráló felvételek. A *BDPA* referencia (St) mindkét mérésben azonos fázisú, a két mérés az amplitúdójuk szerint egymásra van skálázva.

Ahogy a ferromágneses rendszerekben is megszoktuk, a hiszterézis a doménfalakkal határolt domének jelenléte miatt lép fel. A hiszterézis a legegyszerűbb spin-flop modellekben nincs benne, ezért gondoljuk azt, hogy a megfigyelt szétkent spin-flop tartomány jelenlétével együtt, erős érv a doménfalak létezésére mellett.

A nyitott kérdések vizsgálata a szükséges további munka részét képezi.

7.2 $Gd - Gd$ párok lokális tereinek vizsgálata

Ebben a pontban, a mintában kis valószínűséggel szomszédos pozíciót elfoglaló $Gd - Gd$ párok kölcsönhatása következtében megjelenő átmenetek kvantitatív leírását adjuk. Egyrészt magyarázzuk a megjelenő rezonáns átmeneteket ill. a kialakulásukért felelős kölcsönhatások paramétereit adjuk meg. A fejezet a 2.3, 2.4 pontokban tárgyalt elméleti ismeretekre, ill. a 6.2 pontban megismert számítási módszerre alapul.

A $Gd_{0.01} \cdot Y_{0.99} Ba_2 Cu_3 O_{6.0}$ egykristályban kis koncentrációban jelen levő Gd atomok kis valószínűséggel párokat alkothatnak. Ezen $Gd - Gd$ párok kölcsönhatásának nyomát a következő típusú spektrumon fedezték fel először [23]:

20. ábra. $Gd - Gd$ elsőszomszéd párok kölcsönhatásának megfigyelhető nyomai.
 $T = 6.5$ K

A megfigyelt, kristálytér elmélettel nem magyarázható átmenetek azonosítását elvégezzük a 2.3 pontban ismertetett, dipól-dipól kölcsönhatás közelítő kiszámításának felhasználásával. Ha alkalmazzuk a 2.3.15 közelítő formulát - amely leírja, hogy mennyivel tolódik el egy rezonáns átmenet a dipól-dipól kölcsönhatás hatására, a 2.3.4 adatokkal, azaz elsőszomszéd Gd -ot feltételezve, akkor az eltolódásra 1683 G adódik. A megfigyelt kísérleti érték az A -val indexelt átmenet távolságára az 1-gyel jelölt főátmenettől: 1581 G. Ezért azonosítjuk a 20. ábrán A -val indexelt átmenetet, mint egy elsőszomszéd Gd dipólterének hatására kialakuló átmenet. (A 4. ábrán az elsőszomszédokat A -val neveztük el, innen származik az átmenet indexelése.)

A 4. ábrán B -vel jelölt másodsomszédokra a 2.3.15 közelítő formulából $\frac{1683}{2^{3/2}} = 595$ G adódik a dipól tér nagyságára. A megfigyelt szeparáció az 1-es átmenettől a B -vel indexelt átmenetre: 579 G, így azonosíthatjuk a B átmenetet, mint egy másodsomszéd dipól terében lévő Gd^{3+} rezonáns átmenetét.

Az A^* -gal jelölt átmenetről állítjuk, hogy csak dipól-dipól kölcsönhatásokkal pozíciója nem magyarázható, leírása izotróp kicserélődési kölcsönhatás figyelembe vétele mellett lehetséges.

Azt látjuk, hogy a dipól terek legerősebbek az elsőszomszéd esetére, és az elsőszomszéd tér írja le az A átmenet pozícióját. Tehát az A^* átmenet nem lehet az 1 átmenet dipól terek miatt eltolt szatellitje. Amint azt a 21. ábrán látjuk ezt nem is várjuk, az A^* átmenet magasabb gerjesztett állapotok közti átmenet lehet csak, mivel $T = 2.5K$ -en nem jelenik meg. Ebben az esetben lehetne még a 2 átmenethez tartozó negatív irányú dipól eltolás eredménye, azonban a legközelebbi olyan pár amelyre ez az eltolás negatív ($\mathcal{G} = 0$) az X -szel jelölt pozícióban van és ennek dipól tere a legelső 1 átmenetre $\frac{1683}{\left(\frac{11.80}{3.88}\right)^3} \cdot (-2) \approx -120$ G (az első gerjesztett állapotból átmentere ez

ugyanakkora, hiszen ekkor a rezonancia abszorpcióban résztvevő Gd^{3+} első gerjesztett állapota gerjesztődik, de a szomszédos Gd^{3+} továbbra is alapállapotban van.) ami lényegesen kisebb, mint a megfigyelt -474 G szeparáció az 2 átmenettől. Az, hogy csak magasabb hőmérsékleten látjuk, kizárja annak a lehetőségét is, hogy valamilyen szennyező miatt alakulna ki, mert akkor erősen látnunk kellene a szennyező miatt kialakuló energiaszintek alapállapotból gerjesztését, amit nem látunk, mivel az alacsony hőmérsékletű felvételeinken minden átmenetet azonosítani tudunk. A további vizsgálatok előtt még egy érvet lehet felhozni arra, hogy az A^* átmenet hasonló a dipól átmenetekhez, kizárólag a helye különbözteti meg a tisztán dipól terekkel leírható átmenetektől. Ez pedig a relaxációs idők kérdése. Az azonos jellegű telítődés és ennek az

Ω modulációs frekvenciától való függése arra utal, hogy a relaxációs ideje mindhárom B, A, A^* átmeneteknek közel azonos.

21. ábra. A dipól csúcsok szerkezete két különböző hőmérsékleten. Vegyük észre, hogy az A^* átmenet csak magasabb hőmérsékleteken jelenik meg. A szimmetriája azonban megegyezik az A átmenet szimmetriájával, mivel felhasadásuk azonos.

Miután láttuk az érveket a mellett, hogy az A^* csúcs nem írható le a dipól terekkel, a további azonosításához szükség van kis szögekkel való elforgatás melletti viselkedésére, hogy megmutassuk a dipól tereknek milyen szerepe van a létrehozásában. A 21. ábrán láthatjuk, hogy a b kristálytani irány körüli kisszögű elforgatásokra (ϑ kicsi, $\varphi = 0$ a kísérleti pontosságon belül) az A átmenet felhasad a B nem. Ez könnyen látható a 2.3.9 és 2.3.10 pontok eredményeiből, azaz, hogy a két A pár dipól terei nem azonosak ilyen forgatásokra, míg a B pároké igen. A felhasadás az A átmenetre 2.3.15 formulából:

$1683 \cdot 3 \cos^2\left(\frac{\pi}{2} - \vartheta\right) = 86 \text{ G}$, ami közel áll a megfigyelt 70 G felhasadáshoz. (Kis eltérést okozhat, hogy a φ szög nem pontosan 0, mivel $\varphi \neq 0$ esetén mindig kisebb a felhasadás, mint pontosan 0 értékénél.

22. ábra. Három különböző orientációjú mágneses tér felvételek összehasonlítása. A $\vartheta = 0, \varphi = 0$ esetben ekvivalens két A pár felhasad a kisszögű kristálytani b tengelyű forgatás hatására. A B párok a lapátló körüli forgatás hatására hasadnak fel, bár az ábrán a B átmenet csak kiszélesedik, hiszen a B átmenet felhasadása arányos a dipól tér nagyságával, ami kisebb, mint az A átmenetre. Látjuk, hogy az A^* átmenet mindig követi az A átmenet felhasadását. Elméletileg az A átmenetnek úgy kellene felhasadnia, hogy A_2 kisebb tér felé mozdul, A_1 helyben marad, hogy mégsem ezt látjuk, egyrészt a mágnes tápegység kismértékű lineáris eltolása miatt van, ill. amiatt, hogy az 1 főátmenet is a kis, nem zérus ϑ szögek esetén a nagyobb terek felé mozdul.

Amennyiben a lapátló körüli forgatásokkal is összehasonlítjuk ezt az eredményt, látjuk, hogy az A^* átmenet mindig az A átmenettel azonos módon hasad fel. Ez azt jelenti, hogy az A^* átmenet is az A pozíciókban található Gd^{3+} -ok kölcsönhatásának eredménye. Jelöltünk a közelítő dipól-dipól számítást kiegészítő kölcsönhatásra a kicserélődési kölcsönhatás.

A további kvantitatív vizsgálat előtt, az eddigi eredményeket összefoglalva azt mondhatjuk, hogy spektrumainkon megjelenik egy átmenet, mely egyértelműen azonosítható a rezonancia abszorpcióban résztvevő Gd^{3+} egy elsőszomszédjának dipól és feltételezhetően kicserélődési kölcsönhatás eredményeképp eltolt energiaszintjeiből adódó átmenettel. Meg tudjuk mondani azt is, hogy ez az átmenet az első gerjesztett állapotból történik. Ezzel a feltételezéssel a továbbiakban a 2.4 és 6.2 pontban ismertetett számításokon alapuló illesztések eredményeit foglaljuk össze. Amennyiben feltételezésünk helyes, azaz a kicserélődési kölcsönhatás magyarázza a megjelenő A^* átmenet pozícióját, akkor a kicserélődési paraméterrel, mint empirikus paraméterrel képesek leszünk a pozícióját szimulálni.

A 2.4 pontban megismertük, hogyan lehet kvalitatívan számot adni a kicserélődési kölcsönhatás eredményeképpen kialakuló átmenetekről. A 6.2 pontban pedig a konkrét szimulációkban alkalmazott számítási menetet vázoltuk. A D és J paraméterek meghatározásához az egyes spektrumokról megkapható csúcspozíciókra illesztünk a 6.2 pontbeli szimulációs eljárás felhasználásával.

A kristálytér paraméterek illesztésével szemben, a D és J paraméterek meghatározásához csak néhány speciális orientációban készült felvételek illesztünk. Ezek: $\vartheta = 0^\circ$, $\varphi = 0^\circ$, valamint a $\vartheta = 7.5^\circ$, $\varphi = 0^\circ$ orientációk. Ennek az az oka, hogy amennyiben a ϑ szög értékét növeljük, az A^* átmenet beleolvad a főátmenetekbe. (A kristálytér paraméter illesztésekre is igaz egyébként, hogy $\vartheta = 45^\circ$ értéke körül rosszul lehet az átmeneteket felbontani, ill. indexelni, annyira közel esnek egymáshoz.) A 22. ábrán tárgyalt $\vartheta = 7.5^\circ$, $\varphi = 45^\circ$ orientációjú felvételek azért nem illeszthetünk, mert a csúcsok nem hasadnak fel, csak kiszélesednek, így az átmenetek pozícióit nem tudjuk meghatározni. A $\vartheta \approx 90^\circ$ -os felvételeken megint csak jól felbomlanak az átmenetek, (ld. 17. ábra) azonban ebben az orientációban nem sikerült reprodukálható spektrumokon egyértelműen azonosítani az átmeneteket. Ennek az orientációnak a pontosabb vizsgálata további kutatás tárgyát képezi. A $\vartheta \approx 90^\circ$ -os felvételeken a legnagyobb a dipól átmenetek felhasadása.

Az illesztés tehát lényegében a fent megadott két orientációjú felvételeken megjelenő csúcsok pozíciójára való illesztést jelenti, a 6.2 pontban ismertetett eljárás felhasználásával. Mindkét spektrumon megjelenik egy eddig még nem tárgyalt átmenet, a 23. ábrán A' -vel indexelt (ez felel meg az 5. ábrán A' -vel jelölt átmenetnek) rezonáns átmenet. Mint a 23. ábrán látjuk ez az A , A^* átmenetekhez teljesen hasonló módon hasad fel. Tehát ez szintén az elsőszomszéd Gd^{3+} -mal van kapcsolatban. Ez az átmenet felel meg a Gd^{3+} gerjesztésének az első gerjesztett állapotából, miközben a szomszédja

alapállapotban van. Ez az átmenet a tisztán dipól terekkel szintén magyarázható, hiszen szeparációja a 2-vel indexelt főátmenettől 1713 G, a dipól-dipól kölcsönhatást közelítő kifejezésünkéből számított érték: 1683 G.

Íly módon a $\vartheta = 0^\circ$, $\varphi = 0^\circ$ orientációban 3 csúcsra (A, A^*, A') illesztünk. A $\vartheta = 7.5^\circ$, $\varphi = 0^\circ$ orientációban 6 csúcsra ($A_1, A_2, A_1^*, A_2^*, A_1', A_2'$). Ehhez az illesztéshez szabad paramétereink az orientációs szögek spektrumonként, valamint az illesztendő D és J paraméterek. Vizsgálatainkból az derült ki, hogy ésszerű eredményeket csak akkor kaphatunk, ha figyelembe vesszük, hogy a pároknál a kristálytér kissé más, mint az egyedülálló Gd^{3+} -oknál.

A kristálytér perturbációjához azt kell meggondolnunk, hogy elsőrendben a b_2^0 és a b_2^2 kristálytér paraméterek megváltozása veszi figyelembe. Ebben az esetben (amikor a rezonáns átmenetben résztvevő Gd^{3+} közelében egy másik Gd^{3+} található) nem pusztán a szimmetria ortorombos torzulásával állunk szemben, hanem az elektrosztatikus potenciálok téreloszlásának megváltozása miatt a b_2^0 paraméter is megváltozik. Ez legegyszerűbben a legelemibb ponttöltés modellből láthatjuk [20], azaz amikor egy tetragonális töltéloszlásba behelyezünk egy kis ponttöltést egy olyan pozícióba, ahová a szomszédos Gd^{3+} is kerülhet. Ekkor azt az eredményt kapjuk, hogy a b_2^0 paraméter megváltozása egyenlő a b_2^2 paraméter megváltozásának abszolút értékével. Mivel a b_2^2 paraméter megváltozik, ezért lényegében itt is ortorombos a torzulás ami némiképp meglepő, hiszen a központi Gd^{3+} szempontjából a szomszédos, nem egy kétfogású szimmetriával rendelkezik, de az elektrosztatikus téreloszlásnak kétfogású szimmetriája lesz. Mivel a b_2^2 paraméter azt méri, hogy a kristálytani a és b irányok mennyire nem ekvivalensek, ezért előjelet vált attól függően, hogy A_1 , vagy A_2 pozícióban helyezkedik el a szomszédos Gd^{3+} . Ezzel kapcsolatban még annyit kell meggondolnunk, hogy mivel mindkét Gd^{3+} energiaszintjeit szimultán számítjuk ki, (lényegében ezt jelenti az összecsatoltság) jogos-e, hogy ugyanazzal a kristálytérrel számolunk, mikor látjuk, hogy mindkettő perturbálja azt. Erről azt lehet mondani, hogy a fenti gondolatmeneten látszik, hogy mindkét Gd^{3+} szempontjából a másik azonos módon perturbálja a kristályteret, így mindkettő számára a b_2^0 és a b_2^2 paraméter azonos módon változik meg az izolált és Y -mal körbevett esethez képest. Amennyiben az ortorombos torzulás elegendően nagy, látnunk kellene az A átmenet felhasadását az A_1 és A_2 átmenetekbe (mivel ezekre éppen ellentétes előjelű a b_2^2 megváltozása a kristálytér perturbációja miatt) a $\vartheta = 0^\circ$, $\varphi = 0^\circ$ orientációban is. Annak az oka, hogy ezt a felhasadást nem látjuk az, hogy ebben az orientációban a diagonalizált Hamilton mátrixok diagonálisan dominánsak, (a nagy Zeeman tag miatt a diagonálisban) ezért a kis

off-diagonális elemeknek nagyon kicsi a hatása az energiaszintekre. A b_2^2 paraméterhez tartozó O_2^2 operátor mátrixelemei a diagonálistól 2 távolságra helyezkednek el, ezért nem látjuk ennek hatását az energiaszintekben. (A $\vartheta = 90^\circ$ esetekben a Zeeman tagok a diagonálistól 1 távolságra helyezkednek el, így a többi off-diagonális elemnek is nagyobb lesz a járuléka az energiaszintekhez) Emiatt, amikor a fenti két orientációban illesztünk a D és J paraméterekre, a kristálytér megváltozását a b_2^0 paraméter megváltozásaként vesszük figyelembe, szabad paraméterként illesztve értékére.

Illesztésünk eredménye az, hogy 2 Gauss legnagyobb eltéréssel tudjuk szimulálni az összes megtárgyalt átmenetet. A paramétereinkkel szimulált spektrumok közül a $\vartheta = 7.5^\circ$, $\varphi = 0^\circ$ orientációt láthatjuk a 23. ábrán.

23. ábra. Mért és illesztett eredmények összehasonlítása. Spektrumainkon megfigyelhetőek az A_1' és A_2' átmenetek is. Ezek megfelelnek a Gd^{3+} gerjesztésének az első gerjesztett állapotból ($S_z = -5/2$), miközben az elsősomszéd Gd^{3+} alapállapotban van ($S_z = -7/2$).

Az illesztésben kapott empirikus paraméterek értékei a következők:

paraméter	értéke
-----------	--------

D	1012 ± 12
J	2964 ± 58
b_2^0	-1397 ± 14

5. Táblázat. A $Gd - Gd$ párok energiaspektrumát kvantitatívan magyarázó elmélet empirikus paraméterei. A b_2^0 paraméter értékét összevetve a 3. táblázatbeli eredményével láthatjuk, hogy értékének megváltozása kb. 10 % .

Azt látjuk tehát, hogy az elméleti leírás az empirikus paraméterekkel kielégítően ad számot a megfigyelt átmenetekről és azok szögfüggéséről.

Továbbblépésként azt mondhatjuk, hogy eredményeink pontosítására jobb jel-zaj viszonyú méréseket kell végeznünk a $\vartheta = 90^\circ$ orientációban, ami jelenleg nem áll rendelkezésre. Ezzel a vizsgálattal a szomszédos Gd^{3+} hatására megváltozott b_2^2 értékét is megadhatjuk. Spektrumainkon találtunk némi indikációt arra, hogy felleltük a másodsomszéd párok kicserélődési kölcsönhatásának eredményeképpen kialakult átmeneteket. Ezeknek a vizsgálatára is a további mérések tárgya lesz.

A fejezet eredményeit összefoglalva azt mondhatjuk, hogy a $Gd_{0.01}:Y_{0.99}Ba_2Cu_3O_{6.0}$ anyagban kvantitatívan magyarázhatjuk a Gd^{3+} nagyterű ESR spektrumát, néhány empirikus paraméterrel, így megerősítve domináns kölcsönhatásokra vonatkozó elméleti leírását helyességét.

6. Mérések kiértékelése

Ebben a fejezetben ismertetjük azoknak a speciális számításoknak a menetét, melyekkel mérési eredményeinket kiértékeljük. A számítások az elméleti összefoglalóra épülnek (2. fejezet).

6.1 Gd^{3+} nagyterű ESR rezonáns átmeneteinek szimulációja a kristálytér figyelembe vételével

A $Gd_{0,01}:Y_{0,99}Ba_2Cu_3O_{6,0}$ -beli Gd^{3+} ESR spektrumát a Zeeman kölcsönhatás után legdominánsabban a kristálytér befolyásolja. A kristálytérrel kölcsönható Gd^{3+} energiaszerkezetének elméleti leírását láthattuk a 2.2 fejezetben. A legfontosabb felhasználandó eredmény, hogy spin operátorok ill. empirikus faktorok szorzataként írható le kvantitatívan a kristálytér hatása. Ebben a fejezetben a számítás konkrét lépéseit ismertetjük. A függelékben található meg a számításhoz közvetlenül felhasznált formulák; kristálytér operátorok, ill. az átmeneti valószínűség kiszámításához felhasznált mindazon képletek melyek a számítás konkrét menetének megértéséhez nem szükségesek (Függelék 1-2).

Mivel a Gd^{3+} teljes impulzusmomentuma a mágneses $4f$ elektronjaira $7/2$ ezért a függelékben ismertetett operátor ekvivalenseket ilyen J érték mellett kell meghatározni. A figyelembe veendő operátorok $O_2^0, O_2^2, O_4^0, O_4^4, O_6^0, O_6^4$. Ezekhez az operátorokhoz tartozó empirikus kristálytér paramétereket szorzókként vesszük figyelembe. Gyakori konvenció, hogy a 2.2.4 fejezetben bevezetett B_l^m operátor ekvivalensek helyett a következő jelöléseket vezetjük be, követve [21] jelöléseit:

$$\begin{aligned} B_2^m &= \frac{1}{3} b_2^m \\ B_4^m &= \frac{1}{60} b_4^m \\ B_6^m &= \frac{1}{1260} b_6^m \end{aligned} \quad (6.1.1)$$

Ezzel az átdefiniálással kezelhetőbb a kristálytér paraméterek nagyságrendje. Így a kristálytér Hamiltonian:

$$H_{cr} = B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4 \quad (6.1.2)$$

A kristálytér operátorokkal és paraméterekkel felépített

$$\langle H_{cr} \rangle_{ij} = \langle J, J_{z_j} | H_{cr} | J, J_{z_i} \rangle \quad (6.1.3)$$

8x8-as mátrixhoz adjuk hozzá a Zeeman Hamiltonian mátrixát. A 2.2 fejezetben megismert módon a Zeeman Hamiltoniant a kristályhoz rögzített koordináta rendszerben számítjuk ki. Az orientációt jelölő két szög követi a szokásos polárkoordináta rendszer konvencióját.

13. ábra. A polárkoordináta rendszert leíró szögek definíciója. Az x,y,z koordináták bár a legtöbb számításban megegyeznek a kristálytani a,b,c irányokkal, (melyek közül a és b tetragonális szimmetria esetén ekvivalens) megkülönböztetendők a kristályhoz és a külső paraméterekhez tartozó koordináták elválasztására. Pl. a kristályhoz rendelt tulajdonság a három főiránybeli anizotrópiája (ld. pl. Gd^{3+} g tenzor), de a mágneses tér mutathatna a koordináta rendszerünk z tengelyének irányába, így módon kijelölve a kvantálási koordináta rendszert.

Ennek megfelelően a Zeeman Hamiltonian:

$$H_{Zeeman} = B(g_a \mu_B S_x \sin \vartheta \cos \varphi + g_b \mu_B S_y \sin \vartheta \sin \varphi + g_c \mu_B S_z \cos \vartheta) \quad (6.1.4)$$

Ennek mátrixát a kristálytér Hamiltonnal teljesen azonos módon számítjuk ki:

$$\langle H_Z \rangle_{ij} = \langle J, J_{z_j} | H_Z | J, J_{z_i} \rangle \quad (6.1.5)$$

Az így kapott (kristálytér+Zeeman tag) Hamilton mátrix sajátértékeit, sajátvektorait kiszámítva oldjuk meg a degenerált perturbáció számítását első rendben. A kapott sajátértékek adják a $4f$ elektronok energiaszintjeit, a sajátvektorok pedig az összekeveredett sajátállapotokat. Ahhoz, hogy az ESR mérésbeli spektrumokat kvantitatívan értelmezzük, azt kell meghatározni, hogy két energiaszint energiáinak különbsége milyen mágneses tér érték mellett egyezik meg a gerjesztő tér energiájával. Ez egy nemlineáris egyenletmegoldó algoritmussal határozható meg, azaz a mágneses tér, ahol két energiaszint energiájának különbsége megegyezik a perturbáló tér $h\nu$, energiájával ($\nu = 75, 150, 225$ GHz) Így kapunk 28 lehetséges átmenetet. (A számításban erősen ki van használva az a tény, hogy a külső nagy mágneses tér lényegesen nagyobb a kristálytérnél, ezért az energiaszintek a mágneses tér szigorúan monoton függvényei. Az X -sávú mérésekben ($\nu = 9.1$ GHz) nem ez a helyzet (ld. 3. ábra) és két energiaszint közti átmenet vizsgálatakor figyelni kell, hogy az egyes energiaszintek hogyan változnak a térrel.)

Az átmenetek erősségét, intenzitását az átmeneti valószínűségek kiszámításával határozhatjuk meg. Amikor a Hamiltonian tisztán Zeeman tagból áll, úgy hogy a külső nagy

mágneses tér z irányú, a rá merőleges kis perturbáló mágneses tér pedig x irányú, a Hamiltonian alakja:

$$H = g\mu_B B_z S_z + g\mu_B B_x S_x e^{i\omega t} \quad (6.1.6)$$

Ekkor az időegységre jutó átmeneti valószínűségek két Zeeman állapot között:

$$W_{l \rightarrow m} = \left| \langle m | \frac{1}{2} g\mu_B h B_x (S_+ + S_-) | l \rangle \right|^2 = \left[\frac{1}{2} g\mu_B h B_x \left(\delta_{m,l+1} \sqrt{S(S+1) - S_z(S_z+1)} + \delta_{m,l-1} \sqrt{S(S+1) - S_z(S_z-1)} \right) \right]^2 \quad (6.1.7)$$

így a megengedett átmenetek szomszédosak:

$$W_{m \rightarrow m+1} = \frac{1}{4} g^2 \mu_B^2 h^2 B_x^2 \sqrt{S(S+1) - S_z(S_z+1)} \quad (6.1.8)$$

$$W_{m \rightarrow m-1} = \frac{1}{4} g^2 \mu_B^2 h^2 B_x^2 \sqrt{S(S+1) - S_z(S_z-1)}$$

(Ez a formula az átmenetek intenzitás arányára 7:12:15:16:15:12:7 értékeket ad)

A kristálytér jelenléte miatt:

- i.) összekeverednek az állapotok, így addig tiltott átmeneteknek lesz véges valószínűsége
- ii.) a szomszédos átmenetek (a fentiekben a tiszta Zeeman állapotok) átmeneti valószínűsége kismértékben eltér a tiszta Zeeman állapotokra kapható átmeneti valószínűség értékektől.

A számítás a kristálytér jelenlétében teljesen analóg a fenti esettel, a mérés geometriájához, ill. a koordináta rendszer választás konvenciójához igazodva. A számolás menete a következő: a külső, nagy mágneses térre merőleges irányú spinoperátor várható értékének abszolút érték négyzetét kell kiszámítanunk, a kapott sajátértékeken. Látjuk, hogy ez teljesen analóg a fenti esettel. A nagy mágneses tér irányára merőleges irányok egy síkot feszítenek ki. A kristály kristálytér miatti anizotrópiája miatt a kiszámított átmeneti valószínűségek függnak attól, hogy melyik irányt választjuk ki. (Ez elvileg módot nyújtana arra, hogy jól polarizált mikrohullámú fény esetén ezt az effektust megfigyeljük, azaz a rezonáns átmenetek relatív intenzitásának változását pusztán a mágneses tér orientációjának változása hatására.) Mivel a mikrohullámú fény pontos polarizációs irányát nem ismerjük, ill. tudjuk, hogy a hullámvezetőkben több módus van jelen egyszerre, ezért a teljes síkbeli szögre kell átlagolni. Ahogyan várjuk is - mivel a külső mágneses tér sokkal nagyobb a kristálytérnél (kb. 2 nagyságrenddel) - ezért csak kismértékű a Zeeman sajátállapotok, kristálytér miatti keveredése, így méréseinkben nem figyelhetünk meg nem Zeeman átmeneteket. Azaz csak a szomszédos energiaszintek közti átmenetek figyelhetők meg. (kisebb térben pl. X -sávú ESR, az i.) pontbeli átmenetek megfigyelhetők [21].

Az így kapott kvantummechanikai átmeneti valószínűségeket kell megszorozni a megfelelő Boltzmann faktorokkal, hogy figyelembe vegyük az egyes energia szintek hőmérsékleti populációját. (részletesebben ld. Függelék 2.)

Az eddig elmondottak programozásra is kerültek, amely keretében kifejlesztettünk egy eljárást, amely fizikai bemenő paraméterek:

g tenzor empirikus - kristályhoz rögzített koordináta rendszerbeli - főértékei: g_a, g_b, g_c , hőmérséklet (K), a besugárzó mikrohullámú tér frekvenciája (GHz), 6 kristály tér paraméter: $b_2^0, b_2^2, b_4^0, b_4^2, b_6^0, b_6^4$ (MHz), külső mágneses tér iránya ϑ, φ (fok), mellett

kiszámítja az átmeneti tér értékeket T egységekben, ill. az egyes átmenetekhez tartozó átmeneti valószínűségeket relatív egységekben.

Ezzel az eljárással illesztettük az empirikus paramétereket a megfigyelt mérési értékeink mellett optimalizáló eljárásokhoz. Az, hogy a lehetséges empirikus paraméterek közül melyeket tekintünk más mérésből ismertnek (pl. az orientációs szöveget, ill. hőmérsékletet külső paraméterként kontrolláljuk) mindig az aktuális probléma dönti el. Ahogyan majd a 7.1 pontban látni fogjuk, a kristálytér paramétereknek orientáció függetlennek kell lenniük, ezért több orientációban felvett spektrumainkat ugyanazzal a paraméterekkel illesztjük. Hasonlót várunk el a g tenzor főértékeitől is.

6.2 Rezonáns átmenetek kiszámítása $Gd - Gd$ párok dipól és kicserélődési kölcsönhatásának figyelembevételével

Az előző pontban láthattuk, hogyan lehet meghatározni a rezonáns tér értékeket abban az esetben, amennyiben a kristályba ágyazott Gd^{3+} -ra a domináns kölcsönhatás az ortorombos kristálytér. Amennyiben a rezonancia átmenetben résztvevő Gd^{3+} környezetében egy másik Gd^{3+} is található, az elméleti összefoglalóban megismert módon két újabb effektus, a dipól-dipól kölcsönhatás, és a kicserélődési kölcsönhatás perturbálja az energiaszinteket (ld. 2.3 és 2.4 pontok). A kicserélődési kölcsönhatás kezelésére láthattunk egy kvalitatív megfontolást annak szemléltetésekor, hogy mely átmenetekre lehet jelentős hatással a kicserélődési kölcsönhatás (2.4 pont). A továbbiakban egy más gondolatmenetet ismertetünk, amely már közvetlenül alkalmas a számítógépes algoritmizálásra, és így automatizálásra.

A kölcsönható $Gd - Gd$ pár spin Hamiltonianja:

$$H_{Gd-Gd} = H_{z_1} + H_{z_2} + H_{cr_1} + H_{cr_2} + H_{kicserélődés} + H_{dipól-dipól} \quad (6.2.1)$$

Azt látjuk, hogy a két független spint a kicserélődési és a dipól-dipól kölcsönhatás csatolja össze, míg a Zeeman és a kristálytér tagok külön-külön hatnak a két spinrendszerre. A 7. fejezetben látni fogjuk, hogy a kristályteret bár úgy kezeljük, mintha külön-külön hatna a két Gd^{3+} -ra, az empirikus kristálytér paraméterek értéke nem azonos egyetlen Gd^{3+} -ra vonatkozó kristálytér paraméterek értékével, mivel az Y -ot helyettesítő szomszédos Gd^{3+} megváltoztatja a kristályteret.

A szokásos perturbáció számításban azt a menetet alkalmazzuk, hogy a domináns kölcsönhatások sajátértékfeladatát megoldva perturbatíván vesszük figyelembe a további kölcsönhatásokat. Gyakori ez a megközelítés gyengén kölcsönható rendszerek vizsgálatánál, ahol a perturbáció a rendszereket összecsatoló kölcsönhatás. Ez a fajta számítás a mi esetünkben is megtehető lenne. Megtehető azonban, hogy a degenerált perturbációszámítás első rendjében egyszerre vesszük figyelembe mind a négy kölcsönhatást. Mivel ez megtehető, ezért célszerűbb ezt az utat választani, mert így nem kell semmit sem feltennünk a kristály-, dipóltér és a kicserélődési kölcsönhatás viszonyáról. Ahhoz, hogy egyszerre vegyük figyelembe mind a négy kölcsönhatást, bázisvektoroknak a két Gd^{3+} spinrendszereinek direktszorzatát kell vennünk. Ez azt jelenti, hogy a bázisunk egy kétdimenziós vektornak felel meg: $|S_{z_1}, S_{z_2}\rangle = |S_{z_1}\rangle \otimes |S_{z_2}\rangle$. Ahhoz, hogy az ezen a bázison ható Hamilton operátorok mátrixelemeit kiszámíthassuk, ezt a kétdimenziós vektort le kell képezni egy dimenzióra, a következő módon:

az i . bázisvektor $|i\rangle = |S_{z_{i1}}, S_{z_{i2}}\rangle$, amennyiben

$$i = 8 \cdot \left(S_{z_{i1}} + \frac{7}{2} \right) + \left(S_{z_{i2}} + \frac{7}{2} \right) \quad (6.2.2)$$

Ez a megfeleltetés kölcsönösen egyértelmű. Vegyük észre, hogy az indexelés $i=0$ -tól 63-ig tart.

Mivel a Zeeman kölcsönhatás-külön külön hat a két Gd^{3+} -ra, azaz:

$$H_{Zeeman} = B \left[\left(g_a \mu_B S_{1x} \sin \vartheta \cos \varphi + g_b \mu_B S_{1y} \sin \vartheta \sin \varphi + g_c \mu_B S_{1z} \cos \vartheta \right) + \left(g_a \mu_B S_{2x} \sin \vartheta \cos \varphi + g_b \mu_B S_{2y} \sin \vartheta \sin \varphi + g_c \mu_B S_{2z} \cos \vartheta \right) \right] = \mu_B \underline{\underline{B}} \underline{\underline{g}} \left(\underline{\underline{S}}_1 + \underline{\underline{S}}_2 \right) \quad (6.2.3)$$

ezért a mátrixelemei

$$\langle H_z \rangle_{ij} = \langle S_{z_{j1}}, S_{z_{j2}} | H_z | S_{z_{i1}}, S_{z_{i2}} \rangle \quad (6.2.4)$$

ami átírva:

$$\langle H_z \rangle_{ij} = \langle S_{z_{j2}} | S_{z_{i2}} \rangle \langle S_{z_{j1}} | \mu_B \underline{\underline{B}} \underline{\underline{g}} \underline{\underline{S}}_1 | S_{z_{i1}} \rangle + \langle S_{z_{j1}} | S_{z_{i1}} \rangle \langle S_{z_{j2}} | \mu_B \underline{\underline{B}} \underline{\underline{g}} \underline{\underline{S}}_2 | S_{z_{i2}} \rangle \quad (6.2.5)$$

Ezeket a mátrixelemeket legegyszerűbben úgy számíthatjuk, hogy felépítjük az impulzuszómomentum algebrát, azaz a fenti állapotvektorokra ható operátorok hatásait. Ez programozástechnikailag áttekinthetőbb teszi a kódot, lényegesen kevesebb hibalehetőséggel jár, így a hibakeresés és tovább fejlesztés nagyon egyszerű. Az egyetlen hátránya, hogy a számolás időigényesebb egy olyan számításhoz képest, amikor alapműveletekre van redukálva az algebrai számítás. A konkrét feladatokban azonban a mátrixelemek számításával eltöltött idő elhanyagolható az egyéb számításokhoz képest. A további kölcsönhatások tárgyalásánál is ezt az algebrai utat követhetjük.

A kristálytér hatását a Zeeman taghoz hasonlóan úgy kell figyelembe vennünk, hogy a két spinre külön-külön hat. Így a kristálytér spin Hamiltonian mátrixelemei gyakorlatilag ugyanúgy néznek ki, mint a fenti Zeeman Hamiltonian mátrixelemei, azzal a különbséggel, hogy a fenti kétfágú összegbe az egyes spinekre ható kristálytér Hamiltonianokat kell beírni.

$$\langle H_{cr_1} + H_{cr_2} \rangle_{ij} = \langle S_{z_{j2}} | S_{z_{i2}} \rangle \langle S_{z_{j1}} | H_{cr_1} | S_{z_{i1}} \rangle + \langle S_{z_{j1}} | S_{z_{i1}} \rangle \langle S_{z_{j2}} | H_{cr_2} | S_{z_{i2}} \rangle \quad (6.2.6)$$

A két spinrendszert összecsatoló dipól-dipól ill. kicserélődési kölcsönhatásban mátrixelemeiben nem szeparálódnak a direktszorzat alterei, ahogyan a 6.2.5-6.2.6 kifejezésben láthattuk. Így megjelennek az altereket összekötő mátrixelemek is. A dipól-dipól kölcsönhatás mátrixelemét felépíthetjük a 2.3.5 pontban szereplő operátorok mátrixelemeiként. A kicserélődési kölcsönhatás mátrixelemének kiszámításához egy, a 2.4 fejezettől különböző utat választunk. Ott a kicserélődést az összecsatolt spinrendszer teljes impulzuszómomentumával fejeztük ki (ld. 2.4.7) azért, mert kvalitatívan így lehet könnyen értelmezni a kicserélődési kölcsönhatás szerepét. A konkrét számításban az egyes spinaltereken ható spinoperátorok szorzataiként célszerűbb a kicserélődést kifejezni, azaz:

$$H_{kicserélődés} = 2J \underline{\underline{S}}_1 \cdot \underline{\underline{S}}_2 = J \left[\left(S_{1+} S_{2-} + S_{1-} S_{2+} \right) + 2S_{1z} S_{2z} \right] \quad (6.2.7)$$

Ez az alak teljesen analóg azzal, amit a dipól-dipól kölcsönhatás izotróp tagjának felírásához használtunk, bár ott az egyes tagokat hagyományos okokból egy kicsit különbözőbben választjuk szét. Az így felírt kicserélődési Hamiltonian alkalmas arra, hogy az impulzuszómomentum algebra felhasználásával a mátrixelemeit meghatározzuk.

Az eddigieket összefoglalva azt láthatjuk, hogy a Zeeman, kristálytér, dipól-dipól, ill. kicserélődési kölcsönhatásokat együttesen kezelhetjük, amennyiben a két spin állapot direktszorzatára hatva számítjuk ki a mátrixelemeket. A szekuláris egyenlet megoldásával kapjuk a sajátenergiákat, sajátértékeket. Az előző 6.1 ponttal teljesen megegyező módon határozzuk meg a rezonáns átmenetekhez tartozó tér értékeket, azaz nemlineáris egyenlet megoldó módszerrel. Az átmeneti valószínűségek meghatározása is teljesen analóg az előző ponttal, hiszen a perturbáló tér most is a külső nagy mágneses térre merőleges kis időben változó tér. Tehát a kapott sajátértékekből felépített mátrixokkal transzformáljuk a külső térre merőleges iránynak megfelelő mágneses térrel felépített Zeeman Hamiltoniant, és így kapjuk az egyes átmenetek relatív valószínűségét. (Bővebben ld. Függelék 2. pont)

Az eddigiekben elmondottak a 6.1 ponthoz hasonlóan programozásra kerültek. Akárcsak ott, itt is egy eljárás áll rendelkezésre, mely a megfelelő fizikai ill. empirikus paraméterek bemenetére a rezonáns tér értékeket adja meg Tesla egységekben, ill. az átmeneti valószínűségeket, relatív egységekben. Az empirikus paraméterekben annyi az eltérés, hogy ezek ebben a számolásban kiegészülnek 4 új paraméterrel: D a dipól-dipól kölcsönhatást jellemző tényező (ld. 2.3.3) MHz egységekben, J a kicserélődést jellemző kicserélődési integrál értéke (ld. 2.4.1) szintén MHz egységekben, $\mathcal{G}_{szatellit}$, $\varphi_{szatellit}$, a Gd^{3+} -hoz képesti másik Gd^{3+} orientációja (ld. 4. ábra).

Az előző két pont eredményeit összefoglalva azt láthatjuk, hogy rendelkezésünkre állnak olyan számítógépes eljárások, melyek bemenő fizikai paraméterekkel, különböző fizikai modelleket felhasználva kiszámítják a rezonáns átmenetek helyét, és intenzitását. Ezeket az eljárásokat egy nemlineáris legkisebb négyzetek módszerű illesztő eljárással [30] összekapcsolva optimalizálhatjuk empirikus paramétereinket.

6.3 Illesztés a mért spektrumokra

A bevezetőben említett módon a diplomamunka két különböző feladatra összpontosít: a kristályterek meghatározása, ezzel együtt a Gd^{3+} g faktorához lényeges járulékot adó kölcsönhatások kvantitatív vizsgálata ill. a Gd^{3+} dipól és kicserélődési paramétereinek meghatározása. Erre, ahogyan a 6.2 ill. 6.3 pontokban láthattuk, kétfajta számítást használunk. Az illesztés azonban mindkét esetben úgy történik, hogy egy "nemfizikai" illesztéssel, azaz a függelékben (ld. Függelék 4. pont) összefoglalt görbéket illesztjük a spektrumainkra, és egyetlen paramétert, a csúcsok pozícióját megtartva illesztünk a 6.1 ill. 6.2 fejezetekben ismertetett eljárásokkal, így optimalizálva a tényleges fizikai paramétereket. Látszik, hogy így elveszítjük a csúcsok intenzitásából adódó információt, amelyek szintén érzékenyek a kristálytér effektusokra, de szintén kismértékben, hiszen láttuk, hogy azok a Zeeman kölcsönhatásnál három nagyságrenddel kisebbek. A magashőmérsékletű csúcsintenzitás csak annyira tér el a 7:12:15:16:15:12:7 intenzitás aránytól, amekkora az egyes tiszta Zeeman saját állapotok egymás közti keveredése, ami igen kicsi.

A kapott empirikus paraméterekkel rekonstruálhatjuk az eredeti spektrumainkat, amennyiben a fizikai paraméterekkel kapott átmeneti tér értékeket tekintjük a csúcsok paramétereinek, az intenzitás ebben a módszerben nem fizikai paraméter.

Egyéb paramétereket, mint a vonalszélesség, és a mikrohullámú fázis nem tekintjük fizikai paraméternek.

5. Mérési eredmények

Az összefoglalóban, és bevezetőben említett módon két némiképp különböző területre koncentrálna a diplomadolgozat. Az egyik a Gd^{3+} spektrumában domináns szerepet játszó kölcsönhatások kvantitatív értelmezése a $Gd_{0.01}:Y_{0.99}Ba_2Cu_3O_{6.0}$ egykristályban. A másik terület a $Gd - Gd$ párok kölcsönhatásának értelmezése, a Gd^{3+} spektrumában megjelenő szatellit csúcsok által. A két vizsgálat természetesen összefügg, hiszen a második méréshez szükség van az első vizsgálat eredményeire. Összesen körülbelül 500 spektrumot vettünk fel, ezekből 50 került kiértékelésre. Azért nem az összes, mert a spektrumok nagy része kvalitatív információt nyújtott csak, arra nézve, hogy melyek a legmegfelelőbb mérési körülmények.

Az első vizsgálatához, az egykristály minta különböző orientációiban vettünk fel spektrumokat, mindegyik rendelkezésre álló frekvenciánkon. A szögek jelölésére a 13. ábra konvencióit használva azt mondhatjuk, hogy $\vartheta = 0, 8, 15, 30, 90^\circ$ -os szögek mellett mértünk. A φ értéke minden esetben 0 körüli érték volt. A szögek pontos ismerete nem fontos, hiszen szabad paraméterként az illesztéseinkből határozzuk meg. Ha rendelkezésre állna a különböző orientációkat reprodukáló forgatható mérőfej, akkor vehetnénk a szögeket is ismertnek. A mérés céljára a legoptimálisabbnak a $T = 25$ K-es hőmérséklet bizonyult, ezért kiértékelte spektrumainkat ekkora hőmérséklet mellett vettük fel. Ekkor még elég jó a jel zaj viszony, - összehasonlítva magasabb hőmérsékletű mérésekkel - és a magasabban fekvő energiaszintek hőmérsékleti populációja már elég nagy ahhoz, hogy a hozzájuk tartozó rezonáns átmenetek megfigyelhetőek legyenek. Mérésünk egy tipikus eredményét mutatja a 11. ábra:

11. ábra. Tipikus mérési eredmény a $Gd_{0.01}:Y_{0.99}Ba_2Cu_3O_{6.0}$ -beli Gd^{3+} spektrumában domináns szerepet játszó kölcsönhatások kvantitatív értelmezéséhez, $T = 25$ K. $\nu = 225$ GHz, a külső mágneses tér orientációja: $\vartheta = 0^\circ$.

Eredményünkön látszik, hogy kielégítő a jel-zaj viszony. Ahol ez nem így van, ott átlagolást alkalmazhatunk, (azaz a reprodukálható térértékeken a mérést megismételve a mért értékeket felösszegezzük, így növelve a jel-zaj viszonyt) mivel a mérésvezérlő program erre alkalmas. Ahhoz, hogy a Gd^{3+} g faktorának abszolút értékét mérhessük, szükség van ismert g faktorú referenciára (standard). A referenciaként alkalmazott BDPA g faktora 2.00359, tértől, és hőmérséklettől független érték [26].

A második vizsgálathoz alacsonyhőmérsékletű (< 8 K) spektrumokat veszünk fel. Szintén a fenn megadott orientációkban mérünk, azzal a különbséggel, hogy a lokális terek kvalitatív értelmezéséhez szükségünk volt néhány orientációban a $\varphi = 45^\circ$ orientáció megmérésére is. A nagy B/T hányados eléréséhez (azaz az alacsonyan fekvő nívók preferált populációjához) $\nu = 225$ GHz-es frekvencián mértünk. Vizsgálatainkból az derült ki, hogy az alacsonyabb frekvenciákon alig, vagy egyáltalán nem láthatóak a keresett átmenetek. A 12. ábra mutat egy tipikus mérési eredményt:

12. ábra. Tipikus mérési eredmény a $Gd - Gd$ párok lokális tereinek meghatározására. $T = 6.5$ K.

A spektrumon megfigyelhető jelalakok magyarázatra szorulnak. A 12. ábra beindexelt változatán, a 20. ábrán láthatjuk, hogy az 1,2,3,4 számmal indexelt főátmenetek mellett megjelenő A , A^* , B csúcsok mindegyikének (valamint a fel nem nagyított többi szatellit csúcs) jelalakja nem derivált jel, hanem Lorentz alakú. Mivel a mikrohullámú fény fázisa mindegyik csúcsra ugyanaz, ezért nem mondhatjuk, hogy ezeknek a szatellit csúcsoknak a fázisa különböző, ezért esetleg a diszperziós derivált csúcsokat látjuk. Ezzel szemben egyfajta telítési mechanizmussal állunk szemben. Ez a telítés nem a szokványos eset, amikor is

$T_1 T_2 (\gamma H_1)^2 \approx 1$. A kiegészítő vizsgálatként végzett ún. chopper-es mérésekben ugyanis nem láttunk semmilyen telítési effektust. (A chopper-es mérés lényege, hogy a lock-in detektálást a mikrohullámú fény megszakításával lehet létrehozni, nem pedig a mágneses tér modulálásával. Mivel a mágneses teret nem moduláljuk, ezért a chopper-es mérésekben nem derivált jeleket mérhetünk.) A megfigyelt telítési mechanizmus lényegét legtisztábban az a vizsgálat adja, ha a mágneses moduláció frekvenciáját változtatjuk. Ebben az esetben azt figyelhetjük meg, hogy a telített jelek átvihetők nem telítettbe, egy átmeneti tartományon keresztül. Ebben a tartományban a jelalak annyira bonyolult, hogy nem kíséreljük meg leírni. Másik érdekes jelenség, hogy sikerülhet az 1,2,3,4 főátmeneteket is telíteni (kellően alacsony hőmérsékleten), ekkor a modulációs frekvencia változtatásával változtathatjuk a főátmenetek, és a szatellitpek amplitúdójának arányát. További észrevétel, hogy a hőmérséklet növelésével egyre nehezebb telíteni a jeleket. Ez arra utal, hogy az erősen hőmérsékletfüggő T_1 relaxációs idővel van kapcsolatban a jelenség. Azt találtuk, hogy az átmeneti tartomány akkor lép fel, amikor $T_1 \approx \frac{1}{\Omega}$ (ahol Ω jelöli a moduláció frekvenciáját). Mivel T_1 -re nem létezik független

mérésünk, így ez csak az eddig tárgyalt jelenségeket magyarázó hipotézis. Ennél rövidebb T_1 esetén a Bloch egyenletek feltételei teljesülnek, és így az abból adódó jelalakokat figyeljük meg (pontosabban azok deriváltjait a mágneses moduláció miatt). Ennél hosszabb T_1 relaxációs időkre látjuk az ábrán is látható telített jeleket. Abban az esetben amikor a T_1 értéke nagyobb, mint a rezonancián való áthaladási idő (ami az előző fejezetben bevezetett ν_B -vel fordítottan arányos. ld. 4.1) használható az ún. spin-hőmérséklet koncepciója. Az ilyen módszerű rezonancia spektrográfiát hívják adiabatic fast passage-nek [29] Ch.III/C. 86. old. A mi esetünkben nem ez a helyzet, mivel a fenti érvelésnek megfelelően T_1 értéke néhány száz μs abban a tartományban ahol a telítést megfigyeljük. A rezonancián való áthaladási idő, ezzel szemben néhány tized másodperc.

A jelenség ennél pontosabb matematikai leírása, túlmutat ennek a diplomadolgozatnak a keretein. Általános érvényű tanulság, hogy minden esetben, amikor a jelalak túl bonyolulttá válik ahhoz, hogy egyszerű matematika eszközökkel modellezni lehessen, más mérési eljárást kell alkalmazni [29] Ch.III. 85. old.

A telítési jelenség legfontosabb következménye, hogy a kis intenzitású csúcsokat a zajból kiemeli. Ezt onnan tudjuk, hogy a zajhoz viszonyított amplitúdója lényegesen lecsökken minden telített jelnek, ha a frekvencia vagy a hőmérséklet változtatásával a telítését megszüntetjük. (Ez nem pusztán azért van, mert kisebb modulációs frekvenciákon rosszabb a jel-zaj viszony, vagy mert a hőmérséklet növelésével csökken a szuszceptibilitás.) Így a kis intenzitású, hosszú relaxációs idejű átmenetek megfigyelésének ez egy módszerét adja.

4. Mérési elrendezés

Ebben a fejezetben tekintjük át a mérőberendezéssel kapcsolatos legfontosabb tudnivalókat.

Mérőberendezésünk nagyfrekvenciás ESR mérőműszer volt, melyet 1994 óta épít Jánossy András és Oszlányi Gábor. A berendezés építésébe bekapcsolódó Fehér Titusz diplomadolgozata 1996-ban [26] volt az első nagyléptékű sikeres méréssorozat amit a berendezéssel végeztek. A diplomadolgozat tartalmazza a berendezés részletes leírását és üzemeltetési tudnivalóit.

A nagyfrekvenciás ESR berendezés előnye a konvencionális alacsonyfrekvenciájú ESR berendezésekkel szemben, hogy

i.) a nagyobb mágneses tér miatt kb. 20-szor nagyobb az energiafelbontása,

ii.) a B/T arány nagyobb, így fajlagosan alacsonyabb hőmérsékleti tartományt vizsgálhatunk,

iii.) a nagyobb frekvenciája miatt nagyobb a minták fajlagos abszorpciója, így nincs szükség a konvencionális ESR berendezésekben alkalmazott rezonátorra. Így szupravezető mintákat is mérhetünk, melyekben az un. vortex zaj lehetetlenné teszi a mérést.

A mi, szigetelő anyagokon végzett méréseinkben e három előnyös tulajdonság közül az első két előnynek vettük hasznát. Az derült ki, hogy szükség van az alacsony hőmérsékleti tartományra, mivel egyébként a $Gd - Gd$ párok kölcsönhatásából adódó csúcsok nem lennének megfigyelhetőek.

A továbbiakban a berendezés mérési paramétereit ismertetjük, a pontosabb leírás nélkül (bővebben [26]).

A berendezéssel vizsgálható mikrohullámú (v. távoli infravörös) frekvenciatartomány 75, 150, 225 GHz. A szupravezető mágnessel létrehozható legnagyobb mágneses tér értéke 9 T. A rezonáns átmeneteket a mágneses tér változtatásával figyelhetjük meg. A vizsgálható hőmérsékleti tartomány 1.7-300 K. Az ESR spektroszkópiában megszokott módon a sweepelt nagy mágneses teret egy kis mágneses térrel moduláljuk, és ezzel a modulációval fázisban lévő jelet detektáljuk. Ez a lock-in mérés technika teszi lehetővé, hogy a teljes abszorpcióból kiemeljük a számunkra érdekes, az elektronspinek járulékából adódó abszorpciókomponenst. A megfigyelt jeleink a lock-in mérés technikában megszokott módon az abszorpció vagy diszperziós jelalakok deriváltjai lesznek. Ha $f(B)$ jelöli a mágneses tér függvényében a jelalakot, és a nagy mágneses tér $B(t) = B_0 + \nu_B t + A_l e^{i\omega_l t}$. ν_B jelöli a mágneses tér sweep sebességét (tipikusan $0.5T/perc$). A_l és ω_l a lock-in amplitúdó, (azaz a modulációs mágneses tér amplitúdója) ill. frekvenciája (tipikusan néhány 10 kHz)

A megfigyelt jelalak:

$$f(B(t)) = f(B_0 + \nu_B t) + A_l e^{i\omega_l t} \frac{df(B_0 + \nu_B t)}{dB} \quad (4.1)$$

Így a moduláció frekvenciájával rendelkező komponens amplitúdója $f(B)$ deriváltjával arányos. Látható, hogy a sorfejtés magasabbrendű tagjai a modulációs frekvencia felharmónikusai, és a jelalak magasabb rendű deriváltjainak szorzatai, így lehetőség van ezen deriváltak megfigyelésére. A következő fejezetben láthatjuk, hogy milyen eltérések tapasztalhatóak ezektől a jelalakoktól abban az esetben, amikor bizonyos telítődési jelenségek figyelhetőek meg.

Még egy részét kell megemlítenünk a mérőberendezésnek, ill. bővebben tárgyalunk, mely a fenti diplomadolgozat írásakor még csak kísérleti stádiumban működött. Ez az un. reflexió

üzemmód. Az előző diplomadolgozatban a behelyezett mintákon áthaladó fény intenzitását detektáltuk. E diplomadolgozat méréseiben leginkább a reflexiós üzemmódot alkalmaztuk. Ez azért kényelmesebb, mert a minta kis mérete miatt általában a Bloch egyenletek diszperziós, és abszorpciós megoldásainak keveréke figyelhető meg, azonban ha a reflektálódott fényt megfelelő fázisban keverjük össze egy nagy intenzitású referenciányalábbal, akkor bizonyos fázisú komponenseket eltüntethetünk a reflektált fényből. Ezt a következő mérési elrendezés valósítja meg, ami megfelel egy Michelson-Morley interferométernek:

10. ábra. A reflexiós üzemmód mérési elrendezése. Vegyük észre, hogy mivel a mikrohullám koherenciahossza gyakorlatilag végtelen, ezért az interferométer karjai nem szükségszerűen egyenlőek.

A detektor a beérkező mikrohullámú fény intenzitásával arányos kimenő jelet szolgáltat. A beérkező, a referenciával kevert reflektált fény intenzitása:

$$I = \left| A_{ref} e^{i\omega t} + A_{refl} e^{i(\omega t + \varphi)} \right|^2 \quad (4.2)$$

Itt a reflexiót a legáltalánosabban úgy vehetjük figyelembe, ha a reflektált fény amplitúdójának képzetes részt is megengedünk. A φ fázist a mikrocsavar állításával szabályozhatjuk, $\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} d$, ahol d jelöli az optikai útkülönbséget. A fenti intenzitás interferencia tagja (tegyük fel, hogy a referencia amplitúdó valós):

$$A_{ref} \left(A_{refl}^* e^{-i\varphi} + A_{refl} e^{i\varphi} \right) \quad (4.3)$$

Látható, hogy a φ fázis értékétől függően el lehet érni, hogy csak $\operatorname{Re}(A_{refl})$ ($\varphi = 0$ eset), vagy csak $\operatorname{Im}(A_{refl})$ -val ($\varphi = \pi/2$ eset) arányos kimenő jelet kapjunk. Ennek megfelelően a fázis állításával lehet a megfigyelt jeleink jelalakjait a diszperziós ill. abszorpciós derivált jelalakok között változtatni.

A konkrét mérésekben először mindig a kívánt jelalakot állítjuk be, majd végezzük a méréseinket. A jelalakok kívánt alakra hozása leginkább kényelmi szempont, megkönnyíti a vizuális kiértékelést, hiszen az illesztő programok lehetőséget nyújtanak tetszőleges fázisviszonyú jel kiértékelésre (ld. Függelék 4.) Az azonos mintában megfigyelt csúcsok jelalakja tehát kis minták esetén minden átmenetre ugyanaz (telítetlen jeleket és egyéb tér eloszlások eredményeként kialakult jelalakokat leszámítva). Ezzel szemben egy más geometriában elhelyezkedő referencia mintán (a mi esetünkben BDPA) a mikrohullámú fázis lehet különböző, így a spektrumokon megjelenő fázisa is.

A teljes spin-szuszeptibilitást is mérhetjük, ha felvesszük diszperziós és abszorpciós jeleket is, mivel a komplex szuszeptibilitás abszolút értékének négyzetét a valós, és képzetes részeinek négyzetösszegeként kiszámíthatjuk, ami viszont a Bloch egyenletek alapján arányos a diszperziós és abszorpciós jelek intenzitásával. A mi méréseinkben ilyen vizsgálatra nem került sor, ez ott lehet hasznos, ahol pl. szuszeptibilitás hőmérsékletfüggése új információval szolgál a rendszerről (pl. vezető alkáli-fullerén vegyületek ESR vizsgálata).

3. A $Gd_{0.01}:Y_{0.99}Ba_2Cu_3O_{6.0}$ minta fizikai paramétere

Ebben a fejezetben áttekintjük a méréseinkben használt minta szerkezetét, mágneses szerkezetét, ill. geometriáját. Tehát mindazon ismeretek összességének rövid összefoglalóját adjuk, mely szükséges a mérési eredményeink megértéséhez. Erre azért van szükségünk, mert mérési eredményeink nagy része erősen támaszkodik a minta lokális szerkezetének, ill. mágneses szerkezetének ismeretére.

Méréseinkben alkalmazott anyag a $Gd_{0.01}:Y_{0.99}Ba_2Cu_3O_{6.0}$ egykristály, tehát a $YBa_2Cu_3O_{6.0}$ vegyület azon módosulata, melyben 1 %-nyi Y -ot Gd -ra cserélünk ki. A Gd a mérésekben az ESR próbatest. Az $YBa_2Cu_3O_{6.0}$ anyag a tágabb $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ anyagcsalád tagja. Itt x 0 és 1 között változhat (bővebben [29]).

Az anyagcsalád szerkezete:

7. ábra. Az $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ anyag elemi cellájának szerkezete. Oxigén juttatható be reverzibilisen a CuO láncokba. Vegyük észre, hogy az O csökkenti az elemi cella szimmetriáját. Ez magas koncentrációban a tetragonális szimmetria ortorombos torzulásához vezet.

Láthatjuk, hogy az anyag szerkezetét a CuO_2 síkok határozzák meg, ez az anyag minden transzporttulajdonságát jellemző erős anizotrópiához vezet. Az elemi cellát két CuO_2 sík alkotja, melyeket Y atomokból álló sík választ el. Ezt a kettősréteget körbeveszi két BaO sík, ill. CuO láncok. A láncok az $x=0$ anyagban teljesen O mentesek, a $0 < x < 1$ anyagokban részlegesen, az $x=1$ anyagban teljesen betöltöttek. A kétfajta környezetben levő Cu megkülönböztetésére a CuO_2 síkban levőt $Cu(2)$, míg a CuO láncokban elhelyezkedőket $Cu(1)$ -nek nevezzük. Az oxigén reverzibilisen vihető be az anyagba, bizonyos oxigén koncentráció létrehozásának jól reprodukálható módszerei léteznek, azaz az egyensúlyi oxigénkoncentráció megfelelő hőkezelési eljárással biztosítható. Ahogyan a bevezető fejezet fázisdiagrammján láthattuk (ld. 1. ábra), ortorombos torzulás jelenik meg egy bizonyos oxigénkoncentráció felett. Ez annak felel meg, hogy az anyagban a CuO láncok párhuzamosan töltődnek, megváltoztatva ezzel az addig tetragonális szimmetriát.

Ahogyan a szerkezeti ábránkon láthatjuk, az ESR próbatest Gd atom az $x=0$ vegyületben tetragonális szimmetriájú helyen helyezkedik el.

A diplomadolgozat eredményeinek megértéséhez, a minta szerkezetén kívül néhány szót kell ejtenünk mágneses szerkezetéről. Az $x=0$ anyag, amint az 1. ábrán láthatjuk antiferromágneses szigetelő. Az antiferromágneses jellege a CuO_2 síkbeli lokalizált lyukak antiferromágneses kölcsönhatásából adódik. Az antiferromágneses szerkezet, a 3 dimenziós rend kialakulása után:

8. ábra. Antiferromágneses $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ anyag mágneses szerkezete. A tömött, ill. üres gömbök jelölik a két $Cu(2)$ antiferromágneses alrács atomjait. A szerkezet tehát minden síkon antiferromágnesesen korrellált, még az egymástól nagy távolságban elhelyezkedő kettősrétegek is [22].

Az antiferromágneses tulajdonságok vizsgálatának nagy irodalma van, mivel a szupravezető átalakulásban az antiferromágneses fluktuációknak nagy jelentőséget tulajdonítanak [2]. A kísérleti módszerek közül az antiferromágnességet, a mágneses neutron szórási kísérletek értelmezik kvantitatívan legpontosabban [1] [22] [25].

A kialakuló antiferromágnesség legerősebben a síkban korrellált, a kicserélődési konstans értéke 120 ± 20 meV a kicserélődés mechanizmusa superexchange, a $Cu(2)$ ionokat elválasztó O atomokon keresztül. A kettős rétegek síkjai egymással szintén korrelláltak, a kicserélődési konstans értékére a mérésekből csak alsó korlát adható: 8 meV. Ez a kicserélődés direkt kicserélődés jellegű, azaz az egymás felletti $Cu(2)$ ionok d pályái közvetlenül átfednek egymással. A szomszédos kettős rétegek egymással szintén antiferromágnesesen csatoltak, a kicserélődési konstans értéke 0.04 ± 0.01 meV. Ennek a kicserélődésnek a mechanizmusa valószínűleg a nem mágneses $Cu(1)$ atomokon keresztül valamely magasabb rendű superexchange. A kettősréteget alkotó $Cu(2)$ antiferromágnes leírásához egy anizotróp tagot is be kell vezetnünk, amely a gyenge x - y szimmetriájú anizotrópiát írja le. Az effektív Hamiltonian:

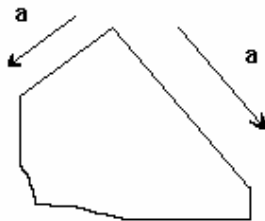
$$H = \frac{1}{2} J \left(\sum_{(i,j)} \overset{r}{S}_i \overset{r}{S}_j - \sum_{(i,j)} \alpha_D S_{i_z} S_{j_z} \right) \quad (3.1)$$

Tehát az x - y síkban izotróp antiferromágnesnek *hard* iránya a z (vagy kristálytani c) irány. Az α_D anizotrópia paraméter értéke $(7 \pm 1) \cdot 10^{-4}$. Az eddigiekben rendelkezésünkre álló neutron diffrakciós mérésekből nem derül ki tehát, hogy a CuO_2 síkban hogyan állnak a $Cu(2)$ spinek. Azt, hogy a mágneses $Cu(2)$ spinek az x - y síkbeli izotrópia ellenére mégis mindig valamelyik fő tengely irányába állnak be, kizárólag szimmetriamegfontolásokból gondoljuk. Eddig nem áll rendelkezésünkre olyan mérés, mely erre egyértelmű bizonyítékkal szolgálna.

A mágneses rendet összegezve, azt mondhatjuk, hogy a Gd^{3+} -t mindig antiferromágnesesen korrellált $Cu(2)$ atomok veszik körbe. A különböző Gd atomok mágneses környezete azonban lehet különböző, így elképzelhetünk vagy a síkban kialakuló, vagy a síkok között kialakuló doméneket. Valószínűbbnek tűnik, hogy ha létezik doménszerkezet, akkor a kevésbe korrellált z , vagy c irányok mentén alakul ki. A CuO_2 síkbeli doménszerkezet kialakulásához - az igen erős korreláltság miatt - szükség van esetleges szennyezők jelenlétére.

A fejezet utolsó részében a mérésben alkalmazott minta paramétereit tekintjük át.

A minta geometriáját a 9. ábrán foglaljuk össze. Az egykristály mintát J. Hodby készítette [28]. A készítés során x mindig valamilyen nem meghatározott értéket vesz fel 0 és 1 között. Az $x = 0$ anyagot az oxigénmennyiség redukálásával, dinamikus vákuumon hőkezeléssel hozhatjuk létre. Egyéb koncentrációkat egykristályokban ún. pufferelési eljárással hozhatunk létre, úgy, hogy nagymennyiségű, ismert oxigénkoncentrációjú $x = 0$, és $x = 1$ port keverünk össze a kívánt arányban, és ezzel együtt hőkezeljük mintánkat. Azonban reprodukálható módon nem sikerült oxigént homogénebben bevinnünk mintánkba.



9. ábra. A mérésekben alkalmazott minta geometriája. A minta sík alakú, a papír síkjára merőleges dimenziója kb. a 20-ada az átmérőjének. A legnagyobb átmérője kb. 0.5 mm. méréseinkből az derült ki, hogy a minta lapja merőleges a C vagy Z irányra. (ez nyilván az az irány, melybe epitaxiálisan könnyen nő) A leghosszabb éle mérési hibákon belül egy kristálytani a iránynak bizonyult.

Az egykristály minta minősége igen jó, mivel a mérésünk nagyon érzékeny, az esetlegesen jelen levő másképpen orientált fázisok jelenlétére. Kb. már 0.1%-nyi letört mennyiség jelenléte is kimutatható. Hasonlóan érzékeny mérésünk az esetleges rácshibák, diszlokációk stb. jelenlétére. Méréseinkből, mintánkban találtunk is kis koncentrációjú $Ba - O$ vakanciákra némi utalást.

2.6 A $Gd - Cu$ kicserélődési kölcsönhatás

A bevezetőben említett módon a Gd mint mágneses atom ESR próbatestként alkalmazható. A korábbi, $Gd_{0,01}:Y_{0,99}Ba_2Cu_3O_{6+x}$ anyagcsaládba tartozó szupravezető anyagokon végzett mérésekből [3] az derült ki, hogy gyakorlatilag nem perturbálja a szokványos $Gd_{0,01}:Y_{0,99}Ba_2Cu_3O_{6+x}$ szerkezetét, ill. a CuO_2 síkbeli szupravezető elektronokat. Ennek megfelelően nem perturbáló próbaként használható. A CuO_2 síkbeli szupravezető elektronokkal való kölcsönhatás, ill. a diplomadolgozatban vizsgált antiferromágnesben a $Cu(2)$ antiferromágnessel való kölcsönhatás pontos mechanizmusa nem ismert. A legvalószínűbbnek valamilyen kicserélődési kölcsönhatási mechanizmus tűnik, melyben részt vesz a CuO_2 sík O -je is. A kicserélődés Hamilton operátora:

$$H_{Cu-Gd \text{ exchange}} = 2J\hat{S}_{Cu} \cdot \hat{S}_{Gd} \quad (2.6.1)$$

Ennek a kölcsönhatásnak a Gd^{3+} -ra gyakorolt hatását egy átlagtér számításból határozzuk meg [17]. A vizsgálat az átlagtér közelítés jellege miatt teljesen analóg azzal, amikor a delokalizált vezetési elektronoknak a mágneses ionra gyakorolt hatását vizsgálják [26].

A mágneses Gd^{3+} , ill. a $Cu(2)$ sztatikus mágnesezettsége az átlagtér elméletben:

$$\hat{M}_{Gd} = \underline{\chi}_{Gd}^0 \hat{H}_0 = \underline{\chi}_{Gd}^0 (\hat{H}_0 + \lambda \hat{M}_{Cu}) \quad (2.6.2a)$$

$$\hat{M}_{Cu} = \underline{\chi}_{Cu}^0 \hat{H}_0 = \underline{\chi}_{Cu}^0 (\hat{H}_0 + \lambda \hat{M}_{Gd}) \quad (2.6.2b)$$

A $\underline{\chi}$ jelölés utal arra, hogy a Gd^{3+} , és a $Cu(2)$ szuszceptibilitása is anizotróp. Amint láttuk a 2.4 fejezetben a $Cu(2)$ antiferromágnes erősen anizotróp, a Gd^{3+} anizotrópiájának elsődleges oka a kristályterekből ered, ahogyan azt tárgyaltuk a 2.2 fejezetben (2.2.4), mivel a kis Gd^{3+} koncentráció miatt nem alakul ki a Gd^{3+} -ra semmilyen mágneses rend. A Gd^{3+} szuszceptibilitásának anizotrópiája követi a g faktor anizotrópiáját, mivel a legegyszerűbb izotróp esetben is $\chi_{Gd} \propto g_{Gd}^2$.

Megj.: Az átlagtér közelítés jogosságát megkérdőjelezheti, hogy a $Cu(2)$ kétdimenziós antiferromágnes, így a fluktuációknak komoly szerepe lehet. Azonban a vizsgált hőmérséklet tartomány (2-25K) lényegesen alatta van a Neél hőmérsékletnek, ($T_N \approx 520 K$) ezért feltételezzük, hogy hatásuk elhanyagolható.

Ha J jelöli a $Gd - Cu$ kicserélődési integrált akkor λ , az átlag tér paraméter :

$$\lambda = -\frac{2J}{g_{Gd}g_{Cu}\mu_B^2} \quad (2.6.3)$$

Két kölcsönható spin rendszert három esetben lehet vizsgálni, attól függően, hogy az egymással, ill. a ráccsal mint hőtartállyal való relaxációik viszonya milyen. Mindhárom esetben a Gd^{3+} elektron spin rezonanciáját figyeljük meg.

- i.) A $Cu(2)$ antiferromágnes sztatikus hőmérsékleti egyensúlyban van, un. adiabatikus rezsím. Ekkor az alkalmazott mikrohullámú teret nem követi a mágnesezettsége.
- ii.) A $Cu(2)$ antiferromágnes gyorsan relaxál, mágnesezettsége követi a külső mikrohullámú teret. Ebben az esetben beszélünk izoterm rezsímről.

iii.) A $Cu(2)$ antiferromágnes nincs termikus egyensúlyban ennek megfelelően a számításokból a relaxációs tagok elhanyagolhatóak. Ez az ún. bottleneck rezsim.

Ez leggyakrabban akkor fordul elő, amikor a két kölcsönható mágneses rendszer g faktora közel azonos.

A három esetben más hatása van a $Cu(2)$ antiferromágnessel való kölcsönhatásnak. A részletes számítások elhanyagolása nélkül csak az eredményeket idézzük izotróp esetre [17], majd a mi esetünkben releváns esetben az anizotropia hatását is megtárgyaljuk:

i.) A Gd^{3+} g faktora megváltozik a kölcsönhatás következtében, az így kapott effektív g faktora:

$$\tilde{g}_{Gd} = g_{Gd} \left(1 + \lambda \chi_{Cu}^0 + \lambda^2 \chi_{Cu}^0 \chi_{Gd} \right) \quad (2.6.4)$$

Itt az g faktorbeli eltolás első tagja csak a $Cu(2)$ szuszceptibilitásától függ, míg a második tag a mágneses Gd^{3+} koncentrációjától is függ. Durva közelítésként azt mondhatjuk, hogy a zárójelen belüli második tag nagyságrendileg az első négyzete. Erre a közelítésre akkor lesz szükségünk, amikor a méréseinkből kapott eredmények nagyságrendjével hasonlítjuk össze.

ii.) A Gd^{3+} effektív g faktorának értéke:

$$\tilde{g}_{Gd} = g_{Gd} \left(1 + \lambda \chi_{Cu}^0 \right) \quad (2.6.5)$$

Azaz itt az első esetbeli eltolásnak csak az első tagja jelenik meg. A fémekbe ágyazott megfelelő magmágneses rezonancia mérésekben ezt nevezik Knight shift-nek.

iii.) Nincs semmilyen eltolás a Gd^{3+} g faktorában, ill. a mágneses momentumok iránya mindig párhuzamos.

Méréseinkből az derül ki, hogy a $Cu(2)$ antiferromágnessel való kölcsönhatás indukálta g faktorbeli eltolás nagyságrendje 1000 ppm. Ez azt jelenti, hogy vagy az első, vagy a második rezsimbe tartozik az eredményünk. Mérési pontosságunk határa kb. 50 ppm, ezért az első esetben az elmélet által jósolt második tagot nem figyelhetnénk meg. Ennek megfelelően mérésünkben a Knight shiftnek megfelelő tagot látjuk. Erre az esetre írjuk fel egyenleteinket, az anizotropiát is tartalmazó módon:

$$\underline{\underline{g}}_{Gd} = \underline{\underline{g}}_{Gd} \left(\underline{\underline{1}} + \lambda \underline{\underline{\chi}}_{Cu}^0 \right) \quad (2.6.6)$$

Ha a Gd^{3+} környezetében az a iránnyal párhuzamos a $Cu(2)$ antiferromágnes spinjeinek iránya, ill. felhasználjuk a 2.2.6 egyenlet jelöléseit, akkor az effektív g faktorra a következő kifejezést kapjuk: (a továbbiakban tilda jelölést a $Cu(2)$ antiferromágnessel való kölcsönhatás tárgyalása előtti esetre fenntartva)

$$\underline{\underline{g}} = \begin{pmatrix} \tilde{g}_a (1 + \lambda \chi_{//}) & 0 & 0 \\ 0 & \tilde{g}_b (1 + \lambda \chi_{\perp, easy}) & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{g}_c (1 + \lambda \chi_{\perp, hard}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g_{a, para} & & \\ & g_{b, orto} & \\ & & g_{c, orto} \end{pmatrix} \quad (2.6.7)$$

a para, ill. orto jelölés utal arra, hogy az a irány párhuzamos a $Cu(2)$ spinek irányával, ill. b és c irányok erre merőlegesek.

Amennyiben a $Cu(2)$ antiferromágnes spinjeinek iránya a Gd^{3+} környezetében a b iránnyal párhuzamos, a g tenzorban a megfelelő szuszceptibilitás kifejezéseket fel kell cserélni:

$$\underline{\underline{g}} = \begin{pmatrix} \tilde{g}_a(1 + \lambda\chi_{\perp,easy}) & 0 & 0 \\ 0 & \tilde{g}_b(1 + \lambda\chi_{//}) & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{g}_c(1 + \lambda\chi_{\perp,hard}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g_{a,orto} & & \\ & g_{b,para} & \\ & & g_{c,orto} \end{pmatrix} \quad (2.6.8)$$

A $\tilde{g}_a, \tilde{g}_b, \tilde{g}_c$ g faktorok a kristályba ágyazás után a kristálytérrel való kölcsönhatás miatt kialakuló g faktorok. Méréseinkben a $Cu(2)$ antiferromágnessel való kölcsönhatás eredményeképpen kialakuló g faktorokat mérjük. Ha feltesszük, hogy a párhuzamos szuszceptibilitás 0 (ami kis hőmérsékleteken igen jó közelítés) akkor $\tilde{g}_{a,para}, \tilde{g}_{b,para}$ meghatározható. Mivel azonban nem ismerjük $\chi_{\perp,easy}$ és $\chi_{\perp,hard}$ viszonyát, ezért nem tudjuk \tilde{g}_a v. \tilde{g}_b , ill. $\tilde{g}_{c,orto}$ viszonyát sem meghatározni.

A fejezet lényeges eredményeit összefoglalva azt láthatjuk, hogy az elektron spin rezonancia próbatést Gd^{3+} kicserélődési kölcsönhatáson keresztül méri a szupravezető rendszerek vezetési elektron spin szuszceptibilitását. Az antiferromágneses rendszerekben szintén kicserélődési kölcsönhatás miatt változik meg a Gd^{3+} g faktora. Mivel a kölcsönhatásban részt vevő $Cu(2)$ antiferromágnes szuszceptibilitása erősen anizotróp, így a Gd^{3+} g faktorában a már meglévő anizotrópiához ez hozzáadódik. Ami a szupravezető rendszerek szempontjából fontos, az a kölcsönhatás mechanizmusának, ill. nagyságának pontosabb ismerete. Nem lehetünk biztosak abban ugyanis, hogy a csatolási állandó ugyanaz az antiferromágneses szuceptibilitás és Gd^{3+} között, mint a vezetési elektron szuszceptibilitás és a Gd^{3+} között.

2.5 A $Cu(2)$ 2 dimenziós antiferromágnessége

A bevezetőben látottak szerint, és a 3. fejezetben részletesen tárgyalt mechanizmusokon keresztül az $YBa_2Cu_3O_{6,0}$ anyagban a CuO_2 síkban (ld. 7. ábra) elhelyezkedő, $Cu(2)$ -vel jelölt Cu antiferromágnese rácst alkot. Ezért ebben a pontban először egy általános áttekintést végzünk az antiferromágnese rendszerekről, majd az eredményeket speciálisan a $Cu(2)$ antiferromágnese alkalmazzuk.

Az antiferromágnese rend kialakulásáért egy kicserélődési kölcsönhatás felelős, ennek Hamilton operátora:

$$H = \sum_{(i,j)} 2J \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (2.5.1)$$

(i, j) az elsőszomszédokra vett összegzést jelent. $J > 0$. Ez a mikroszkopikus kép az átlagtér elméletben azt jelenti, hogy az i alrácra az \bar{i} alrác mágnesszettségéből adódó effektív mágneses tér: $H_{iE} = \lambda M_{\bar{i}}$. A λ átlagtér paraméter értéke:

$$\lambda = -\frac{2J}{g^2 \mu_B^2} \quad (2.5.2)$$

A leggyakrabban vizsgált antiferromágnese rendszerekben a két mágneses alrác számára létezik egy kitüntetett irány, (*easy*) amely mentén beállnak a spinek amennyiben az aniferromágnest a Neél pontja alá hűtjük. Ha két másik irány egyenlően nem lesz preferált a mágnesszettség irányára, akkor uniaxiális antiferromágneseről beszélünk, ez a másik két irány a két *hard* irány. Egy ilyen rendszernek a makroszkopikus energiájának anizotrópia tagja:

$$E_a = -\frac{1}{2} K (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2) \quad (2.5.3)$$

ahol $\varepsilon_{1,2}$ a két alrác teljes mágnesszettségének és az *easy* irány iránykoszinusza. Ehhez a makroszkopikus energiához tartozó Hamiltonian, ha az *easy* irány a koordináta rendszerünk z iránya:

$$H_a = \sum_{(i,j)} D S_{i_z} S_{j_z} \quad (2.5.4)$$

ahol $D > 0$.

A mágneses szuszceptibilitás függ attól, hogy a mágneses teret a spinekkel párhuzamos (*easy*) vagy azokra merőleges (*hard*) irányba alkalmazzuk. Kis mágneses terek esetén a szuszceptibilitás anizotrópiáját jól szemlélteti a MnF_2 antiferromágnese mely közel ideális antiferromágnese viselkedést mutat.

Ahogy a MnF_2 is szemlélteti (ld. 6. ábra), az antiferromágnese anyagokra a párhuzamos szuszceptibilitás a Neél hőmérsékletekhez képest alacsony hőmérsékleteken eltűnik, a merőleges szaturálódik. A merőleges szuszceptibilitást jól közelíti alacsony hőmérsékleteken a következő formula:

$$\chi_{\perp} \approx -\frac{1}{\lambda} = \frac{g^2 \mu_B^2}{J} \quad (2.5.5)$$

6. ábra. MnF_2 sztatikus szuszceptibilitás anizotrópiája, a hőmérséklet függvényében [18].

Még egy fontos jelenséget kell megtárgyalnunk, ez az un. spin-flop. Amikor az *easy* irányba alkalmazzuk a mágneses teret, mivel a párhuzamos szuszceptibilitás kisebb, mint a merőleges, ezért létezik egy kritikus tér, amikor a spinrendszer úgy minimalizálhatja a teljes energiáját, hogy az anizotrópia energiájának növelése rovására csökkenti a mágneses energiáját az, hogy a mágneses térre merőleges valamelyik *hard* irány irányába kihajlik. Ennek a kritikus térnek az értéke zérus hőmérsékleten (cgs egységekben):

$$H_c = \sqrt{2\lambda K} \quad (2.5.6)$$

A továbbiakban az eddigi eredményeinket alkalmazzuk speciálisan a $Cu(2)$ antiferromágnésre.

Az $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ anyagcsalád erős anizotrópiáját meghatározó CuO_2 síkban zajlik a szupravezetés. Az $x < 0.4$ esetben ezen anyagok CuO_2 síkjában a réz antiferromágneses rácsot alkot úgy, hogy a $Cu(2)$ -en lokalizált spinek a sík élének irányába mutatnak (ld. 8. ábra). Az antiferromágneses fázis Néel hőmérséklete a diplomadolgozatban vizsgált $YBa_2Cu_3O_{6.0}$ anyagra $T_N \approx 520K$ [22], mivel a vizsgált hőmérséklet tartomány - 2 – 25 K - ennél lényegesen kisebb, ezért a fluktuációk elhanyagolásával a rendszer viselkedését az átlagtér elméletbeli eredményekkel leírhatjuk. A mágneses szerkezetről szóló 3 fejezetből láthatjuk, hogy a $Cu(2)$ antiferromágnes annyiban különbözik az uniaxiális

antiferromágnesről, hogy 2 *easy* (kristálytani *a* és *b* irányok) és egy *hard* iránya van. egyszerű esetben a spinek spontán szimmetriasértéssel beállnak az ekvivalens *a* vagy *b* irányok egyikébe, miközben az anyagunkat a Néel pontja alá hűtjük, kétfajta domént hozva létre az anyagunkban. (A 7.1 pontban láthatjuk, hogy a pontos mágneses szerkezetre vonatkozó ismereteink további pontosításra szorulnak, különös tekintettel a spinek *a, b* síkbeli orientációjára, ill. anizotrópiára))

Egy kiszemelt doménben álljanak a spinek a kristálytani *a* irány mentén, akkor a lokális szuszceptibilitás tenzora:

$$\underline{\underline{\chi}} = \begin{bmatrix} \chi_{//} & & \\ & \chi_{\perp, easy} & \\ & & \chi_{\perp, hard} \end{bmatrix} \quad (2.5.7)$$

amennyiben egy doménben a spinek a *b* irány mentén rendeződnek:

$$\underline{\underline{\chi}} = \begin{bmatrix} \chi_{\perp, easy} & & \\ & \chi_{//} & \\ & & \chi_{\perp, hard} \end{bmatrix} \quad (2.5.8)$$

Látható, hogy a két, a spinekre merőleges irányban (*b* és *c* ill. *a* és *c*) a szuszceptibilitás lehet különböző, mert az egyik *easy*, a másik *hard* irány. Anizotrópiát okoz a réz *g* faktorának saját anizotrópiája is.

E pont befejezéseként a spin-flop jelenséget is tárgyaljuk a $Cu(2)$ antiferromágnesre. Spin-flop jelenséget akkor figyelhetünk meg esetünkben amikor az eredetileg *a* (*b*) irányba mutató spinekkel párhuzamosan alkalmazzuk a mágneses teret. Nagy mágneses tér esetén a spinek kihajlanak a merőleges *b* (*a*) irányba. Azért biztosan nem a *c* irányba, mert az energetikailag igen kedvezőtlen a *c* irányú anizotrópia tag miatt. A mágneses neutron szórási mérések nem adnak indikációt semmilyen *a, b* síkbeli anizotrópiára. Ha létezik is anizotrópia, akkor igen kicsi, és a szimmetria alapján a lokálisan teljesen tetragonális $YBa_2Cu_3O_{6.0}$ anyagban csak egy magasabb rendű anizotrópiát képzelhetünk el, amelyben az *a, b* irányok ekvivalensek, csak a diagonális irány energetikailag nem preferált. Az ehhez a modellhez tartozó anizotrópia tag:

$$H_{anizotróp,(a,b)} = -D_2 \left(S_{1_x} S_{2_y} + S_{1_y} S_{2_x} \right)^2 \quad (2.5.9)$$

Amennyiben a kristálytani *a, b, c* irányokhoz rögzítjük a koordináta rendszerünk *x, y, z* irányait, ennek alakja a szokásos polárkoordinátákkal: (nagy kicserélődést feltételezve a mágneses térhez képest, azaz \hat{S}_1 antiparalel \hat{S}_2 -vel)

$$H_{anizotróp,(a,b)} = D_2 S^4 \sin^2 2\varphi \quad (2.5.10)$$

Ezzel a modellel tárgyalható a spin-flop jelensége a mi esetünkben. Ez azonban túlmutat a lehetőségeinken. Egy esetleges későbbi vizsgálat tárgya lehet, amikor a $Cu(2)$ antiferromágnes részletesebb vizsgálatát célozzák meg. Annyit mondhatunk azonban, hogy a fenti 2.5.6 egyszerű kifejezésnél most bonyolultabb összefüggés adja meg a spin-flop teret.

A pont eredményeit összefoglalva, láthattuk, hogyan írhatóak le az antiferromágneses $Cu(2)$ mágneses tulajdonságai, melyre a következő (2.6) pontban lesz szükségünk, amikor az ESR próbatest *Gd* -mal való kölcsönhatását vizsgáljuk.

2.4 A $Gd - Gd$ kicserélődési kölcsönhatás

A korábbi vizsgálatokból [22] az derült ki, hogy a 2.3 pontban ismertetett módon egymáshoz közel kerülő $Gd - Gd$ párok energiaspektrumát perturbáló kölcsönhatások a dipól-dipól és a kicserélődési kölcsönhatás. A kicserélődési kölcsönhatás pontos mechanizmusa mai napig nem tisztázott. A $GdBa_2Cu_3O_{6+x}$ anyagokon végzett vizsgálatok szerint [6]-[14] a $Gd - Gd$ kicserélődési kölcsönhatás antiferromágneses jellegű.

A mi anyagunkban megjelenő $Gd - Gd$ párok energiaspektrumának leírására használt Hamilton operátor:

$$H_{Gd-Gd \text{ kicserélődés}} = 2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \quad (2.4.1)$$

\hat{S}_1 , ill. \hat{S}_2 jelöli a két kölcsönható Gd^{3+} $4f$ elektronjainak spinmomentum operátorát. Mivel a kicserélődés antiferromágneses jellegű, az empirikus J paraméterre pozitív értéket várunk.

Ha a korábban ismertetett dipól-dipól kölcsönhatástól eltekintünk, akkor a kicserélődési kölcsönhatás hatására az addig csatolatlan két spin összecsatolódik, és az impulzusmomentum összeadási szabályok szerint lehet kezelni a csatolt spinrendszert. Az összeadási szabály:

$$\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2 \quad (2.4.2)$$

az ehhez a spinoperátorhoz tartozó sajátérték S lehetséges értékei:

$$|S_1 - S_2| \leq S \leq |S_1 + S_2| \quad (2.4.3)$$

mivel mindkét Gd^{3+} -ra $S_{1,2} = \frac{7}{2}$, így

$$0 \leq S \leq 7 \quad (2.4.4)$$

A bevezetett összegspin ortonormált sajátállapotait kifejezhetjük az un. Clebsh-Gordan koefficiensekkel, melyek \hat{S}^2 operátor diagonalizálásával kaphatók meg [24]. Mivel a csatolt spinre az impulzusmomentum vetület additív, ezért a csatolt spinnel kifejezett Zeeman Hamiltonian:

$$H_Z = g\mu_B S_z \quad (2.4.5)$$

Így a legalacsonyabb energiaszintek azok, melyekre S_z operátor a legkisebb értékeket veszi fel. A hőmérsékleti populáció a vizsgált alacsony hőmérsékleti tartományokban ezekre az energiaszintekre a legnagyobb, ezért csak ezeket írjuk fel: (jelölésünkben az eredeti

$|S_1, S_{1_z}, S_2, S_{2_z}\rangle$ állapotokat jelöljük $|S_{1_z}, S_{2_z}\rangle$ -vel, hiszen $S_{1,2} = \frac{7}{2}$, az egyenletek bal oldalán a csatolt spin sajátállapotokat $|S, S_z\rangle$ tüntetjük fel)

$$\begin{aligned} |7, -7\rangle &= \left| -\frac{7}{2}, -\frac{7}{2} \right\rangle \\ |7, -6\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left| -\frac{7}{2}, -\frac{5}{2} \right\rangle + \left| -\frac{5}{2}, -\frac{7}{2} \right\rangle \right] \\ |7, -5\rangle &= \sqrt{\frac{7}{13}} \left| -\frac{5}{2}, -\frac{5}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{3}{13}} \left[\left| -\frac{7}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle + \left| -\frac{3}{2}, -\frac{7}{2} \right\rangle \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
|6,-6\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left| -\frac{7}{2}, -\frac{5}{2} \right\rangle - \left| -\frac{5}{2}, -\frac{7}{2} \right\rangle \right] \\
|6,-5\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left| -\frac{7}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle - \left| -\frac{3}{2}, -\frac{7}{2} \right\rangle \right] \\
|5,-5\rangle &= -\sqrt{\frac{6}{13}} \left| -\frac{5}{2}, -\frac{5}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{7}{26}} \left[\left| -\frac{7}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle + \left| -\frac{3}{2}, -\frac{7}{2} \right\rangle \right]
\end{aligned} \tag{2.4.6}$$

Ezek az állapotok tehát a nem kölcsönható, csak algebrailag csatoltként kezelt spinrendszer ortonormált sajátállapotainak legalacsonyabb energiájú állapotai. Ennek a felírásnak az az előnye, hogy ezekben a bázisvektorokban a kicserélődési Hamiltonian diagonális, hiszen:

$$H_{Gd-Gd \text{ kicserélődés}} = 2J \mathbf{S}_1^r \cdot \mathbf{S}_2^r = 2J \left(S^2 - 2S_1^2 \right) = 2J \left(S^2 - \frac{63}{2} \right) \tag{2.4.7}$$

A (2.4.6) állapotokat megvizsgálva azt láthatjuk, hogy Zeeman energiában azonosak, melyekre S_z azonos. Ezenkívül azt vizsgálhatjuk még meg, hogy mely állapotok fognak a különböző perturbációk hatásaként összekeveredni. Ezek a Zeeman energia szerint degenerált, és azonos $|S_{1,2}, S_{1,2z}\rangle$ állapotokat tartalmazó állapotok. Ennek megfelelően a perturbációs (kristálytér, dipól-dipól kölcsönhatás) kölcsönhatások következtében azt várjuk, hogy a $|7,-5\rangle$, és az $|5,-5\rangle$ állapotok keverednek össze erősen. A $|7,-6\rangle$, és a $|6,-6\rangle$ egymás szimmetrikus antiszimmetrikus párijai, így e két állapot átfedése 0. A kialakuló energiaszintek és átmenetek szerkezetét az 5. ábrán tüntettük fel.

Az összes figyelembe vett kölcsönhatás eredményeképpen a többi nem kevertnek feltüntetett $|S, S_z\rangle$ állapotba is belekeveredik a többi állapot, a kristálytér, és a dipól-dipól kölcsönhatás off-diagonális elemeinek következtében, de ezen keveredések nagyságrendje lényegesen kisebb a fenti két állapot keveredésénél. A megengedett állapotok vizsgálatakor azt vegyük észre, hogy a kiválasztási szabályok:

$$\Delta S = 0 \tag{2.4.8a}$$

$$\Delta S_z = \pm 1 \tag{2.4.8b}$$

Így a gyenge keveredés miatt az 5. ábrán fel nem tüntetett átmenetek átmeneti valószínűsége igen kicsiny. Az A^* , és \tilde{A} -val jelölt állapotok azért megengedettek, hiszen mindkettőben a végállapot tartalmaz a kiindulási állapotban is jelenlevő állapotot. Így véges átmeneti valószínűségeket kaphatunk.

Mivel a kicserélődés hatását vizsgáljuk kvalitatívan, azt kell meggondolnunk, hogy mely átmenetekben lehet jelentős a járuléka. A kicserélődés fenti, (2.4.7) alakján láthatjuk, hogy az azonos S -sel indexelt állapotok bár Zeeman energiában különböznek, de a kicserélődési energia azonosan tolja el őket. Ezért két azonos S -ű állapot közti átmenetben nem jelenik meg a hatása. Ezek az átmenetek azonban érzékenyek a dipól-dipól kölcsönhatásra, és a spektrumokon azonosítani is lehet őket. Az A átmenet felel meg annak, hogy a vizsgált Gd^{3+} alapállapotból gerjesztődik, szomszédja szintén alapállapotban van. Az A' átmenetnél a gerjesztődő Gd^{3+} az első gerjesztett állapotában van kezdetben, a szomszédja pedig alapállapotban. Ez az átmenet így csak magasabb hőmérsékleteken jelenik meg.

5. ábra. $Gd - Gd$ párok energiaszintjei és megengedett átmenetek a Zeeman, kristálytér, dipól-dipól és kicserélődési kölcsönhatás hatására. Vegyük észre, hogy a degenerált Zeeman energianívók degeneráltsága teljesen megszűnik. (Az $\&$ szimbólummal jelöltük az állapotok erőteljes keveredését.)

(Természetesen magasabb rendben jelen van, mivel az egyéb kölcsönhatások miatt nem tiszta $|S, S_z\rangle$ állapotaink vannak, de semmiképpen sem olyan nagyságrendben mint a következő két átmenetben) Az ábrán A^* és \tilde{A} -val jelölt megengedett átmenetekhez tartozó szintek, tartalmaznak olyan állapotokat, melyekre az S kvantumszám nem egyezik meg a kiindulási állapot S kvantumszámával, így ezekben az átmenetekben erősen megjelenik a kicserélődési kölcsönhatás. Azt kell még látnunk, hogy ezek az átmenetek az első gerjesztett állapotból való gerjesztéshez tartoznak, így csak magasabb hőmérsékleten jelennek meg, akárcsak az A' átmenet.

A fejezet eredményeit összefoglalva azt láthatjuk, hogy kvalitatívan magyarázhatóak, a kicserélődési kölcsönhatás eredményeképpen kialakuló átmenetek. Két ilyen átmenetet várunk, a konkrét paraméterekkel történő behelyettesítés adja meg ezek átmeneti valószínűségét, és így a spektrumainkban a megfigyelhetőségüket. Mivel a kölcsönhatások nagyságrendjeiről csak annyit tudhatunk, hogy a Zeeman kölcsönhatás dominál mindhárom másik kölcsönhatás felett, melyek nagyságrendje közel azonos, ezért nem perturbatíván kezelendő a probléma, minden kölcsönhatás együttes figyelembe vételével. Az eredmények kiértékelésénél alkalmazott konkrét számítások menetét a 6.2 pontban ismertetjük.

2.3 A Gd^{3+} dipólterei

A diplomadolgozatban vizsgált $Gd_{0,01}:Y_{0,99}Ba_2Cu_3O_{6,0}$ anyagban a híg koncentrációban jelenlévő mágneses Gd^{3+} , véges valószínűséggel egymáshoz közeli párokat alkot. Ezen párok energiaspektrumának módosulását vizsgáljuk, azzal a feltételezéssel, hogy a többi Gd^{3+} elegendően messze van a vizsgált pártól. A párok energiaszerkezetét legdominánsabban a dipól-dipól kölcsönhatás és a kicserélődési kölcsönhatás befolyásolja. Ebben a pontban a párok dipól-dipól kölcsönhatásának figyelembevételét ismertetjük. A kicserélődési kölcsönhatás a 2.4 pont tárgya.

Két pontszerű μ_1 és μ_2 dipólmomentumú mágneses dipólus kölcsönhatását leíró dipól-dipól kölcsönhatás Hamilton operátora:

$$H_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{r^3} \left[\frac{\mathbf{r}}{\mu_1} \cdot \frac{\mathbf{r}}{\mu_2} - 3 \frac{(\hat{\mu}_1 \cdot \hat{r}_{12})(\hat{\mu}_2 \cdot \hat{r}_{12})}{r^2} \right] \quad (2.3.1)$$

Ahol \hat{r}_{12} a két dipólust összekötő irányvektor.

A párok dipól-dipól kölcsönhatását legpontosabban akkor vennénk figyelembe, ha a mágneses elektronok atomi pályáinak ismeretében az egzakt kölcsönhatásukat számítanánk ki [16]. Azonban az atomi pályákat nem ismerjük, és a jelenlegi vizsgálat szempontjából nem is törekedhetünk ilyen pontosságra, hiszen az ESR spektrumbeli domináns tagokat akarjuk megérteni. Ezzel szemben azt a közelítést alkalmazzuk, hogy egy Gd^{3+} ionon a mágneses elektronok eloszlását pontszerűnek tekintjük, és így határozzuk meg a dipól-dipól kölcsönhatásukat. Ez a feltételezés elég jó közelítés, ha tekintetbe vesszük, hogy a Gd^{3+} mágneses elektronjai, a $4f$ elektronok nem nagyon kiterjedtek, azaz kis térrészre korlátozódnak. Ezeknek a pályáknak a kiterjedtségét, ill. átfedését más Gd^{3+} atomi $4f$ pályáival a kicserélődési kölcsönhatással vesszük figyelembe. Két mágneses dipólus eloszlás kölcsönhatásakor magasabb rendű mágneses kölcsönhatási tagokat figyelembe véve pontosíthatnánk eredményeinket, azonban a jelenlegi dolgozaton ez túlmutat. Azonkívül, hogy egy ilyen vizsgálat növelné az empirikus paraméterek számát (ami ugyan pontosabb egyezést adna a mérési eredmények és az elméleti leírás között, megkérdőjelezheti az elméleti leírást) az derül ki, hogy a pont dipól közelítés kielégítően ad számot a mérési eredményekről.

A kölcsönható Gd^{3+} ionok mágneses momentuma a sajátimpulzusból adódik, ennek megfelelően a dipól Hamiltonian:

$$H_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{g^2 \mu_B^2}{r^3} \left[\frac{\mathbf{r}}{S_1} \cdot \frac{\mathbf{r}}{S_2} - 3 \frac{(\hat{S}_1 \cdot \hat{r}_{12})(\hat{S}_2 \cdot \hat{r}_{12})}{r^2} \right] \quad (2.3.2)$$

Itt g a Gd^{3+} g faktora. \hat{S}_1 , ill. \hat{S}_2 jelöli a két kölcsönható Gd^{3+} $4f$ elektronjainak spinmomentum operátorát. A továbbiakban a

$$D = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{g^2 \mu_B^2}{r^3} \quad (2.3.3)$$

jelölést használjuk. Bár D értékét meghatározhatjuk, mégis empirikus paraméter, így pontosítva az illesztéseinket. Eltérése a számított értéktől méri a pontdipól közelítéstől való

eltérést. A D meghatározása a diplomamunka egyik témája. A D értéke az első szomszéd Gd^{3+} ionokra, felhasználva a következő értékeket:

$$\begin{aligned} r &= 3.8586 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad [22] \\ g &= 1.9871 \quad (\text{ld. 7.1 pont}) \\ \mu_B &= 9.274015431 \cdot 10^{-24} \text{ J/T} \\ \mu_0 &= 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{\text{Vs}}{\text{Am}} \end{aligned}$$

$$D = 5.9117 \cdot 10^{-25} \text{ J} = 3.6897 \cdot 10^{-6} \text{ eV} = 892.18 \text{ MHz} = 42.818 \text{ mK} \quad (2.3.4)$$

Ha a szokásos polárkoordináta rendszerben ϑ , ill. φ szögekkel jellemezzük a \hat{r}_{12} vektort, akkor az alábbi tagokat kapjuk [15]:

$$H_D = D(A + B + C + D + E + F) \quad (2.3.5)$$

ahol

$$\begin{aligned} A &= S_{1_z} S_{2_z} (1 - 3 \cos^2 \vartheta) \\ B &= -\frac{1}{4} (S_{1_+} S_{2_-} + S_{1_-} S_{2_+}) (1 - 3 \cos^2 \vartheta) \\ C &= -\frac{3}{2} (S_{1_+} S_{2_z} + S_{1_z} S_{2_+}) \sin \vartheta \cos \vartheta e^{-i\varphi} \\ D &= -\frac{3}{2} (S_{1_-} S_{2_z} + S_{1_z} S_{2_-}) \sin \vartheta \cos \vartheta e^{i\varphi} \\ E &= -\frac{3}{4} S_{1_+} S_{2_+} \sin^2 \vartheta e^{-2i\varphi} \\ F &= -\frac{3}{4} S_{1_-} S_{2_-} \sin^2 \vartheta e^{2i\varphi} \end{aligned} \quad (2.3.6)$$

Anyagunkban az ESR próbatest Gd^{3+} tetragonális szimmetriájú helyen helyezkedik el. (ld. 7. ábra) A dipól-dipól kölcsönhatás legnagyobb járulékát a közeli szomszédok adják.

Ahhoz, hogy ezeknek a közeli szomszédoknak a dipóltereit meghatározzuk, a helyvektoraikat kell megadnunk. A koordináta rendszert, amelyben számításainkat végrehajtjuk a kristályhoz rögzítjük, így pl. a két első szomszédra (ld. 4. ábra):

$$\begin{aligned} \vartheta_{A_2} &= \pi/2 \\ \varphi_{A_2} &= 0 \\ \vartheta_{A_1} &= \pi/2 \\ \varphi_{A_1} &= \pi/2 \end{aligned} \quad (2.3.7)$$

a második szomszédokra:

$$\begin{aligned} \vartheta_{B_2} &= \pi/2 \\ \varphi_{B_2} &= \pi/4 \\ \vartheta_{B_1} &= \pi/2 \\ \varphi_{B_1} &= 3\pi/4 \end{aligned} \quad (2.3.8)$$

4. ábra. Lehetséges $Gd - Gd$ a $Gd_{0.01}:Y_{0.99}Ba_2Cu_3O_{6.0}$, Gd szubsztituált Y síkjában. Az egyes párokhoz tartozó indexelést használjuk a spektrumok indexeléséhez. (A pár elnevezés itt arra utal, hogy ezekben a pozíciókban jelenhet meg egy másik Gd a központi Gd szomszédságában. Bár a továbbiakban használjuk a pár fogalmat az ekvivalens dipólterű Gd -ok leírására is, azonban az elnevezés mindkét esetre egyértelmű.)

A spektrumainkon megfigyelt dipólcsúcsok közül ezeket indexeltük A_2 , ill. A_1 -gyel (ld. 20. ábra). Hasonlóan a második szomszédokat B -vel stb. Az X jelölés megkülönbözteti a c kristálytani irány mentén elhelyezkedő első szomszédot, mivel ez a szomszéd nem az a, b síkban helyezkedik el, így $\mathfrak{S}_X = 0$. A kristály inverziós szimmetriája miatt a központi Gd^{3+} -ra tükrözött pozíciókban elhelyezkedő Gd^{3+} -ok ekvivalensek - azaz dipól terük azonos a központi Gd^{3+} helyén -, hiszen irányvektoraik között a következő kapcsolat áll fenn: $\mathfrak{S} \rightarrow \pi - \mathfrak{S}$, $\varphi \rightarrow \pi + \varphi$. Azonnal látszik, hogy az A, B, C, D, E, F kifejezésekben szereplő trigonometrikus kifejezések mindegyike invariáns ezzel a transzformációval szemben, ezért az inverziós pozíciókban elhelyezkedő Gd^{3+} ionokat azonos betűvel jelölhetjük, pozíciójukat egyetlen koordinátával jellemezzük, és róluk, mint párokról beszélünk a továbbiakban.

A diplomadolgozatban a dipól-dipól kölcsönhatás hatását a fenti közelítések mellett (pont dipól közelítés), és minden tag (A, B, C, D, E, F) figyelembe vételével, a perturbációs számítás első rendjében határozzuk meg. Az összes figyelembe vett

kölcsönhatáshoz (kristálytér ld. 2.2, ill. kicserélődési kölcsönhatás ld. 2.4 fejezet) a fenti spin-Hamiltonian additívan adódik hozzá.

A spektrumok kvantitatív kiértékeléséhez, és a rezonáns átmenetek indexeléséhez szükség van a fenti kifejezések egy közelítő alakjára.

A közelítő számításához vegyünk fel egy olyan koordináta rendszert, melyben a külső mágneses tér iránya a z tengely (tehát különböző a más számításainkban használt, és a kristályhoz rögzített rendszertől). Ebben a koordináta rendszerben a szomszédos Gd^{3+} -ok koordinátája nem lesz rögzített, hanem a külső mágneses tér irányától függ. Pl. ha a mágneses tér koordinátái a kristály koordináta rendszerében: ϑ tetszőleges, $\varphi = 0$, akkor a két elsőszomszéd pár koordinátái:

$$\begin{aligned}\vartheta_{A_2} &= \pi/2 - \vartheta \\ \varphi_{A_2} &= 0 \\ \vartheta_{A_1} &= \pi/2 \\ \varphi_{A_1} &= \pi/2\end{aligned}\tag{2.3.9}$$

A másodsomszéd párról a szögek kiszámítása helyett a pár szimmetriája miatt annyit mondhatunk, hogy ilyen, $\varphi = 0$ koordinátájú mágneses tér esetén a B_1, B_2 párok dipól tere a közelítésünkben ekvivalens - amint majd látjuk a 2.3.13 kifejezéseken - , azaz:

$$\vartheta_{B_2} = \vartheta_{B_1}\tag{2.3.10}$$

Ennek a koordináta rendszer választásnak az az előnye, hogy benne az alapállapotú spinek z komponense a nagy, z irányú mágneses tér jelenléte miatt: $S_z = -S = -\frac{7}{2}$, minden más komponens 0.

A közelítés első lépéseként hanyagoljuk el az off-diagonális mátrixelemeket, így csak az A, B tagok összegére szorítkozunk a számításokban. E két tag összege algebrai átalakítások után:

$$A + B = \left(1 - 3\cos^2 \vartheta\right) \frac{1}{2} \left[3S_{1_z} S_{2_z} - \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \right]\tag{2.3.11}$$

A számítás tovább egyszerűsödik, ha a második tagot átírjuk:

$$\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{1}{2} \left[\left(\vec{S}_1 + \vec{S}_2 \right)^2 - S_1^2 - S_2^2 \right]\tag{2.3.12}$$

és meggondoljuk, hogy a kiválasztási szabályok csak olyan átmeneteket engednek meg, ahol $\Delta S = 0$ (hasonlóan látjuk 2.4.8a pontban) - ahol S jelöli a $\dot{S} = \dot{S}_1 + \dot{S}_2$ kvantumszámát - akkor azt látjuk, hogy a rezonáns átmenetekre ez a tag nem ad járulékot mivel a kezdő és végállapotot egyenlően tolja el. (S_1 , és S_2 értéke $\frac{7}{2}$) Természetesen az állapotok

bonyolultabb keveredése esetén ez nincs így, hiszen a kiválasztási szabály nem teljesül egzaktul. (Bővebben ld. 2.4 pont.) Az így kapott eredményt felhasználva érdemes kiszámítanunk a legalacsonyabb energiaszintről történő átmenethez a dipól-dipól

kölcsönhatásból eredő járulékot. A kiinduló állapot: $\left| S_{z_1}, S_{z_2} \right\rangle_{kezdő} = \left| -\frac{7}{2}, -\frac{7}{2} \right\rangle$. A

végállapot: $|S_{z_1}, S_{z_2}\rangle_{vé\ g} = \left| -\frac{5}{2}, -\frac{7}{2} \right\rangle$. Tehát a rezonancia abszorpcióban az egyik spin vesz részt, azaz gerjesztődik, a másik alapállapotban marad. A két energiaszint energiájának eltolódása a dipól-dipól kölcsönhatás következtében:

$$\Delta E_{kezdő} = \frac{3}{2} D \frac{7 \cdot 7}{4} (1 - 3 \cos^2 \vartheta) \quad (2.3.13a)$$

$$\Delta E_{vé\ g} = \frac{3}{2} D \frac{5 \cdot 7}{4} (1 - 3 \cos^2 \vartheta) \quad (2.3.13b)$$

így a két energiaszint különbségének eltolódása

$$\Delta E_{átmeneti\ energia\ különbség} = -\frac{3}{2} D \frac{7}{2} (1 - 3 \cos^2 \vartheta) \quad (2.3.14)$$

Ezt mágneses téregységekben kifejezve:

$$\Delta B = \frac{\Delta E_{átmeneti\ energia\ különbség}}{g\mu_B \cdot 7/2} = -\frac{21}{4} \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{g\mu_B}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \vartheta) \quad (2.3.15)$$

Így az ESR spektrumokban $-\Delta B$ -vel nagyobb térnél jelennek meg a rezonáns átmenetek. Ez a közelítés ahogyan majd látjuk a 7.2 pontban, közelítően helyesen számot ad a spektrumokon megjelenő átmenetekről.

A 2.3.12 kifejezésbe behelyettesítve 2.3.7 koordinátákat látjuk, hogy az A_1 pár dipól tere nem változik a mágneses tér forgatásával, míg az A_2 -é változik. Ezeket a szögfüggéseket részletesebben tárgyaljuk a 7.2 pontban, a megfigyelt rezonáns átmenetek indexelésénél.

2.2 Az $Gd_{0.01}:Y_{0.99}Ba_2Cu_3O_{6.0}$ kristályba ágyazott Gd^{3+} leírása

Ebben a pontban tárgyaljuk azokat az elméleti ismereteket, melyek ahhoz szükségesek, hogy a próbaként használt Gd atom ESR spektrumát értelmezhesük. A ritkaföldfémekre - melyek közé a Gd is tartozik - vonatkozó ismeretek köre olyan nagy, hogy nem is törekedhetünk teljességre. Ezért a ritkaföldfémekre vonatkozó rövid általános tárgyalás után speciálisan a Gd -mal foglalkozunk.

Általában egy kristályba ágyazott ritkaföldfém Hamilton operátora a következő:

$$H = H_{at} + H_{s-p} + H_{Zeeman} + V_{cr} \quad (2.2.1)$$

Ahol H_{s-p} a spin-pálya kölcsönhatás Hamilton operátora, H_{Zeeman} jelöli a Zeeman tagot. V_{cr} a kristálytól származó elektrosztatikus potenciált (kristálytér). A különböző tagok sorrendje a Hamilton operátorban követi ezen tagok nagyságát a ritkaföldfémekben.

2.2.1. Szabad atom elektron állapotai

Egy szabad atomi rendszerben az elektron-elektron kölcsönhatásokat is figyelembe vevő Hartree-Fock számítások eredményei az ún. Hund szabályok, melyek leírják az atomban kötött elektront a megfelelő pályamomentum, ill. spin kvantumszámokkal.

A Hund szabályok eredményei az $4f$ mező elemeire, azaz a ritka földfémekre, melyek közé a Gd is tartozik:

Ritka földfém	Z	$4f^n$	L	S	J
Y	39	0			
La	57	0	0	0	0
Ce	58	1	3	1/2	5/2
Pr	59	2	5	1	4
Nd	60	3	6	3/2	9/2
Pm	61	4	6	2	4
Sm	62	5	5	5/2	5/2
Eu	63	6	3	3	0
Gd	64	7	0	7/2	7/2
Tb	65	8	3	3	6
Dy	66	9	5	5/2	15/2
Ho	67	10	6	2	8
Er	68	11	6	3/2	15/2
Tm	69	12	5	1	6
Yb	70	13	3	1/2	7/2
Lu	71	14	0	0	0

1. táblázat. $4f$ mező atomjainak elektron konfigurációja. Z jelöli a rendszámot, $4f^n$ a héjon található elektronok száma, L a pálya-, S a saját-, J a teljes impulzusmomentum kvantumszámok \hbar egységekben. Nem tartozik a $4f$ mező elemei közé az Y mely kémiai tulajdonságaiban nagyon hasonló hozzájuk, viszont nem mágneses. A vizsgált $Gd_{0.01}:Y_{0.99}Ba_2Cu_3O_{6.0}$ anyagban mint látjuk ez található meg nagyobb koncentrációban a ritkaföldfém Gd -mal szemben.

Három Hund szabály írja le, hogy hogyan töltődik be egy adott héj:

- a.) A teljes spint maximálja az elektron rendszer, amíg a Pauli elv ezt megengedi
- b.) Adott S -re L -et maximálja a rendszer
- c.) Adott S és L mellett a teljes impulzus momentum $|L - S| \leq J \leq |L + S|$:

$J = |L - S|$, ha $n \leq 2l + 1$, azaz a héj betöltöttség nem nagyobb a félig betöltöttségénél

$J = |L + S|$, ha $n > 2l + 1$, azaz a héj a felénél jobban betöltött.

A Hund szabályokra - bár egzakt számítások eredményei - kvalitatív magyarázatok adhatók:

a-b.) Az elektron-elektron kölcsönhatás energiájának minimalizálására a pályaváltozóban antiszimmetrikus állapot preferált, ezért a spin, ill. pályamomentum kvantumszámok szerinti tripllett állapot valósul meg

c.) A spin-pálya kölcsönhatás λLS -ben szereplő λ faktor pozitív, ha $n \leq 2l + 1$, azaz preferálja a spin, ill. pályamomentum antiparalel beállítását. $n > 2l + 1$ esetén λ negatív, így a paralel beállítás preferált. (ilyenkor szoktak beszélni lyuk betöltöttségről is)

Látható, hogy a Gd^{3+} $4f$ elektron pálya impulzus momentuma alapállapotban zérus, tehát az elektron rendszer hullámfüggvénye közel izotróp. Ezért a teljes impulzus momentuma majdnem tisztán spin impulzus momentumból áll. Így azokban az esetekben, ahol az általánosan érvényes jelenségeket tárgyaljuk, megtartjuk a J jelölést az impulzus momentumra, ill. speciálisan a Gd^{3+} -ra vonatkozó számításokban (pl. 2.3 pont, dipól terek) S jelölést használunk.

2.2.2. Spin-pálya kölcsönhatás

A ritkaföldfémekben a spin-pálya kölcsönhatás mátrixelemei nagyságrendekkel nagyobbak az elektrosztatikus potenciál mátrixelemeinél, ezért elsőrendben az elektrosztatikus potenciál perturbációként kezelhető. Ez éppen fordítva van az átmeneti fémeknél (d mező elemei), ahol a kisebb rendszám miatt a spin pálya kölcsönhatás ($\lambda \propto A^4$) lényegesen kisebb, mint az elektrosztatikus potenciálokból adódó perturbáció.

A spin-pálya kölcsönhatás hatására az. un. Russel-Saunders csatolás eredményeképpen a J kvantumszámmal írható le a továbbiakban az elektron rendszer:

$$\langle L, S, J | \lambda LS | L, S, J \rangle = \lambda \langle L, S, J | \frac{1}{2} [(L + S)^2 - L^2 - S^2] | L, S, J \rangle = \lambda C(L, S) + \lambda \langle J, J_z | J^2 | J, J_z \rangle \quad (2.2.2)$$

Az elektron állapotok ritkaföldfémekben tehát a teljes impulzus momentum kvantumszámokkal indexelhetőek. Egy J állapot $2J + 1$ szeresen elfajult. Az alapállapot energia szeparációja az első gerjesztett állapottól λJ . Ez az energia szeparáció olyan nagy, hogy elsőrendben nem kell figyelembe vennünk olyan mátrix elemeket, melyek két szomszédos J állapot közti átmeneteket írnak le.

2.2.3. Zeeman Hamilton operátor

Külső mágneses tér jelenlétében a degenerált energiaszintek felhasadnak, mivel a külső tér kölcsönhat a pálya, ill. saját impulzus momentumból származó mágneses momentumokkal.

A kölcsönhatást a Zeeman Hamilton operátor írja le: $H_{Zeeman} = \mu_B \hat{B} (\hat{L} + g_0 \hat{S})$, ahol g_0 az elektron giromágneses faktora, értéke 2 a QED korrekciók elhanyagolásával. Láttuk, hogy a spin-pálya kölcsönhatás következtében az állapotok a $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$ teljes impulzus momentum operátor sajátértékeivel, ill. annak vetületével J_z -vel indexelhetők. A Zeeman perturbációt azonban $\hat{L} + g_0 \hat{S}$ mátrixelemei adják meg. A kettő közti kapcsolatot teremti meg a Wigner-Eckardt tétel, mely szerint az előbbi mátrixelemek kifejezhetők az utóbbiakkal, ill. egy numerikus szorzó faktor figyelembe vételével:

$$\langle L, S, J, J_z | \hat{L} + g_0 \hat{S} | L, S, J, J_z \rangle = g(L, S, J) \langle J, J_z | \hat{J} | J, J_z \rangle \quad (2.2.3)$$

ahol

$$g(L, S, J) = 1 + (g_0 - 1) \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (2.2.4)$$

az un. Landé faktor. Értéke a Gd^{3+} -ra 2, hiszen a teljes impulzus tisztán spin impulzus momentumból áll.

Egy paramágneses atom Zeeman Hamilton operátora tehát:

$$H_z = g \mu_B \hat{B} \hat{J} \quad (2.2.5)$$

Ez az egyszerűen számítható g faktor is módosul azonban egyéb korrekciók hatására, amelyek egzakt kiszámítása nehéz. Általában a mérésekből meghatározott empirikus értékeket lehet felhasználni a számításokban. Az empirikus értékeket mindig csak megközelíti a Landé faktor.

A továbbiak előtt hasznos összefoglalni eddigi eredményeinket. Az eddigi tárgyalás a szabad ritkaföldfémek leírása volt. Láttuk, hogy a ritkaföldfémek $4f$ elektron állapotai egyetlen megfelelő L , S , J kvantumszámokkal jellemezhetőek. Az elektron rendszer g faktora (mint rezonancia módszerekben közvetlenül mérhető mennyiség) a Landé faktorhoz közeli értékkel írható le. A továbbiakban a kristályba beágyazott ritka földfémek esetét tárgyaljuk, amely megfelelő pontossággal magyarázza a konkrét mérésekben megjelenő átmenetek pozícióját. Tipikusan, a Gd -ra nagy tér, (8T) esetén néhány Gauss pontossággal számot ad az átmenetek pozíciójáról, szögfüggéséről.

2.2.4. Kristálytér

A ritkaföldfémeknek a kristályba ágyazásakor lép fel az atomot körülvevő atomok elektrosztatikus töltéeloszlásából adódó további perturbáció, ezt veszi figyelembe a fenti Hamiltonianban szereplő V_{cr} . Ennek a potenciálnak a jelenléte két hatással lesz a szabad ritkaföldfém atomra:

- megváltoztatja a g faktorát, a szabad atom g faktorához képest [15] [16]
- megszünteti az J -ben meglévő elfajultságot. A kristály magasabb szimmetriája eredményezheti, hogy a degenerancia csak részlegesen szűnik meg.

A megváltozott g faktor értékeket mérésekből kell meghatározni, mivel a mai napig nem áll rendelkezésre olyan számolás a Gd -ra, amely az alapoktól, tehát néhány alapvető empirikus paraméter segítségével meghatározná a g faktor értékét legalább is kielégítő pontossággal. A g faktor viszonylag tág határok között változik anyagoként [17].

Amint a g faktor értékét empirikus paraméterként elfogadjuk, a további számítások során, mint kiinduló értéket tekinthetjük, és egyéb járulékos korrekciókat számíthatunk (pl. amint majd látjuk a CuO_2 sík antiferromágnességéből adódó járulékot). Ennek a problematikának a szemléltetésére szokták gyakran alkalmazni a hasonlatosságot a fémek vezetési elektronjainak effektív tömegével [18]. Ott is, akárcsak a ritkaföldfémek esetében a g faktornál egyetlen jól definiált sztatikus empirikus paraméterbe bele lehet sűríteni minden, a rendszerre jellemző információt, amely segítségével kielégítően magyarázható a dinamikus viselkedés is. (pl. transzporttulajdonságok) Míg ha alaptulajdonságokból (rácsszerkezet, rácállandó, atomi potenciálok) próbálnánk meg egzaktul meghatározni, akkor nemcsak hosszadalmas számításokba bonyolódnánk, hanem semmilyen - a fizikai jelenségek szempontjából - új jelenséget nem íránk le.

A g faktor izotrópiájáról szintén nem mondhatunk sokat, a várakozásunk az, hogy közel izotróp, hiszen a $Gd^{3+} 4f$ elektronjainak pálya impulzusmomentum kvantumszáma 0. A kristályba ágyazáskor, azonban az anizotróp kristálytér anizotróppá teheti a g faktort is. Az anizotrópiát a legáltalánosabban úgy jellemezhetjük, hogy a g faktort a továbbiakban tenzormennyiségnek tekintjük. A legegyszerűbb anizotróp leírás szerint a g tenzor diagonalizálható, és mindössze három paraméterrel leírható. Egy plauzibilis feltevés, ami egyébként összhangban van kísérleti eredményeinkkel, hogy a g tenzor főirányai megfelelnek a kristálytani főirányoknak, így alakja:

$$\underline{\underline{g}} = \begin{pmatrix} g_a & 0 & 0 \\ 0 & g_b & 0 \\ 0 & 0 & g_c \end{pmatrix} \quad (2.2.6)$$

A g_a, g_b, g_c megfelel a kristálytani főirányokban a megfelelő g faktor értékeknek (ld. 7. ábra). Anizotróp g faktor esetén a Zeeman Hamilton operátor:

$$H_z = \mu_B \underline{\underline{B}} \underline{\underline{g}} J \quad (2.2.7)$$

Ahogy majd látjuk, az empirikus g tenzor meghatározása egyik témája ennek a diplomadolgozatnak. A g tenzormennyiségként való értelmezése lehetővé teszi, hogy számításainkban szögfüggését figyelembe vegyük. A fizikai mennyiségek mérésekor azonban sokkal inkább egy másik mennyiséget az ún. effektív g faktort mérünk. Ennek értéke:

$$g_{eff} = \sqrt{g_a^2 \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi + g_b^2 \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi + g_c^2 \cos^2 \vartheta} \quad (2.2.8)$$

A szögek definíciója a 6.1 pontban található meg (ld. 13. ábra). Az effektív g faktossal kapcsolatos egyéb tudnivalók a függelékben találhatóak meg.

A kristálytérnek az alcím bevezetőjében másodikként említett hatása a J szerinti degenerancia (részleges) megszüntetése [19]. Ezt úgy kapjuk meg, hogy a degenerált állapotokon számítjuk ki a perturbáló kristálytér potenciál hatását a degenerált perturbáció számítás első rendjében.

A 2. pontban mondottak szerint mivel az alapállapot igen messze szeparált az első gerjesztett állapottól csak adott J altéren kell diagonalizálni a Hamiltoniant. Azaz a perturbáció számítás első rendjének mátrixelemei:

$$\langle L, S, J_1, J_{z_1} | V | L, S, J_2, J_{z_2} \rangle \delta_{J_1 J_2} \quad (2.2.8)$$

Ezekre a mátrixelemekre bevezetjük a következő jelölést:

$$M_{L,S,J,J_{z1},J_{z2}} = \langle L,S,J,J_{z1} | V | L,S,J,J_{z2} \rangle \quad (2.2.9)$$

A V potenciált harmonikus gömbfüggvények szerint sorba fejthetjük:

$$V = \sum_{n,k} A_n^k r^n Y_n^k(\vartheta, \varphi) \quad (2.2.10)$$

ahol az A_n^k numerikus faktorokra $A_n^k \propto \frac{\partial^n V}{\partial r^k}$.

E mátrixelemek kiszámítására két módszer létezik [20], az un. direkt módszer melyben ezeket a mátrixelemeket a radiális ill. impulzus momentum sajátfüggvények ismeretében számítjuk ki, valamint az algebrai vagy operátor ekvivalens módszer melyben csoportelméleti eredményeket felhasználva, ill. a kristály szimmetriáinak ismeretében számítjuk ki a mátrixelemeket.

1.) direkt módszer

mivel centrális atomi potenciálok vannak jelen, ezért a teljes $4f$ elektron hullámfüggvény szeparálható egy radiális ill. szögfüggő részre. Ezen az elektron-elektron kölcsönhatás sem változtat, mert hatását a Hund szabályokkal már figyelembe vettük. A szögfüggő rész, ahogyan az impulzus momentum sajátfüggvények esetében megszoktuk, gömbfüggvények.

Így a mátrixelemeink:

$$M_{L,S,J,J_{z1},J_{z2}} = \sum_{n,k} \int \psi(r, \vartheta, \varphi)^* A_n^k Y_n^k(\vartheta, \varphi) r^n \psi(r, \vartheta, \varphi) d^3r \quad (2.2.11)$$

Az integrálban megjelenő

$$A_n^k \langle r^n \rangle = A_n^k \int |f(r)|^2 r^{n+2} dr \quad (2.2.12)$$

radiális tag minden esetben paraméter, hiszen a hullámfüggvények sohasem ismertek pontosan. (A mai napig nem léteznek megfelelő kvantumkémiai számítások, amelyek kielégítően írják le a ritkaföldfémek sokelektronos elektron szerkezetét, főként a nagy rendszám miatt, ami a relativisztikus korrekciókat megnöveli).

A szögfüggő rész analitikusan számítható lenne, de a továbbiak előtt, néhány kvalitatív tulajdonsága megállapítható, felhasználva a gömbfüggvények számos ortogonalitási tulajdonságát az l , ill. m indexekre vonatkozóan:

i.) minden olyan tag eltűnik, amelyre $n > 2L$, ahol L a pálya impulzus momentum kvantumszám, a $4f$ elektronokra 3 . Így a kristálytér potenciál multipól sorfejtéséből csak az $n \leq 6$ tagok adnak járulékot a mátrixelemekhez.

ii.) A mátrix elem csak abban az esetben nem eltűnő, amennyiben $k = |J_{z1} - J_{z2}|$

A direkt módszer bár szolgál némi betekintéssel a mátrixelemek kvalitatív természetébe nem egyszerű számítástechnikailag. Ezért fejlesztették ki az un. operátor ekvivalens technikát, amelyben a megfelelő impulzus momentum operátorokkal helyettesítik a mátrixelemeket. Az operátor ekvivalens technika nagy előnye, hogy könnyen automatizálhatóak a számítások. Akárcsak a direkt módszerben, itt is megjelennek empirikus paraméterek. Ezek az un. kristálytér paraméterek. Ezek numerikus meghatározása kvantitatív információval szolgálhat a kristályszerkezetről, ill. pl. rácstorzulásokat kvalitatívan mutat ki. Ezeknek a jelenségeknek a vizsgálata szintén e diplomamunka tárgyát képezi.

2.) operátor ekvivalens technika

A direkt módszerben a szögfüggő integrált úgy kellene számítani, hogy az elektron hullámfüggvényeken számítjuk ki a gömbfüggvények mátrix elemét. Ezzel ekvivalens az, ha

impulzusmomentum operátorokkal dolgozunk, melyek impulzusmomentum állapotokon hatnak. Az, hogy ez megtehető, a sokkal általánosabb Wigner-Eckardt tétel egy alkalmazása. Vegyük észre, hogy a megfelelően képzett impulzus momentum operátorok a 3 dimenziós forgatásokkal szemben ugyanúgy transzformálódnak, mint a megfelelő gömbfüggvények. Ezzel a Wigner-Eckart tétel feltételei ki is elégülnek, hiszen két operátor mátrixelemeinek egymásba transzformálhatóságát mondja ki, amennyiben azonos csoporttulajdonságokkal rendelkezik a két operátor.

A következő néhány példa szemlélteti a megfeleltetést, és az operátor ekvivalensek konstrukcióját:

$$\begin{aligned} \langle L, S, J, J_{z_1} | r^2 Y_2^0 | L, S, J, J_{z_1} \rangle &= \langle L, S, J, J_{z_1} | 3z^2 - r^2 | L, S, J, J_{z_1} \rangle = \\ &= \alpha_J \langle r^2 \rangle \langle L, S, J, J_{z_1} | 3J_z^2 - J(J+1) | L, S, J, J_{z_2} \rangle \end{aligned} \quad (2.2.13)$$

A multipól sorfejtés operátor ekvivalens tagjaira vezették be az O_n^k jelölést. Pl.

$$O_2^0 = 3J_z^2 - J(J+1) \quad (2.2.14)$$

Ezzel a jelöléssel leírva a mátrix elemeket:

$$M_{L,S,J,J_{z_1},J_{z_2}} = \langle L, S, J, J_{z_1} | \sum_{n,k} B_n^k O_n^k | L, S, J, J_{z_2} \rangle \quad (2.2.15)$$

Az B_n^k tényezők jelölik az empirikus kristálytér paramétereit. Az eddigieket összefoglalva elmondható a kristálytér operátor ekvivalens technikájáról, hogy világos, és könnyen programozhatóvá teszi a mátrixelemek amúgy fáradságos számítását. Az operátor ekvivalens technika eredeti alkalmazása (ritkaföldfémek mágneses tulajdonságainak vizsgálata [19]) óta számos alkalmazást nyert más területeken is pl. atommagok elektromos kvadrupól kölcsönhatásainak leírásánál is ún. NQR mérés technika.

A kristálytérrel foglalkozó pont hátralevő részében áttekintjük, hogy a kristály szimmetriái milyen egyéb megszorításokat jelentenek a multipól sorfejtésben megjelenő kristály tér operátorokra nézve.

A direkt módszernél láhattuk, hogy csak véges számú tagot kell figyelembe venni a multipól sorfejtésből, ill. létezik egyfajta impulzus momentum megmaradási szabály. (ennek következménye, hogy az O_n^k operátor ekvivalensek a k-adik off-diagonálisban adnak nem eltűnő mátrixelemet.) A kristály magasabb szimmetriái miatt tovább csökken a figyelembe veendő tagok száma. Tudjuk, hogy a kristály szimmetriája tükröződik az elektrosztatikus potenciálban ennek megfelelően a kristálytér operátor ekvivalensekben is. A teljesség igénye nélkül, néhány alapvető kristályszimmetriát említve csak, láthatjuk a következőket:

szimmetria transzformáció	invariáns O_n^k -k
inverzió	n páros
horizontális reflexió	k páros
2 fogású forgástengely, C_2	$O_n^0, O_n^2, O_n^4, O_n^6$
3 fogású forgástengely C_3	O_n^0, O_n^3, O_n^6
4 fogású forgástengely C_4	O_n^0, O_n^4

2. Táblázat. A szimmetria transzformációval szemben invariáns kristálytér operátor ekvivalensek különböző kristályszimmetriák esetén.

A ritkaföldfémek 3 szoros vegyértéke miatt gyakori szimmetriájuk különböző sóikban a C_{3h} szimmetriacsoport. Ekkor a figyelembe veendő operátor ekvivalensek: $O_2^0, O_4^0, O_6^0, O_6^6$

Köbös szimmetriában is megtalálhatóak, pl. TbAu esetén a következő tagokat váránk $O_2^0, O_4^0, O_4^4, O_6^0, O_6^4$. Azonban a köbös szimmetriának léteznek extra C_4 szimmetriái minden lapközéppont körül, ill. C_3 szimmetriájú forgástengelyei a testátló mentén, ezért az operátor ekvivalensek közül az O_2^0 tag nem jelenik meg, ill. a maradék négy független tag is kettőre redukálódik. Azaz két kristály tér paraméterrel írható le a köbös szimmetria esete. Azt is láthatjuk, hogy a köbös szimmetriától való eltérést méri az O_2^0 taghoz tartozó B_2^0 kristálytér paraméter.

Az $Gd_{0.01}Y_{0.99}Ba_2Cu_3O_6$ vegyületben az Y^{3+} és azt 1%-os koncentrációban helyettesítő mágneses Gd^{3+} egy tetragonális szimmetriájú helyen helyezkedik el (ld. 7. ábra). Ebben a szimmetriában $O_2^0, O_4^0, O_4^4, O_6^0, O_6^4$ kristálytér operátorokat kell figyelembe venni [21], a megfelelő kristálytér paraméterek függetlenek, így az empirikus kristálytér paraméterek száma 5. Amennyiben a kristálytani a és b irányok nem ekvivalensek (ld. 7. ábra) azaz egy ortorombos torzulás van jelen a rendszerben, ezt egy új kristálytér operátor O_2^2 ill. egy új független változó B_2^2 bevezetésével vehetjük figyelembe. A B_2^2 nagysága méri, hogy mennyire nem ekvivalens egymással a kristálytani a és b irány. Ezt okozhatja a tényleges ortorombos torzulás, vagy extra töltések valamelyik irány mentén, ahogyan ezt majd látjuk a $Gd - Gd$ párok esetén (ld. 7.1 ill. 7.2 pont). A diplomadolgozat egyik eredménye, hogy a vizsgált rendszerben ez az ortorombos torzulás jelen van, azaz bizonyos ESR spektrumok csak az O_2^2 operátor jelenlétével magyarázhatóak (ld. 14. ábra).

Látható még a fenti gondolatmenetből, hogy a kristály szimmetriáinak figyelembe vétele egyértelműen rögzíti a koordináta rendszert. Pl. köbös szimmetria esetén felépíthetjük az operátor ekvivalenseket, úgy, hogy a kvantálási tengely (z irány, amelyre J operátornak J_z sajátértéke van) a kocka 3 fogású szimmetriájának iránya. Ebben az esetben sem változik a független paraméterek száma, csak a figyelembe veendő operátor ekvivalensek lesznek mások. (bővebben ld. [21]) Az $YBa_2Cu_3O_{6.0}$ anyag tetragonális szimmetriája természetesen sugallja, hogy a kristálytani c irányt tekintsük a kvantálási z iránynak. Ennek megfelelően a mérési eredmények kiértékelése során az egykristály minta különböző orientációit úgy vesszük figyelembe, hogy a külső mágneses teret tekintjük a kristályhoz rögzített koordináta rendszerben szögfüggőnek. Lehetséges egy másik mód is, amikor a koordináta rendszert a mindenkor mágneses térhez rögzítjük, ennek az az előnye, hogy a számolás numerikusan gyorsabb, hiszen a nagy mágneses tér miatt az állapotok közel Zeeman sajátállapotok, így ebben a koordináta rendszerben csak enyhe keveredés van az állapotok között, (a kristály koordináta rendszerében az állapotok erősen keverednek amiatt, hogy a Zeeman tagban J_x , és J_y tagok vannak jelen) ezért a szekuláris egyenletbeli mátrix diagonalizálása gyorsabb. Ennek a módszernek az a hátránya, hogy egyrészt a felépítendő kristály Hamiltoniant kell állandóan transzformálni, ezenkívül mivel a mágneses tér nem szükségszerűen valamely kristálytani irányba mutat, ezért nem evidens, hogy milyen kristálytér operátorokat kell figyelembe venni, ill. kristály - ebben a koordináta rendszerben - rejtett szimmetriája milyen kényszereket ír elő a megfelelő kristály tér paraméterek számára, hiszen a független változók száma minden koordináta rendszerben ugyanaz. A számolás

végén a kapott kristálytér paramétereit vissza kell transzformálni a kényszerek figyelembe vételével. Mindezeket mérlegelve látszik, hogy az első módszer sokkal egyszerűbb. A második vizsgálata éppen a felvetődő nehézségek miatt lehet érdekes.

A mi mérésünkben alkalmazott viszonyok között (nagy mágneses tér) a J altér degenerációja már megszűnik a Zeeman kölcsönhatás miatt is. A kristálytérnek az a szerepe, hogy a szomszédos atomi energiaszintek szeparációja nem lesz azonos (ahogyan azonos lenne tisztán Zeeman kölcsönhatás esetén), ennek megfelelően az ESR spektrumban különböző energiaszintek között a rezonancia vonalak felhasadnak (ld. 3. ábra).

Megj.: A kristálytér paramétereit gyakran nevezik zérus tér paramétereknek (zero field splitting), arra utalva, hogy külső mágneses tér nélkül is a kristály elektrosztatikus potenciálja miatt az elektron szintek energiája felhasad. Hasonló jelenséggel találkozhatunk az NQR mérés technikájában, ahol zérus tér melletti atommag energiaszintek felhasadását - elektromos kvadrupól effektus miatt - detektálják NMR mérés technikával, a hasonlóságot tovább növeli, hogy a kvadrupól jelenségek leírása technikailag ekvivalens a kristálytér leírásával.

A kristálytér hatása kis külső mágneses terek esetén jelentősebb, ennek illusztrálására szolgál a következő ábra:

3. ábra. Energiaszintek a vizsgált mintában, kis mágneses térben. A feltüntetett X sávú ESR méréssel detektálható rezonáns átmenetek jól mutatják, hogy a kristálytér okozta keveredés milyen hatással van az ESR spektrumra.

A kristálytér elmélet áttekintése után a részletes számításokat a Mérések kiértékelése c. fejezetben ismertetjük (6. fejezet) A fent említett kristálytér operátorok gyakori használatuk miatt sok helyen táblázatban megtalálhatóak [16]. A függelékben soroljuk fel a konkrét számításokban felhasznált kristálytér operátor ekvivalenseket. (ld. Függelék 1.)

Összefoglalva tehát azt láthatjuk, hogy a $Gd_{0.01}:Y_{0.99}Ba_2Cu_3O_{6.0}$ kristályba ágyazott Gd^{3+} ion mágneses elektronjainak energiaspektruma leírható egy közel izotróp empirikus g faktoral, ill. 5 (az ortorombos torzulás figyelembe vételével 6) empirikus kristálytér paraméterrel.

2. Elméleti összefoglalás

Ebben a fejezetben tekintjük át a méréseink kiértékeléséhez szükséges elméleti ismereteket.

2.1 Mágneses rezonancia módszerek alapjai

A mágneses rezonancia mérés technika a kísérleti szilárdtestkutatás egy fontos eszköze lokális tulajdonságok mérésére. A lokális tulajdonságok mindig valamilyen mágneses rezonancia jelenséget felmutató próbatest, és a teljes rendszer kölcsönhatásából származtathatóak. Leggyakrabban a kölcsönhatás mágneses eredetű, így lokális mágneses tereket mérhetünk a szilárdtestekben, de számos más kölcsönhatás is vizsgálható rezonancia módszerrel.

A lokális terek méréséhez nem szükséges három dimenziós rend, mint pl. a diffrakciós mérésekben. Ezzel együtt kollektív gerjesztési jelenségek is vizsgálhatók, mint pl. az un. antiferromágneses rezonancia, mely - a lehetséges élvonalbeli kutatási területek közül egyet kiemelve - fontos szerepet játszik spin-sűrűség hullám alapállapotot felmutató anyagok vizsgálatánál.

2.1.1 Mágneses rezonancia módszerek

Külső térbe helyezett mágneses dipólus impulzusmomentumának mozgásegyenlete:

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = \mathbf{r} \times \mathbf{B} \quad (2.1.1)$$

A dipólus mágneses momentuma arányos az impulzusmomentumával, azaz:

$$\mathbf{\mu} = \gamma \mathbf{J} \quad (2.1.2)$$

ezért a mozgásegyenlet átírható a mágneses momentumra. Ez a klasszikus mozgásegyenlet felírható a kvantummechanikai formalizmusban is, azzal a különbséggel, hogy a mágneses momentum várható értékére igaz a mozgásegyenlet:

$$\frac{d\langle \mathbf{\mu} \rangle}{dt} = \langle \mathbf{r} \rangle \times (\gamma \mathbf{B}) \quad (2.1.3)$$

A mágneses dipólus e mozgásegyenlet szerint, precesszál a mágneses tér körül, az un. Larmor frekvenciával:

$$\omega = \gamma B \quad (2.1.4)$$

Rezonancia jelenségek bekövetkezését várjuk amennyiben ezzel a frekvenciával változó perturbatív mágneses tér van jelen.

A rezonancia jelenség leírásához, az egyszerűség kedvéért válasszuk a külső mágneses tér irányába mutató irányt a z iránynak, nagyságát jelölje B_0 . A mágneses dipólusmomentumokból adódó mágnesezettség időbeni változásának leírásához, és a rezonancia jelenség tárgyalásához írjuk fel a mágnesezettség mozgásegyenletét néhány egyéb empirikus faktor bevezetésével. Figyelembe kell vennünk, hogy a mágneses momentumok kölcsönhatnak a kristállyal (vagy folyadékkal), amelybe be vannak ágyazva. Az egyensúlyi - külső tér által meghatározott - mágnesezettségükbe való relaxációt a kristállyal való kölcsönhatás határozza meg. Ezt a relaxációt a T_1 , un. spin-rács vagy longitudinális relaxációs idővel vesszük figyelembe. Ezenkívül a mágneses dipólusmomentumok kölcsönhatásai miatt a mágnesezettségük egymás között eloszlik, tehát amennyiben egy

dipólusmomentum rezonanciaszerűen gerjesztődik, mágnesszettsége a más mágneses atomokkal való kölcsönhatáson keresztül feléjük lebomlik. Ezt a T_2 , spin-spin vagy transzverzális relaxációs idővel vesszük figyelembe. A perturbáló tér $\overset{\cdot}{B}_1(t)$ legyen x irányú, azaz:

$$\overset{\cdot}{B}_1(t) = \overset{\cdot}{i} B_1 e^{i\omega t} \quad (2.1.5)$$

E perturbáció hatása alatt álló mágneses rendszer mozgásegyenletei, a fenti relaxációk figyelembe vételével az ún. Bloch egyenletek [15]:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma \left(\overset{\cdot}{M} \times \overset{\cdot}{B} \right)_x - \frac{M_x}{T_2} \quad (2.1.6a)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma \left(\overset{\cdot}{M} \times \overset{\cdot}{B} \right)_y - \frac{M_y}{T_2} \quad (2.1.6b)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma \left(\overset{\cdot}{M} \times \overset{\cdot}{B} \right)_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (2.1.6c)$$

Itt $\overset{\cdot}{B}$ jelöli a két mágneses tér eredőjét. A Bloch egyenletek számos hiányosságuk ellenére sok esetben jól írják le a rezonancia jelenségeket. A hiányosságaik közé tartozik, hogy nem írják le az ún. telítési jelenségek egy részét, amikor a spin-rács relaxáció olyan hosszú, hogy a mágneses momentumok izolálódnak a rácstól, és saját hőmérséklettel lesznek leírhatóak. Ezen jelenségek számos kutatás tárgya voltak. Mára legtöbbjük ismert, ill. kvalitatívan megmagyarázott. Ebben a dolgozatban is találkozunk egyfajta telítési jelenséggel, ennek magyarázatára az 5. fejezetben visszatérünk, a megfigyelt jelelkek magyarázatánál.

Általában azt mondhatjuk tehát, hogy a Bloch egyenletek érvényességének feltételei: elegendően rövid T_1 és T_2 relaxációs idők. Elegendően rövid, itt a mérésbeli időskálákat jelenti. Az ESR technikában tipikusan néhány μs már elegendően rövidnek számít.

A Bloch egyenletek megoldásainak x és y komponensei, ha feltételezzük, hogy a perturbáló B_1 tér igen kicsi: (a mi esetünkben a nagy külső tér 2-8T, a perturbáló B_1 tér kb. $10mG = 10^{-6}T$)

$$M_x = \chi_0(\omega_0 T_2) \frac{(\omega_0 - \omega) T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} H_1 \quad (2.1.7a)$$

$$M_y = \chi_0(\omega_0 T_2) \frac{1}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} H_1 \quad (2.1.7b)$$

Itt χ_0 jelöli a sztatikus szuszceptibilitást, és bevezettük az $\omega_0 = \gamma H_0$ jelölést. Azt láthatjuk tehát, hogy a perturbáció hatására megjelenik x és y irányú mágnesszettség miközben a perturbáló tér frekvenciájával áthaladunk a rezonancián.

Mivel mindkét mágnesszettség arányos az x irányú mágneses tér nagyságával, ezért bevezethetjük a következő két mennyiséget:

$$\chi' = \chi_0(\omega_0 T_2) \frac{(\omega_0 - \omega) T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} \quad (2.1.8a)$$

$$\chi'' = \chi_0(\omega_0 T_2) \frac{1}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} \quad (2.1.8b)$$

Az ezekből alkotott $\chi = \chi' - i\chi''$ mennyiséget komplex dinamikus szuszceptibilitásnak nevezzük. A komplex szuszceptibilitás - bár itt a Bloch egyenleteken keresztül vezettük be - egy általában is használatos mennyiség. Lényegében az állandó gerjesztésű mágneses rezonancia mérésekben ez a közvetlenül mérhető mennyiség. A leggyakrabban azonban a komplex rendszerekről egyéb paraméterek, pl. a relaxációs idők mérése nyújt hasznos információt.

A rezonancia mérésekben információt az energiaszintekről a rezonanciák pozíciójának mérésével nyerhetünk. A legegyszerűbb esetben, amikor az atomi energiaszintek ekvidisztáns Zeeman energianívók:

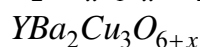
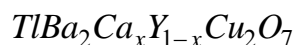
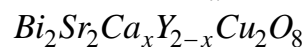
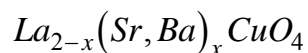
$$E = \gamma \hbar B_0 S_z \quad (2.1.9)$$

ahol $S_z = -S, -S + 1, \dots, S$. Mivel $\omega = \gamma B_0$, ezért a rezonáns átmenet frekvenciája éppen két energiaszint szeparációjának megfelelő gerjesztéshez tartozik. Ezzel az interpretációval láthatjuk, hogy a mágneses rezonanciamódszerekkel, adott külső tér esetén energianívók energiakülönbségét tudjuk meghatározni. Vagy megfordítva, adott energiakülönbséghez mérjük a szükséges mágneses teret, mely szeparálja az energiaszinteket. Ahogyan a mérések kiértékelése c. 6. fejezetben láthatjuk, ez a leírásmód hasznosabb a rezonanciák intenzitásának kvantummechanikai leírására.

1. Bevezetés

A magashőmérsékletű szupravezetési tulajdonságokat felmutató anyagok 1986-os felfedezése igen nagy érdeklődést váltott ki a szilárdtest fizika minden területén. A lehetséges technikai alkalmazások mellett maga a jelenség leírása is igen komoly kihívást jelentett és jelent a mai napig.

A vizsgálatok során kiderült, hogy kapcsolat van az antiferromágnesség és a szupravezetés között, a magashőmérsékletű szupravezető anyagok egy részénél, a rétegelt réz-oxid szupravezető anyagokban. Antiferromágneses-szupravezető átalakulást figyelhető meg a következő anyagokban:



az x dópolási változó növelésével [1]. E közös tulajdonság miatt a magashőmérsékletű szupravezetést ezekben az anyagokban sikeresen értelmező elméletnek tartalmaznia kell az antiferromágneses fluktuációkat figyelembe vevő kölcsönhatásokat. Egyben az antiferromágneses csatolás az egyik lehetséges jelölt - számos más javasolt mechanizmus mellett - az elektron párok kialakulásához szükséges vonzó kölcsönhatás kialakítására. Az erre történő próbálkozások mindeddig nem bizonyultak sikeresnek minden megfigyelt jelenség leírására [2].

A magashőmérsékletű szupravezetés kísérleti kutatási módszerei közül kiemelt jelentőségűek a mikroszkópikus vizsgálati módszerek. Ezekben belül, a szupravezető állapot számos tulajdonságát mágneses rezonancia módszerekkel lehet legpontosabban vizsgálni. A diplomadolgozat tárgyát képező elektron-spin rezonancia spektroszkópia (ESR) módszer alkalmas a szupravezető állapot mikroszkópikus tulajdonságainak vizsgálatára. Ilyen pl. a szupravezető párok szimmetriája [3], amelynek vizsgálata a laboratóriumunkban folyó kutatás egyik iránya [4]. A vizsgált szupravezető anyag a fent említett $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ anyaggal rokon $YBa_2Cu_4O_8$. Az általunk alkalmazott ESR méréstechnikában a mágneses Gd atommal helyettesítjük a vele kémiaiilag azonos Y egy részét. A korábbi vizsgálatokból az derült ki [3], hogy a Gd dópolás nem változtatja meg a vizsgált anyag fizikai tulajdonságait, azaz nem perturbatív lokális próbaként viselkedik.

A szupravezető mérések eredményeinek kiértékeléséhez nagyon pontosan ismernünk kell a Gd ESR spektrumát meghatározó kölcsönhatásokat. A szupravezető állapotban azonban számos korrekciót kell végrehajtani, ezért fontos, hogy ismerjük a nem szupravezető állapotban lényeges kölcsönhatásokat. Amint az 1. ábrán látjuk, az oxigén koncentráció változtatásával $x < 0.4$ esetén az $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ anyag antiferromágneses. A 4. fejezetben részletezett módon az oxigén koncentráció az anyagba reverzibilisen vihető be, így ugyanazon a mintán a hőkezelési eljárás után vizsgálható mindkét állapot. A diplomadolgozat témája az antiferromágneses állapotnak a vizsgálata a $Gd_{0.01}Y_{0.99}Ba_2Cu_3O_{6.0}$ anyagban. Vizsgálataink eredményei közvetlenül felhasználhatóak a szupravezető állapotban végzett mérések kiértékelésekor.

1. ábra. $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ anyag fázisainak függése a dópolási (x) koncentrációtól [5].

A diplomadolgozat által érintett másik terület nem kötődik szorosan a szupravezetés jelenségéhez. A mintánkban híg koncentrációban jelen levő Gd lokális tereit vizsgálhatjuk úgy, hogy a véges valószínűséggel egymáshoz közeli rácspozíciókat elfoglaló $Gd - Gd$ párok ESR spektrumát kvantitatívan értelmezzük. Vizsgálataink azoknak az anyagoknak a szempontjából érdekesek, melyekben az $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ vegyület minden Y atomja le van cserélve Gd -ra.

2a. ábra. $GdBa_2Cu_3O_{6.0}$ fázisdiagramja Nehrke és mások szerint [6]. A külső mágneses tér az antiferromágneses a - b síkra merőleges c irány mentén alkalmazott. A Gd antiferromágnes a c irány mentén rendezett, ezért a külső tér növelésével találunk egy spin-flop átmenetet - mely során a spinek kihajlanak a mágneses térre merőleges irányba - a paramágneses fázis előtt.

2b. ábra. $GdBa_2Cu_3O_{6.0}$ fázisdiagramja Djakonov és társai eredménye alapján [13]. A 2.6 ábra eredményével ellentétben a c irányba alkalmazott mágneses tér esetén, csak alacsony hőmérsékleten jelenik meg a spin-flop állapot. Ez a mérés a mágneses szuszceptibilitás közvetlen mérésén alapul (melyhez domináns járulékot a Gd adja), így sokkal

közvetlenebb, mint a fenti [6] ahol a fázisdiagramot a Gd -mal kölcsönható más atomok NMR spektroszkópiájából határozták meg.

A $GdBa_2Cu_3O_{6.0}$ anyagban zérus külső mágneses tér mellett, alacsony hőmérsékleten az eddigi vizsgálatok szerint [6] a Gd antiferromágnesesen rendeződik, és a Gd momentumok a kristálytani c irány mentén állnak. A mi mintánkban a kis Gd koncentráció miatt nem alakul ki mágneses rend, azonban a $Gd - Gd$ párok lokális tereinek méréséből egyértelműen meghatározható az antiferromágneses rend kialakulásáért felelős kölcsönhatások (dipól-dipól, ill. síkbeli kicserélődés) nagysága, sokkal pontosabban, mint minden más mérésből, ahol ezeket valamilyen közvetett módon határozzák meg.

A 2a-2b. ábrák szemléltetik, hogy az irodalmi adatok egymásnak igen ellentmondóak, nemcsak a kísérleti eredmények értelmezése tekintetében, hanem még a domináns kölcsönhatások kérdésében is [6]-[14].

Méréseink eredményeit felhasználva a $GdBa_2Cu_3O_{6+x}$ anyagokban olyan, erősen kétdimenziós antiferromágneses rendszer kollektív gerjesztéseit vizsgálhatjuk majd az ESR módszerrel (un. antiferromágneses rezonancia), amelynek mikroszkopikus paraméterei pontosan ismertek. Az ilyen, alacsonydimenziós rendszerek kollektív gerjesztéseinek vizsgálata az alap kutatások egyik legintenzívebben vizsgált területe. Ezek a vizsgálatok esetleg módot nyújthatnak arra, hogy az eddig még soha meg nem figyelt szupravezető elektron-spin rezonanciát közvetett módon megfigyeljük.

Hivatkozások

- [1] Tranquada et al, PRB 40/7 4503 (1989)
- [2] Anderson, Science 235 1196 (1987); Anderson et al. PRL 60 132 (1988)
- [3] A. Jánossy, L-C Brunel, J.R.Cooper, PRB 54/14 10186 (1996)
- [4] A. Jánossy, T. Fehér, G. Oszlányi, G. Williams PRL közlésre benyújtva
- [5] G. Burns, High-Temperature Superconductivity, Academic Press, New York, 1992
- [6] Nehrke et al, PRB 51/18 12618-12626 (1995)
- [7] Kikuchi et al. J. Phys. Soc. Japan 57/6 1887-1890 (1988),
- [8] Mook et al PRB B38 12008 (1988),
- [9] Felsteiner PRB 39/10 7248 (1989),
- [10] Nakamura et al. PRB 39/16 12283 (1989),
- [11] Dang et al. PRB 40/16 11291 (1989),
- [12] Nakamura et al. PRB B42 2558 (1990),
- [13] Djakonov et al. Physica C 178/1-3 221-224 (1991)
- [14] Niedermayer et al. PRB 47/6 3427 (1993),
- [15] Slichter Principles of Magnetic Resonance, Springer Verlag 1990
- [16] Abragam & Bleaney: Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Clarendon Press 1970]
- [17] S.E.Barnes Advances in Physics 30/6 801 (1981)
- [18] G.T.Rado, H.Suhl: Magnetism, Academic Press 1963
- [19] K.W.H.Stevens Proc. Phys. Soc. LXV 14 (1951)
- [20] M.T.Hutchings Solid state Phys. 15 227 (1964)
- [21] Rockenbauer et al. J. Magn. Res 97 540-552 (1992)
- [22] Tranquada et al. PRB 38 2477 (1988)
- [23] Rockenbauer et al. Proc. of 28th Congress Ampere, Magnetic Resonance and Related
- [24] Fetter & Walecka : Quantum Theory of Many Particle Systems, McGraw-Hill 1971
- [25] Shamoto et al. PRB 48/18 13817-13825 (1993)]
- [26] Fehér Titusz 1996, BME diplomadolgozat
- [27] Oszlányi Gábor, ELTE TTK, Egyetemi doktori értekezés (1990)
- [28] J. Hodby, University of Oxford, Chemistry Department, UK
- [29] A.Abragam The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Pressm, Oxford 1962
- [30] Numerical Algorithms Group, www.nag.co.uk
- [31] H. Kadowaki et al. PRB 37/13 7932 (1988)
- [32] Garcia-Munoz et al Physica C 233 85-96 (1994)