

# Doktori értekezés

Simon Ferenc

**2001.**

BUDAPESTI MUSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM  
TERMÉSZETTUDOMÁNYI KAR

Simon Ferenc

*Erosen korrelált elektronrendszerek vizsgálata  
mágneses rezonancia módszerrel*

Doktori értekezés

Témavezető:  
Jánossy András

2001.

# Tartalomjegyzék

<b>1. BEVEZETÉS</b> .....	<b>1</b>
<b>2. IRODALMI ISMERETEK ÁTTEKINTÉSE</b> .....	<b>3</b>
2.1. ANTIFERROMÁGNESÉG KORRELÁLT ELEKTRONRENDSZEREKBE.....	3
2.1.1. A Mott-Hubbard átmenet .....	3
2.1.2. Antiferromágnesség fenomenológikus leírása.....	6
2.2. AZ YBCO ANYAGCSALÁD TULAJDONSÁGAI.....	8
2.2.1. Antiferromágneses $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ rendszer tulajdonságai.....	8
2.2.2. $PrBa_2Cu_3O_{6+x}$ tulajdonságai .....	14
2.3. ALKÁLIFÉM DÓPOLT FULLERIDEK FIZIKAI TULAJDONSÁGAI.....	17
2.3.1. Alkálifém dópolt szupravezető fulleridek .....	17
2.3.2. Az $NH_3K_3C_{60}$ fullerid.....	23
<b>3. KÍSÉRLETI MÓDSZEREK</b> .....	<b>28</b>
3.1. MÁGNESES REZONANCIA MÓDSZEREK ALAPJAI.....	28
3.2. BERENDEZÉSEK .....	30
3.3. A KÍSÉRLETEKBEN HASZNÁLT MINTÁK JELLEMZOI.....	32
3.3.1. YBCO anyagcsalád mintái .....	32
3.3.2. $NH_3K_3C_{60}$ .....	32
<b>4. ANALÍZISBEN ALKALMAZOTT MÓDSZEREK</b> .....	<b>34</b>
4.1. LOKÁLIS TEREK MÉRÉSE $(RE, Y)Ba_2Cu_3O_{6+x}$ -BAN.....	34
4.1.1. $Gd^{3+}$ ESR spektruma $Gd:YBCO$ -ban.....	34
4.1.2. $^{89}Y$ atommagok kölcsönhatása $Pr$ -mal $Pr:YBa_2Cu_3O_{6+x}$ -ben .....	37
4.1.3. $Gd-Pr$ kölcsönhatás $Gd:PrBa_2Cu_3O_6$ -ban.....	39
4.2. ANTIFERROMÁGNESES REZONANCIA KÍSÉRLETEK ALAPJAI.....	42
4.2.1. Antiferromágneses sztatikus tulajdonságai.....	42
4.2.2. Antiferromágneses Rezonancia.....	43
<b>5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTELMEZÉSÜK</b> .....	<b>48</b>
5.1. AZ $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ÉS $Pr:YBa_2Cu_3O_{6+x}$ RENDSZEREK VIZSGÁLATA .....	48
5.1.1. Antiferromágneses $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ vizsgálata.....	48
5.1.2. $Pr$ dópolt $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ vizsgálata.....	65
5.2. AZ $NH_3K_3C_{60}$ VIZSGÁLATA .....	77
5.2.1. Az $NH_3K_3C_{60}$ normál állapota.....	77
5.2.2. Az $NH_3K_3C_{60}$ mágnesesen rendezett állapota.....	83
<b>6. ÖSSZEFOGLALÁS ÉS TÉZISPONTOK</b> .....	<b>91</b>
<b>KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS</b> .....	<b>94</b>
<b>FÜGGELÉK</b> .....	<b>95</b>
A HEISENBERG HAMILTONIAN .....	95
<b>IRODALOMJEGYZÉK</b> .....	<b>98</b>

# 1. Bevezetés

A szilárdtestfizika teljes megújulását jelentette a magashoméroséketu szupravezetok 1986-os felfedezése [Bednorz and Müller, 1986]. Az 1985-ben felfedezett [Kroto *et al.*, 1985] fullerének makroszkopikus szintézise után [Krätschmer *et al.*, 1990] felfedezett dópolt szupravezeto fulleridek [Hebard *et al.*, 1990] új utat nyitottak a molekuláris kristályok kutatásában. Mindkét anyagcsaládra jellemzo, hogy a szupravezetés homéroséketle páratlanul magas, és a hagyományos elméletekkel nem magyarázható nagyságú. Számos nyitott kérdés mellett a két rendszer néhány jellegzetessége tisztázódott: a magashoméroséketu szupravezeto kuprátok mindegyikére jellemzo a planáris szerkezet, lyuk vagy elektron dópolt  $\text{CuO}_2$  síkkal, illetve a szupravezeto fulleridekre jellemzo a  $\text{C}_{60}$  3D molekulakristályában a  $\text{C}_{60}$  elektron dópolt molekulapályáiból alkotott szupravezetésért felelos sáv.

E két, szerkezetében és első látásra elektronikus tulajdonságaiban is igen eltérok anyagcsalád bizonyos tekintetben hasonló tulajdonságokkal bír. Nevezetesen, mindkét rendszer esetében a szupravezeto fázishoz a fázisdiagramon viszonylag “közel” találunk antiferromágneses fázist. Ezeknek az antiferromágneses fázisoknak a vizsgálata képezi ennek a PhD értekezésnek a témáját. A dolgozatban mindkét terület megoldatlan és talán legizgalmasabb kérdéseit célzom meg: a kuprátok esetén vizsgálom az antiferromágneses  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  mágneses szerkezetét és a Pr dópolt  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  mágneses tulajdonságait. A fulleridek témakörében megvizsgálom az  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$  alapállapotának mágneses tulajdonságait.

A következő motivációk adódtak a fenti témák kiválasztásához: az antiferromágneses  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -ban ismeretlen volt a pontos antiferromágneses szerkezet. Ennek oka, hogy jó minőségű kristályokat csak kis méretben lehet előállítani, mely más mágneses (elasztikus neutron szórás, NMR,  $\mu\text{SR}$ ) mérésekhez nem elegendő. A Pr dópolt  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -ben a Pr szerepe a szupravezetés elnyomásában mindmáig tisztázatlan, illetve vitatott a Pr mágnességének kérdése. Az  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$ -ról a szintézise óta ismert, hogy a  $\text{K}_3\text{C}_{60}$ -nal szemben nem szupravezeto, a korai mérésekből antiferromágneses alapállapotra is volt némi indikáció, azonban az alapállapot azonosítása ennek a dolgozatnak az eredménye.

A dolgozatban mágneses rezonancia spektroszkópiái kísérleti eredményeimet mutatom be. Az antiferromágneses  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -ben megmutatom antiferromágneses domének létezését, a doménszerkezet mágneses tér- és homéroséketfüggését részleteiben tárgyalom. A lokális antiferromágneses szuszceptibilitás értékét meghatározom. A Pr dópolt  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  rendszerben meghatározom a Pr lokális szuszceptibilitásának értékét. Ennek ismeretében határozom meg a Gd-Pr kölcsönhatás jellemző paramétereit a Gd dópolt  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  rendszerben, és megmutatom, hogy a kölcsönhatás anomális. Az  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$  alkáli dópolt

---

fulleridben megmutatom, hogy az alapállapot antiferromágnesesen rendezett. Kísérleti adataim szerint a mágneses átalakulásnál valószínűleg Mott-Hubbard fém-szigetelő átmenet történik.

A doktori értekezés a következő módon épül fel. A 2. fejezet általában tárgyalja az antiferromágneses rendszerek tulajdonságait, illetve specifikusan a vizsgált rendszerek fizikai tulajdonságait. A 3. fejezet az alkalmazott kísérleti módszerek leírását tartalmazza, valamint a használt minták főbb jellemzőit ismerteti. A 4., illetve 5. fejezet összetartozó pontjai tartalmazzák a különböző rendszereken végzett mérésekben használt módszerek leírását, illetve az eredmények ismertetését és diszkusszióját.

## 2. Irodalmi ismeretek áttekintése

Ebben a fejezetben tekintjük át azokat az irodalmi ismereteket, melyek szükségesek a doktori dolgozat eredményeinek bemutatásához. Az erosen korrelált elektronrendszerek általános tárgyalása után térünk rá a dolgozatban vizsgált két rendszer, a magashomorsékletu szupravezetok antiferromágneses fázisa és az  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$  fullerid tulajdonságainak ismertetésére.

### 2.1. Antiferromágnesség korrelált elektronrendszerekben

Ebben a pontban a korrelált elektronrendszerekben kialakuló antiferromágneses alapállapot megértéséhez szükséges elméleti ismereteket foglaljuk össze. A Hubbard modell keretein belül tárgyaljuk az antiferromágneses alapállapotot, megmutatjuk, hogy ezt a Heisenberg-Hamiltonian-nal írhatjuk le. Az így kapott antiferromágnesesen korrelált állapot tulajdonságait fenomenológikusan tárgyaljuk. Ennek a kérdéskörnek igen részletes és teljes leírása található meg Fazekas Patrik könyvében [Fazekas, 1999].

#### 2.1.1. A Mott-Hubbard átmenet

Fémekben az atomi pályák átfedése következtében vezetési sávok alakulnak ki. Elektron-elektron kölcsönhatás nélkül az átfedés bármilyen kis értéke mellett a fémes viselkedés megmarad. Az a megfigyelés, hogy sok anyag bár fémnek kellene lennie mégsem az, vezetett az elektron-elektron kölcsönhatás fontosságának felismeréséhez és az ún. Mott-szigetelo koncepciójához [Mott, 1949]. Az atomi pályák átfedését és az elektron-elektron kölcsönhatást is figyelembe vevo legegyszerubb modell a Hubbard-modell [Hubbard, 1963]:

$$H = H_{\text{sáv}} + H_U = -t \sum_{\langle j,l \rangle} \sum_{\sigma} (c_{j\sigma}^+ c_{l\sigma} + c_{l\sigma}^+ c_{j\sigma}) + U \sum_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow} \quad (2.1)$$

$\langle j,l \rangle$  az elsoszomszéd rácshelyekre vett összegzést jelöli,  $\sigma$  az elektron-spin változója,  $c_{j\sigma}^+$  és  $c_{j\sigma}$  egy  $j$  rácshelyre lokalizált  $\sigma$  spinu  $\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$  atomi hullámfüggvénnyel jellemezhető állapotot kelto ill. eltünteto operátorok, melyek antikommutálnak:

$$\{c_{j\sigma}, c_{l\sigma'}^+\} = \delta_{jl} \delta_{\sigma\sigma'} \quad (2.2)$$

$n_{j\sigma}$  a  $j$  helyu  $\sigma$  spin-állapotú betöltési szám operátora. A  $H_U$  tag az azonos rácshelyre lokalizált két (különbözo spinu) elektron Coulomb kölcsönhatásából ered:

$$U = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 |\varphi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_j)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\varphi(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_j)|^2 \quad (2.3)$$

Az átfedési integrál definíciója<sup>1</sup>:

$$t = -\int d\mathbf{r} \varphi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) \quad (2.4)$$

ahol  $V(\mathbf{r})$  az atomi potenciál<sup>2</sup>.

A Hubbard-Hamiltoniant megvizsgálva azt találjuk, hogy  $H_{sáv}$  olyan hopping folyamatokat ír le, amikor egy elektron a spinjét megőrizve a Pauli elvnek megfelelően ugrik át egy szomszédos rácshelyre. A  $H_U$  egy rácshely kétszeres betöltése esetén ad járulékot.

A továbbiakban a Hubbard-modell két határesetét vizsgáljuk, a *sáv* és az *atomi* határesetet.

1.  $U = 0$ , sáv határeset

Ekkor a Hubbard-Hamiltonian egy erősen kötött (tight-binding) közelítés Hamiltonian-jébe megy át. Köbös rácsra az energiadiszperzió:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = -2t(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \quad (2.5)$$

ahol  $a$  a rácstávolság, és  $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$  a reciprok rács vektora. A kialakuló sáv szélessége:  $W = 4t$ . Mivel  $W$  és  $t$  között - rácsípustól és atomi pálya szimmetriájától függő - jól definiált kapcsolat van, ezért a Mott-Hubbard átmenet leírásakor gyakori, hogy  $t$  helyett  $W$  szerepel paraméterként.

2.  $t = 0$ , atomi határeset.

Ekkor az elektronok az atomi állapotban vannak, így az alapállapot  $N$ -szeresen degenerált ( $N$  az összes rácspontok száma). A spinek között semmilyen kölcsönhatás nincs, ezért (külső mágneses tér nélkül) egyenlo számban, rendezetlenül találunk fel és le spinu elektronokat a rendszerben. Az atomi pályák kétszeres betöltésének megfelelő gerjesztett állapotot az alapállapot fölött  $U$  energiával találjuk.

A valódi rendszereknél természetesen e két eset közti paraméterekkel találkozhatunk. A továbbiakban az antiferromágneses alapállapotra érvényes  $U$  és  $t$  véges, és  $U \gg t$  esetet vizsgáljuk félig betöltött (1 elektron/rácshely) esetre. Az alapállapotot kvalitatívan is megérthetjük: mivel  $U \gg t$ , ezért az alapállapot nagyon hasonló lesz az *atomi* határesethez, így minden rácshelyre lokalizálódik egy elektron. Amennyiben a szomszédos spinek ellentétes irányban állnak, a véges  $t$  miatt a rendszer energiát nyer, hiszen így lehetséges a hopping (párhuzamos spinek között a Pauli elv nem engedi a hoppingot). A  $t = 0$  esetben azt láthattuk, hogy semmilyen kölcsönhatás nincs a szomszédos rácshelyeket betölto elektronok között,  $t > 0$  esetén azonban egyértelmuen antiferromágnesesen korrelált alapállapotot kapunk. A Függelékben megmutatjuk, hogy ebben az esetben a Hubbard modell alapállapotát az antiferromágneses Heisenberg Hamiltonian-nel írhatjuk le:

---

<sup>1</sup> A negatív előjel azért szükséges, hogy  $t$  pozitív értékű legyen.

<sup>2</sup> A Hubbard-modellben az energia 0-ja az atomi energia.

$$H = J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (2.6)$$

Ahol a kicserélődési kölcsönhatási  $J$  paraméter, és a Hubbard-modell paramétereinek kapcsolata:

$$J = \frac{4t^2}{U} \quad (2.7)$$

Az atomi határesetben  $N$ -szeresen degenerált Hubbard nívók a gyenge hopping következtében Hubbard sávokká szélesednek, így beszélhetünk alsó és felső Hubbard sávokról. A sávok között a gap nagysága  $U$  nagyságrendjébe esik [Fazekas, 1999]. Kvalitatívan azt várjuk, hogy a Mott-Hubbard átmenet akkor következik be, amikor a Hubbard gap éppen bezárul, azaz amikor a gap szélessége megegyezik az alsó és a felső Hubbard sávok szélességével. Mivel az alsó és felső Hubbard sávok szélessége a korrelálatlan (azaz  $U = 0$ ) esetben mérhető sáv szélesség,  $W$  nagyságrendjébe esik ezért e kvalitatív érvelés alapján a Mott-Hubbard átalakulást jellemző kritikus hányadosra:  $(U/W)_{cr} \sim 1$ . Ennél pontosabb becslés a Hubbard modell általánosabb megoldásának vizsgálatával adható [Fazekas, 1999].

A Mott-szigetelő alapállapota mágneses, így spin gap nincs, de töltés gap van, ami éppen a Hubbard sávokat elválasztó gap. Ezzel szemben a sáv szigetelőkben (pl. gyémánt, - vagy mint látni fogjuk a 2.3 fejezetben - az  $A_6C_{60}$ ) töltés és spin gap-et figyelhetünk meg, így az alapállapot nem mágneses. A részlegesen betöltött sávban kialakuló Hubbard gap kizárólag a korrelációk következménye.

A fentiekben ismertetett egy-sáv Hubbard-modellről összefoglalásként azt mondhatjuk, hogy egyszerűsége ellenére kielégítően ad számot számos rendszer viselkedéséről, nevezetesen az antiferromágnesesen korrelált állapotokról. További általánosításával (pl. több sáv és elektronlyuk asszimmetria bevezetésével) a jelenségek még tágabb köre értelmezhető. Így pl. az  $YBa_2Cu_3O_6$  szuperkicserélődés jellegű antiferromágnessége csak a  $3d$  és  $2p$  pályákból alkotott 2 sáv Hubbard-moddellel értelmezhető [Emery, 1987].

Végezetül néhány szó a szó szoros értelmében vett Mott-Hubbard (MH) fém-szigetelő átmenetről: a Mott állapottal jellemezhető rendszerek túlnyomó többsége olyan, hogy a hőmérséklet változtatásával fém-szigetelő átmenet nem figyelhető meg. Ilyen rendszerek, pl. a NiO, CoO, vagy  $MnF_2$  a rendszer bármely stabil hőmérsékletén (azaz az olvadáspont hőmérsékletéig) szigetelő. E rendszerek fázisdiagramja olyan, hogy az alapállapot antiferromágnesesen rendezett (Antiferromagnetic Insulator) AFI állapot, a kicserélődési energiának megfelelő hőmérséklet fölött a rendszer paramágneses szigetelő (Paramagnetic Insulator), PI. Ezen rendszerekről azt mondhatjuk, hogy az  $(U/W) > (U/W)_{cr}$ .

A kevés kivételek egyike a  $V_2O_3$ , amelyben a véges hőmérsékleten ( $T_N \sim 160$  K) fém-szigetelő Mott-Hubbard átmenet következik be [Föex, 1946]. Az átmenetről az derül ki, hogy a rendszer



$T_N$  -en keresztül hirtve paramágneses fém (Paramagnetic Metal), PM állapotból közvetlenül az AFI állapotba jut, PI állapot kihagyásával<sup>3</sup> [Bao *et al.*, 1998]. A fém-szigetelő átmenetnek hiszterézise van és szerkezeti átalakulás kíséri, ezért az a legelfogadottabb magyarázat erre a viselkedésre, hogy az átalakulás során megváltozó átfedési integrálok következtében  $(U/W)$  értéke a  $(U/W)_{cr}$  érték fölé no [Fazekas, 1999].

A dolgozat további részében láthatjuk majd, hogy az  $NH_3K_3C_{60}$  rendszer esetében jelenleg is vitatott, hogy a megfigyelt antiferromágneses átalakulásnál fém-szigetelő átmenet történik-e (azaz a rendszer a  $V_2O_3$ -hoz hasonlóan viselkedik-e) vagy nem (és a rendszer pl. a NiO-hoz hasonló).

### 2.1.2 Antiferromágnesség fenomenológikus leírása

A továbbiakban a Heisenberg Hamiltonian-nel jellemezhető antiferromágneses rendszerek fenomenológikus tulajdonságait vizsgáljuk, Foner munkája után [Foner, 1963]. Nem célunk az antiferromágneses rendszerek minden részletre kiterjedő ismertetése, csak a vizsgálatunkhoz legszükségesebb tudnivalókról lesz szó. Zérus hőmérsékleten átlagtér közelítést alkalmazunk és nem kíséreljük meg a kvantumkorrekciók figyelembevételét.

Az antiferromágneses szilárdtestekben megfigyelt könnyű mágnesezési irányról számot ad a Heisenberg Hamiltonian anizotróp kölcsönhatási taggal való kiegészítése:

$$H = J \sum_{\langle i,j \rangle} \left( \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \frac{1}{2} (\alpha_b S_{iy} S_{jy} + \alpha_c S_{iz} S_{jz}) \right) \quad (2.8)$$

Ahol  $0 < \alpha_b, \alpha_c \ll 1$ . Ez a Hamiltonian egy háromtengelyű antiferromágneset ír le, melyben az  $x$  a könnyű mágnesezési irány. Az anizotróp tag eredete lehet anizotróp kicserélődés, *single-ion* anizotrópia vagy mágneses dipól kölcsönhatás.  $S = 1/2$  spinekre csak a dipól kölcsönhatás ad anizotrópiát. Az antiferromágnesesen rendezett állapotban az 1(2) alrácsra ható effektív mágneses tér:

$$\mathbf{H}_{eff, 1(2)} = \mathbf{H}_{E, 1(2)} + \mathbf{H}_{A, 1(2)} \quad (2.9)$$

ahol  $\mathbf{H}_{E, 1(2)} = -\lambda \mathbf{M}_{2(1)}$  ( $\mathbf{M}_{1, (2)}$  az alrácsmágneszettség) és  $\lambda = \frac{Jz}{g^2 \mu_B^2}$  ( $z$  az alrácsok

koordinációs száma). A  $\mathbf{H}_{A, 1(2)}$  anizotrópia tér kifejezése:

$$H_{A, i} = \frac{1}{M_0^2} \begin{pmatrix} 0 \\ K_b M_{iy} \\ K_c M_{iz} \end{pmatrix} \quad (i = 1, 2) \quad (2.10)$$

<sup>3</sup>  $V_2O_3$  fázisdiagramján van olyan tartomány ahol a PM→PI→AFI fázisátalakulások megfigyelhetők [Bao *et al.*, 1998].

Ahol  $K_{b,c} = \frac{Jz\alpha_{b,c}}{2} \frac{M_0^2}{g^2\mu_B^2}$  az anizotrópia energia és  $M_0$  jelöli az alrácsmágnesezettségek nagyságát. Ezekből a fenomenológikus kifejezésekből vezetjük majd le az antiferromágneses rezonanciát a 4.2 pontban.

Az antiferromágnesekre jellemző a szuszceptibilitás anizotrópiája. Az alrácsmágnesezettség irányával párhuzamos mágneses terekben (könnyű irány mentén) mérhető,  $\chi_{\parallel}$  szuszceptibilitás sokkal kisebb, mint erre merőleges irányokban (nehéz irány) mérhető  $\chi_{\perp}$  szuszceptibilitás. Ideális esetben zérus hőmérsékleten  $\chi_{\parallel} = 0$  és  $\chi_{\perp} \approx 1/\lambda$  hőmérsékletfüggetlen  $T_N$ -ig ahol a szuszceptibilitás anizotrópia eltűnik. Az anizotrópia oka, hogy az alrácsmágnesezettséggel párhuzamosan nem lehet momentumot indukálni, míg a merőleges irányban az alrácsmágnesezettségek tér irányába kifordításával lehet. Az antiferromágneses szuszceptibilitás anizotrópiájának következménye a spin-flop (SF). A  $\mathbf{H}_0$  mágneses teret a könnyű irány mentén alkalmazva és a tér nagyságát növelve a spinek kihajlanak az  $x$  tengely irányából és a külső térre merőlegesre fordulnak ki. A  $K = K_b = K_c$  *uniaxiális* esetre felírva a  $H_{SF}$  spin-flop térteljesül, hogy:

$$-1/2 \chi_{\parallel} H_{SF}^2 = K - 1/2 \chi_{\perp} H_{SF}^2 \quad (2.11)$$

Így

$$H_{SF} = \sqrt{\frac{2K}{\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}}} \approx \sqrt{2\lambda K} = \sqrt{2H_E H_A} \quad (2.12)$$

ahol kihasználtuk, hogy  $\chi_{\parallel} \approx 0$  és  $\chi_{\perp} \approx 1/\lambda$ . Ezeket a formulákat használhatjuk arra, hogy a spin-flop tér nagyságát megbecsüljük.

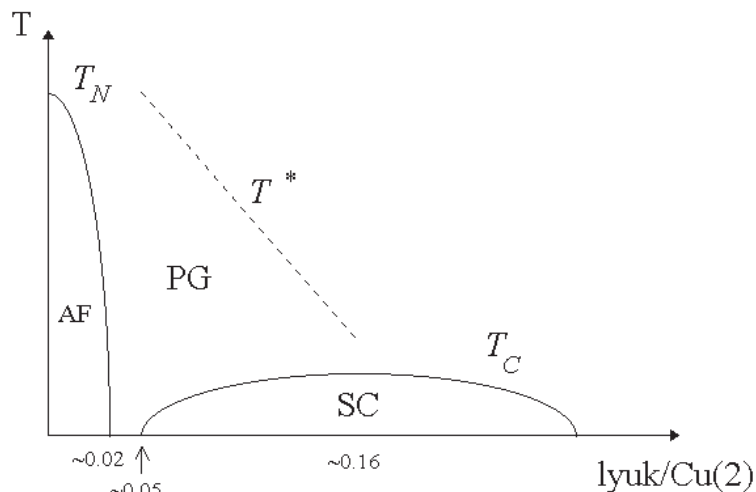
Összefoglalva, röviden megmutattuk, hogyan lehet a Heisenberg Hamiltonian (és anizotróp kiterjesztésének) mikroszkopikus paramétereiből az antiferromágnesre jellemző fenomenológikus mennyiségeket meghatározni.

## 2.2. Az YBCO anyagcsalád tulajdonságai

Ebben a pontban tekintjük át azokat az irodalmi ismereteket, melyek az  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  (YBCO) és  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  (PrBCO) anyagokon végzett vizsgálataink megértéséhez szükségesek<sup>4</sup>. Ennek megfelelően két pontban külön tárgyaljuk az YBCO és a PrBCO tulajdonságait. Ahol nem adunk meg hivatkozást, ott a Burns összefoglaló munka szolgált alapul [Burns, 1992].

### 2.2.1. Antiferromágneses $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ rendszer tulajdonságai

Az 1986-ban felfedezett [Bednorz és Müller, 1986] és azóta intenzíven kutatott réz-oxid alapú magashomérosékletu szupravezeto anyagcsalád (kuprátok) egyik legismertebb és legaktívabban vizsgált anyaga az  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . A kísérleti vizsgálatok szempontjából elonyös tulajdonsága, hogy maximális szupravezeto átalakulási homéroséklete,  $T_c = 92$  K, lehetővé teszi a vizsgálatát cseppfolyós nitrogén alkalmazásával. A másik elonye, hogy a  $\text{CuO}_2$  síkban a lyuk-koncentráció,  $h$ , változtatható az oxigén koncentráció utólagos megváltoztatásával, azaz hokezéléssel, így a 2.1 ábrán bemutatott, kuprátokra jellemző univerzális fázisdiagram minden része elérhető utólagos hokezéléssel.

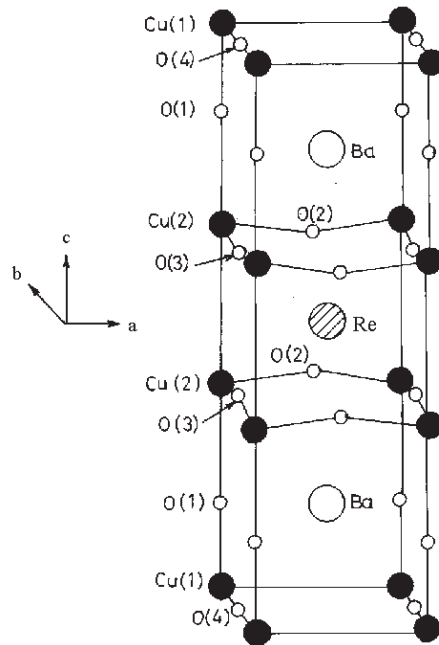


2.1. Ábra. Magashomérosékletu szupravezetok fázisdiagramja. AF, SC és PG jelöli az antiferromágneses, szupravezeto illetve pseudogap-pel jellemezhető tartományokat.  $T_N$ ,  $T^*$ , és  $T_c$  jelöli a Néel-, pseudogap- ill. szupravezeto átalakulási homérosékleteket.

A 2.1 ábrán bemutatott univerzális fázisdiagram bemutatja a kuprátok vizsgálata során felmerült összes érdekes fizikát: kis lyuk-koncentrációkra ( $h \sim 0$ ) a kuprátok antiferromágneses (AF)

<sup>4</sup> Az YBCO jelölést általánosabban a  $\text{Re}_{1-y}\text{Y}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  (Re= Y, vagy ritkaföldfém) jelölésére is használjuk. A ReBCO jelölést a  $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  anyagok rövidítésére használjuk.

Mott-szigetek, mivel a  $\text{CuO}_2$  síkból alkotott vezetési sávok félig vannak betöltve. A Cu valenciája  $2+$ , elektronszerkezete  $3d^9$ , mely tiszta spin állapottal,  $S = 1/2$  spinként írható le. A lyukdópolás hatására a hosszú távú rendhez tartozó Néel homerséklet eloször csökken, majd egy köztes (szigetelo spin-üveg) fázison keresztül fémes jellegu fázisba lépünk be, ahol a normál állapot a kuprátokban felfedezett *pseudogap*-pel jellemezhető. A fémes állapot alacsony homersékleteken szupravezeto. A lyukkonzentráció függvényében  $T_c$  -nek  $h \sim 0.16$ -nál maximuma van.



2.2. Ábra.  $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  kristályszerkezete.

A  $\text{CuO}_2$  síkok jelenléte és a rétegszerkezet jellemző minden kuprát szupravezetőre, így valószínűleg ez meghatározó az elektronikus tulajdonságokban. A 2.2 ábra mutatja az YBCO szerkezetét. Az oxigén a Cu(1)-O(4) láncba vihető reverzibilisen.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -ben  $x = 0$  esetén minden O(4) hely üres,  $x = 1$ -re minden O(4) hely be van töltve, ekkor éri el a lyukkonzentráció a  $\sim 0.16$  lyuk/Cu(2) értéket, és közel ekkor maximális a  $T_c$ .  $x < 0.5$  esetén az anyag tetragonális,  $x > 0.5$ -re a Cu(1)-O(4) láncok irányában ortorombosan torzult. Re helyére ülhet be Y vagy valamely ritkaföldfém: Pr, ..., Yb (Ce és Tb nem képez stabil vegyületet). Az YBCO rendszerre jellemző a  $\text{CuO}_2$  kettősréteg (azaz a  $\text{CuO}_2$  síkok száma az elemi cellában,  $n = 2$ ), de vannak egyrétegu ( $n = 1$ , pl.  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ) és más rétegszámú szupravezető kuprátok is.

Az antiferromágneses YBCO szerkezetét eloször Tranquada és tsai. azonosították [Tranquada *et al.*, 1988a] orientált por mintákban elasztikus neutron szórás kísérletekben. Azt találták, hogy  $T_N$  maximuma ( $x = 0$ -ra)  $\sim 400$  K. A  $\text{CuO}_2$  síkban a Cu(2) spinjei egymással AF korreláltak, a spinek az  $(a, b)$  síkban fekszenek, így ez a könnyu mágnesezési sík. Neutron szóráshoz elegendően nagy és jó minőségű egykristálminták hiányában a könnyu mágnesezési irányt az  $(a, b)$  síkban nem sikerült meghatározni. A kettősrétegekben a  $\text{CuO}_2$  síkok egymással is AF

korreláltak, és maguk a kettosrétegek is AF korreláltak. A Cu(1)-en nem volt megfigyelhető rendezett momentum.

Inelasztikus neutron szórásai (INS) kísérletekből meghatározták a kicserélődési konstansok értékét is [Tranquada *et al.*, 1989; Shamoto *et al.*, 1993; Reznik *et al.*, 1996]. Azt találták, hogy a spin dinamika jól leírható a következő Heisenberg-Hamiltonian-nel AF YBCO-ban:

$$H = J_{\parallel} \sum_{(i,j)} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \alpha_D S_i^z S_j^z) + J_{\perp 1} \sum_{(k,l)} \mathbf{S}_k \cdot \mathbf{S}_l + J_{\perp 2} \sum_{(m,n)} \mathbf{S}_m \cdot \mathbf{S}_n \quad (2.13)$$

Itt  $(i, j)$ ,  $(k, l)$  és  $(m, n)$  rendre az azonos Cu(2)O<sub>2</sub> sík legközelebbi, elsoszomszéd Cu(2)O<sub>2</sub> síkok legközelebbi, illetve elsoszomszéd Cu(2)O<sub>2</sub> kettos-sík legközelebbi Cu(2) spinjeire való összegzést jelöli.  $J_{\parallel}$  jelöli az egy Cu(2)O<sub>2</sub> síkon belül AF kölcsönhatást (*intralayer exchange coupling*),  $\alpha_D$  jelöli a könnyű mágnesezési sík anizotrópia nagyságát,  $J_{\perp 1}$  jelöli a kettos-sík egymás alatti spinjei közötti csatolást (*interlayer exchange coupling*) és  $J_{\perp 2}$  jelöli két kettos-sík egymás alatti spinjei közötti csatolást (*interbilayer exchange coupling*). A fenti Hamiltonian nem tartalmaz olyan tagot, mely a Cu(2)O<sub>2</sub> síkban a könnyű mágnesezési irányt adná meg, mert ennek jelenlétére utaló nyomot az INS kísérletekben nem találtak<sup>5</sup>. Amint látni fogjuk, mérésünkben adjuk meg a könnyű mágnesezési irányt.

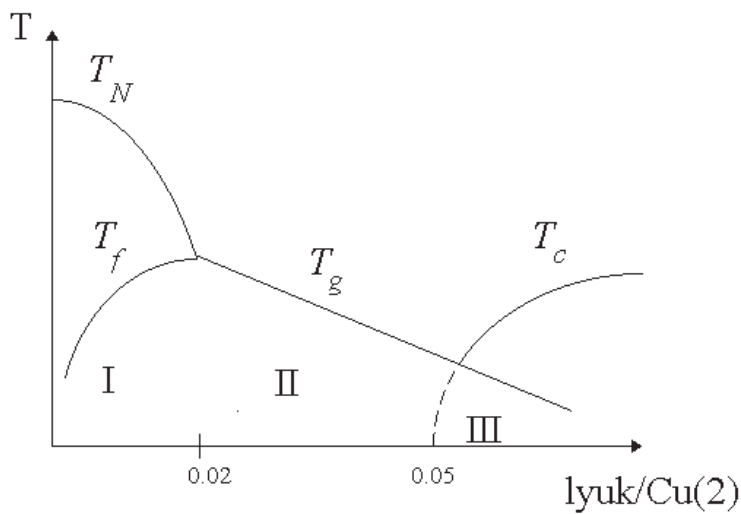
A fentiekben definiált kölcsönhatási tagokról azt lehet tudni, hogy  $J_{\parallel}$  eredete szuperkicserélődés, mivel az O  $2p$  pályái erosen hibridizáltak a Cu  $3d$  pályáival [Emery, 1987],  $\alpha_D$  eredete a Cu<sup>2+</sup> spinek spin-pálya kölcsönhatása [Tranquada *et al.*, 1989],  $J_{\perp 1}$  mechanizmusa a mai napig nem tökéletesen megértett, hiszen az egymás feletti közeli Cu(2)-knek nincsen egymás felé kiterjedt pályája, és köztes atom sincs.  $J_{\perp 2}$  mechanizmusa magasabb rendű szuperkicserélődés, hiszen itt két O(1)-en és egy Cu(1)-en keresztül zajlik a kicserélődés [Tranquada *et al.*, 1989]. Ezen kicserélődési tagok nagysága:  $J_{\parallel} = 120 \pm 20$  meV [Shamoto *et al.*, 1993],  $\alpha_D = 3.5 \pm 10^{-4}$  [Shamoto *et al.*, 1993],  $J_{\perp 1} \cdot 10$  meV [Reznik *et al.*, 1996] és  $J_{\perp 2} = 0.04 \pm 0.01$  meV [Shamoto *et al.*, 1993]. Amint az eredményeknél látni fogjuk, az általunk AF szuszceptibilitás méréséből meghatározott  $J_{\parallel}$  jó egyezésben van az INS eredménnyel.

Fontos még megemlíteni, hogy a nagy  $S$  állapotú limitben érvényes klasszikus Néel állapot nem a valódi alapállapota véges nagyságú antiferromágnesesen kölcsönható spineknek. Az  $S = 1/2$  spinre a legerosebbek a kvantumkorrekciók, melyeket figyelembe kell venni az alapállapoti tulajdonságok, így pl. az AF szuszceptibilitás vagy a spin-dinamika meghatározásakor. A fenti INS kísérletekben nem vették figyelembe a spin-hullám sebesség renormálását. A kvantumkorrekciók fontossága abban a később elméletileg értelmezett kísérleti tényben jelenik meg legszembetűnően, hogy a Cu(2) antiferromágnes rendezett momentuma  $0.66 \mu_B/\text{Cu}(2)$

<sup>5</sup> Ahhoz, hogy könnyű mágnesezési irány jelenlétét inelasztikus neutron szórásai kísérletben kimutassanak, nincs szükség egykristályokra: a könnyű irány jelenléte egy kis gap-et nyit a spin hullám gerjesztési spektrumban, mely elegendoen kis felbontás hiányában nem detektálható [Tranquada *et al.*, 1989].

[Tranquada *et al.*, 1988b] szemben a klasszikusan várt  $1 \mu_B/\text{Cu}(2)$  rendezett momentummal. A kvantumkorrekciók pontosan  $0.66 \mu_B$  rendezett momentumot adnak  $S = 1/2$  spinekre négyzetrácson [Manousakis, 1991].

A kuprátok fázisdiagramjának további részleteit tisztázták Niedermayer és tsai. ZF- $\mu$ SR mérésekben [Niedermayer *et al.*, 1998]. A 2.3 ábra mutatja a szerzők által  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $n = 1$ ) és  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $n = 2$ ) vizsgálata során megállapított fázisdiagramot. Ennek részletei rendszerfüggetlenek voltak, így ez univerzálisnak tekinthető a kuprátokra.



2.3. Ábra. Kuprátok univerzális fázisdiagrammja kis dópolások esetére [Niedermayer *et al.*, 1998 alapján].

Niedermayer és tsai. szerint  $h = 0$  esetén hosszútávú AF rend alakul ki. Kis lyuk-koncentrációkra (I tartomány) a lyukak körüli perturbált AF rend fagy meg a hosszútávú AF renddel körülvéve  $T_f$  alatt. A II tartományban a hosszútávú rend megszűnik és csak egy spin-üvegbe történő átmenet figyelhető meg  $T_g$ -nél. Az I-es és II-es tartományban detektáltak lokális mágneses terek közel azonosak. Ebből arra lehet következtetni, hogy a lyukak fémes tartományokba szeparálódnak az antiferromágneses domének között. A II tartományban  $T_g$ -nél az AF korrelált domének rendeződnek spin-üvegszerűen, így ezt az állapotot "cluster spin-glass"-nak nevezik. Fontos eredmény, hogy a III tartományban is találtak lokális mágneses tereket, melyek rendeződését szintén megfigyelték. Ezen lokális terek együtt léteznek a szupravezetéssel, így  $T_g$  alatt elektronikus fázis-szeparáció van a rendszerben.

A lyukak lokális fázis-szeparációját a dópolt antiferromágneses kuprátokban Zaanen és Gunnarsson jósolta meg 1989-ben [Zaanen and Gunnarsson, 1989], majd ezt a jósolatot számos további elméleti munka és az elméletek finomítása megerősítette [Emery *et al.*, 1990; Veillette *et al.*, 1999; Buhler *et al.*, 2000]. Az elméleti eredmények szerint a dópolt antiferromágnesekben az *on-site* Coulomb kölcsönhatás (mely a Mott állapotért felelős,

ahogyan az 1.1 pontban láttuk), a hosszú távú Coulomb kölcsönhatás (mely szintén töltéslokalizációt eredményez), és a dópolt lyukak kinetikus energiája (mely delokalizációt favorizál) az a három tényező, melyek összjátéka egy újfajta fázist eredményez. Töltött falakkal határolt antiferromágneses doménekre bomlik fel a dópolt antiferromágnes ahelyett, hogy pl. a lyukak homogéne delokalizálnának. Ezt a fázist az alakjáról nevezzük "*stripe-phase*"-nek vagy röviden csak *stripe*-okról beszélünk. A *stripe*-okat  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ -ben fedezték fel elasztikus neutron szórás kísérletekben<sup>6</sup> [Tranquada *et al.*, 1995a], majd számos más módszerrel ezen fázis létezését megerősítették ( $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ -ben  $\mu\text{SR}$  és NMR [Borsa *et al.*, 1995] és elasztikus neutron szórás [Suzuki *et al.*, 1998] használatával). Tudomásunk szerint a mai napig nincs egyértelmű bizonyíték a *stripe*-ok létezésére YBCO-ban, annak ellenére, hogy a legtöbb kutató egyetért abban, hogy a *stripe-phase* a dópolt Mott szigetelők *intrinsic* tulajdonsága. Amint eredményeink ismertetésénél látni fogjuk, óvatossá kell lennünk a kísérleti eredmények értékelésekor, és a divatos *stripe-phase* nem feltétlenül szükséges minden eredmény magyarázatához.

Az eddigiekben tárgyalt, antiferromágneses fázisban létező *stripe-phase*-t gyakran nevezik sztatikus *stripe*-nak arra utalva, hogy az antiferromágneses állapotban AF doméneket választ el egymástól és alacsony hőmérsékleteken ez a szerkezet sztatikus. Igen fontos közelmúltbeli eredmény a *stripe-phase*, ún. dinamikus *stripe*-ok felfedezése a szupravezető fázisban [Mook *et al.*, 2000; Sharma *et al.*, 2000]. Ez lényegében töltésfluktuációkat jelent a vezetoban, mely sokak hite szerint releváns a szupravezetés mechanizmusa szempontjából és a magashőmérsékletű szupravezetők nem Fermi-folyadék viselkedésének manifesztációja [Zaanen, 2000].

Az antiferromágneses YBCO tulajdonságaihoz tartozik egy nemrégiben megoldódott probléma ismertetése, az ún. AFI•AFII átalakulás<sup>7</sup>. A fentiekben ismertett, Tranquada és tsai. által azonosított AF szerkezetet (Cu(2) spinek iránya alternál a síkban és a síkok mentén is a *c* irányban) AFI-nek nevezik szokásosan. Kadowaki és tsai. [Kadowaki *et al.*, 1988], később Shamoto és tsai. [Shamoto *et al.*, 1993] azt találták, hogy látszólag dópolatlan YBCO egykristályokban 40 ill. 15 K-es hőmérséklet alatt az AFI fázis az AFII fázisba megy át. Az AFII szerkezetben a kettosrétegek egymással ferromágnesesen korreláltak, a Cu(2) spinek a síkban, és a kettosrétegeken belüli síkok továbbra is AF korreláltak egymással. Brecht és tsai. kísérletileg tisztázták [Brecht *et al.*, 1997], hogy a jelenség a korai egykristály minták Al

---

<sup>6</sup> Nem-szupravezető nikkélatokban ( $\text{La}_2\text{NiO}_{4.125}$ -ben) ezzel párhuzamosan mutattak ki *stripe*-okat [Tranquada *et al.*, 1995b].

<sup>7</sup> Az AFI, AFII, AFIII jelölés nem azonos a Niedermayer és tsai. fázisdiagramján [Niedermayer *et al.*, 1998] használt I, II, III. fázisok jelölésével.



szennyezésével kapcsolatos<sup>8</sup>. Ismert jelenség, hogy a Cu(1) helyre beépülő trivalens átmeneti fém (pl. Fe<sup>3+</sup> [Mirabeu *et al.*, 1994; Garcia-Munoz *et al.*, 1994] és Co<sup>3+</sup> [Zolliker *et al.*, 1988]) dópolás esetén az AFII szerkezet stabilizálódik alacsony hőmérsékleteken az AFI-gyel szemben. Eredményeink ismertetésénél látni fogjuk, hogy mintáinkban nem figyelhető meg AFI• AFII jellegű átalakulás.

Az YBCO rendszerek kutatásának egy fontos módszere a mágneses rezonancia mérések. Az ESR módszer használatához az YBCO-t a mágneses Gd-mal dópoljuk. Gd: YBCO-ban Causa és tsai. figyelték meg először a Gd finomstruktúráját ESR módszerrel [Causa *et al.*, 1988], majd a kristálytér paramétereiket Rockenbauer és tsai. határozták meg [Rockenbauer *et al.*, 1992] orientált pormintákon. A Gd<sup>3+</sup> ionok nem perturbatív próbaként viselkednek YBCO-ban. A mágneses Gd<sup>3+</sup> ion jelenléte GdBCO-ban nem változtatja meg  $T_c$ -t [Drössler *et al.*, 1996]. Ez azt jelenti, hogy a hagyományos szupravezetőkben működő Abrikosov-Gorkov "magnetic pair breaking" a magashőmérsékletű szupravezetőkben a ritkaföldfém hatására nem létezik<sup>9</sup>, de egyben azt is jelenti, hogy a Gd<sup>3+</sup> gyengén hat kölcsön a CuO<sub>2</sub> síkokkal. A kölcsönhatás azonban elég erős ahhoz, hogy a lokális spin-szuszeptibilitást,  $\chi_s$ -t, a Gd<sup>3+</sup> ESR mérésből meghatározzuk. A Gd<sup>3+</sup> kristálytér paramétereinek méréséből a lokális környezet szimmetriáját határozhatjuk meg. Jánossy és tsai. határozták meg  $\chi_s$ -t Gd:YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.6</sub>-ban a Gd<sup>3+</sup> g-faktor eltolódásának (*shift*) hőmérsékletfüggéséből, és ezt összehasonlítva <sup>89</sup>Y NMR mérésekkel azt találták, hogy a két módszer eredményei igen hasonlóak, azonban a Gd<sup>3+</sup>-Cu(2) csatolási állandó csaknem 1 nagyságrenddel nagyobb az Y-Cu(2) csatolási állandónál. Ezért a Gd<sup>3+</sup> ESR alkalmasabb  $\chi_s$  meghatározására mint az <sup>89</sup>Y NMR, mivel az egyéb korrekciók (pl. diamágneses effektusok) hatása 1 nagyságrenddel kisebb. A  $\chi_s$  mérés eredményeit pontosította Jánossy és tsai. Gd:YBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub>-ban [Jánossy *et al.*, 1997], majd az itt ismertetett munkával párhuzamosan vizsgálta Fehér Titusz és tsai.  $\chi_s$  térfüggését Gd:YBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub> por- és egykristály mintákon [Fehér *et al.*, 2000; Fehér, 2001].

Az ismertetendő munkához a motivációt az adta, hogy i.) az AFI szerkezetben a könnyű mágnesezési irány nem volt ismert, ii.) az Gd:YBCO fémek ESR vizsgálatához elengedhetetlen a Gd<sup>3+</sup> spektroszkópiai paramétereinek (g-faktor, kristálytér) meghatározása az antiferromágneses YBCO-ban, iii.) az YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> (x igen kicsi, <0.1) vizsgálata a továbbiakban lehetőséget ad a dópoló antiferromágnes és így esetleges *stripe*-korrelációk vizsgálatára. Amint az eredményeknél látni fogjuk, ezen célkitűzéseink mindegyikét sikerült megvalósítanunk.

---

<sup>8</sup> A kristálynövesztéshez használt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> téglékből az YBCO keletkezési hőmérsékletén Al oldódott bele a mintákba. Azóta áttértek magasabb olvadáspontú téglék használatára mint pl. BaZrO<sub>3</sub>.

<sup>9</sup> A Cu(2) helyre kerülő mágneses Ni, vagy nemmágneses Zn azonban jelentősen csökkenti  $T_c$ -t. Azonban egyik dópoló atom esetében sem *magnetic pair breaking* a  $T_c$  elnyomás mechanizmusa.



Összefoglalva azt mondhatjuk, hogy számos nyitott kérdés van az YBCO fázisdiagramján, melyeket lokális próbákkal még nem vizsgáltak, ilyen pl. az, hogy valóban létezik-e a *stripe-phase*, ill. hogy pontosan mi is az antiferromágneses rend szerkezete. Az antiferromágneses YBCO-ban történt mérések lehetőséget teremtenek a vezető YBCO-ban  $Gd^{3+}$  ESR mérések jobb megértéséhez (ez egy többé-kevésbé lezárult munka és Fehér Titusz doktori dolgozatában összegződik [Fehér, 2001]), illetve utat nyit a kis dőpolású YBCO rendszerek vizsgálatához és más AF ReBCO rendszerek felé, mint pl. a PrBCO. Amint az eredményeknél látni fogjuk, meghatároztuk a könnyű mágnesezési irányt antiferromágneses YBCO-ban, megmutattuk AF domének létezését, és felvázoltuk, hogy a domének létezése nem szükségszerűen interpretálandó *stripe*-ok létezésével.

### 2.2.2. $PrBa_2Cu_3O_{6+x}$ tulajdonságai

Ebben a pontban a Pr dőpolt YBCO rendszer tulajdonságait tekintjük át. Ez az YBCO rendszer kutatásának továbbra is egyik legaktívabb területe. Az alapjelenségek ismertetéséhez a korai Radousky összefoglaló munka szolgál alapul, ahol külön nem említjük, erre hivatkozunk [Radousky, 1992].

A nem mágnesező Y helyére mágnesező ritkaföldfémeket (Ce és Tb kivételével, mellyel nem lehetséges a dőpolás) helyettesítve az  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  rendszerben  $T_c$  nem változik. Az egyetlen kivétel a Pr-mal (Prazeodímium) való dőpolás jelenti: Pr dőpolás hatására  $T_c$  erosen csökken. Ez a jelenség az egész YBCO kutatás egyik hosszú ideje megoldatlan problémája és az egyik legaktívabban kutatott területe. A szupravezetés elnyomását Pr dőpolás hatására PrBCO-ban kérdojelezte meg *szupravezető* PrBCO összetételű anyag szintézise [Zou *et al.*, 1998]. Ez az eredmény azonban vitatott [Narozhnyi és Drechsler, 1999], csak néhány laboratórium által reprodukált és jelenleg is intenzív vita tárgya. Ebben a dolgozatban olyan mintákról van szó, melyek Pr dőpolás hatására nem-szupravezetővé válnak. A szupravezető - nem-szupravezető kérdésre ebben a pontban még visszatérünk.

A Pr kitüntetett szerepe figyelemreméltó, hiszen a *magnetic pair-breaking* mechanizmus nem hatékony ReBCO rendszerekben más Re atomokra. A nagyobb ionsugár,  $d$ , és a kevert valencia miatt a Ce ( $Ce^{3+}(8)$ ,  $d = 128.3 \text{ pm}^{10}$ ) nem alkot stabil  $CeBa_2Cu_3O_{6+x}$  vegyületet. Ezek a hatások, bár kisebb mértékben, de a Pr-ra is jellemzőek, melynek ionsugara kicsit nagyobb ( $Pr^{3+}(8)$ ,  $d = 126.6 \text{ pm}$ ) mint a nehezebb ritka-földfémeknek, (pl.  $Gd^{3+}(8)$ ,  $d = 119.3 \text{ pm}$ ) illetve

---

<sup>10</sup> A  $Ce^{3+}(8)$  a Ce 3+-os ionjának 8-as koordinációjához tartozó ionsugarát jelenti, forrás: <http://www.webelements.com>.

vegyületeiben előfordul 4+ töltésállapotban is, míg más Re-kre inkább a 3+ töltésállapot a jellemzőbb<sup>11</sup>.

Az  $Y_{1-y}Pr_yBa_2Cu_3O_{7-x}$ -ban  $y$ -nt növelve a  $T_c$  folyamatosan csökken, és  $y = 0.55$  felett a vegyületek nem fémek a normál állapotban, hanem félvezető jellegűek, és ennek megfelelően nem is szupravezetők alacsony hőmérsékleten. A szigetelő (félvezető)  $PrBa_2Cu_3O_{6+x}$  vegyületekben a Cu(2) spinek minden  $x$ -re antiferromágnesesen rendezettek alacsony hőmérsékleteken ( $T_N = 340$  (260) K,  $x = 0$  (1)-re [Boothroyd *et al.*, 1997]), töltésállapotuk  $Cu^{2+}$ . A transzport tulajdonságok és a Cu(2) valenciája is arra utal, hogy a Pr jelenléte "aluldópolja" a mintákat, azaz az O hatására  $CuO_2$  síkba indukált lyukakat "eltünteti". Ennek az aluldópolásnak a mechanizmusára a legegyszerűbb feltételezés az volt, hogy a Pr a PrBCO-ban 4+ vagy esetleg 4+/3+ kevert töltésállapotban van jelen, és így a lyukak a Pr ionra lokalizálódnak. A Pr töltésállapotának közvetlen mérése megmutatta, hogy a Pr nominálisan 3+ állapotban van jelen [Lytle *et al.*, 1990]. A másik felvetés az volt, hogy a  $Pr^{3+}$  spin esetleg erősebben csatolódik a szupravezető elektronokhoz, mint más ReBCO vegyületekben, így a *magnetic pair-breaking* effektus okozhatja a szupravezetés elnyomását. Ez a mechanizmus azonban nem ad számot a szupravezetés eltűnését kísérő fém-szigetelő átmenetrol.

A legelfogadottabb és a kísérletek jelentős részét magyarázó modell Fehrenbacher és Rice (FR) nevéhez fűződik [Fehrenbacher és Rice, 1993]. A FR modell szerint az YBCO vezetési sávját adó Cu-O  $pd\sigma$  sáv helyett PrBCO-ban a Pr-O  $2p-4f$  hibridekből alkotott pálya töltődik be lyukakkal. A  $2p-4f$  hibrid pálya más ReBCO rendszerekben is jelen van, energiája FR szerint csak PrBCO-ban olyan, hogy a lyukak erre a pályára kerülnek. A FR modellben a fém-szigetelő átmenet annak a következménye, hogy a  $2p-4f$  hibrid pálya igen keskeny (a  $2p$  és  $4f$  pályák közel ortogonalitása miatt), ezért a PrBCO rendszerben jelen lévő kis rendezetlenség is Anderson-lokalizációhoz, és így szigetelő viselkedéshez vezet. Sikerei ellenére a FR modell néhány megfigyelésről nem ad számot, így pl. arról, hogy  $Re_{1-y}Pr_yBa_2Cu_3O_{6+x}$  rendszerekben a  $T_c$  elnyomása annál hatékonyabb Pr dopolás hatására, minél nagyobb a Re ionsugara: pl.  $Nd_{1-y}Pr_yBa_2Cu_3O_{6+x}$ -ra  $T_c$  jobban csökken, mint  $Y_{1-y}Pr_yBa_2Cu_3O_{6+x}$ -ban. A FR modell finomításával [Liechtenstein and Mazin, 1995] ezek a jelenségek is megmagyarázhatóak.

A PBCO rendszer mágneses tulajdonságai is egyedülállóak a ReBCO rendszerek között. Makroszkopikus szuszeptibilitás mérések azt adták, hogy a Pr  $2.8 \cdot 3.2 \mu_B$  mágneses momentumnak megfelelő paramágneses, Curie hőmérsékletfüggésű szuszeptibilitással járul hozzá a rendszer teljes szuszeptibilitásához. A  $Pr^{3+}$  és  $Pr^{4+}$  *single-ion*-hoz tartozó degenerált  $J$  multiplettnak megfelelő paramágneses momentum értékek  $3.58 \mu_B$  illetve  $2.54 \mu_B$ . Ezért is terjedt el az a nézet, hogy a Pr köztes valenciájú állapotában fordul elő. Később kiderült, hogy

---

<sup>11</sup> Akadnak kivételek, pl. nehezebb ritkaföldfémekre a 2+ is előfordul pl.  $Yb^{2+}$ .

a Pr mágnességét a  $\text{Pr}^{3+}$  ion kristálytérben felhasadt  $^3\text{H}_4$  multiplettjéhez tartozó Van-Vleck szuszceptibilitással lehet magyarázni. A nem Kramers-ion Pr-nak az ortorombos  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -ben ( $x > 0.4$ ) 9 darab szinglett kristálytérnívója van, míg tetragonális  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -ben ezek között van egy dublett is. A kristálytér nivókról INS kísérletek [Hilscher *et al.*, 1994] megmutatták, hogy a legalsó három nívó igen közel van egymáshoz, kvázitriplett-et alkot, ezért a Van-Vleck szuszceptibilitás energianevezoje ezekre a tagokra igen nagy. Ez egyben megmagyarázza a megfigyelt Curie homérsékletfüggést is. A Pr esetében így effektív mágneses momentumról beszélhetünk, mellyel a homérsékletfüggő szuszceptibilitást leírhatjuk. Az irodalomban nem léteznek a Pr szuszceptibilitását lokálisan meghatározó mérések, és ebben a dolgozatban mutatjuk be az első ilyen vizsgálatot.

Említettük, hogy PrBCO-ban  $x$ -tol függetlenül a Cu(2) antiferromágneses. A Cu(2) AF rendeződése mellett a Pr alrács antiferromágneses rendeződését is megfigyelték  $T_M(\text{Pr}) = 12(17)$  K-en  $x = 0(1)$ -re. Ez igen magas homérséklet ha figyelembe vesszük, hogy a ritka földfémek között a legnagyobb paramágneses momentummal rendelkező Gd esetére  $T_N \approx 2$  K a GdBCO rendszerben [Drössler *et al.*, 1996]. A GdBCO esetén a rendeződést a dipól-dipól kölcsönhatáson kívül a Gd ionok közti kicserélődési kölcsönhatás hajtja. A PrBCO-ban a Pr rendeződése azért is anomális, mert a Pr-hoz hasonlóan nem Kramers-iont tartalmazó ReBCO (Re= Pm, Eu, Ho, Tm) rendszerekre a Re alrácsnak nem volt megfigyelhető rendeződése [Drössler *et al.*, 1996]. Így a Pr rendeződését nem írhatja le egyszerűen a Pr ionok közti kicserélődési kölcsönhatás. Számos szerző arra a következtetésre jutott, hogy a Pr rendeződése erős Pr-Cu kölcsönhatással van kapcsolatban.  $T_M(\text{Pr})$  felett a Cu(2) antiferromágneses szerkezete az  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$  antiferromágnessel megegyezik. PrBCO kristályokban pontosították a mágneses szerkezetet  $T_M(\text{Pr})$  alatt és kiderült, hogy a Pr rendeződése mellett a Cu(2) síkban a  $\text{Cu}^{2+}$  spinek is kismértékben átrendeződnek. Ezt a mágneses szerkezetet nevezik AFIII-nak [Boothroyd *et al.*, 1997].  $T_N(\text{Pr})$  alatt a neutron szórás kísérletek  $\sim 1 \mu_B/\text{Pr}$  rendezett momentumot adtak. A neutron szórás kísérletek mellett számos lokális módszer is megerősítette a Pr rendeződését. Hodges és tsai. Yb:PrBCO-ban talált molekuláris tereket az  $^{170}\text{Yb}$  Mössbauer technikával  $T_M(\text{Pr})$  alatt [Hodges *et al.*, 1993]. ZF- $\mu\text{SR}$  módszert alkalmazva talált bizonyítékot a Pr alrács rendeződésére Cook és tsai. [Cook *et al.*, 1990].

Ezeket az eredményeket alapjában kérdojelezte meg Nehrke és Pieper munkája, melyben a szerzők  $^{141}\text{Pr}$  NMR módszert alkalmazva azt találták, hogy a Pr  $T_N$  alatt nem-mágneses [Nehrke és Pieper, 1996]. Ez az eredmény igen vitatott [Staub, 1996], és felvetődött, hogy a  $^{141}\text{Pr}$  NMR-t a  $\text{Ba}^{2+}$  helyére esetlegesen kerülő  $\text{Pr}^{3+}$ -on látták, ezt nevezik  $\text{Pr}_{\text{Ba}}$ -nak. Igen fontos ezért a Pr mágneses tulajdonságait hely-szelektíven vizsgálni. Látni fogjuk a dolgozatban, hogy méréseinkkel éppen ezt valósítjuk meg.

Itt térünk vissza a szupravezető vagy nem-szupravezető PrBCO kérdésre. Megmutatták, hogy a szupravezető PrBCO mintákban [Narozhnyi and Drechsler, 1999] a Pr-ból származó

paramágneses szuszceptibilitás csak mintegy fele a nem-szupravezető mintákban mért szuszceptibilitásnak. Ez azt jelentheti, hogy a szupravezető PrBCO-ban a  $\text{Pr}^{3+}$  helyek felét a nem-mágneses  $\text{Ba}^{2+}$  foglalja el, mely hatékonyan lyuk dópolja a  $\text{CuO}_2$  síkokat, így helyreállítva a szupravezetést. Az irodalom teljesen megosztott ebben a kérdésben, és a közelmúltban számos közlemény jelent meg mindkét oldal támogatásában. A legfontosabb kérdés megint csak az, hogy "Hová is megy a Pr?", és a különböző (Ba, Pr) helyeken lévő Pr-nak milyen mágneses tulajdonságai vannak.

A PrBCO rendszerrel kapcsolatos anomáliák és az irodalmi ellentmondások motiválták azt, hogy újabb lokális kísérletekkel vizsgáljuk a PrBCO rendszer mágneses tulajdonságait. Két módszert alkalmazunk,  $^{89}\text{Y}$  NMR-t Pr dópolt fém YBCO mintákban és  $\text{Gd}^{3+}$  ESR-t Gd dópolt PrBCO mintákban. A  $^{89}\text{Y}$  NMR módszer igen hatékony az Y-hoz közeli lokális mágneses terek detektálásában [Mahajan et al., 1994]. Kísérleti bizonyítékot mutatunk arra, hogy a híg koncentrációkban jelenlévő Pr az Y síkba kerül és a szupravezető átalakulási hőmérsékletet csökkenti. Az  $^{89}\text{Y}$  NMR méréseinkben meghatároztuk az Y síkjában lévő Pr mágneses momentumát, melynek nagysága jó egyezésben van a makroszkopikus mérések eredményeivel nem-szupravezető mintákban. A  $\text{Gd}^{3+}$  ESR módszert arra használjuk, hogy a Gd-Pr kölcsönhatás nagyságát meghatározzuk. Azt találtuk, hogy a kölcsönhatás nagysága és elojele is anomális, ami utal a PrBCO rendszerben a Pr anomális mágneses tulajdonságaira.

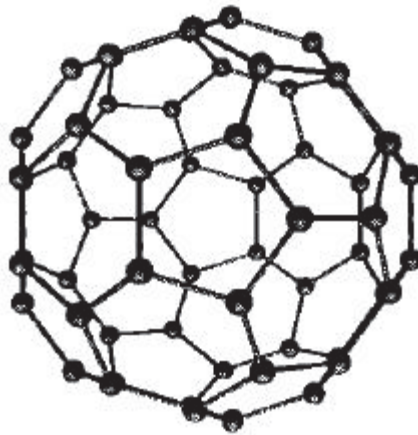
## ***2.3 Alkálifém dópolt fulleridek fizikai tulajdonságai***

Ebben a fejezetben tekintjük át azokat az irodalmi ismereteket, melyek az  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$  alkáli dópolt fullerid vegyületen végzett kísérleti munka ismertetéséhez szükségesek. A fullerének irodalma olyan nagy, hogy a dolgozatban csak a legszükségesebb ismereteket mutathatjuk be. Kimerítő összefoglaló található pl. Dresselhaus és tsai. összefoglaló könyvében [Dresselhaus et al., 1996]. A szupravezető tulajdonságok ismertetéséhez foként Gunnarsson összefoglaló munkája szolgált alapul [Gunnarsson, 1997].

### **2.3.1 Alkálifém dópolt szupravezető fulleridek**

#### **Alkálifém dópolt fulleridek**

A  $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{70}$ ... fullerének 1985-ös felfedezése [Kroto et al., 1985] nagy érdeklődést váltott ki, nem utolsósorban azért, mert a szénnek, a grafit és a gyémánt utáni harmadik jól definiált módosulatát jelenti, illetve a magasszimmetriájú  $\text{C}_{60}$  molekula önmagában is vonzó és érdekes objektum (2.4. ábra).

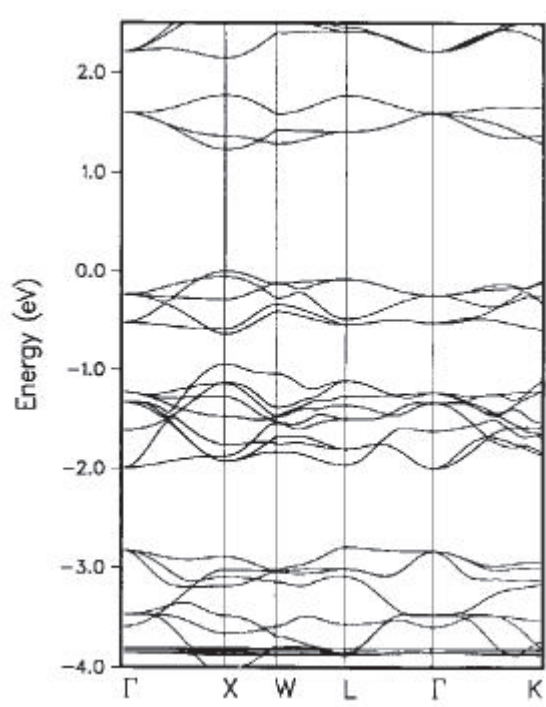


2.4. Ábra. A  $C_{60}$  molekula.

A fullerének a szilárdtest fizikai kutatások eloterébe akkor kerültek, amikor Krätschmer és tsai. [Krätschmer *et al.*, 1990] felfedezése nyomán makroszkópikus mennyiségű szilárdtestként megjelenő *fullerit* előállítását vált lehetővé. Nem sokkal később Haddon és tsai. [Haddon *et al.*, 1991] megmutatták, hogy alkálifém interkalálás (dópolás) hatására keletkező *fullerid* vegyületek fémes tulajdonságokkal rendelkeznek. Az így dópolt fulleridekben Hebard és társai fedezték fel a szupravezetést [Hebard *et al.*, 1991; Fleming *et al.*, 1991]. A korai mintákban nem volt világos, hogy pontosan milyen  $A_xC_{60}$  sztöchiometria ( $A=K, Rb, Cs$ ) is keletkezik, és mely összetétel az, ami a szupravezetésért valóban felelős. Számos kutatócsoport [Dresselhaus *et al.*, 1996] munkája eredményeként lett világos, hogy csak sztöchiometrikusan egész számú alkáli atomot tartalmazó  $AC_{60}$ ,  $A_2C_{60}$ ,  $A_3C_{60}$ ,  $A_4C_{60}$ , ill.  $A_6C_{60}$  fulleridek léteznek<sup>12</sup>, míg bármilyen köztes  $A_xC_{60}$  ( $x$  nem egész) fullerid gyártására tett kísérlet a végtermékben termodinamikailag stabil fázis-szeparálódott fulleridek keletkezésével jár<sup>13</sup>. Kiderült az is, hogy a szupravezetés az  $A_3C_{60}$  összetételben található meg. A szupravezető  $A_3C_{60}$ -ban az alkáli atomok a  $C_{60}$  konvencionális *fcc* cellájában (cellánként 4  $C_{60}$ ) az oktaéderes,  $[1/2, 1/2, 1/2]$  (cellánként 4 hely) és tetraéderes,  $[1/4, 1/4, 1/4]$  (cellánként 8 hely) helyeket foglalhatják el, azaz  $C_{60}$ -anként 1 oktaéderes és 2 tetraéderes alkáli hely létezik. Ez okozza ennek az összetételnek a termodinamikai stabilitását és azt, hogy a  $C_{60}$  fullerit köbös szimmetriáját a 3 alkáli ionnal való dópolása nem változtatja meg.

<sup>12</sup> Az  $A_5C_{60}$  nem képez stabil molekuláris kristályt.

<sup>13</sup> Itt kell megemlíteni, hogy alkálifém atomokon kívül más, pl. ritkaföldfém atomokkal is lehet  $C_{60}$ -at dópolni.



2.5. Ábra. A  $C_{60}$  fullerit Fermi energia közeli energiasávjai. A  $-0.5$  eV körüli sávok a  $h_u$ , teljesen betöltött molekulapályákból származnak. Az  $1.5$  eV körüli sávok a  $C_{60}$   $t_{1u}$  LUMO nivóiból származnak. Ez töltődik  $A_3C_{60}$ -ban és alkot vezetési sávot [Erwin, 1993].

Az alkáli dópolt fulleridek a molekuláris kristályok csoportjába tartoznak, melyekben a rácspontokat (*fcc* rács  $C_{60}$  esetén) molekulák és nem pedig atomok foglalják el, ahogyan azt az elemi kristályoknál megszokhattuk. A molekula kristályok elektronikus tulajdonságait nagymértékben a molekula tulajdonságai határozzák meg. A  $C_{60}$  molekula energianívóiból a molekulapályák átfedésének figyelembevételével származtathatók a  $C_{60}$  fullerit energiasávjai (2.5 ábra). A legalsó betöltetlen molekulapálya, LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) háromszorosan degenerált, azaz 6 elektron tartózkodhat ezen a pályán. Ennek a pályának a szimmetriája  $t_{1u}$ , ennek megfelelően az alkálifém dópolt fulleridekben ez a  $t_{1u}$  sáv töltődik be elektronokkal. A szupravezetés alkáli dópolt fulleridekben éppen az  $A_3C_{60}$ -nál következik be, és ettől az optimális sztöchiometriától nagyon kis eltérés a  $T_c$  gyors csökkenését eredményezi [Yildirim *et al.*, 1996]. Ez azért meglepő, mert ha teljes töltésátadást feltételezünk az alkálifém atomokról, az  $A_3C_{60}$  összetételnél a  $t_{1u}$  vezetési sáv félig betöltött, ami általában antiferromágneses alapállapottal szembeni instabilitásra érzékeny. Az  $A_3C_{60}$  fulleridekben a vezetési sáv tipikus szélessége:  $W \sim 0.5$  eV [Erwin and Pederson 1991]. A korai irodalomban PES mérésből (Photon Emission Spectroscopy)  $U \cdot 1.6$  eV adódott [Lof *et al.*, 1992] és elterjedt az a nézet hogy a sztöchiometrikus  $A_3C_{60}$  anyag valójában Mott szigetelő, hiszen  $U/W \cdot 1$ . Az elképzelés az volt, hogy az  $A_3C_{60}$  csak azért fémes, mert a valódi sztöchiometria 3-tól eltér ami a vezetési sáv félig betöltéséhez képest dópolja az anyagot. E nézet szerint a dópolt Mott állapot jellemző a szupravezető fullerénekre, a magashőmérsékletű szupravezetőkhez nagyon hasonló módon. Ez az érvelés nem veszi azonban figyelembe az  $A_3C_{60}$  molekulapályáinak degenerációját, amelynek jelentőségét csak később ismerték fel. Gunnarsson



és tsai. [Gunnarsson *et. al.*, 1996] megmutatták, hogy a degeneráció jelenlétében a Mott-Hubbard limithez tartozó kritikus  $(U/W)_{cr}$  hányados megnövekszik, azaz a degeneráció miatt a fémes viselkedés kerülhet előtérbe. A szerzők számításaiból az derült ki, hogy a Mott-Hubbard szigetelohöz tartozó  $E_g(=U)$  Mott-Hubbard gap megváltozik és nagysága  $N$  szerez degeneráció esetén:

$$E_g = U - \sqrt{NW} \quad (2.14)$$

A fenti szerzők részletes számolásai alapján az derült ki, hogy a Mott-Hubbard alapállapot stabil a fémes szemben, amennyiben  $U/W \sim 2.5$ . Ez az érték a fémes fulleridekre kísérletileg és elméletileg meghatározott értékek felső határa körül van. Úgy tűnik tehát, hogy az  $A_3C_{60}$  fulleridek bár nagyon közel vannak egy Mott-Hubbard instabilitáshoz, a  $C_{60}$  molekula magas szimmetriája miatt fémesek<sup>14</sup>.

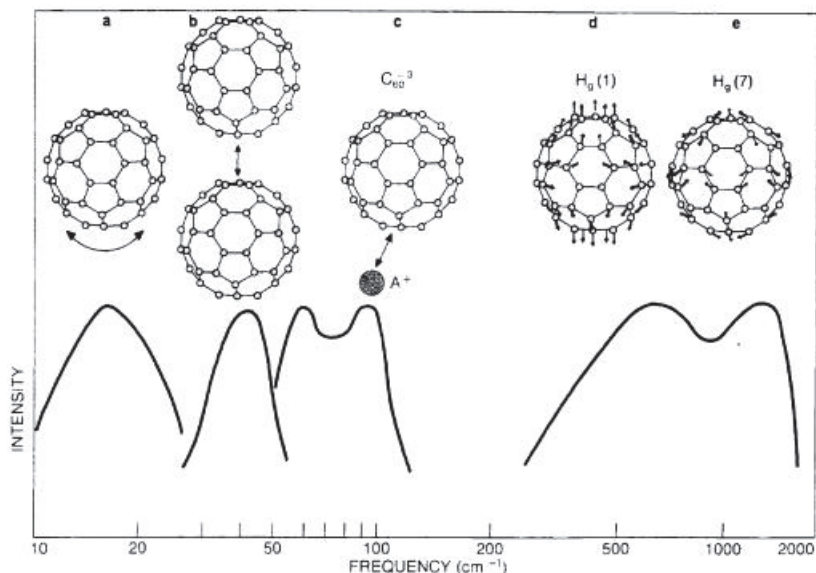
### A szupravezetés mechanizmusa $A_3C_{60}$ -ban

A szupravezetés kritikus hőmérséklete  $A_3C_{60}$  fulleridekre igen magas ( $T_c = 33$  K  $Cs_2RbC_{60}$ -ra) összehasonlítva egyéb szerves szupravezetők hőmérsékletével ( $T_c = 11.6$  K  $(ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$ -ra). Ismereteink szerint a magas  $T_c$ -ért a szimmetrikus  $C_{60}$  molekula nagyenergiájú saját (intramolekuláris) rezgési módusai felelősek (2.6. ábra), melyek energiája 3-5-szöröse a szilárdtestekben tipikus értékeknek [de Gennes, 1989]. A nagyenergiájú fonon módusok jelenlétében a legegyszerűbb megközelítésben, a Bardeen-Cooper-Schrieffer elméletben magas  $T_c$  adódik:

$$k_B T_c = 1.14 \cdot \hbar \omega_D e^{-1/\lambda} \quad (2.15)$$

Ahol  $k_B$ ,  $\hbar$  fizikai állandók,  $\omega_D$  a Debye frekvencia,  $\lambda$  az elektron-fonon csatolási állandó, és  $\lambda = N(E_F)V$  ahol  $N(E_F)$  az állapotsűrűség a Fermi felületen, és  $V$  a vonzó elektron-elektron kölcsönhatás erőssége. A számítások szerint az  $A_3C_{60}$  rendszerekre  $\lambda \sim 0.4..0.5$  amely összemérhető, de inkább kicsit nagyobb mint az erős csatolású szupravezetők  $\lambda$  értéke: pl.  $\lambda = 0.39$  ólomra [de Gennes, 1989].

<sup>14</sup> Az  $A_3C_{60}$  fulleridek köbös kristályrácsában a  $C_{60}$  ikozahedrális szimmetriája csökken, a vezetési sávot alkotó  $t_{1u}$  molekulapályák degenerációja azonban megmarad.



2.6. Ábra.  $A_3C_{60}$  fonon módusai sematikusán. a.)  $C_{60}$  molekulák librációs módusai, b.)  $C_{60}$ - $C_{60}$  optikai módusok, c.)  $A$ - $C_{60}$  optikai módusok, d.) nagyenergiájú intramolekuláris módusok [Hebard, 1992].

A nagy  $\lambda$  a fulleridekben gyakori nagy állapotosság<sup>15</sup> (10 állapot/spin·eV) és a molekula magas szimmetriájából adódó erős elektron-fonon csatolás eredménye [Gunnarsson, 1997].

Az eddigiekben láttuk, hogy a fulleridekben a korrelációs effektusok jelentősek. Az elektron-elektron kölcsönhatásokat is figyelembe véve Eliashberg elmélet [Eliashberg, 1960] keretén belül  $T_c$  a McMillan formulával [McMillan, 1968] adható meg:

$$T_c = \frac{\omega_{ln}}{1.2} \exp \left[ -\frac{1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^* (1 + 0.62\lambda)} \right] \quad (2.16)$$

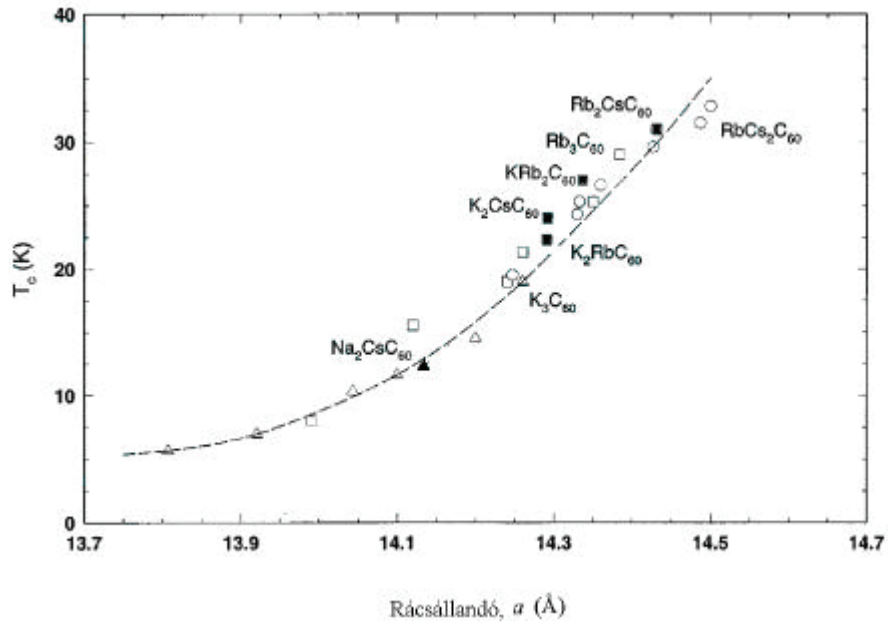
ahol  $\omega_{ln}$  az ún. logaritmikus fonon energiaátlag,  $\mu^*$  pedig a Coulomb pszeudopotenciál, értéke a molekuláris Coulomb potenciálhoz,  $\mu$  -höz képest a retardációs effektusok következtében kisebb [Bogoliubov *et al.*, 1958]:

$$\mu^* = \frac{\mu}{1 + \mu \ln(W / \omega_{ph})} \quad (2.17)$$

ahol  $\omega_{ph}$  egy átlagos fonon energiát jelöl. Nyilvánvaló, hogy  $W/\omega_{ph} \gg 1$  esetén a Coulomb kölcsönhatás erősen lecsökken. Az elméleti eredmények szerint a fenti formulában a releváns  $W$  nem a vezetési sáv szélessége, melyre  $W \sim 0.5$  eV, hanem több sáv együttes kiterjedése, azaz  $\sim 30$  eV. Mivel a releváns fonon energiák nagysága  $\sim 0.1..0.3$  eV (ld. 2.6 ábra) ezért  $\mu^* \sim 0.2$  adódik, mely érték nagyságrendileg hasonló a hagyományos szupravezetőkben előforduló értékekhez [de Gennes, 1989].

<sup>15</sup> Szokványos fémekben ennek tizede a tipikus érték [Kittel, 1986].





2.7. Ábra.  $A_3C_{60}$  szupravezető fulleridek átalakulási hőmérsékletei [Dresselhaus et al., 1996 után]. (• :  $Rb_2CsC_{60}$ ,  $KRb_2C_{60}$ ,  $K_2CsC_{60}$ ,  $K_2RbC_{60}$  légköri nyomáson; O:  $RbCs_2C_{60}$  légköri- és nagynyomáson; • :  $Rb_3C_{60}$  légköri- és nagynyomáson;  $\Delta$ :  $K_3C_{60}$  légköri- és nagynyomáson;  $\blacktriangle$ :  $Na_2CsC_{60}$ , szaggatott vonal: számított  $T_c$ )

Az  $A_3C_{60}$  fulleridek szupravezető átalakulási hőmérsékleteit a 2.7 ábra összegzi a rácslánc,  $a$ , függvényében<sup>16</sup>. Itt alapvetően két típusú adatsorozat van feltüntetve. Egyrészt a különböző alkálifémek alkalmazásával (kémiai nyomás) különböző rácsláncú  $A_3C_{60}$  ötvözetek jönnek létre, ill. hidrosztatikus nyomás (fizikai nyomás) alkalmazásával változtatva a rácsláncot változik a  $T_c$ . A rácslánc növelésével növekszik az állapotsűrűség,  $N(E_F)$ , így  $\lambda$  is. Ez az oka annak, hogy  $T_c$  a rácslánc növelésével növekszik. A 2.7 ábrán látható szaggatott vonal a McMillan formulával számított  $T_c(a)$  függést mutatja  $V$ ,  $\mu^*$  és  $\omega_{in}$  optimalizált értékével. Az  $N(E_F)(a)$  függés paramétereit az elméleti számításokkal összhangban határozták meg [Satpathy et al., 1992]. Világosan látható, hogy a McMillan formula mennyire jól leírja a szupravezető átalakulási hőmérsékleteket a  $T_c$  egy teljes nagyságrendi változása esetén csak az állapotsűrűség változását feltételezve. A kémiai és a fizikai nyomás ekvivalenciája egyértelműsíti, hogy az alkáli ionok szerepe csak a rácstágítás illetve a töltésátadás a  $C_{60}$  molekuláknak, és a szupravezetésben nincs lényeges szerepük.

Az  $A_3C_{60}$  fulleridek szupravezetési mechanizmusának megértéséhez a másik döntő kísérlet az izotóp effektus. Fonon közvetítésű szupravezetés esetén  $T_c \sim M^\alpha$ , ahol  $M$  a szupravezetésért felelős fonon módushoz tartozó ion tömege. A BCS elméletben  $\alpha = 0.5$ . A kísérleti adatok szerint  $^{13}C \rightarrow ^{12}C$  helyettesítésnél  $\alpha \approx 0.3$  [Deaven et al., 1993], míg kísérleti pontosságon belül

<sup>16</sup> Az ábrán nincsenek feltüntetve a  $Na_2(RB, K)C_{60}$  fulleridek, melyekre  $T_c$  nem követi az  $A_3C_{60}$  fulleridekben tapasztalt görbét.

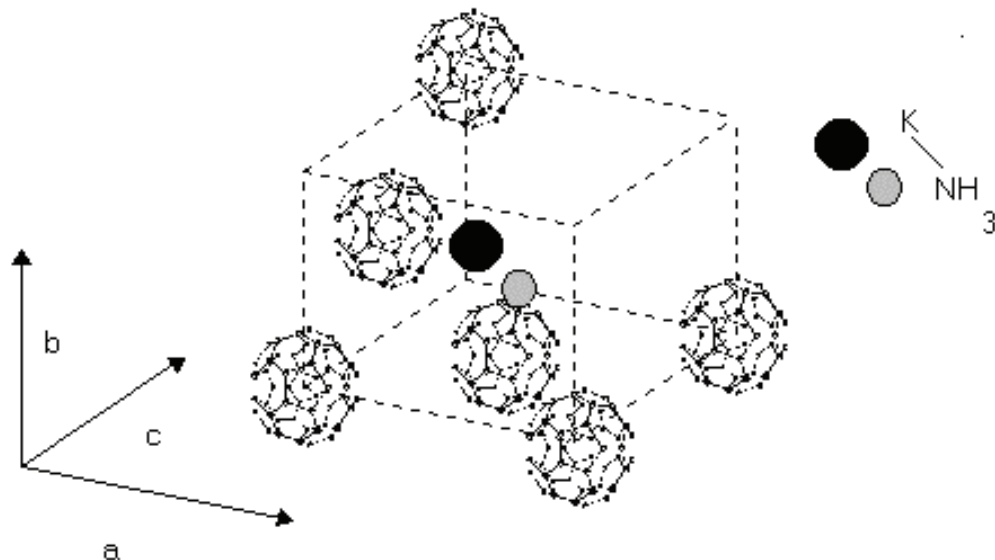
nincsen alkáli izotóp effektus [Ebbesen *et al.*, 1992]. Az  $\alpha \cdot 0.3$ -as érték, bár kisebb mint a BCS elméletbeli érték, mégis bizonyíték arra, hogy a vonzó elektron-elektron kölcsönhatást fononok közvetítik. Az alkáli izotóp effektus hiánya bizonyíték arra, hogy a  $C_{60}$  intramolekuláris fonon módusai vesznek részt a szupravezetésben, míg az alkálifém ionokhoz tartozó fononok nem vesznek részt ebben. Az  $\alpha = 0.5$  értékhez képest mért kisebb  $\alpha \cdot 0.3$  érték megmagyarázható az elektron-elektron kölcsönhatás és erős elektron-fonon csatolás figyelembevételével [Gunnarsson, 1995].

Összefoglalva, az  $A_3C_{60}$  fulleridek az erős korrelációk ellenére a fullerén molekula és a molekuláris kristályok magas szimmetriája miatt fémes tulajdonságúak. A szupravezetésért és az elektronok között fellépő vonzó kölcsönhatásért a  $C_{60}$ -labda saját, nagyenergiájú rezgési módusai felelősek, míg az alkáli atomok csak töltésdonor és rácsstabilizáló szerepet játszanak. A szupravezetési átalakulási hőmérsékletek leírhatóak a BCS elmélet elektron-elektron kölcsönhatásokat is figyelembevevő módosításával, az Eliashberg elmélettel.

### 2.3.2 Az $NH_3K_3C_{60}$ fullerid

Az eddigiekben megismert egyszerű összefüggés a rácsállandó és  $T_c$  között, (nevezetesen, hogy  $T_c$  nő a rácsállandó növelésével) olyan új módszereket motivált, melyekkel a rácsállandó a töltés-állapot megváltoztatása nélkül növelhető meg. A legsikeresebb és nagy visszhangot kiváltó eredmény Zhou és tsai. munkájához fűződik [Zhou *et al.*, 1993]. A szerzők ammónia interkalálással a  $Na_2CsC_{60}$  ( $T_c = 10.5$  K, *fcc* rácsállandója  $a = 14.132 \cdot$  [Prassides *et al.*, 1994]) szupravezető átalakulási hőmérsékletét növelték meg csaknem 20 K-nel: a keletkező stabil  $(NH_3)_4Na_2CsC_{60}$ -ban  $T_c = 29.7$  K, ( $a = 14.473 \cdot$ ). A kiinduló  $Na_2CsC_{60}$  szerkezetében 2 Na-ion található a tetraédes helyeken a nagy Cs-ion pedig az oktaédes helyet foglalja el. Zhou és tsai. azt találták, hogy  $(NH_3)_4Na_2CsC_{60}$ -ben a köbös szimmetria megmarad, azonban az alkáli ionok pozíciójában egy rendezetlen struktúra jelenik meg: a Cs, és a Na ionok fele a tetraédes helyen található, a maradék Na pedig az oktaédes helyen 4 darab  $NH_3$  által alkotott tetraéder közepén. Az ammónia interkalálási módszer lényege, hogy az alkáli dópolt fulleridet nagynyomású ammóniagőzben hokezelik (ld. bővebben 3.3 pont).

Hasonló módon próbált Rosseinsky és tsai. [Rosseinsky *et al.*, 1993] ammóniát interkalálni  $K_3C_{60}$ -ba ( $T_c = 19$  K). Az  $(NH_3)_4Na_2CsC_{60}$  gyártásánál alkalmazotthoz hasonló módszerrel stabilan keletkező  $NH_3K_3C_{60}$  fulleridben azonban nem figyelhető meg szupravezetés annak ellenére, hogy a töltésvitel Raman vizsgálatok szerint nem módosul az  $NH_3$  jelenléte miatt [Zhou *et al.*, 1995].



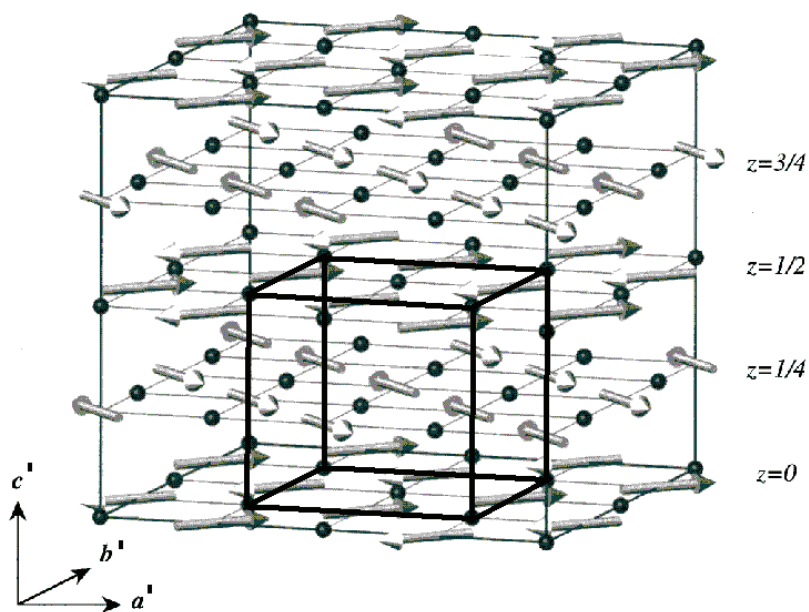
2.8 Ábra.  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$  fco elemi cellájának vázlata. Az fco szerkezetben a  $\text{C}_{60}$  molekulák az fcc rácsnak megfelelő pozíciókban találhatóak, ezekből néhányat mutatunk. A K-NH<sub>3</sub> komplex az (a,b) síkban van, az (a,b) sík lapátlójával majdnem párhuzamos. Elhelyezkedése az (a,b) síkon: K (0.07, 0.09), NH<sub>3</sub> (-0.06, -0.05) a rácsállandó egységeiben. A tetraédes K ionokat nem jelöltük [Rosseinsky et al., 1993].

Az  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$  fulleridben tehát a  $\text{C}_{60}$  töltésállapota  $(\text{C}_{60})^{3-}$ , akárcsak  $\text{K}_3\text{C}_{60}$ -ban. Az  $(\text{NH}_3)_4\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$ -nal szemben az  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$  kristályrácsa nem köbös, hanem lapcentrált ortorombos, fco (face centered orthorhombic). Az egy darab  $\text{NH}_3$  molekula a primitív elemi cellában található egyetlen oktaédes K-hoz kapcsolódik gyenge, van der Waals jellegű kölcsönhatással<sup>17</sup>. A K-NH<sub>3</sub> komplex<sup>18</sup> elhelyezkedését az fco elemi cellában a 2.8 ábra mutatja. A K-NH<sub>3</sub> komplex az (a,b) síkban van, és az (a,b) sík lapátlóiával majdnem párhuzamos 4 irány valamelyikében állhat. A komplex orientációja rendezetlen magas hőmérsékleteken, azonban  $T_S \cdot 150$  K alatt rendezetté válik [Ishii et al., 1999]. Az eredmények ismertetésénél látni fogjuk, hogy ennek a strukturális átalakulásnak nyomait az ESR eredményekben is megfigyelhetjük. A rendezett szerkezetet a 2.9 ábrán mutatjuk. Az  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$  fullerid elemi cella térfogata,  $V_c = 763 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$  nagyon hasonló a  $T_c = 31$  K-es szupravezető  $\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$  elemi cella térfogatához ( $a = 14.505 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ,  $V_c = 762.9 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$  [Fleming et al., 1991]). A rácsállandó (rácstérfogat) és  $T_c$  között megállapított empirikus összefüggés alapján az  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$  fulleridre is  $T_c \sim 30$  K-t várnánk, azonban az ortorombos szerkezetben ( $a = 14.971 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ,  $b = 14.895 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ,  $c = 13.687 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ) az a irány mentén a rácsállandó meghaladja a  $\text{Cs}_2\text{RbC}_{60}$  ( $T_c = 33$  K,  $a = 14.555 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ) rácsállandóját [Tanigaki et al., 1993]. Rosseinsky és tsai. ebből arra következtettek, hogy a szupravezetés

<sup>17</sup> A kölcsönhatás gyengeségére abból következtethetünk, hogy az  $\text{NH}_3$  reverzibilisen ki-be vihető 100 °C alkalmazásával, ld. 3.3 pont.

<sup>18</sup> Itt a komplex szó nem precíz, nem felel meg a kémiában használatos fogalomnak. Az  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$  irodalmában szokás "K-NH<sub>3</sub> complex"-ról beszélni.

hiánya megmagyarázható azzal, hogy a megnövelt rácsállandó miatti kisebb átfedési integrálok és a kristály alacsonyabb szimmetriája következtében az  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$  elektronikus tulajdonságai jelentősen különböznek az  $\text{A}_3\text{C}_{60}$  szupravezetők tulajdonságaitól.



2.9 Ábra.  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$  elemi cellája a rendezett állapotban. Fekete gömbök a  $\text{C}_{60}$  molekulákat, nyilak az antiferroelektromosan rendezett  $\text{K-NH}_3$  komplexeket jelölik. Bejelöltük a rendezetlen ( $T > 150$  K) szerkezet elemi celláját. A tetraédres K ionokat nem jelöltük. ( $a'=29.791 \text{ \AA}$ ,  $b'=29.873 \text{ \AA}$ ,  $c'=27.112 \text{ \AA}$ ) [Ishii et al., 1999].

Egymástól függetlenül Iwasa és tsai. [Iwasa et al., 1996], illetve Allen és tsai. [Allen et al., 1996] jutottak arra a következtetésre ESR és NMR, illetve ESR vizsgálatok eredményeképpen, hogy fém-szigetelő átalakulás következik be  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$ -ban 40 K-en. A továbbiakban vázoljuk e két munka legfontosabb eredményeit. Iwasa és tsai. az  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$ -ban megfigyelhető ESR jelet vizsgálták a hőmérséklet függvényében. Azt találták, hogy 40 K felett a vonalszélesség nagyon hasonló a  $\text{K}_3\text{C}_{60}$  "anya-rendszer" ("mother-compound") ESR vonalának szélességéhez. Az ESR jel intenzitásából mérhető spin-szuszeptibilitás,  $\chi_s$ , némiképp függött a hőmérséklettől, de az abszolút értéke közel volt a  $\text{K}_3\text{C}_{60}$  spin-szuszeptibilitásához. Ezek a megfigyelések arra utalnak, hogy az  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$  is fém 40 K felett (a normál állapotában), mégpedig a sáv szerkezet és állapotsűrűség tekintetében a  $\text{K}_3\text{C}_{60}$ -hoz nagyon hasonló tulajdonságokkal. 40 K alatt az ESR intenzitás drasztikusan lecsökkent úgy, hogy az átmenetnél a makroszkopikus, SQUID módszerrel mért szuszeptibilitás nem változott meg. Hasonló viselkedés a fulleridek irodalmában már ismert volt a  $\text{RbC}_{60}$  egydimenziós vezető polimerben Chauvet, Jánossy és társaik [Chauvet et al., 1994] vizsgálataiból. Az utóbbi szerzők ezt a viselkedést az egydimenziós  $\text{RbC}_{60}$  vezető polimer fém-szigetelő átalakulásával magyarázták, amit az alacsony dimenziós instabilitás hajt, és az alapállapot spin-sűrűség hullám, SDW (Spin Density Wave) amelyben a lokalizált elektronok antiferromágnesesen rendezettek. Erosen motiválva ez utóbbi munka által, Iwasa és

tsai. azt a következtetést vonták le az adataikból, hogy az  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$  alapállapota is antiferromágneses szigetelő, azonban ebben a háromdimenziós anyagban az erős korreláció (az  $\text{A}_3\text{C}_{60}$  fulleridekhez képest kisebb sávszélesség miatt) és nem az alacsony dimenzionalitás a fém-szigetelő átmenet hajtóereje. Iwasa és tsai. szerint tehát a 40 K-en megfigyelt átalakulás Mott-Hubbard (MH) fém-szigetelő átmenetként értelmezhető, és a rendszer alapállapota antiferromágnesesen rendezett szigetelő. Ilyen értelemben az  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$  rendszer analóg a  $\text{V}_2\text{O}_3$ -mal, ahol szintén véges hőmérsékleten MH átalakulás következik be [Carter *et al.*, 1994]. Az ESR vizsgálatokkal párhuzamosan végzett NMR vizsgálatok meglepő eredményt adtak: a  $^{13}\text{C}$  NMR jel nem változott a 40 K-es átalakulás alatt. Az antiferromágneses átalakulásnál a várakozás az, hogy az antiferromágnesesen rendezett spinek lokális terei miatt a  $^{13}\text{C}$  NMR vonal mágnésesen kiszélesedik. Mivel ez nem történt meg, Iwasa és tsai. a rendszernek azt a meglehetősen szokatlan alapállapotot posztulálták, melyben az alapállapot antiferromágnesesen rendezett, azonban egy 3D rendszertől teljesen szokatlan módon a rendezett spin rendkívül kicsi,  $10^{-3} \mu_B$ . Ezt az ellentmondást Iwasa és tsai. nem tudták értelmezni. Allen és tsai. közleményükben az ESR jel lényegében hasonló viselkedéséről számolnak be, azonban ezek a szerzők az NMR vonalak mérésének hiányában nem vonnak le a következtetést a rendezett momentum nagyságára vonatkozóan.

Az eddigiekben a saját,  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$  alacsony hőmérsékletű viselkedésének megértését célzó ESR vizsgálatainkat megelőző irodalmi eredményekről számoltunk be. A továbbiakban a munkánkkal párhuzamosan folyó vizsgálatokról és irodalmi eredményekről lesz szó. Amint látni fogjuk, két másik csoport, NMR [Tou *et al.*, 2000] ill.  $\mu\text{SR}$  [Prassides *et al.*, 1999] módszereket alkalmazva, tőlünk függetlenül jutott az alapállapot antiferromágneses viselkedését megerősítő eredményekre. Látni fogjuk, hogy a normál állapot fémes vagy szigetelő jellegének kérdésében azonban eltérés van az eredmények között.

A fenti, Iwasa és tsai. publikációjában [Iwasa *et al.*, 1996] az ESR és NMR mérések között megtalálható diszkrétancia (az NMR jel nem szélesedik 40 K alatt) feloldódott Tou és tsai. munkájában [Tou *et al.*, 2000]. Nagyobb tisztaságú  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$  mintákat vizsgálva ez utóbbi szerzők megmutatták, hogy a korábban [Iwasa *et al.*, 1996] vizsgált  $^{13}\text{C}$  NMR vonal egy szennyezés fázisból ered és a "valódi"  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$  anyagból jövő  $^{13}\text{C}$  NMR vonal a 40 K-es átalakulás alatt mágnésesen kiszélesedik, mégpedig úgy, hogy a rendezett fázishoz körülbelül  $1 \mu_B$  rendezett momentum tartozik. A  $^{13}\text{C}$  NMR méréseket 9.4 T-ban végezték. A megfigyelt kiszélesedett NMR vonal úgy volt értelmezhető, hogy a 9.4 T jóval nagyobb, mint a spin-flop tér (SF) így a spinek az antiferromágnesesen rendezett állapotban a külső térre merőlegesen állnak. A normál állapot vizsgálatánál Tou és tsai. azt találták, hogy a normál állapotban a  $^{13}\text{C}$  spin-rács relaxáció,  $T_1$ , hőmérséklet függése leírható lokalizált, antiferromágnesesen kölcsönható paramágneses spinekkel. Ez azt jelentené, hogy az  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$  már 40 K felett is Mott-Hubbard szigetelő, ezáltal a momentumok lokalizálódnak a  $\text{C}_{60}$  molekulákon, 40 K alatt pedig a paramágneses spinek antiferromágneses rendeződése következik be. A normál állapot

szigetelő tulajdonságára vonatkozó megállapítás ellentmond ugyanezen szerzők korábbi állításának. Amint látni fogjuk, saját mérési eredményeink fémes viselkedéssel vannak összhangban.

Prassides és tsai. [Prassides *et al.*, 1999] zérus tér műion spin forgás, ZF- $\mu$ SR (Zero Field Muon Spin Rotation) kísérletekben az  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$ -nal izostrukturális, és izoelektronikus  $\text{ND}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$ -ban 40 K alatt lokális belső tereket találtak. A belső terek jelenléte a ZF- $\mu$ SR mérésekben nem egyértelmű bizonyíték az antiferromágneses rend kialakulására. A kísérleti eredmények magyarázhatóak lettek volna pl. spin-üveg alapállapottal is. Ez utóbbi szerzők, a kísérleti eredmény kiértékelésekor nagymértékben motiválva voltak a korábbi kísérletek és várakozásaik által, ezért értelmezték eredményeiket mint “egyértelmű bizonyítékot” az AF alapállapot mellett. Amint látni fogjuk ebben a dolgozatban, az antiferromágneses alapállapotra utaló egyértelmű bizonyíték a saját ESR méréseinkből adódik az ún. Antiferromágneses Rezonancia, AFMR (AntiFerroMagnetic Resonance) megfigyelésével. A ZF- $\mu$ SR mérésekből a normál állapot tulajdonságairól nem lehet következtetéseket levonni.

Összefoglalva az  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$ -ról az irodalomban található ismereteket azt mondhatjuk, hogy a rendszer a megnövekedett rácsállandó és a lecsökkent szimmetria<sup>19</sup> miatt nem szupravezető<sup>20</sup>. A 40 K-es átalakulás természete a doktori dolgozatban tárgyalt mérések és értelmezésük idején nem volt tisztázott. A saját méréseinkben adtunk egyértelmű bizonyítékot az antiferromágneses rendeződésre 40 K alatt, amivel a párhuzamosan folyó NMR és ZF- $\mu$ SR kísérletek összhangban

---

<sup>19</sup> A köbös szimmetria fontossága a fémes viselkedés kialakulásában nem volt egyértelmű az  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$ -at vizsgáló, itt ismertetett közleményekben.

<sup>20</sup> Meg kell említenünk, hogy  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$ -ban  $p \sim 10$  kbar nyomás alatt szupravezetést találtak [Zhou *et al.*, 1995], ezt az eredményt ugyanennek a csoportnak a társszerzői nem tudták néhány évvel később reprodukálni, így ezt az eredményt nem tekinthetjük megerősítettnek.



voltak. A saját mérésünkben fémesként azonosított normál állapotot az NMR mérésekben szigetelonek találták, így a normál állapot kérdése jelenleg is vitatottnak tekinthető.

### 3. Kísérleti módszerek

Ebben a fejezetben tekintjük át a mérési technikával és a mintákkal kapcsolatos ismereteket.

#### 3.1. Mágneses rezonancia módszerek alapjai

A mágneses rezonancia mérés technika a kísérleti szilárdtestkutatás egy elterjedten alkalmazott eszköze. Két alaptípusa a Mágneses Rezonancia (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) és az Elektron Spin Rezonancia (Electron Spin Resonance, ESR), attól függően, hogy a mágneses rezonanciát az atommagokon vagy elektronokon figyeljük meg. E két hagyományos módszerrel kívül gyakran találkozhatunk a két módszer kombinációjából származó egyéb módszerekkel.

Az NMR módszert alkalmazva az atommagok mindig lokális mágneses próbaként viselkednek, míg az ESR módszerben az elektronok melyek a rezonanciát adják, lehetnek i.) egymással gyengén kölcsönható lokalizált elektronok, ii.) delokalizált vezetési elektronok, illetve iii.) erosen csatolt, kollektív rezonanciát adó elektronok. E három esetre lehet példa a i.)  $Gd^{3+}$  ion 4f elektronjai a híg Gd dópolt Gd:YBCO-ban, ii.)  $K_3C_{60}$  fém vezetési elektronjai, illetve iii.) az antiferromágnesesen csatolt spinek  $NH_3K_3C_{60}$ -ban a Néel hőmérséklet alatt.

A mágneses rezonancia módszerek ismertetéséhez vizsgáljuk meg egy külső mágneses térbe helyezett mágneses dipólus impulzusmomentumának mozgásegyenletét:

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (3.1)$$

A dipólus mágneses momentuma arányos az impulzusmomentumával, azaz:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J} \quad (3.2)$$

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

$$\frac{d\langle \vec{\mu} \rangle}{dt} = \langle \vec{\mu} \rangle \times (\gamma \vec{H}) \quad (3.3)$$

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

$$\omega = \gamma H \quad (3.4)$$

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  $H_0$ . 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  $T_1$ , ún. 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, mágnesezettsége a más mágneses atomokkal való kölcsönhatáson keresztül lebomlik. Ezt a  $T_2$ , spin-spin vagy transzverzális relaxációs idővel vesszük figyelembe. A perturbáló tér,  $\vec{H}_1(t)$  legyen  $x$  irányú, azaz:

$$\vec{H}_1(t) = \vec{i} H_1 e^{i\omega t} \quad (3.5)$$

E perturbáció hatása alatt álló mágneses rendszer mozgásegyenletei, a fenti relaxációk figyelembevételével az ún. Bloch egyenletek [Slichter, 1990]:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma (\vec{M} \times \vec{B})_x - \frac{M_x}{T_2} \quad (3.6a)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma (\vec{M} \times \vec{B})_y - \frac{M_y}{T_2} \quad (3.6b)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma (\vec{M} \times \vec{B})_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (3.6c)$$

Itt  $\vec{H}$  jelöli a két mágneses tér eredőjét. Az egyenletekben látható, hogy a  $T_1$  relaxációs adja meg a  $z$  komponens relaxációját, míg  $T_2$  az  $x$  és  $y$  komponensekét. Ez a már említett longitudinális ill. transzverzális relaxációs idő elnevezések eredete.

Amennyiben  $H_1$  elegendően kicsi, a Bloch egyenletekből meghatározhatjuk a gerjesztéssel fázisban ( $M_x$ ) és 90 fokos fázisban ( $M_y$ ) lévő mágnesezettség komponenseket. Ebből definiálhatjuk a komplex dinamikus szuszceptibilitást,  $\chi = \chi' - i\chi''$  ahol:

$$\chi' = \chi_0(\omega_0 T_2) \frac{(\omega_0 - \omega) T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} \quad (3.7a)$$

$$\chi'' = \chi_0(\omega_0 T_2) \frac{1}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} \quad (3.7b)$$

A komplex dinamikus szuszceptibilitás - bár itt a Bloch egyenleteken keresztül vezettük be - egy általában is használatos mennyiség. A mágneses rezonancia mérésekben ez a közvetlenül



mérhető mennyiség. Gyakori az is, hogy egyéb paraméterek pl. a relaxációs idok mérése nyújt hasznos információt összetett rendszerekről.

A kvantummechanikai leírásban a legegyszerűbb esetben az atomi energiaszintek ekvidisztáns Zeeman energianívók:

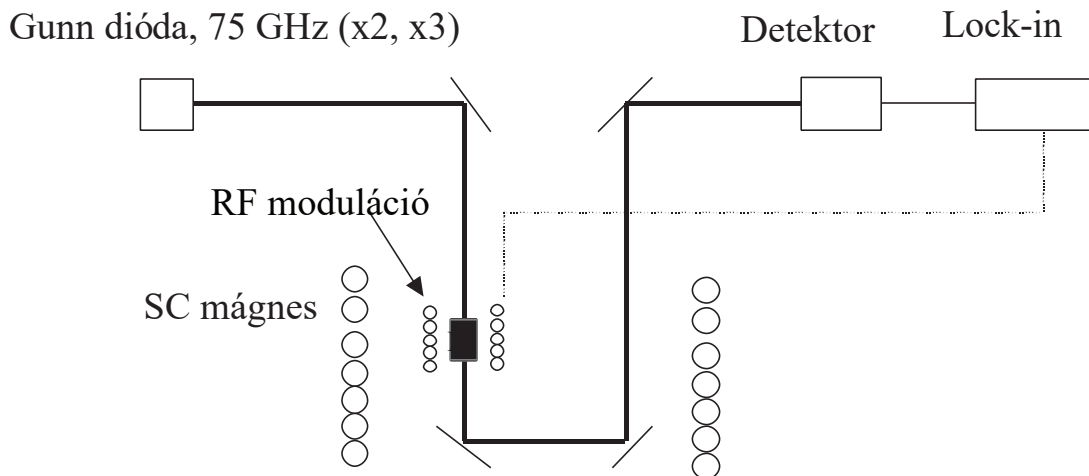
$$E = \gamma \hbar H_0 S_z \tag{3.8}$$

ahol  $S_z = -S, -S + 1, \dots, S$ . Mivel  $\omega = \gamma H_0$ , ezért a rezonáns átmenet frekvenciája éppen két energiaszint szeparációjának megfelelő gerjesztéshez tartozik. Ezzel az interpretációval láthatjuk, hogy a mágneses rezonanciámódszerekkel adott külső tér esetén energianívók energiakülönbségét tudjuk meghatározni. Vagy megfordítva, adott energiakülönbséghez mérjük a szükséges mágneses teret, mely szeparálja az energiaszinteket.

Az NMR módszerekben az ESR mérés technikában alkalmazott folytonos gerjesztéstől eltérően pulzusszerűen alkalmazzuk a gerjesztést. Ennek elsősorban az az oka, hogy az NMR rezonanciavonalak több nagyságrenddel "élesebbek" mint az ESR vonalak, így a rezonancia spektrum sok esetben közvetlenül nyerhető a pulzusok után megfigyelt transzverzális mágnesesség időfüggésének Fourier transzformáltjából. A pulzusmódszerek előnye, hogy  $T_1$  és  $T_2$  közvetlenül mérhető.

### 3.2. Berendezések

Három különböző kísérleti berendezést alkalmaztunk a dolgozat eredményeinek elkészítéséhez, nagyfrekvenciás ESR spektrométert, hagyományos 9 GHz-es ESR spektrométert, és 7.5 T-n működő NMR spektrométert. A továbbiakban e berendezéseket ismertetjük.



3.1. Ábra. Nagyfrekvenciás ESR berendezés blokkvázlata. Szírozás jelöli a mintát. A vastag folytonos vonalak a túlméretezett hullámvezeteket mutatják. A mikrohullámot tükrökkel irányítjuk.

A laboratóriumunkban működő nagyfrekvenciás ESR berendezés blokkvázlata a 3.1. ábrán látható. A berendezést 1994 óta építette Jánossy András, Oszlányi Gábor és Fehér Titusz. A folyamatos működtetésre 1996 óta kerül sor. 1999 tavasza óta működik a 35 GHz-es frekvencia, amit Murányi Ferencsel együtt építettünk. A nagyfrekvenciás ESR berendezésben frekvencia-stabilizált forrásból túlméretezett hullámvezetón jut el a mikrohullám a mintához, amely egy szupravezető mágnes (SC mágnes) kriosztátjában van elhelyezve. A hőmérsékletet 1.5-400 K tartományban lehet stabilan vezérelni. A méréseket a mágneses tér folyamatos változtatásával, tér-sweep-pel végezzük. Kétféle üzemmódban, a mágneses tér kis rádiófrekvenciás (RF) modulációjával, vagy a mikrohullám amplitúdójának RF modulációjával tudunk fázisérzékeny (*lock-in*) detektálási technikát alkalmazni. A 75 GHz-es mikrohullámú forrás egy Gunn-dióda, melyet nagystabilitású kvarc-oszcillátorokhoz stabilizáltak *phase-locked-loop* technikával, az így elért stabilitás  $\sim 10^{-7}$ . Ezt az alapfrekvenciát lehet nemlineáris mikrohullámú elemekkel két- illetve háromszorozni. A 35 GHz-es oszcillátor egy, a mágnesen kívül elhelyezett mikrohullámú üreg rezonanciájához van stabilizálva Fülöp Ferenc által készített *automatic-frequency control* egységgel, a 35 GHz-es frekvencia stabilitása  $\sim 10^{-5}$ . A mintát a 35 GHz-es mikrohullámú üregben és a kriosztátban elhelyezve, a hagyományos ESR berendezésekhez hasonlóan is lehet mérni. A nagyfrekvenciás ESR berendezés alapvető különbsége a hagyományos, 9 GHz-en működő ESR berendezésekhez és a már kereskedelemben is kapható Bruker gyártmányú 95 GHz-es ESR berendezéshez képest az, hogy nem tartalmaz keskeny frekvenciasávú mikrohullámú elemeket. Ezért a minta és a hullámvezető elemek változtatása nélkül tudunk különböző ESR frekvenciákon dolgozni. Ez az előny egyben hátrány is, mert a keskenysávú elemekkel (hullámvezető, üreg) a berendezés érzékenysége legalább egy nagyságrendet javulna. Az általunk vizsgált rendszereknél azonban az érzékenység nem jelentett jelentős korlátot. A mikrohullámú üreg hiánya egyben elengedhetetlen szupravezető rendszerek vizsgálatához, hiszen szupravezetőkben az ún. vortex-zaj lehetetlenné teszi a mérést. Az adatgyűjtést, a mágneses tér és a hőmérséklet szabályozást számítógép végzi, így a mérés nagymértékben automatizált. A szupravezető mágnes hiszterézise miatt szükség van *g*-faktor kalibrációra. Ezt a mintával együtt behelyezett ismert *g*-faktorú BDPA (*a.g.*-bisdiphenylene-*b*-phenylallyl,  $^{BDPA}g = 2.00359$ ) ESR spektrumának felvételével értük el.

A 9 GHz-es ESR méréseket Forró László laboratóriumában végeztem (Ecole Polytechnique, Federal de Lausanne, Lausanne, Svájc) egy kommersziális Bruker ESP300 spektrométeren. A mikrohullámú üreg és egyéb keskenysávú elemek használata miatt mód van a spinszuszceptibilitás reprodukálható meghatározására. Az ESR jelből meghatározható spinszuszceptibilitást  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -val kalibráltuk.

Az NMR mérések egy házilag épített, de minden paraméterében konvencionálisnak számító NMR spektrométeren készültek Henri Alloul laboratóriumában (Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Sud, Orsay, Franciaország). Az  $^{89}\text{Y}$  NMR mérésekben az eltolódást  $\text{YCl}_3$  vizes oldatához képest mérjük. A méréseket a szokásos  $\pi/2 - \pi$  pulzusok után kapott

*spin-echo* akkumulálásával végeztük. Két akkumulációt a  $\tau$  *repetíciós-ido* választ el egymástól, melyet a 0.1-750 sec tartományban változtattunk.

### 3.3. A kísérletekben használt minták jellemzői

#### 3.3.1 YBCO anyagcsalád mintái

A  $Gd_{0.01}Y_{0.99}Ba_2Cu_3O_{6+x}$  egykristály mintákat Jonathon Hodby csoportja készítette (C.Chen, A. J. S. Chowdhury, és J. W. Hodby, Clarendon Laboratory, Parks Road, Oxford, Egyesült Királyság). A köztes,  $0 < x < 1$  oxigén-koncentrációban készített mintákat a saját kísérleteinkhez redukáltuk 800 °C-on 72 órás hokezeléssel dinamikus vákuumban, Pekker Sándor segítségével (Központi Fizikai Kutató Intézet). Ezzel a módszerrel  $x$  értéke tipikusan néhány %. A hosszú hokezésre azért van szükség, mert a jó minőségű egykristályokban lassú az oxigén diffúziója. A megfigyelt keskeny Gd vonalak bizonyítják, hogy az oxigén koncentrációja homogénen kicsi a mintában. Több, azonos készítésből származó mintát is redukáltunk különböző időpontban a kísérleteinkhez, és ebből két mintát vizsgáltunk részletesen. A minták síklapka alakúak voltak, tipikusan 1 mm x 1 mm felülettel és 0.1 mm vastagsággal a  $c$  kristálytani irány mentén. Az  $Gd^{3+}$  ESR spektrum minősége bizonyítja, hogy mintáinkban igen alacsony szennyező koncentráció lehet csak jelen, és kristálytanilag is igen homogének a minták.

A Pr dópolt YBCO és Gd dópolt PrBCO pormintákat Nicole Blanchard és Gaston Collin készítette (Laboratoire Léon Brillouin, CE Saclay, Commissariat à l'Énergie Atomique-Centre National de la Recherche Scientifique, Gif sur Yvette, Franciaország). A Pr:YBCO mintákat Jean-Francis Marucco laboratóriumában (Laboratoire des Composés Non-Stoichiométriques, Université Paris-Sud, Orsay, Franciaország) hokezeltük a köztes oxigén koncentráció elérésére, a laboratórium saját tömeg-gravimetriás kalibrációja alapján. Az így elkészült mintákat *Stycast 1266* epoxy-ban a keményedés során, 24 óra alatt 7.5 T mágneses térben a  $c$  kristálytani irány mentén orientáltuk. Az orientálatlan por és a már orientált minták kis darabjait SQUID módszerrel ellenőriztük és a szupravezető átalakulási hőmérsékletek megfeleltek az oxigén és Pr tartalom alapján várt értékeknek. Az  $^{89}Y$  NMR vonal szögfüggése megadta, hogy a porszemcsék a szokásos mértéknek megfelelően (néhány fok bizonytalansággal) orientálódtak. A Gd:PrBCO mintákat dinamikus vákuumban 24 órán át hokezeltük Budapesten, hogy minél kisebb oxigén tartalmat érjünk el. *Uverapid 20* kétkomponensű ragasztóban orientáltuk a mintákat 8 T mágneses térben a ragasztó kötése során. A  $Gd^{3+}$  ESR spektrum alapján az oxigén-koncentráció kicsi (néhány %) és igen homogén. A minták néhány fokon belül pontosan orientáltak.

### 3.3.2 NH<sub>3</sub>K<sub>3</sub>C<sub>60</sub>

Az NH<sub>3</sub>K<sub>3</sub>C<sub>60</sub> pormintákat Hideo Shimoda és Yoshihiro Iwasa készítette (Japan Advanced Institute of Science and Technology, Tatsunokuchi, Ishikawa, Japán). Az NH<sub>3</sub>K<sub>3</sub>C<sub>60</sub> elso szintetizálói, Rosseinsky és tsai. által kidolgozott módszert követték [Rosseinsky *et al.*, 1993]. Ennek lényege, hogy eloször K<sub>3</sub>C<sub>60</sub>-at készítenek, majd ezt reagáltatják ammóniával. A K<sub>3</sub>C<sub>60</sub> K és C<sub>60</sub> sztöchiometrikus keverékéből készül 1 hónapos, 400 °C-os hőkezeléssel. Az így kapott K<sub>3</sub>C<sub>60</sub> port röntgen diffrakciós és szupravezető hányad mérésekkel ellenőrzik. Ezután a K<sub>3</sub>C<sub>60</sub> port egy kvarc-csőbe helyezve 0.5 bar nyomású tiszta ammóniagőzbe helyezik szobahőmérsékleten 20 percig. Ezután a csövet lezárva 100 °C-on hőkezelik 1-2 hónapos időtartamig. Az így keletkező anyagot röntgen módszerrel karakterizálva kiderül, hogy nominálisan kristályos NH<sub>3</sub>K<sub>3</sub>C<sub>60</sub>-at tartalmaz, bár kismennyiségű "szennyező" K<sub>3</sub>C<sub>60</sub> is megtalálható benne. Meggondolható, hogy a több hónapos hőkezelés azért szükséges, mert a viszonylag alacsony, 100 °C-os hőmérsékleten az ammónia diffúziója igen lassú, azonban magasabb hőmérsékleteket nem lehet használni, mert akkor még a végtermékben az ammónia egyensúlyi koncentrációja nem a kívánt sztöchiometriának megfelelő érték. Zhou és tsai. [Zhou *et al.*, 1995] vizsgálták az NH<sub>3</sub> nyomás és hőkezelési hőmérséklet hatását a keletkező végtermékre *in-situ* röntgen diffrakciós módszerrel. Megmutatták, hogy pl. magasabb hőmérsékleteken (>150 °C) egyáltalán nem keletkezik NH<sub>3</sub>K<sub>3</sub>C<sub>60</sub>. Nagyobb NH<sub>3</sub> nyomást alkalmazva, 100 °C-os hőkezelés mellett magasabb NH<sub>3</sub> tartalmú rendszerek keletkeznek, mely a jelenlegi tárgyalásnak nem témája.

Számos mintát vizsgáltunk, melyek különböző minőségűek voltak a röntgen spektrumok szerint. Minden vizsgált mintán azonos viselkedést figyeltünk meg. Ezekben a mintákban a mi kísérleteinkkel párhuzamosan folytak az NMR, illetve hasonló módon készült ND<sub>3</sub>K<sub>3</sub>C<sub>60</sub> mintákban a ZF-μSR mérések. A kapott minták üvegampullában érkeztek, amit át kellett rakni nagy tisztaságú kvarc-csőbe az ESR mérésekhez. A tipikusan 10 mg-os mintákban kielégítő jel/zaj viszonyt kaptunk.

## 4. Analízisben alkalmazott módszerek

Ebben a fejezetben ismertetjük azokat a módszereket, melyekkel a kísérleti adatainkat kiértékeljük. A doktori dolgozat anyagának megfelelően két témakört, az YBCO-ba ágyazott lokális próbatestek és az  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$ -ban detektált AFMR módszerek használatát ismertetjük.

### 4.1. Lokális terek mérése $(RE, Y)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -ban

#### 4.1.1. $\text{Gd}^{3+}$ ESR spektruma $\text{Gd:YBCO}$ -ban

Az YBCO-ba dópolt, az Y helyére kerülő  $\text{Gd}^{3+}$  Hamilton operátora:

$$H = H_{ion} + H_{s-p} + H_{Zeeman} + V_{cr} + H_{Gd-Cu(2)} \quad (4.1)$$

ahol  $H_{ion}$  jelöli az a  $\text{Gd}^{3+}$  ion Hamilton operátorát a spin-pálya kölcsönhatás nélkül.  $H_{s-p}$  jelöli a spin-pálya,  $H_{Zeeman}$  a Zeeman kölcsönhatás Hamilton operátorát.  $V_{cr}$  jelöli a kristálytól származó elektrosztatikus potenciált (kristálytér),  $H_{Gd-Cu(2)}$  a  $\text{Gd}^{3+}$  kölcsönhatását a Cu(2) atomokkal. A különböző tagok sorrendje a Hamilton operátorban követi ezen tagok nagyságát a nagyteru ESR módszerben. A  $\text{Gd}^{3+}$   $4f^7$  konfigurációja a 4f héj félig betöltéséhez tartozik, a Hund-szabályoknak megfelelő spin-állapota  $L = 0$ ,  $S = 7/2$ ,  $J = 7/2$ , azaz  ${}^8\text{S}_{7/2}$ . A ritkaföldfémekben tipikus, hogy a spin-pálya kölcsönhatás lényegesen nagyobb, mint a kristálytér és a szokásos Zeeman energia. Így e két utóbbit perturbációként kezelhetjük. A spin-pálya kölcsönhatás az az erős LS csatolás miatt az alapállapotot a  $J$  kvantumszámhoz tartozó  $J_z$  kvantumszámmal indexelhetjük. A  ${}^8\text{S}_{7/2}$  alapállapothoz gyengén keveredik a  ${}^6\text{P}_{7/2}$  első gerjesztett állapot, ez okozza, hogy a  $\text{Gd}^{3+}$  tiszta  ${}^8\text{S}_{7/2}$  alapállapotára várt  $g = 2.0023$  szabad elektron  $g$ -faktora helyett  $g \approx 1.99$ -et mérhetünk. A keveredés mértékét a spin-pálya kölcsönhatás és a kristálytér határozza meg. Az így kialakuló  $g$ -faktor főleg az orbitális kvantumszámmal rendelkező ritkaföldfémekre igen tág határok között változhat, és nagyban függ az ion lokális környezetétől [Abragam and Bleaney, 1970]. Ezért a legtöbb esetben az empirikus  $g$ -faktor értékeket célszerű használni, és az alapállapot  $J$  multipletten vizsgálni a kristálytér hatását.

A Zeeman Hamiltonian:

$$H_{Zeeman} = \underline{g}\mu_B \underline{H} \cdot \underline{J} \quad (4.2)$$

ahol  $\underline{g}$  a  $\text{Gd}^{3+}$   $g$ -tenzora,  $\underline{H}$  a mágneses tér vektora. Kristálytér kölcsönhatás nélkül a  $2J+1$ -szeresen degenerált  $J_z$  állapotok ekvidisztánsan felhasadnak. A kiválasztási szabályoknak megfelelően a szomszédos nívók közti átmentek valószínűsége:

$$W_{J_z \rightarrow J_z+1} \propto J(J+1) - J_z(J_z+1) \quad (4.3)$$

Ez adja a magas homérsékleteken megfigyelhető 7:12:15:16:15:12:7 intenzitás arányokat a  $|J_z\rangle \rightarrow |J_z + 1\rangle$  jelölésben a  $|-7/2\rangle \rightarrow |-5/2\rangle, \dots, |5/2\rangle \rightarrow |7/2\rangle$  átmenetekre. A nagyteru ESR kísérletekben a kristálytér csak kicsit keveri az állapotokat, így  $J_z$  jó kvantumszám, és az átmeneti valószínűségek is csak kicsit térnek el a tiszta Zeeman esettől.

A kristálytér elméletéről részletes leírás található Abragam és Bleaney összefoglaló munkájában [Abragam and Bleaney, 1970], valamint Hutchings összefoglalójában [Hutchings, 1964]. A továbbiakban az analízisünk szempontjából praktikus ismeretekre szorítkozunk. A  $V_{cr}$  kristálytér megszünteti a  $J$  alapállapot  $2J+1$ -szeres degenerációját. Az iont körülvevő elektrosztatikus potenciál szimmetriájától (mely tükrözi a lokális környezet szimmetriáját) függ, hogy a degeneráció milyen mértékben szunik meg. A kristálytér hatására a perturbációszámítás első rendjének mátrixelemei:

$$V_{L,S,J,J_{z1},J_{z2}} = \langle L,S,J,J_{z1} | V_{cr} | L,S,J,J_{z2} \rangle \quad (4.4)$$

A  $V_{cr}$  potenciált harmonikus gömbfüggvények szerint sorba fejthetjük:

$$V_{cr} = \sum_{n,k} A_n^k r^n Y_n^k(\vartheta, \varphi) \quad (4.5)$$

ahol az  $A_n^k$  numerikus faktorokra  $A_n^k \propto \frac{\partial^n V}{\partial r^k}$ . A mátrixelemek kiszámítására két módszer létezik [Hutchings, 1964], az ún. direkt módszer, melyben a mátrixelemeket a radiális, illetve impulzus momentum sajátfüggvények ismeretében számítjuk ki, valamint az algebrai vagy operátor ekvivalens módszer, melyben csoportelméleti eredményeket felhasználva, a kristály szimmetriáinak ismeretében számítjuk ki a mátrixelemeket. A direkt módszert részleteiben ismerttettem egy korábbi munkában [Simon, 1997], és a továbbiakban csak az operátor ekvivalens módszerrel lesz szó. A Wigner-Eckart tételnek megfelelően a fenti 4.4 kifejezésben, gömbfüggvényekből kiszámítandó mátrixelemek helyett áttérhetünk az impulzus-momentum operátorok mátrixelemeinek kiszámítására. A Wigner-Eckart tétel kimondja, hogy két operátor mátrixelemei egymásba transzformálhatók amennyiben azonos csoporttulajdonságokkal rendelkeznek. Ez itt teljesül, hiszen a teljes impulzus-momentum operátorai azonosan transzformálódnak a 3 dimenziós forgatásokkal szemben, mint a gömbfüggvények. A következő példa szemlélteti a megfeleltetést, és az operátor ekvivalensek konstrukcióját:

$$\begin{aligned} \langle L,S,J,J_{z1} | r^2 Y_2^0 | L,S,J,J_{z2} \rangle &= \langle L,S,J,J_{z1} | 3z^2 - r^2 | L,S,J,J_{z2} \rangle = \\ &= \alpha_J \langle r^2 \rangle \langle L,S,J,J_{z1} | 3J_z^2 - J(J+1) | L,S,J,J_{z2} \rangle \end{aligned} \quad (4.6)$$

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

$$O_2^0 = 3J_z^2 - J(J+1) \quad (4.7)$$

Ezzel a jelöléssel leírva a mátrix elemeket:

$$M_{L,S,J,J_{z1},J_{z2}} = \langle L,S,J,J_{z1} | \sum_{n,k} B_n^k O_n^k | L,S,J,J_{z2} \rangle \quad (4.8)$$

A  $B_n^k$  faktorok jelölik az empirikus zérus tér felhasadás paramétereit (Zero Field Splitting, ZFS)<sup>21</sup>. A kristálytérben való felhasadás és így az energianívók kiszámításának menete az, hogy a kristály szimmetriáját tükröző néhány  $B_n^k$  ZFS-paraméterrel felépített mátrixot diagonalizáljuk. A tetragonális szimmetriához tartozó kristálytér-Hamiltoniant az operátor ekvivalens technika jelölésben, az irodalomban szokásos jelöléseket alkalmazva [Rockenbauer *et al.*, 1992]:

$$H_{tetra} = \frac{1}{3}b_2^0O_2^0 + \frac{1}{60}b_4^0O_4^0 + \frac{1}{60}b_4^4O_4^4 + \frac{1}{1260}b_6^0O_6^0 + \frac{1}{1260}b_6^4O_6^4 \quad (4.9)$$

Az  $O_n^k$  kristálytér-operátorok tabulálva vannak pl. Abragam és Bleaney munkájában [Abragam and Bleaney, 1970]. A kristálytér illetően felírása feltételezi a  $\mathbf{J}$  operátor  $z$  kvantálási tengely menti négyfogású szimmetriát. Ez tetragonális YBCO-ra azt jelenti, hogy a kvantálási tengely egybeesik a kristálytani  $c$  iránnyal. Más koordináta-rendszerben felírva a kristálytér-Hamiltonian bonyolultabb alakot ölt.

A Gd:YBCO-ban Gd-Cu(2) kölcsönhatás a  $Gd^{3+}$   $4f$  elektronjainak és a Cu(2)-n lévo elektronok közti kicserélődési kölcsönhatásból ered. A fémes Gd:YBCO-ban ez eredményezi az *ESR Knight-shift*-et [Fehér, 2001]. Az AF Gd:YBCO-ban a kölcsönhatást leírhatjuk a  $Gd^{3+}$  és a Cu(2) hely  $Cu^{2+}$  spinjeinek kölcsönhatásával. Feltételezve, hogy ez a kölcsönhatás izotróp, egyetlen Gd-Cu(2) párra:

$$H_{Gd-Cu(2)} = J_{Gd-Cu(2)} \vec{S}_{Gd} \cdot \vec{S}_{Cu} \quad (4.10)$$

A Cu(2) spinek ESR jelét nem figyelték meg a normál állapotban. Ez arra utal, hogy az AF Cu(2) rendszer is igen erosen csatolt a rácshoz, ezért alkalmazhatjuk a kölcsönható spin-rendszerekre érvényes ún. "izoterm-rezsim" eredményét [Barnes, 1981]. Ez azt jelenti, hogy a Cu(2) mágneses alrács a  $Gd^{3+}$   $g$ -faktorának eltolódását eredményezi (effektív  $g$ -faktor), azonban nem relaxáltatja a  $Gd^{3+}$ -t. Az izotermikus rezsimben és átlagtér közelítésben a  $Gd^{3+}$  effektív  $g$ -faktora:

$$\tilde{g}_{Gd} = g_{Gd} \left( 1 + A \chi_{Cu(2)} \right) \quad (4.11)$$

Ahol

$$\underline{\underline{\chi}} = \begin{bmatrix} \chi_{||} & & \\ & \chi_{\perp, könnyű} & \\ & & \chi_{\perp, nehéz} \end{bmatrix} \quad (4.12)$$

a Cu(2) AF szuszceptibilitás tenzora. Ismert, hogy a könnyu mágnesezési sík az  $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$  sík, és feltettük, hogy ebben a könnyu mágnesezési irány párhuzamos az  $\mathbf{a}$  iránnyal. Így bár  $\mathbf{b}$  és  $\mathbf{c}$  irányok mentén is  $\chi_{\perp}$ , meroleges szuszceptibilitás mérhető, ez a két irány mentén nem feltétlenül

<sup>21</sup> Az elnevezés eredete, hogy a kristálytér hatására külső mágneses tér nélkül is felhasad az elektron szintek energiája. A kristálytér- illetve ZFS-paraméter elnevezések használata az irodalomban nem egységes.



egyenlo.  $g_{=Gd}$  jelöli a  $Gd^{3+}$   $g$ -faktorát  $Gd-Cu(2)$  kölcsönhatás nélkül. Az izotróp csatolási állandó:

$$A = - \frac{J_{Gd-Cu(2)}z}{N_A g_{Gd} g_{Cu} \mu_B^2} \quad (4.13)$$

ahol  $z = 8$  a  $Gd-Cu(2)$  koordinációs szám,  $g_{Cu}$  a réz  $g$ -faktora,  $N_A$  az Avogrado állandó. Mérésünkben  $A$ -ra empirikus értéket használunk, ezért tekintünk el a  $g_{Cu}$  és  $g_{Gd}$  anizotrópiájától. Jánossy és tsai [Jánossy *et al.*, 1996],  $A = -15$  mol/emu csatolási állandó értéket határoztak meg.  $g_{Gd} = 1.99$ ,  $g_{Cu} = 2.1$  értékekkel  $J_{Gd-Cu(2)} = 3$  K adódik. A viszonylag erős kölcsönhatás ellenére pl. a  $Gd$  mágneses rendeződését  $GdBCO$ -ban ( $T_N = 2$  K) a  $Cu(2)$  antiferromágnessége nem befolyásolja. Ennek oka az, hogy a  $Gd$  magas szimmetriájú helyen van a  $Cu(2)$  antiferromágnesben, így külső mágneses tér nélkül a kicserélődési és dipól terek kiejtik egymást a 8 elsoszomszéd  $Cu(2)$ -rol. Így csak a szimmetriát csökkentő mágneses tér polarizálta  $Cu(2)$  spinek hatására találunk a  $Gd$  jelének térrel arányos eltolódását, ami a  $g$ -faktor eltolódásnak felel meg. A  $Cu(2)$  antiferromágnessel való kölcsönhatás így a  $Gd^{3+}$   $g$ -faktorában van benne.

A  $Gd^{3+}$  ESR spektrumát a ZFS-paraméterek mellett az effektív  $g$ -faktor írja le. Ezeket a paramétereket az ESR spektrumokból a rezonáns átmenetek meghatározása és indexelése után a legkisebb négyzetek módszerével határozhatjuk meg: a Zeeman és kristálytér Hamilton operátoroknak megfelelő mátrixokat diagonalizálva a saját energiákat meghatározzuk és a kiválasztási szabályoknak megfelelő energia-szeparációk értékét optimaljuk a megfigyelt rezonáns átmenetekhez képest.

#### 4.1.2. $^{89}Y$ atommagok kölcsönhatása $Pr$ -mal $Pr:YBa_2Cu_3O_{6+x}$ -ben

Az  $^{89}Y$  atommagra (abundancia 100 %)  $I = 1/2$  így csak mágneses kölcsönhatásokat kell figyelembe vennünk a spektrumának vizsgálatakor.  $YBCO$ -ban  $^{89}Y$  NMR-t széleskörűen használta a lokális terek meghatározására Henri Alloul és csoportja [Alloul *et al.*, 1989; Alloul *et al.*, 1990; Alloul *et al.*, 1993; Mahajan *et al.*, 1994]. Az  $^{89}Y$  NMR spektroszkópiai jellemzői (kémiai shift, csatolás  $CuO_2$  síkokkal, Knight-shift stb.) nagy pontossággal ismert. Amint az eredmények ismertetésénél látni fogjuk, a  $Pr:YBCO$ -ban megmutatjuk, hogy az  $Y$  mag és a közeli  $Pr$  atomok kölcsönhatása leírható a mágneses dipól-dipól kölcsönhatás figyelembe vételével. Az eredményeknél részletesen nem tárgyaljuk, de adatainkból kiderült, hogy a dipól-dipól kölcsönhatáson kívül van transzfer hiperfinom kölcsönhatás (*transferred hyperfine interaction*) is. A továbbiakban azt ismertetjük, hogy az  $Y$ -hoz közeli mágneses momentumok milyen hatással vannak az  $^{89}Y$  NMR spektrumra.

A  $m$  mágneses dipólus terének  $m$  irányával párhuzamos komponense az origóban:



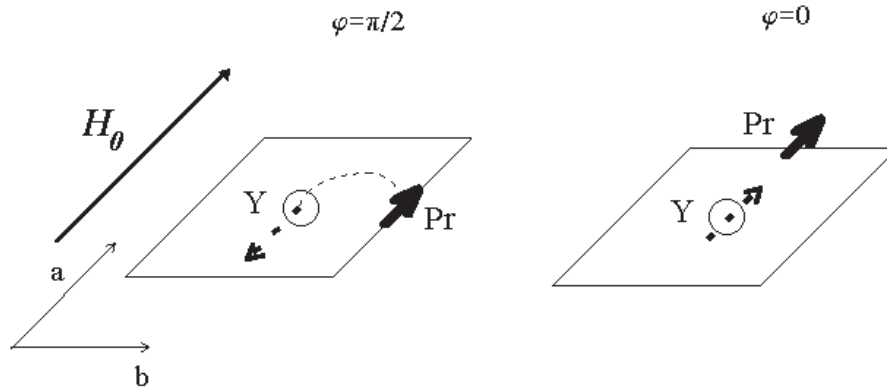
$$B_{dip}(\theta) = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{m}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta) \quad (4.14)$$

Ahol  $\theta$  a spin iránya és a spin pozícióját az origóval összekötő vektor szöge, és

$$m = \frac{\mu_{eff}^2}{3k_B T} H \quad (4.15)$$

Itt  $\mu_{eff}$  jelöli az effektív momentum nagyságát,  $Gd^{3+}$ -ra  $Gd:YBCO$ -ban  $\mu_{eff} = g\sqrt{S(S+1)}\mu_B = 7.91 \mu_B$  ( $g=1.9924$  [Jánossy *et al.*, 1999],  $S=7/2$ ), illetve  $Pr$ -ra  $Pr:YBCO$ -ban  $\mu_{eff}=2.9 \mu_B$  ahogyan itt meghatározzuk. Példaképp meghatározzuk az  $^{89}Y$  NMR shiftjét  $Pr:YBCO$ -ban egy, az  $(a,b)$  síkban szomszédos rácshelyet elfoglaló  $Pr$  hatására. A  $\mu_{eff} = 2.9 \mu_B$ ,  $r = 3.86 \cdot$  (a kívánt pontosságon belül ennyi az  $YBCO$   $a$  és  $b$  rácscellahossza, az 1 %-os ortorombosságot számításainkban elhanyagoljuk),  $\theta = \pi/2$  paraméterekkel,  $T = 100$  K-en a 15.635 MHz-es NMR frekvencia ( $\sim 7.5$  T) mellett -4.75 kHz shiftet kapunk. Amint az eredményeknél látni fogjuk, valóban ekkora shift-hez közeli értéknél kapjuk azon  $Y$ -ok jelét melynek  $Pr$  elsoszomszédja van.

Az  $^{89}Y$  NMR mérésekhez a  $Pr:YBCO$  pormintákat a  $c$  tengely mentén orientáltuk, ezért a mágneses teret a  $c$  irányra merőlegesen alkalmazva a dipóltér anizotrópiája miatt poreloszlást figyelhetünk meg.

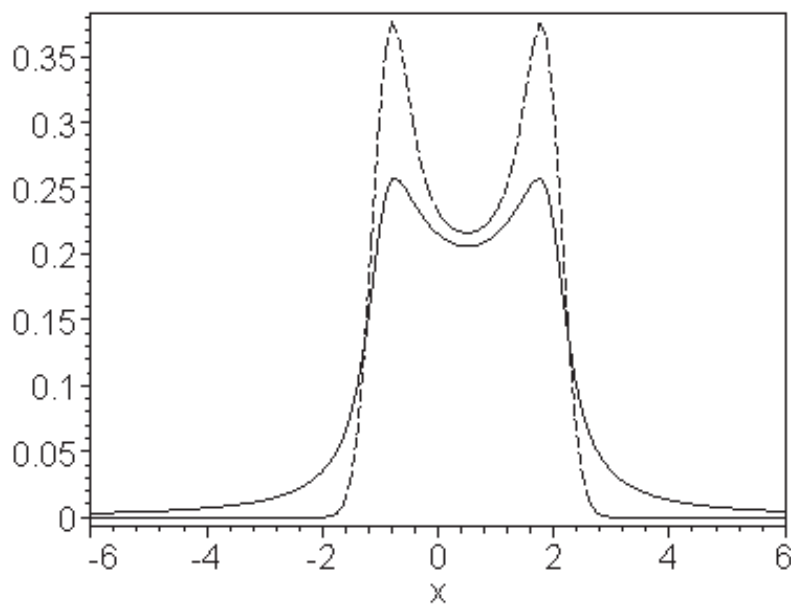


4.1. Ábra. Mágneses dipóltérnek az  $Y$  helyén  $H \cdot c$  külső térben eloszlása van a  $c$  irány mentén orientált  $Pr:YBCO$  pormintában. A  $Pr$  spin a külső tér irányába mutat, a dipóltér aránya a két esetben: -1:2.

A 4.1 ábra mutatja a  $c$  tengely mentén orientált porminta két különböző szemcséjét. Mindkét esetben a  $Pr$  mágneses momentuma a külső tér irányába mutat, de az  $Y$  helyén mért dipól tér aránya a két esetre -1:2. Amennyiben  $\varphi$  szög jelöli a külső tér és az  $Y$ - $Pr$  tengely által bezárt szöget, a  $\varphi$  szerinti szögfüggést a  $\mu_0 H_{dip,(a,b)}(\varphi) = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{m}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \varphi)$  adja meg. A szokásos módon, e kifejezés inverzének deriváltjából kaphatjuk az  $^{89}Y$  NMR spektrális súly kifejezését:

$$N(K) = \frac{1}{\pi K_D} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{K}{K_D}} \sqrt{2 - \frac{K}{K_D}}} \quad (4.16)$$

Ez a függvény 1-re normált, és így a konvolúciós integrálja egy Lorentz vagy Gauss görbével adja meg a dipóltér anizotrópiájából eredő porspektrumot. Itt  $K$  jelöli az NMR shiftet, és  $K_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{m}{r_0^3}$ . A normálás miatt a  $\mathbf{H}\|\mathbf{c}$  és  $\mathbf{H}\cdot\mathbf{c}$  mérésekben megfigyelt spektrumok közvetlenül összehasonlíthatóak, amint azt látni fogjuk az eredményeknél. A 4.2 ábrán mutatjuk az  $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$  síkban a dipóltér anizotrópiája miatt megfigyelhető poreloszlást, Gauss (szaggatott vonal 4.2 ábrán) ill. Lorentz (folytonos vonal) alakú görbéket feltételezve.



4.2. Ábra. Dipóltér anizotrópiája miatti poreloszlás a  $\mathbf{H}\cdot\mathbf{c}$  esetre.  $K_D = 1$ . A Lorentz és Gauss vonalak szélessége 0.38 ebben az egységben.

Az  $\mathbf{H}\cdot\mathbf{c}$  mérés jelentősége abban van, hogy az izotrópnak feltételezett transzfer hiperfinom kölcsönhatással szemben a dipóltér az  $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$  síkban anizotróp kölcsönhatás, így a Pr lokális szuszceptibilitása ebből a mérésből közvetlenül meghatározható, hiszen a megfigyelt poreloszlás szingularitásainak távolsága  $3 \cdot K_D$ . Az eredményeknél látni fogjuk, hogy ez a módszer valóban alkalmazható az Y-mal szomszédos Pr-on lévő lokális szuszceptibilitás mérésére.

#### 4.1.3. Gd-Pr kölcsönhatás Gd:PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6-x</sub>-ban

Ebben a pontban azokat az ismereteket tárgyaljuk, melyek szükségesek a Gd:PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> rendszeren végzett Gd<sup>3+</sup> shift mérések ismertetéséhez. A mérések célja az volt, hogy a Pr-Gd kölcsönhatás természetét vizsgáljuk.

A Pr ion effektív mágneses momentuma PrBCO-ban számos munka tárgya volt. Szinte kizárólag makroszkopikus mágnesezettség méréseket találunk az irodalomban, melyek mindegyike Curie hőmérsékletfüggést talált  $T > T_M(\text{Pr})$  hőmérsékleteken. A momentum nagysága 2.8..3.2  $\mu_B$

[Radousky, 1992]. A továbbiakban feltételezzük, hogy  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -ban a Pr effektív mágneses momentuma  $\mu_{eff} = 2.9 \mu_B$ . Ezt az értéket a jelenlegi munkában  $^{89}\text{Y}$  NMR lokális mérésekből határoztuk meg. Célunk, hogy a Pr effektív momentumának ismeretében a Gd-Pr kölcsönhatást jellemző paramétereket meghatározzuk. Eloszor vázlatosan ismertetjük a számítás fobb lépéseit. A  $\text{Gd}_{0.005}\text{Pr}_{0.995}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ) rendszer Pr alrácsában megtalálható Gd és a Pr-ok között dipól-dipól kölcsönhatás és kicserélődési kölcsönhatás van. A Pr-től származó dipól tereket kiszámíthatjuk az effektív momentum és a geometria ismeretében, célunk, hogy kísérleti adatainkból határozzuk meg a kicserélődési kölcsönhatást. A rendszer normál állapotával foglalkozunk. A 0.5 %-os koncentráció miatt a  $\text{Gd}^{3+}$   $0.005 \cdot \frac{g_{Gd}^2 S(S+1)}{2.9^2} = 3.5\%$  -át adja a teljes mágnesezettségnek, melyet számításainkban elhanyagolunk.

A rezonancia teret a lemágnesezési tér figyelembe vételével a szokásos módon úgy határozhatjuk meg, hogy a kontinuumnak feltételezett mintából kivágunk egy véges méretű gömböt, melyben a mágneses tereket egzaktul határozzuk meg:

$$B_{belso} = B_0 + \mu_0 M(N_b - N_k) + B_{dip} \quad (4.17)$$

Itt  $B_{belso}$  a mintában a lokális próba által detektált tér (ekkorá térnél figyeljük meg a rezonanciát),  $B_0$  az alkalmazott (külső) tér,  $M$  a minta homogén mágnesezettsége:

$$M = m_{Pr}/V_c = \frac{\mu_{eff}^2 B_0}{3k_B T V_c} \quad (V_c \text{ a cellatérfogat}), N_b \text{ és } N_k \text{ jelöli a külső és belső határolófelületek}$$

alakfaktorait, esetünkben belül gömböt  $N_b=1/3$  feltételezünk,  $B_{dip}$  jelöli a lokális dipól-tér rácsösszeget egy pl.  $500 \cdot$  sugarú gömbben<sup>22</sup>. A lemágnesező tér egy lapos alakú mintára jókora,  $\mu_0 M$  nagyságú lokális tér anizotrópiát eredményez, a teret a minta lapjára merolegesen és azzal párhuzamosan alkalmazva. Esetünkben orientált pormintákat alkalmaztunk. A pormintát ragasztóval kererjük össze kb. 1:10 (minta:ragasztó) térfogat arányban, majd a ragasztó megkötése közben mágneses térbe helyezve orientáljuk. A finom szemcsés (tipikus szemcseméret 10 mikron) porminta szemcséit jó közelítéssel gömb alakúnak tekinthetjük, így a lemágnesezési effektusoktól eltekinthetünk. A porszemcsék nem tökéletes gömb formája kiszélesítheti a finomszerkezet vonalait. A középso,  $| -1/2 \rangle \rightarrow | 1/2 \rangle$  vonalon ennek hatását valószínűleg látjuk is<sup>23</sup>. Méréseinket a  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  esetben végeztük, így a továbbiakban ez eset vizsgálatára szorítkozunk.

A pormintában tehát a  $B_{dip}$  tag miatt kapunk csak shiftet, melynek nagysága:

$$K_{dip} = -Q \cdot \frac{\mu_0 \mu_{eff}^2}{4\pi 3k_B T r_0^3} \quad (4.18)$$

<sup>22</sup> Ez a méret elég nagy ahhoz, hogy a gömb sugaránál nagyobb távolságban a kontinuum limitet feltételezzük.

<sup>23</sup> Az eredményeknél látni fogjuk, hogy a finomszerkezet többi vonala a nem tökéletes orientáció miatt jelentősen kiszélesedett.

Itt a  $Q$  egy dimenziótlan rácsösszeg, mely a dipól tér megfelelő geometria faktorát tartalmazza, azaz:

$$Q = r_0^3 \sum_{|r_i| < 500 \text{ \AA}} \frac{1}{|r_i|^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_i) \quad (4.19)$$

Az összegzés végigfut a Pr alrác minden rácspontján egy  $500 \cdot$  sugarú gömbön belül.  $\theta_i$  jelöli a  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  irány és az  $\mathbf{r}_i$  vektor által bezárt szöget. A rácsösszeghez az YBCO6.0  $a=b=r_0=3.86 \cdot$  és  $c=11.8 \cdot$  rácsállandóit használjuk.  $Q = 4$  ha csak a  $\text{Gd}^{3+}$  4 Pr elsoszomszédját tekintjük. Az  $500 \cdot$  sugarú gömbre:  $Q=6.29$ .

A shiftet  $g_0 = 1.9901$  -tol mérjük a korábbi munkákkal konzisztensen [Jánossy *et al.*, 1996] a  $K = -(H_{res} - H_0)/H_0$  definícióval, ahol  $H_0 = \hbar\omega/g_0\mu_B$  és  $H_{res} = \hbar\omega/g\mu_B$  az ESR spektrum rezonancia tere. Negatív belső térhez nagyobb  $H_{res}$  tartozik, így negatív shiftet kapunk. A dimenziótlan  $K_0 = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mu_{eff}^2}{3k_B T r_0^3}$  shift értéke:  $K_0(T) = -\frac{0.030}{T}$  (ahol  $T$  -t K egységekben mérjük). Innen  $K_{dip}(T) = -\frac{0.191}{T}$ , így a mérés egy tipikus hőmérsékletén  $T = 100$  K-en  $K_{dip}(100 \text{ K}) = Q \cdot K_0(100 \text{ K}) = -1910$  ppm adódik, ami  $8.1$  T mágneses tér mellett  $-150$  G-nak felel meg. Ez jól mérhető spektrométerünkkel (a pontosság alsó határa függ a vonalszélességtől, a spektrométer felbontása tipikusan  $1$  G).

Az eredményeknél látni fogjuk, hogy a  $\text{Gd}^{3+}$  shift adataink nem magyarázhatóak csak a Pr dipól tereivel. Láttuk, hogy a dipól tér  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  esetén negatív shiftet eredményez, ezzel szemben pozitív shiftet mértünk. A pozitív shiftet úgy magyarázhatjuk, hogy a Gd és Pr között létezik egy ferromágneses (F) kicserélődési kölcsönhatás. Igen valószínű, hogy a Gd-mal csak a 4 elsoszomszéd Pr hat kölcsön kicserélődési kölcsönhatással. Egy korábbi munkában a Gd:YBCO rendszerben csak az elsoszomszéd Gd-Gd párok között figyeltünk meg kicserélődési kölcsönhatást, távolabbi párok között csak dipól-dipól kölcsönhatás volt megfigyelhető [Simon *et al.*, 2000]. A kölcsönhatás Hamiltonianje:

$$H = J_{\text{Gd-Pr}} \mathbf{S}_{\text{Gd}} \cdot \mathbf{S}_{\text{Pr}} \quad (4.20)$$

itt  $J_{\text{Gd-Pr}} < 0$ .  $S_{Pr}$  a Pr-hoz rendelt effektív spin, a  $\mathbf{M} = -\mu_{eff} \mathbf{S}$  -en keresztül. Átlagtér közelítéssel a shift-re:

$$K_J = -\frac{J_{\text{Gd-Pr}} z}{g_{\text{Gd}} \mu_B \mu_{eff}} \cdot \frac{\mu_{eff}^2}{3k_B T} \quad (4.21)$$

adódik, ahol  $z = 4$  a Gd-Pr koordinációs szám. A  $K_J$  kifejezésébe behelyettesítés után adódik,  $K_J = -1.93 \frac{J_{\text{Gd-Pr}}}{T}$ , ahol  $J_{\text{Gd-Pr}}$  és  $T$  Kelvin egységekben van kifejezve. Látható, hogy  $J_{\text{Gd-Pr}} = -0.1$  K produkál pontosan akkora pozitív shiftet ami a negatív dipól shiftet kompenzálja. Adataink értelmezéséhez még nagyobb abszolút értékű  $J_{\text{Gd-Pr}}$  szükséges amint az eredményeknél látni fogjuk.

## 4.2. Antiferromágneses rezonancia kísérletek alapjai

Ebben a pontban foglaljuk össze azokat az ismereteket amelyek az  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$ -ban detektált Antiferromágneses Rezonancia (AFMR) kísérletek leírásához szükségesek. Az antiferromágneses rendszerek fenomenológikus leírásából indulunk ki, az antiferromágnesség mikroszkopikus jellemzőinek figyelembe vétele nélkül, átlagtér elmélet használatával, zérus hőmérsékleten. Az elmélet részletes tárgyalása megtalálható a következő munkákban [Yosida, 1952; Nagamiya, 1954], kimerítő összefoglaló található a [Foner, 1963] referenciában. Megmutatjuk, hogy az antiferromágnesek kollektív viselkedése milyen, a paramágneses viselkedéstől eltérő rezonancia-feltételekhez vezet, és ennek milyen spektroszkópiai következményei vannak, amely az AF alapállapot egyértelmű azonosítását teszi lehetővé.

### 4.2.1 Antiferromágnesek sztatikus tulajdonságai

Ahogy a 2.1.2 pontban láttuk az antiferromágnes 1(2) alrácsaira ható effektív mágneses tér:

$$\mathbf{H}_{\text{eff}, 1(2)} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{E, 1(2)} + \mathbf{H}_{A, 1(2)} \quad (4.22)$$

ahol  $\mathbf{H}_0$  a külső mágneses tér,  $\mathbf{H}_{E, 1(2)}$  az átlagtér közelítésben kapott molekuláris (kicserélődési) tér:  $\mathbf{H}_{E, 1(2)} = -\lambda \mathbf{M}_{2(1)}$  ( $\mathbf{M}_{1(2)}$  az alrácsmágneszettség) és  $\mathbf{H}_{A, 1(2)}$  az anizotrópia tér:

$$H_{A, i} = \frac{1}{M_0^2} \begin{pmatrix} 0 \\ K_b M_{i, y} \\ K_c M_{i, z} \end{pmatrix} \quad (i = 1, 2) \quad (4.23)$$

Ahol  $M_0$  az alrácsmágneszettség nagysága zérus hőmérsékleten, mágneses tér nélkül. A továbbiakban az egytengelyű (uniaxiális) esetre korlátozzuk a tárgyalást, azaz  $K_b = K_c$ . Az  $x$  könnyű mágnesezési irány, az ekvivalens  $y$  és  $z$  pedig a nehéz mágnesezési irányok. Esetünkre az átlagtér elmélet alkalmazhatóságának feltétele, hogy  $H_A \ll H_0 \ll H_E$ . A mágneses momentum mozgásegyenlete a már megismert:

$$\underline{\underline{(\gamma)}}^{-1} \frac{d\langle \mathbf{m} \rangle}{dt} = \langle \mathbf{m} \rangle \times \mathbf{H} \quad (4.24)$$

egyenletből adódik az AF alrácsmágneszettségre vonatkozó mozgásegyenlet:

$$\underline{\underline{(\gamma)}}^{-1} \frac{d\mathbf{M}_{1(2)}}{dt} = \mathbf{M}_{1(2)} \times \mathbf{H}_{\text{eff}, 1(2)} = \mathbf{M}_{1(2)} \times \left( \mathbf{H}_0 - \lambda \mathbf{M}_{2(1)} + \mathbf{H}_{A, 1(2)} \right) \quad (4.25)$$

Itt  $\underline{\underline{(\gamma)}}^{-1}$  a  $\underline{\underline{\gamma}}$  tenzor inverzét jelenti. A mozgásegyenletben a relaxációs tagokat elhagytuk.

A mozgásegyenlet sztatikus megoldásai adják az alrácsmágneszettségek irányát a mágneses tér tetszőleges iránya esetén. Amennyiben a külső tér a könnyű mágnesezési irányval párhuzamos és kisebb mint a spin-flop tér,  $H_0 < H_{SF} (= \sqrt{2H_E H_A})$  ( $H_0$  a  $\mathbf{H}_0$  nagysága),  $\mathbf{M}_{1(2)} \parallel x$  esetén találunk egyensúlyi állapotot, így a mágneszettség az  $x$  tengellyel párhuzamos. Az  $x$  irány mentén nincs

indukált momentum, így  $\chi_{\parallel} = 0$ . Amennyiben  $\mathbf{H}_0 \parallel y$ , illetve  $\mathbf{M}_I$  és  $x$  által bezárt szög  $\alpha$ , a következő adódik a mozgásegyenletre:

$$M_0 H_0 \cos(\alpha) - \lambda M_0^2 \sin(2\alpha) + K \sin(\alpha) \cos(\alpha) = 0 \quad (4.26)$$

ahonnan:

$$\sin \alpha = \frac{H_0}{2\lambda M_0 - K/M_0} \quad (4.27)$$

A  $H_0 \cdot H_E$  feltétel miatt, a spinek csak kicsit fordulnak el az  $x$  iránytól, jó közelítéssel azzal párhuzamosnak vehetők. A  $\mathbf{H}_0$  -lal párhuzamosan indukált  $2M_0 \sin \alpha$  mágnesezettségéből a meroleges szuszceptibilitás:

$$\chi_{\perp} = \frac{2M_0 \sin \alpha}{H_0} = \frac{1}{\lambda - K/2M_0^2} \quad (4.28)$$

Mivel az anizotrópia tér lényegesen kisebb mint a kicserélődési, ezért jó közelítéssel a meroleges szuszceptibilitás azonos a kicserélődési paraméter inverzével. Amennyiben  $\mathbf{H}_0 \parallel x$  és  $H_0 > H_{SF}$  hasonlóan adódik:

$$\cos \alpha = \frac{H_0}{2\lambda M_0 + K/M_0} \quad (4.29)$$

Így erre az esetre is a  $\chi \approx \frac{1}{\lambda}$  eredményt kapjuk.

#### 4.2.2. Antiferromágneses Rezonancia

A továbbiakban a rezonancia-jelenségeket tárgyaljuk uniaxiális antiferromágnesre, amennyiben  $\gamma$  anizotrópia<sup>24</sup> van jelen egykristálymintát feltételezve, majd eljutunk egy pormintában megfigyelhető AFMR esetéhez, amely a vizsgált  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$  rendszerre is releváns.

A mozgásegyenlet megoldását az  $\mathbf{M}_{I(2)} + \delta \mathbf{M}_{I(2)}(t) = \mathbf{M}_{I(2)} + \delta \mathbf{M}_{I(2)} e^{i\omega t}$  alakban,  $\delta \mathbf{M}_{I(2)}$ -ben elsorendű tagok formájában keresve juthatunk a rezonancia-jelenségekhez. A megoldáshoz tegyük fel, hogy a  $\gamma$  anizotrópia is egytengelyű, és a  $\underline{\underline{\gamma}}$  tenzor főtengelei egybeesnek az antiferromágnes tengelyeivel<sup>25</sup>, mégpedig:

$$\underline{\underline{\gamma}} = \begin{bmatrix} \gamma_x & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_y & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_y \end{bmatrix} \quad (4.30)$$

Az algebrai átalakítások után adódó karakterisztikus egyenlet az  $\omega$  és  $H_0$  közötti összefüggést, azaz a rezonancia-feltételt adja meg. Az általános megoldás bonyolult kifejezésének idézése helyett, két speciális esetet vizsgálunk. Az általános megoldás megtalálható a [Yosida, 1952] és [Nagamiya, 1954] referenciákban.

<sup>24</sup> Együtt beszélünk  $\gamma$  vagy  $g$ -faktor anizotrópiáról, hiszen  $\gamma = g\mu_B \cdot$ .

<sup>25</sup> Ez feltevés szükséges ahhoz, hogy a megoldás könnyen értelmezhető és analitikus formában álljon elő.

Amint az eredmények ismertetésénél (5. fejezet) látni fogjuk az  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$  vizsgálatához felhasznált mágneses terekre teljesül, hogy  $H_{SF} < H_0 \cdot H_E$ . A mágneses tér két kitüntetett irányát,  $\mathbf{H}_0 \parallel x$  és  $\mathbf{H}_0 \parallel y$  vizsgáljuk.

### 1. $\mathbf{H}_0 \parallel x$ , Spin-Flop (SF) módus

Ha a mágneses tér a könnyu mágnesezési irányban van, és  $H > H_{SF}$  a mágnesezettség az  $y$  irányba fordul ki. Erre az esetre a karakterisztikus egyenlet fizikailag értelmes megoldása:

$$\omega_{SF} = \sqrt{H_0^2 \cdot \gamma_x^2 - 2\lambda K \cdot \gamma_y^2} \quad (4.31)$$

A  $\gamma = (\gamma_x + \gamma_y)/2$  és  $\Delta\gamma = \gamma_y - \gamma_x$  jelöléseket bevezetve, feltételezve, hogy  $\Delta\gamma/\gamma \ll 1$  illetve mivel  $H_{SF}^2 = 2\lambda K$  adódik:

$$\omega_{SF} = \gamma_x \sqrt{H_0^2 - H_{SF}^2 \cdot \left(1 + \frac{\Delta\gamma}{\gamma}\right)^2} \quad (4.32)$$

A  $H_0$  rezonanciateret innen kifejezve:

$$(H_0)_{SF} = \sqrt{\frac{\omega^2}{\gamma_x^2} + H_{SF}^2 \cdot \left(1 + \frac{\Delta\gamma}{\gamma}\right)^2} \quad (4.33)$$

Ez az eredmény az  $\left(1 + \frac{\Delta\gamma}{\gamma}\right)$  faktorral különbözik az általunk korábban publikált eredménytől [Simon *et al.*, 2000].

### 2. $\mathbf{H}_0 \parallel y$ , Hard-Axis (HA) módus:

Ekkor, mivel  $H \cdot H_E$  ezért  $\mathbf{M}_{1(2)} \parallel x$ . Az erre az esetre kapható megoldás:

$$\omega_{HA} = \sqrt{H_0^2 \gamma_y^2 + 2\lambda K \cdot \gamma_x^2} \quad (4.34)$$

A fentiekhez hasonlóan kapjuk:

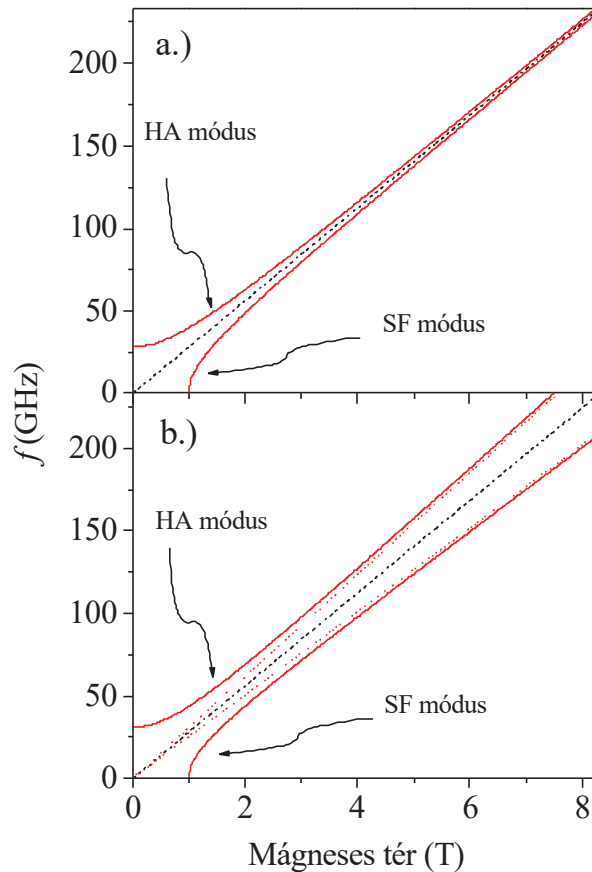
$$\omega_{HA} = \gamma_y \sqrt{H_0^2 + H_{SF}^2 \cdot \left(1 - \frac{\Delta\gamma}{\gamma}\right)^2} \quad (4.35)$$

illetve:

$$(H_0)_{HA} = \sqrt{\frac{\omega^2}{\gamma_y^2} - H_{SF}^2 \cdot \left(1 - \frac{\Delta\gamma}{\gamma}\right)^2} \quad (4.36)$$

A két módust a 4.3 ábra mutatja. Az ábra elkészítéséhez a vizsgált  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$  rendszer valódi fizikai paramétereinek helyett olyan  $H_{SF}$  és  $\Delta\gamma$  paramétereket használtunk, melyek a viselkedés jellegét kiemelik. Itt  $\gamma$  értéke a szabad elektronra vonatkozó értékkel egyezik meg és feltesszük, hogy egyben ez a két fotengely  $\gamma$ -jának átlaga is.





4.3. Ábra. AFMR módusok,  $H_{SF} = 1$  T. a.)  $g$ -faktor anizotrópia nélkül ( $\Delta\gamma = 0$ ); b.) véges (nagy)  $g$ -faktor anizotrópiával,  $\Delta\gamma/\gamma = 0.2$ . Szaggatott vonal: szabad elektron rezonancia-feltétele, pontok b.) ábrán: rezonancia-feltételek  $g$ -anizotróp paramágneses rendszerre,  $\Delta\gamma/\gamma = 0.2$ .

Az izotróp  $g$ -faktorú AFMR-rol (4.3a ábra) azt mondhatjuk, hogy  $H_{SF} \cdot H_0$  esetén a kisebb terekben nemlineáris rezonancia-feltétel a paramágneses szabad elektron rezonancia-feltételéhez tart (szaggatott vonal a 4.3a ábrán). Kis térben a  $g$ -anizotróp AFMR (4.3b ábra) módusok hasonlóak az izotróp  $g$ -faktorú AFMR módusokhoz, azonban nagyobb térben (amikor  $H_0^2 \Delta\gamma/\gamma \gg H_{SF}^2$ ) a paramágneses  $g$ -anizotróp rezonancia-feltételhez tartanak (pontosított vonal 4.3b ábrán.). Amennyiben az eddigiekben pozitívnak feltételezett  $\Delta\gamma = \gamma_y - \gamma_x$  módon definiált  $\Delta\gamma$  értéke negatív, azaz a könnyű tengelyhez nagyobb  $\gamma$  ( $g$ -faktor) tartozik, lesz egy  $H_0 = H_{SF} \sqrt{-\gamma/\Delta\gamma}$  rezonanciater, ahol a két módus egymást, és a paramágneses szabad elektron rezonancia-feltételét átmetszi. Az izotróp  $g$ -faktorú AFMR leírása ismert volt e dolgozat elkészítése előtt is. Izotróp  $g$ -faktorú AFMR-ként írható le pl. a  $\text{RbC}_{60}$  és  $\text{CsC}_{60}$  rendszer, ahol  $\Delta\gamma/\gamma \cdot 80$  ppm [Jánossy *et al.*, 1997] kb. 1/20-ad része az  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$ -ban megfigyelt anizotrópiának. Az anizotróp  $g$ -faktorú AFMR leírása és ennek azonosítása  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$ -ban azonban a dolgozat új eredményei közé tartozik.

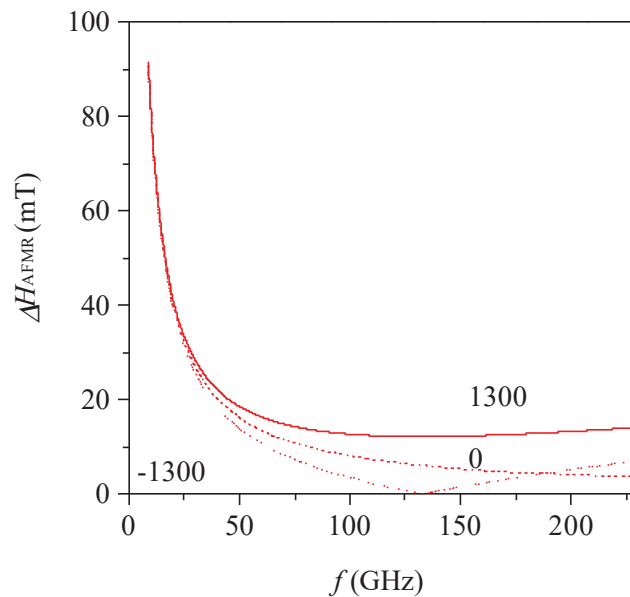
Az ábrázolt két rezonancia-módus az AFMR módusok extrémumai. A mágneses tér tetszőleges iránya esetén a rezonancia-feltétel a kristálytani irányokkal bezárt szögek harmonikus

függvénye, azonban a függés analitikus alakja bonyolult. Pormintában mindegyik módus előfordul és a pontos jelalak leírásához szükség van a rezonanciatér szög szerint vett átlagának meghatározására és az így kapott eloszlásnak a konvolúcióját kell kiszámítani egy olyan Lorentz jelalakkal, ami egy egykristálymintában írta le a rezonancia alakját. Ez egy nagyon bonyolult eljárás. Azonban az AFMR karakterisztikus szélességével arányos értéket könnyen meghatározhatjuk a két extrémum módus távolságából. Számunkra a legfontosabb az, hogy az extrémumok távolsága arányos a megfigyelt AFMR vonalszélességgel, így a térfüggést helyesen írja le<sup>26</sup>. Ezt bővebben tárgyaljuk az Eredmények c. fejezetben.

Így az AFMR vonalszélességét a következő módon kaphatjuk meg:

$$\Delta H_{AFMR} = (H_0)_{SF} - (H_0)_{HA} \quad (4.37)$$

A két módus fenti 4.33 és 4.36 kifejezéseit felhasználva kapott AFMR vonalszélességet mutatja a 4.4 ábra. Az Eredmények c. fejezetben látni fogjuk, hogy az adatainkból a  $\Delta\gamma/\gamma$  értéket egyértelműen meg tudjuk állapítani és kísérleti eredményeink  $\Delta\gamma/\gamma = 1300$  ppm-es  $\gamma$  anizotrópiájú AFMR-ként értelmezhetőek.



4.4. Ábra. AFMR vonalszélesség  $g$ -faktor anizotrópia nélkül,  $H_{SF} = 0.17$  T ( $\Delta\gamma=0$  szaggatott vonal),  $g$  anizotrópiával  $\Delta\gamma/\gamma=1300$  ppm (folytonos vonal) és  $\Delta\gamma/\gamma=-1300$  ppm (pontozott vonal)<sup>27</sup>.

Az eddigiekben a vonalszélesség karakterisztikus viselkedését tárgyaltuk, most röviden diszkuáljuk a vonal eltolódását. A 4.3a ábrán látható, hogy izotróp  $g$ -faktorú antiferromágnésre a HA módus a paramágneses rezonancia-feltételnél kisebb mágneses térben, míg a SF módus

<sup>26</sup> Ez az állítás feltételezi, hogy a konvolváló Lorentz vonalszélessége igen kicsi az AFMR eloszláshoz képest.

<sup>27</sup> A valóságban a vonalszélesség nem megy 0-ba, ekkor a véges, saját vonalszélességet figyelni kell meg.

annál nagyobb mágneses térben található meg. Amikor az  $f$  ESR frekvenciát növeljük, mindkét módus tart a paramágneses rezonanciához. Porátlagot véve a HA módus kétszer nagyobb spektrális súlya miatt azt találjuk, hogy a poreloszlás súlyozott átlaga (első momentuma) a paramágneses rezonanciához képest kisebb terek felé tolódik el [Foner, 1963]. Az eltolódás mértéke (shift) a frekvenciával fordítottan arányos. AFMR esetén tehát az AFMR vonalszélessége (második momentuma) és a shift a paramágneses rezonanciához képest (első momentuma) arányos egymással és mindkettő fordítottan arányos az alkalmazott frekvenciával. Ilyen, térrel fordítottan arányos eltolódást és vonalszélességet figyelt meg Jánossy és tsai. RbC<sub>60</sub> és CsC<sub>60</sub> ortorombos polimerekben [Jánossy *et al.*, 1997] mely egyértelmű bizonyítékát szolgáltatja az AFMR megfigyelésének. Kvalitatívan megfontolva látható, hogy a shift és a vonalszélesség arányossága nem módosul  $g$ -anizotrópia figyelembe vételével sem.

Néhány szót kell szólnunk az AFMR hőmérséklet függéséről. Az átlagtér elméletben hőmérséklet független  $\lambda$  paraméter mellett a  $K$  anizotrópia energia jelenik meg az AFMR módusok kifejezésében. A leggyakoribb esetben az anizotrópia oka a dipól-dipól kölcsönhatás. Megmutatható [Foner, 1963], hogy ekkor  $K$  arányos az alrácsmágnessézettséggel, azaz a rendparaméter négyzetével, így  $H_{SF}$  arányos a rendparaméterrel. Így az AFMR vonalszélesség és eltolódás is követi a rendparaméter hőmérsékletfüggését<sup>28</sup>.

Az AFMR-rel kapcsolatos ismereteket összefoglalva, azt mondhatjuk, hogy az antiferromágnesség kollektív viselkedése miatt nem lineáris rezonancia-feltételeket kapunk. Izotróp  $g$ -faktorú antiferromágnesre az AFMR vonalszélesség és az eltolódás a paramágneses rezonancia feltételhez képest fordítottan arányos a gerjesztő tér frekvenciájával. Mindkét viselkedés karakterisztikus jellemzője az AFMR-nek. Anizotróp  $g$ -faktorú antiferromágnesre kis terekben az izotróp  $g$ -faktorú AFMR viselkedést figyelhetjük meg, nagy terekben a megfelelő anizotróp  $g$ -faktorú paramágneses viselkedést kapjuk meg, a köztes terekben pedig analitikus formulával adható meg a vonalszélesség és a shift térfüggése. E két mennyiség abszolút értékének meghatározása nem lehetséges a jelenlegi tárgyalásban, azonban az itt vázolt viselkedések megfigyelése az AFMR döntő bizonyítékát szolgáltatják.

---

<sup>28</sup> Természetesen a  $g$ -anizotróp AFMR esetén ez csak a kisteru esetben igaz, amikor az antiferromágneses viselkedés dominálja a vonalszélességet és nem az anizotrópia hatása.

## 5. Eredmények és értelmezésük

Ebben a fejezetben ismertetjük a doktori dolgozat új eredményeit. A fejezet két nagy témakörre osztható, a  $(RE,Y)Ba_2Cu_3O_{6+x}$  kuprát és az  $NH_3K_3C_{60}$  alkáli dópolt fullerid rendszerek vizsgálatára. Legfontosabb eredményeink közé tartozik az AF doménszerkezet felfedezése és vizsgálata  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ -ben, a Pr anomális tulajdonságainak mérése  $PrBa_2Cu_3O_{6+x}$ -ban illetve az AF korrelált alapállapot bizonyítása  $NH_3K_3C_{60}$ -ban.

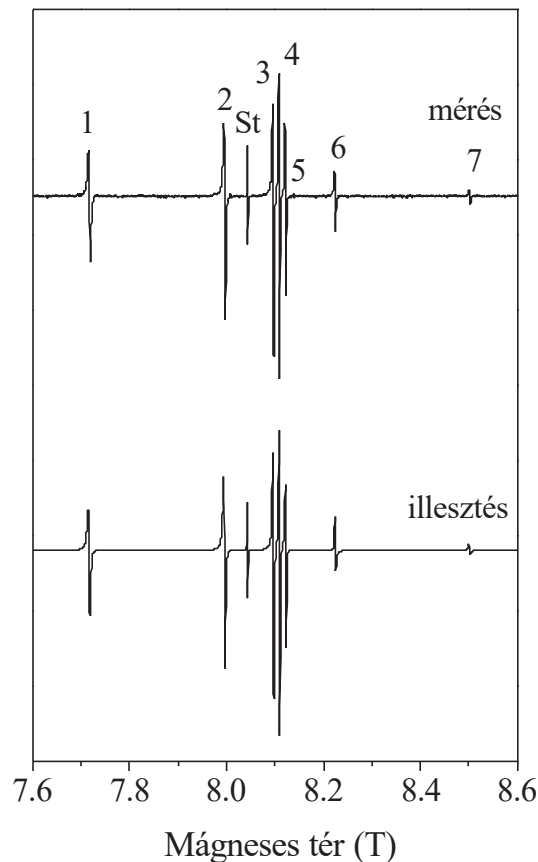
### 5.1. Az $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ és $Pr:YBa_2Cu_3O_{6+x}$ rendszerek vizsgálata

#### 5.1.1. Antiferromágneses $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ vizsgálata

Az AF  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  vizsgálatával eredeti célkitűzésünk az volt, hogy i.) meghatározzuk a  $Gd^{3+}$  spektroszkópiai paramétereit ( $g$ -faktor, kristálytér) így pontosítva a szupravezető YBCO-ban hasonló módszerrel végzett vizsgálatok eredményeit, ii.) pontosítsuk az AF szerkezetet. Vizsgálataink közben fedeztük fel az AF doménszerkezetet, melynek vizsgálata önmagában is igen érdekesnek bizonyult, így eredeti célkitűzéseink elérése mellett olyan eredményekhez jutottunk, melyek az AF YBCO további vizsgálatai szempontjából is fontosak.

#### Antiferromágneses domének AF YBCO-ban

Amint a 3. fejezetben áttekintettük,  $Gd_{0.01}Y_{0.99}Ba_2Cu_3O_{6+x}$  egykristály mintákat vizsgáltunk  $Gd^{3+}$  ESR módszerrel. Két kristályt vizsgáltunk, melyek azonos készítésből származtak, azonban különböző időkben hokezeltük. A két minta geometriája és tömege igen eltérő volt. Minden itt idézett eredmény azonos a két kristályra, azonban a geometriailag jobban definiált kristályon készült eredményeket mutatjuk. A 4.1 pontban áttekintettük, hogy a  $Gd^{3+}$  ESR spektruma érzékeny a kristály orientációjára a külső mágneses térhez képest. Az 5.1 ábra mutatja a  $Gd^{3+}$  ESR spektrumát amikor a külső mágneses tér a kristálytani  $c$  iránnyal párhuzamos,  $H||c$ . A nagyterű ESR (75, 150 és 225 GHz) kísérletekben csak az 1:  $| -7/2 \rangle \rightarrow | -5/2 \rangle$ , ... 7:  $| 5/2 \rangle \rightarrow | 7/2 \rangle$  finomatmenetek vonalai megengedettek. A vonalak keskenysége utal arra, hogy i.) a minták minősége igen jó, hiszen pl. mozaicitás, vagy inhomogenitás a kristálytér eloszláson keresztül a spektrum szélei felé haladva szélesítené a vonalakat, ii.) az antiferromágneses rend is homogén, hiszen mágneses inhomogenitások minden átmenetet egyenlő mértékben kiszélesítenének. Az utóbbi azt jelenti, hogy a jó minőségű kristályainkban a hokezelés

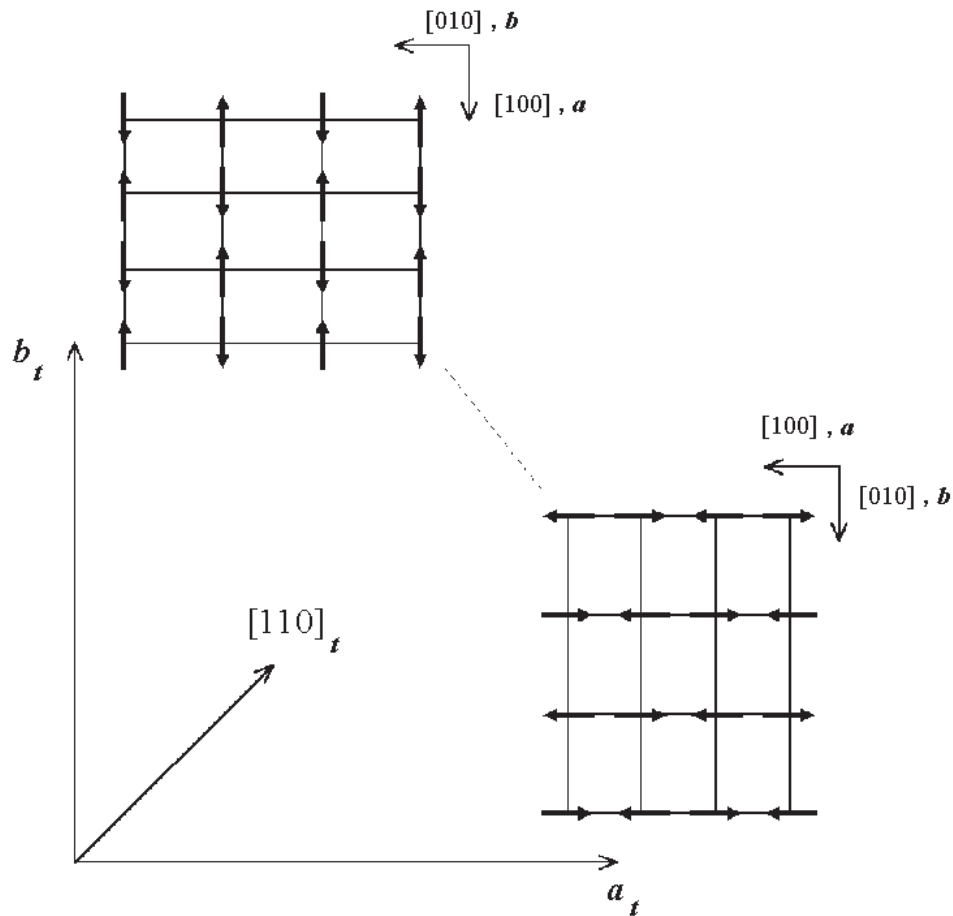


5.1. Ábra.  $Gd^{3+}$  ESR spektruma  $Gd_{0,01}YBa_2Cu_3O_{6+x}$ -ben 225 GHz-en,  $T = 25$  K,  $\mathbf{H}||c$ . St a BDPA  $g$ -faktor referencia jele. A mutatott illesztéshez hasonlókból határozhatóak meg a spektroszkópiai paraméterek.

után az oxigén koncentráció is homogén és értéke kicsi,  $x$  néhány %, azaz anyagunk közel van az ideális antiferromágneses  $YBa_2Cu_3O_{6,0}$  rendszerhez. Az alkalmazott nagy térben ( $g\mu_B \cdot 8.1$  T  $\cdot$   $k_B \cdot 10.8$  K) és alacsony hőmérsékleten ( $T < 40$  K) a felső Zeeman szintek populációja kicsi, ezért ezekhez a szintekhez tartozó átmenetek intenzitása kicsi. Ezért nem követi az 1.,...,7. átmenetek intenzitás aránya az átmeneti mátrixelemekből számított 7:12:15:16:15:12:7 elméleti értéket. Az 5.1 ábrán látható illesztéshez hasonló módon határozzuk meg a spektroszkópiai jellemzőket: a megfigyelt spektrumokra derivált Lorentz jelalakot illesztünk. Az ezzel a módszerrel kapott átmenetek helyeit illeszthetjük a kristálytér elmélet felhasználásával, a kristálytér és a  $g$ -faktor értékeivel mint szabad paraméterekkel, ahogyan azt a 4.1 pontban tárgyaltuk. A mért és számított átmeneti tér értékek között mindenhol jobb az egyezés mint a vonalszélesség harmada.

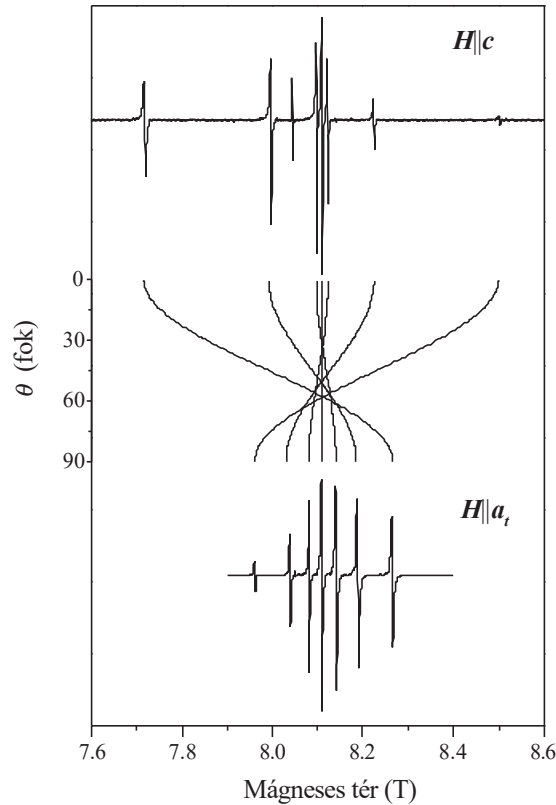
A  $\mathbf{H}||c$  orientációban csak a  $b_2^0$ ,  $b_4^0$ ,  $b_6^0$  ZFS-paraméterektől függ mérhetően a nagyterű ESR spektrum. A ZFS-paraméterek értékeinek pontosításához a mágneses teret a kristálytani  $(a,b)$

síkba helyezhetjük<sup>29</sup>. A továbbiak előtt fontos bevezetni a következőt: az "( $a, b$ ) sík fotengelyeinek" nevezzük a tetragonális YBCO-ban a Néél hőmérséklet fölött ekvivalens  $[100]$  és  $[010]$  irányokat. Amint látni fogjuk, a Néél hőmérséklet alatt a kristályban antiferromágneses domének vannak, melyek ortorombosan torzultak, így a lokális  $a$  és  $b$  rácsállandók, azaz  $[100]$  ( $a$ ) és  $[010]$  ( $b$ ) irányok nem ekvivalensek. Az  $a_t$  és  $[110]_t$  jelöli a torzulatlan, tetragonális egykristály mintában a  $[100]$  és  $[110]$  irányokat. Zérus mágneses térben a mintában egyenlo számban találunk antiferromágneses doméneket, melyre  $a_t \parallel [100]$  illetve  $a_t \parallel [010]$ . Definíciónk szerint egy adott doménben a lokális  $[100]$  (vagy  $a$ ) irány párhuzamos az antiferromágneses alrácsmágnesezettséggel,  $M_s$ -sel. Az 5.2 ábrán mutatjuk az eddigiekben definiált irányokat. A mágneses tér jellemzésére használt  $\theta$ ,  $\varphi$  szögeket úgy tekintjük, hogy az egész kristályhoz rögzített polárkoordinátarendszert használjuk.



5.2. Ábra. Antiferromágneses domének leírásához használt jelölések. Az ábra a  $\text{Cu}(2)\text{O}_2$  sík mágneses szerkezetét mutatja. A kétfajta domén nincs szükségszerűen egy síkban.

<sup>29</sup> Az  $a, b, c$  jelölések kristálytani irányokat jelölnek, míg az  $a, b, c$  ezen irányokhoz tartozó rácsállandókat.

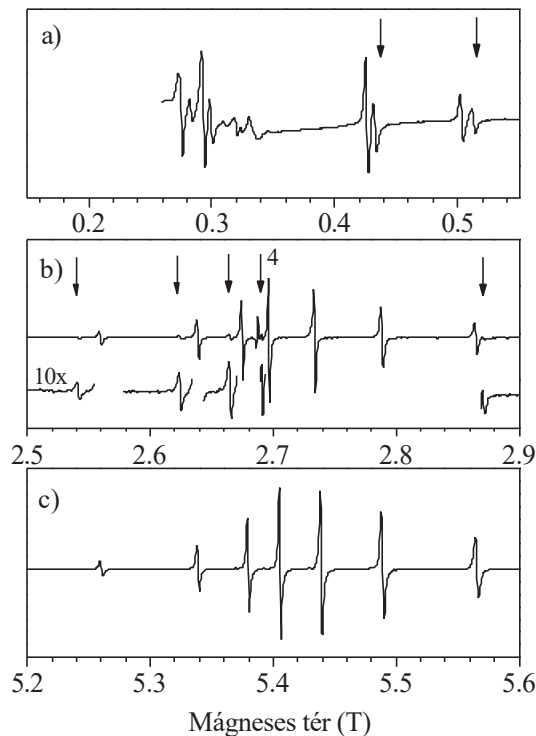


5.3. Ábra.  $Gd^{3+}$  ESR spektrum függése a  $\theta$  polárszögtől 225 GHz-en az  $(a_t, c)$  síkban ( $\varphi = 0$ ),  $T = 25 K$ .

Az 5.3 ábra demonstrálja  $Gd^{3+}$  nagyteru spektrumának függését a  $\theta$  polárszögtől a mágneses teret az  $(a_t, c)$  síkban forgatva. Látható, hogy a kis- és nagyteru átmenetek helyzete éppen megfordul a  $H||c$  és  $H||a_t$  orientációk között.

Teljesen új jelenséget figyelünk meg azonban kis ESR frekvenciáknál (kis mágneses terekben). Az 5.3 ábra mutatja a  $Gd^{3+}$  ESR spektrumát amikor a mágneses teret az  $(a,b)$  síkba helyezzük  $a_t$  mentén (azaz  $\theta = \pi/2, \varphi = 0$ ) kisebb ESR frekvenciákon. A  $H||c$  orientációhoz és a nagyfrekvenciás (225 GHz)  $H||a_t$  mérésekhez képest alacsony frekvenciákon (9 és 75 GHz)  $H||a_t$  esetén két  $Gd^{3+}$  finomátmenet sorozatot figyelünk meg. Az 5.4 ábrán nyilak jelölik azt a sorozatot, mely növekvő térrel eltűnik. Mivel a  $Gd^{3+}$  lokális próba, ezért azt mondhatjuk, hogy a mágneses teret az  $(a,b)$  sík fotengelye mentén helyezve két inekvivalens  $Gd^{3+}$  hely (szokásos elnevezéssel *centrum*) létezik. A két  $Gd^{3+}$  centrum mind a kristálytér nagyságában, mind g-faktorában különbözik. A különböző kristálytér abból látható, hogy 9 és 75 GHz-en a két finomsorozat összetartozó vonalai nem egyenlő mértékben tolódtak el egymáshoz képest, és ez csak különböző kristálytérrel magyarázható.

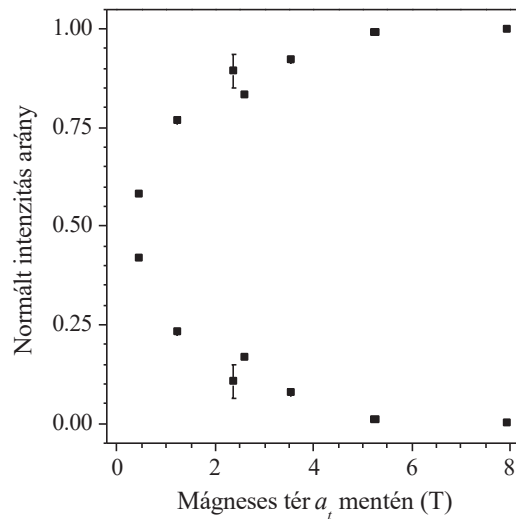




5.4. Ábra.  $Gd^{3+}$  ESR spektruma 25 K-en; a.) 9 GHz, b.) 75 GHz, c.) 150 GHz,  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}_t$ . Nyilak jelölik az összetartozó, kisebb intenzitású, növekvő térrel eltuno  $Gd^{3+}$  átmeneteket, ezeket 10 szeres nagyításban mutatjuk b.)-n. "4" jelöli a középso  $| -1/2 \rangle \rightarrow | 1/2 \rangle$  átmenetet.

Az 5.4b ábrán "4"-gyel jelzett, kristálytérre nem érzékeny középso,  $| -1/2 \rangle \rightarrow | 1/2 \rangle$  átmenet helye más a két  $Gd^{3+}$  centrumra, így a  $g$ -faktoruk is különböző. A különböző  $g$ -faktor legvalószínűbb oka különböző lokális Cu(2) AF szuszceptibilitás. A kisebb intenzitású sorozat  $g$ -faktora nagyobb, ami a negatív  $Gd^{3+}$ -Cu(2) csatolási állandó miatt kisebb lokális Cu(2) spinsuszceptibilitást jelent. A kisebb intenzitású  $Gd^{3+}$  centrumhoz tartozó átmenetek nagyobb vonalszélessége nagyobb mágneses inhomogenitással magyarázható, hiszen minden vonal egyformán van kiszélesedve, míg pl. nagyobb vakancia koncentráció a kristálytér inhomogenitáson keresztül különbözőképpen szélesítené ki a vonalakat.

Kisteru ESR-ben a mágneses teret valamely köztes szögénél az  $(\mathbf{a}_t, \mathbf{c})$  síkba helyezve, hasonlóan az eddigiekhez két  $Gd^{3+}$  finomjel sorozatot figyelhetünk meg, melyeket a  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}_t$  esetén megfigyelt két  $Gd^{3+}$  centrummal azonosíthatunk. A két centrum ESR jelének intenzitás aránya csak a mágneses térnek  $\mathbf{a}_t$  irányába eső komponensétől függ. Az 5.5 ábra mutatja hogyan függ az  $\mathbf{a}_t$  mentén helyezett mágneses tértől a két centrum intenzitásának aránya. Ez az ábra demonstrálja azt is, hogy az  $(\mathbf{a}_t, \mathbf{c})$  síkba helyezett mágneses tér esetén a tér  $\mathbf{a}_t$  irányába eső komponense befolyásolja a centrumok intenzitásának arányát.



5.5. Ábra. A két  $Gd^{3+}$  centrum ESR jelének intenzitása normálva a teljes intenzitással. A két adatsorozat nem független mérés eredménye, összegük 1. Az 1.3, 2.4 és 3.5 T-s mérési pontok a kristály forgatásával készültek.

A megfigyeléseink figyelemre méltóak: két inekvivalens  $Gd^{3+}$  centrum létezik az antiferromágneses Gd:YBCO-ban amikor kis mágneses teret alkalmazva a térnek van  $(a,b)$  síkba eső komponense. A két centrum ESR szempontból ekvivalens amikor  $H\|c$ . A két centrumra a lokális Cu(2) szuszceptibilitás és a kristálytér is különböző. Az  $a_t$  irányba eső mágneses tér nagysága nagymértékben befolyásolja a két centrum megfigyelt intenzitásának arányát: növekvő térrel a kisebb lokális Cu(2) szuszceptibilitású centrum intenzitása csökken, miközben a nagy Cu(2) szuszceptibilitású centrum intenzitása nő.

Mindezeket a megfigyeléseket úgy értelmezhetjük, hogy a Cu(2) antiferromágnes könnyű mágnesezési iránya a lokális [100] irány. Zérus mágneses térben a mintában egyenlő számban találunk kétfajta antiferromágneses domént, melyekben az antiferromágneses alrácsmágnesezettség,  $M_s$  egymásra merőleges. Amikor  $H\|c$ , a kétfajta domén mágnesezen ekvivalens, így a két  $Gd^{3+}$  centrum is. Amikor azonban  $H\|a_t$  a kétfajta doménben lévő  $Gd^{3+}$  nem lesz ekvivalens: azokra a doménekre melyben  $M_s\|a_t$ , a lokális antiferromágneses szuszceptibilitás kicsi, nagysága  $\chi_{\parallel}$ , míg azokban a doménekben, melyekben  $M_s\perp a_t$  az antiferromágneses szuszceptibilitás nagy, értéke  $\chi_{\perp}$ . Az előbbi nevezzük "párhuzamos", míg ez utóbbit "merőleges" doménnek. A különbség a lokális AF szuszceptibilitásban adja a megfigyelt különbséget a két  $Gd^{3+}$  centrumhoz tartozó g-faktorban. A g-faktorokat jelölje  $g_a$  a párhuzamos és  $g_b$  a merőleges doménekre, azaz  $g_a > g_b$ . A nagyobb antiferromágneses szuszceptibilitás miatt a merőleges domének Zeeman energiája kedvezőbb a párhuzamos doménekkel szemben, így a  $H\|a_t$  irányú mágneses tér esetén a tér nagyságát növelve a párhuzamos domének merőlegesre fordulnak át. Így értelmezhetjük a kétfajta centrum intenzitásának függését a mágneses tér nagyságától. Ez egyben magyarázatot ad arra is miért csak a térnek az  $a_t$  irányú komponense

számít a kétfajta domén intenzitás arányának meghatározásában. Mivel a párhuzamos domének átfordulása a meroleges doménekbe folytonosan történik a mágneses térrel, ezért nem beszélhetünk spin-flopról. A párhuzamos doménekhez tartozó  $Gd^{3+}$  centrum jelének kiszélesedése úgy értelmezhető, hogy ezen doménekben  $M_s$  a mágneses tér hatására igyekszik merolegessé fordulni, így iránya kevésbé jól definiált, mint a meroleges doménekben lévő  $M_s$ . A későbbiekben ismertetünk egy modell-számítást amely számot a kétfajta doménben talált  $Gd^{3+}$  centrum vonalalakjáról.

A két  $Gd^{3+}$  centrumhoz tartozó kristályteret a következőképpen analizáltuk: a  $H\|c$  és a  $H\|a_t$  spektrumokat illesztettük eloször független kristálytér és  $g$ -faktorokkal. A  $H\|a_t$  mérésekben megfigyelt két  $Gd^{3+}$  finomatmenet sorozatot is független kristálytér és  $g$ -faktor paraméterekkel illesztettük. Azt találtuk, hogy a kétfajta doménhez tartozó  $Gd^{3+}$  centrumok különböző kristálytere különböző lokális ortorombos torzulással van kapcsolatban. Az ortorombos torzulás nincs hatással a  $H\|c$  eredményekre, azonban jelentősen befolyásolja a  $H\|a_t$  eredmények kiértékelését. Az ortorombos torzulás figyelembe vételéhez a 4.1 fejezetben megismert tetragonális kristálytér-Hamiltonian-t kiegészítjük az ortorombos kristálytér Hamiltonian-nel:

$$H_{\text{orto}} = 1/3 b_2^2 \left( \cos(2\alpha) \cdot \frac{1}{2} (S_+^2 + S_-^2) - i \sin(2\alpha) \cdot \frac{1}{2} (S_+^2 - S_-^2) \right) \quad (5.1)$$

ahol  $b_2^2$  az ortorombos ZFS-paraméter,  $\alpha$  az ortorombos torzulás és az eredeti tetragonális szimmetria  $[100]$  irányra által bezárt szög. Magasabbrendű ortorombos tagok ( $b_4^2$ ,  $b_6^2$ ,  $b_6^4$ ) tagok figyelembe vétele nem javított az illesztéseken, azaz értékükre nem adódott szignifikáns eredmény.

Ezzel a  $H_{\text{tetra}} + H_{\text{orto}}$  kristálytér-Hamiltonian-nel dolgozva azt találtuk, hogy i.) az illesztés statisztikus hibáján belül a tetragonális  $b_2^0$ ,  $b_4^0$ ,  $b_4^4$ ,  $b_6^0$ ,  $b_6^4$  paraméterek azonosak a  $H\|c$  (1 sorozat) és a  $H\|a_t$  (2 sorozat) mérésekben megfigyelt minhárom  $Gd^{3+}$  finomjel struktúrára, ii.) az ortorombos  $b_2^2$  paraméter azonos nagyságú a  $H\|a_t$  mérés mindkét  $Gd^{3+}$  finomjel sorozatára, azonban hibán belül  $\alpha = 0$  a párhuzamos doménekre és  $\alpha = \pi/2$  a meroleges doménekre, iii.) a  $g$ -faktorok különbözőek a három  $Gd^{3+}$  finomjel sorozatra. Az i.) más szavakkal azt jelenti, hogy a kis torzulás nem befolyásolja nagymértékben a tetragonális környezetet. Az ortorombos torzulás követi  $M_s$  irányát a ii.) pont szerint, azaz *magnetostrikció*-ról beszélhetünk. Az ortorombos torzulás miatt nyer értelmet a már bevezetett  $g_a$  és  $g_b$  jelölés: jelölje  $\mathbf{a}$  az  $M_s$ -sel párhuzamos  $[100]$ ,  $\mathbf{b}$  az erre meroleges  $[010]$  lokális irányokat a doménekben. Amikor  $H\|a_t$ , a párhuzamos doménekben  $g_a$ , míg a meroleges doménekben  $g_b$   $g$ -faktorkal figyeljük meg a rezonanciát.

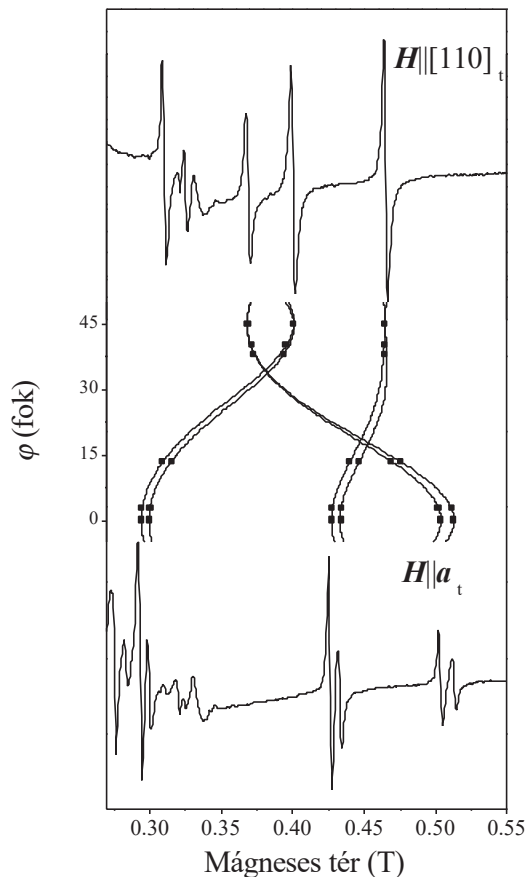
	$b_2^0$ (MHz)	$b_2^2$ (MHz)	$b_4^0$ (MHz)	$b_4^4$ (MHz)	$b_6^0$ (MHz)	$b_6^4$ (MHz)
25 K 75, 150, 225 GHz	$-1265 \pm 7$	$48 \pm 9$	$-192 \pm 3$	$817 \pm 90$	$0.1 \pm 0.6$	$-10 \pm 6$
77 K 9, 75, 150, 225 GHz	$-1276 \pm 1$	$48 \pm 3$	$-190.7 \pm 0.5$	$833 \pm 5$	$1 \pm 0.5$	$-10 \pm 5$
100 K 75, 225 GHz	$-1290 \pm 6$	$43 \pm 31$	$-191 \pm 2$	$815 \pm 7$	$0.3 \pm 0.7$	$-9 \pm 6$
150 K 75, 150, 225 GHz	$-1322 \pm 9$	$40 \pm 10$	$-191 \pm 4$	$810 \pm 13$	$1.2 \pm 0.7$	$-16 \pm 7$
77 K <sup>(a)</sup> 9.07 GHz	-1270	-	-185.5	790	1.5	210

5.1. Táblázat. ZFS-paraméterek Gd:YBCO-ban. Az (a) eredmények Rockenbauer és tsai. munkája  $Gd_{0.001}Y_{0.999}Ba_2Cu_3O_{6.06}$  orientált por mintákon  $\mathbf{H}||c$  esetén [Rockenbauer et al., 1992].

A hibán belül azonosnak talált ZFS-paraméterek egyenlőségét feltételezve, számos különböző  $\theta$ -hoz tartozó ( $\varphi \approx 0$ ) spektrumra szimultán illesztettünk a spektrumok orientációját szabad paraméterként kezelve<sup>30</sup>. Az eredményül kapott ZFS-paraméterek értékeit az 5.1 táblázatban foglaljuk össze. A kristálytér analízisből levonható következtetéseket röviden összegezzük: a kristálytér nagysága, beleértve a tetragonális szimmetria ortorombos torzulásának mértékét is, enyhén függ a hőmérséklettől. Az enyhe hőmérsékletfüggés a rácsállandó hőmérséklet függésének következménye. Az adatok jó egyezésben vannak a korábbi munkával, melyben orientált porokon a tetragonális ZFS-paramétereket határozták meg [Rockenbauer et al., 1992]. Az ortorombos torzulás kicsi, ennek méroszáma a  $b_2^2/b_2^0 = 0.038$  hányados, ebből adódóan nehéz lenne ezt a torzulást strukturális mérésekben megmutatni. Tudomásunk szerint az irodalomban nem is létezik ilyen eredmény.

Az illesztésből azt kaptuk, hogy a torzulás hibán belül párhuzamos  $M_S$ -sel. Az 5.6 ábra demonstrálja, hogy a torzulás pontos iránya valóban a lokális [100] irány. A mágneses teret  $[110]_t$  ( $\theta = \pi/2$ ,  $\varphi = \pi/4$ ) mentén alkalmazva a kétfajta  $Gd^{3+}$  centrum jele pontosan egybeesik a 9 GHz-es spektrumon.

<sup>30</sup> A kristálytér illesztésekben szabad paraméterként tekintett orientációs  $\theta$ ,  $\varphi$  szögekre kapott értékek nagyságának ellenőrzésére mód van a Gd-Gd párok közös ESR spektrumának megfigyeléséből [Simon et al., 1999]. Minden esetben jó egyezést találtunk a két módszer között.



5.6. Ábra. A 9 GHz-es ESR spektrum függése az azimuttszögtől ( $\varphi$ ), amikor a mágneses tér az  $(a,b)$  síkban van. A  $\bullet$  szimbólum mérési pontokat jelöl. Folytonos vonal: rezonancia terek a szövegben megadott ZFS-paraméterekkel. A  $H||[110]_t$  esetén éles vonalakat figyelünk meg, ez bizonyíték arra, hogy a domének a lokális  $[100]$  irány mentén torzultak.

Más szóval ez azt jelenti, hogy ilyen orientáció mellett a kétfajta domén ekvivalens. A 9 GHz-es mérésekben a mágneses tér kicsi ahhoz, hogy a doménstruktúrát lényegesen befolyásolja, ezért úgy tekinthetjük, hogy a zérus teru doménszerkezetet vizsgáljuk. A  $H||[110]_t$  esetén megfigyelt eredményt ezért úgy értelmezhetjük, hogy a kétfajta doménben a rácsstorulás mindkét doménben az  $[100]$  iránnyal párhuzamosan következik be. Az 5.6 ábra mutatja a kristályt az  $(a,b)$  síkban forgatva köztes  $\varphi$  szögekkel megfigyelt spektrumok rezonancia tereit is, és a számított rezonancia tereket a fenti ZFS-paraméterekkel. Látható, hogyan hasadnak fel a spektrumok az ortorombos torzulás hatására. Nem létezik egyszerű összefüggés a ZFS-paraméterek és a rácsparméterek között, ezért nem tudjuk megmondani, hogy a kristály összehúzódik, vagy megnyúlik az  $[100]$  irány mentén.

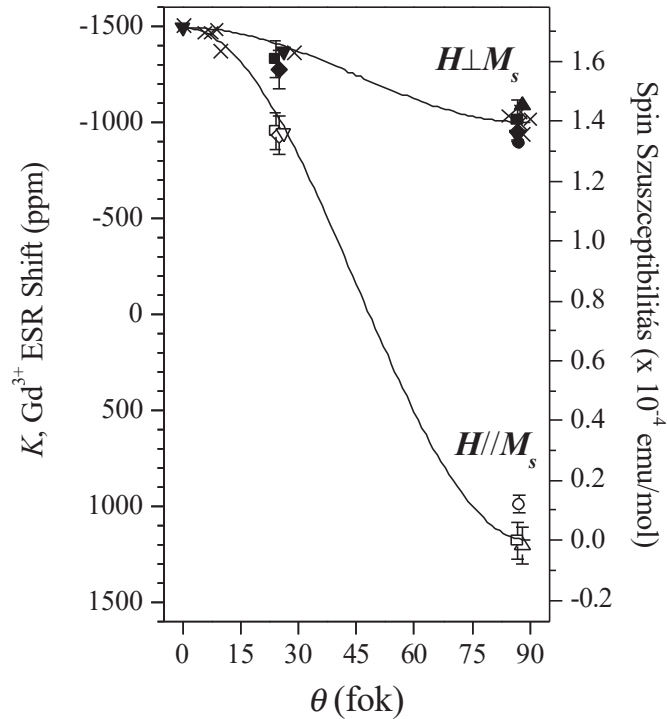
Az eddigiekben tárgyalt speciális orientációk ( $(a_t, c)$  sík és  $(a_t, b_t)$  síkban forgatás) mellett megkíséreltük tetszőleges szögek esetére is értelmezni az eredményeket. Az 9 GHz-es ESR eredmények köztes szögek esetére is jól leírhatóak a megadott ZFS-paraméterekkel, és ekkor a doménszerkezet nem módosul,  $M_s$  hozzá van kötve a lokális  $[100]$  irányhoz. A nagyteru ESR

spektrumok kiértékelése bonyolultabb és nem kíséreltük meg ezek szisztematikus kiértékelését. Azt találtuk, hogy a nagyteru ESR spektrumok mindig két komponensbol, egy keskeny, jól definiált nagy szuszceptibilitású jelbol, és egy kevésbe jól definiált, szélesebb, kisebb szuszceptibilitású jelbol álltak. A keskeny jelet úgy azonosítottuk, mint doméneket, ahol  $M_s$  a mágneses térre merolegesen fordult ki, így itt nagy szuszceptibilitást és jól definiált jeleket detektáltunk. Ezekre a doménekre az ortorombos torzulás követi  $M_s$  irányát. A szélesebb jel olyan doménekbol ered, melyek a térre meroleges és az [100] könnyu mágnesezési irány közti szögbe fordultak ki. A széles komponens intenzitása nem tunik el a legnagyobb terünk (8.1 T) alkalmazásakor sem. Ez utóbbi tulajdonság a tetszoleges orientációk esetét megkülönbözteti a  $H\|a_i$  esettol, hiszen itt már kb. 5 T mágneses tér elforgatja minden domén mágnesezettségét. Ezt a különbséget úgy értelmezhetjük, hogy mivel a spineknek az [100] könnyu mágnesezési irány, ennek megfeleloen az  $M_s\|[110]$  beállítás energetikailag kedvezotlen, ezért még nagy terek esetében sem fordul  $M_s$  az ehhez az irányhoz közeli szögbe.

Az analízisbol kapott  $g$ -faktor értékeket az 5.2 táblázatban foglaltuk össze.  $g_c$ -vel jelöljük a  $H\|c$  irányban mérhető  $g$ -faktort. A shifteket  $g_0 = 1.9901$ -tol mérjük a korábbi munkákkal konzisztensen [Jánossy *et al.*, 1996] a  $K = -(H_{res} - H_0)/H_0 = 1 - g_0/g$  definícióval, ahol  $H_0 = \hbar\omega/g_0\mu_B$  és  $H_{res} = \hbar\omega/g\mu_B$  melyben  $g$  jelöli a kristálytér analízisbol meghatározott  $g$ -faktort.

	$G_a$	$^aK(\text{ppm})$	$g_b$	$^bK(\text{ppm})$	$g_c$	$^cK(\text{ppm})$
25 K	1.9924	1200	1.98821	-950	1.98712	-1500
	$\pm 0.0002$	$\pm 100$	$\pm 0.00005$	$\pm 25$	$\pm 0.00005$	$\pm 25$
100 K	1.9921	1000	1.98828	-910	1.98710	-1510
	$\pm 0.0002$	$\pm 100$	$\pm 0.00006$	$\pm 30$	$\pm 0.00007$	$\pm 35$
150 K	1.9920	1000	1.98827	-920	1.89695	-1580
	$\pm 0.0002$	$\pm 100$	$\pm 0.00006$	$\pm 30$	$\pm 0.00006$	$\pm 30$

5.2. Táblázat.  $Gd^{3+}$   $g$ -faktor és relatív shift értékek  $Gd:YBa_2Cu_3O_{6+x}$ -ben.



5.7. Ábra. Az ESR shift anizotrópiája. (A szimbólumok mérési pontokat, a folytonos vonal  $g$ -faktorokat jelöl a szövegben megadott módon számítva) A kristályt az  $(\mathbf{a}_t, \mathbf{c})$  síkban forgatjuk ( $\varphi = 0$ ).

Az 5.7 ábra mutatja a  $g$ -faktorok szögfüggését, a fotengelyek irányában és néhány köztes szögnél, a mintát az  $(\mathbf{a}_t, \mathbf{c})$  síkban forgatva. A szögfüggő  $g$ -faktort (folytonos vonal 5.7 ábrán) a

$$g(\theta, \varphi) = \sqrt{g_a^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + g_b^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + g_c^2 \cos^2 \theta} \quad (5.2)$$

formulával írhatjuk le [Atherton, 1993], a  $g_a, g_b, g_c$  értékek azonosak az 5.2 táblázatban közölt eredményekkel.

A nagy  $\mathbf{a-b}$  anizotrópia legvalószínűbben a lokális antiferromágneses szuszceptibilitás különbségéből ered a párhuzamos és merőleges AF doménekben. Az ortorombos torzulás kicsinsége miatt valószínűtlen, hogy a megfigyelt  $\mathbf{a-b}$  anizotrópia megmagyarázható lenne a spin-pálya kölcsönhatással. A 4.1 pontban láttuk, hogy a  $\text{Gd}^{3+}$   $g$ -faktora a  $\text{Gd-Cu(2)}$  kölcsönhatás miatt a  $\text{Cu(2)}$  AF szuszceptibilitással arányosan megváltozik:

$$\tilde{g}_{\text{Gd}} = \underline{g}_{\text{Gd}} \left( 1 + A \underline{\chi}_{\text{Cu(2)}} \right) \quad (5.3)$$

Itt  $A$  a  $\text{Gd-Cu(2)}$  izotróp csatolási állandó,  $\underline{g}_{\text{Gd}}$  a  $\text{Gd}^{3+}$   $g$ -tenzora a  $\text{Gd-Cu(2)}$  kölcsönhatás nélkül (*single-ion*  $g$ -faktor), és  $\underline{\chi}_{\text{Cu(2)}}$  jelöli a  $\text{Cu(2)}$  antiferromágnes szuszceptibilitás tenzorát.

Feltételezve, hogy  $\chi_a (= \chi_{\parallel})$  zérus, a  $\text{Gd}^{3+}$  single-ion  $g$ -faktorára  $g = 1.9924$  ( $^aK = 1200$  ppm) adódik. Ez az érték jó egyezésben van a  $\text{Gd:YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -ben az  $\mathbf{a-b}$  síkban alacsony



homoszekeleteken (amikor a szupravezeto spin-szuszeptibilitása 0) mért  $K = 1300$  ppm-es shift értékekkel. Ez azt jelenti, hogy az AF rendszerben pontosan tudjuk mérni a shift nulláját ami fontos információ a fémes rendszerekben végzett vizsgálatokhoz. A shift anizotrópiája:

$$\Delta K = {}^b K - {}^a K = -2150 \pm 125 \text{ ppm} \quad (5.4)$$

Felhasználva a Jánossy és tsai. által meghatározott [Jánossy *et al.*, 1996],  $A = -15$  mol/emu csatolási állandó értéket,

$$\Delta\chi = \chi_b - \chi_a = \chi_{\perp} - \chi_{\parallel} = 1.4 \cdot 10^{-4} \text{ emu/mol} \quad (5.5)$$

adódik. Figyelemreméltó, hogy lokális módszerünkkel a Cu(2) antiferromágneses szuszeptibilitást minden eddigi módszernél pontosabban határozhatjuk meg. Makroszkópikus mérésekben a törzs-elektron korrekciók miatt nehéz az Cu(2) AF szuszeptibilitást mérni. Mérésünkhöz hasonló  ${}^{89}\text{Y}$  NMR mérésekben a Cu(2) AF szuszeptibilitásából adódó shift kicsi, és ezért csak pontatlanul lehet az AF szuszeptibilitást meghatározni. Feltételezve, hogy a Cu(2) AF szuszeptibilitást egyetlen Cu(2)O<sub>2</sub> sík Heisenberg modelljével leírhatjuk, az AF szuszeptibilitásra:

$$\chi_{\perp} = \frac{Z_{\chi} N_A (g_{Cu,a-b} \mu_B)^2}{J_{\parallel} \cdot z} \quad (5.6)$$

kifejezés adódik. Itt  $N_A$  az Avogrado állandó,  $g_{Cu,a-b}$  a Cu<sup>2+</sup> töltésállapotú, **a-b** síkban fekvő Cu(2) spinek  $g$ -faktora,  $J_{\parallel}$  a síkban fekvő spinek közti kicserélődés ahogyan a 2.1 pontban definiáltuk,  $z = 4$  a síkbeli koordinációs szám. A  $Z_{\chi}$  "szuszeptibilitás kvantum renormalizációs faktor" veszi figyelembe az S=1/2 spinekre a klasszikus eredmény helyesbítéséhez szükséges kvantumkorrekciókat [Manousakis, 1991].  $g_{Cu,a-b}=2.06$  felhasználásával [Hoffmann *et al.*, 1990], a  $Z_{\chi} = 1$  renormálatlan  $J_{0u} = 240$  meV adódik. A  $Z_{\chi} = 0.448$  renormalizációs faktor felhasználásával [Manousakis, 1991],  $J_{0r} = 108$  meV adódik. Ezt az értéket kell összehasonlítani az INS mérésből kapott renormálatlan  $J_{0u} = 120$  meV értékkel [Shamoto *et al.*, 1993]. A renormalizáció figyelembevétele kisebb mértékben változtatja meg az INS eredményt mint a szuszeptibilitás mérését, hiszen  $Z_c$  a "spin sebesség kvantum renormalizációs faktor", mely szorzóként jelenik meg a kölcsönhatási paraméterek mellett,  $Z_c = 1.158$ , kicsit tér el 1-től [Manousakis, 1991]. Ezért a saját mérésünkből kapott  $J_{0r} = 108$  meV és az INS mérés  $J_{0u} = 120$  meV eredményeit össze lehet hasonlítani. A jó egyezés azt jelenti, hogy lokális mérésből megerősítettük az INS mérés eredményét. Az egyezés egyben a saját szuszeptibilitás mérésünk és az AF doménekrol alkotott képünk helyességét is megerősíti.

A (**b**, **c**) síkban megfigyelt  $g_b$  és  $g_c$  értékek közti anizotrópia mintegy negyede az **a-b** irányok közt megfigyelt anizotrópiának. Láthattuk, hogy mérésünkben nem tudjuk elválasztani a Gd<sup>3+</sup> single-ion  $g$  faktorának anizotrópiáját, és a Cu(2) antiferromágnes szuszeptibilitásának anizotrópiáját. A **b** és **c** irányok között a Cu(2) antiferromágnes szuszeptibilitás anizotrópiájának egy nyilvánvaló oka a Cu<sup>2+</sup> spinek  $g$ -faktor anizotrópiája. Az YBCO kristályszerkezetéhez hasonló perovszkit típusú anyagokban tipikusan  $g_{Cu,a-b}=2.06$  és  $g_{Cu,c}=$

2.26  $g$ -faktorokat találtak [Hoffmann *et al.*, 1990]. Az ebből adódó  $\chi_{\perp,c}/\chi_{\perp,b} = 1.2$  csaknem pontosan megegyezik a mért  $({}^cK - {}^aK)/({}^bK - {}^aK) = 1.25$  szuszceptibilitás anizotrópiával.

A továbbiak előtt összegezzük az antiferromágneses doménszerkezetről szerzett ismereteinket. Antiferromágneses  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -ban ( $x$  kicsi) antiferromágneses doméneket találunk melyekben  $\mathbf{M}_s$  párhuzamos a lokális [100] iránnyal. Így mágneses értelemben az egykristály minták nem egykristályok  $T_N$  alatt. A tetragonális kristály kismértékben lokálisan ortorombosan torzult a lokális [100] irány mentén. A kismértéku torzulás jól leírható ortorombos kristálytérrel. A mágneses teret az  $\mathbf{a}_t$  irány mentén helyezve azokban a doménekből, melyekre  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{M}_s$  (párhuzamos AF domének)  $\chi_{\parallel}$ , míg azokban melyekben  $\mathbf{H} \cdot \mathbf{M}_s$  (meroleges AF domének)  $\chi_{\perp}$  antiferromágneses szuszceptibilitást mérünk a  $\text{Gd}^{3+}$  próbával. A  $\text{Gd}^{3+}$   $g$ -faktor anizotrópiája az  $\mathbf{a}-\mathbf{b}$  síkban a Cu(2) antiferromágnes szuszceptibilitás anizotrópiáját méri. Ebből meghatározható a Cu(2) spinek közti kicserélődési kölcsönhatás, mely jó egyezésben van az INS mérések eredményével. Az AF szuszceptibilitás anizotrópiáján keresztül a mágneses tér  $\mathbf{a}_t$  -vel párhuzamos komponense jelentősen befolyásolja a doménszerkezetet: a párhuzamos domének térfogata csökken, míg a meroleges domének térfogata nő. A továbbiakban az AF doménszerkezet mágneses és termikus előéletől függését vizsgáljuk. Megállapítjuk, hogy mágneses terekkel könnyen és reverzibilisen befolyásolható a doménszerkezet és nem találunk függést a termikus előéletől sem.

### Az AF doménszerkezet függése mágneses és termikus előéletől

Kismértéku hőmérsékletfüggést találtunk az ESR spektrumainkon a 10-150 K hőmérséklettartományban. 100 K felett a  $\text{Gd}^{3+}$  spin-rács relaxáció növekedése miatt a  $\text{Gd}^{3+}$  finomjel struktúra homogénen kiszélesedik. Ezzel együtt a növekvő hőmérséklettel a  $\text{Gd}^{3+}$  szuszceptibilitása is csökken, emiatt a jeleink jel/zaj viszonya gyorsan csökken és 150 K felett nehéz jeleket detektálnunk. 10 K alatt  $T_1$  hosszú és szaturációs effektusok torzítják a jelalakokat<sup>31</sup>. Azt találtuk, hogy a 10-150 K hőmérséklettartományban az ESR spektrumokon megfigyelt változások leírhatóak a ZFS-paraméterek hőmérsékletfüggésével, ahogyan azt megadtuk az 5.1 táblázatban. A  $g$ -faktorok, azaz a lokális AF spin-suszceptibilitás és a két  $\text{Gd}^{3+}$  centrum, azaz a kétfajta domén intenzitásának aránya hőmérsékletfüggetlen ebben a hőmérséklet-tartományban. Mivel mintáinkban  $T_N \approx 400$  K, ezért eredményünk konzisztens azzal, hogy az antiferromágneses doménszerkezetet figyeljük meg, így a Néel hőmérsékleteknél lényegesen alacsonyabb hőmérsékleteken nem látunk semmilyen változást. Méréseinkben nem figyeltünk meg semmilyen változást alacsony hőmérsékleteken, így mintáinkban nincs az

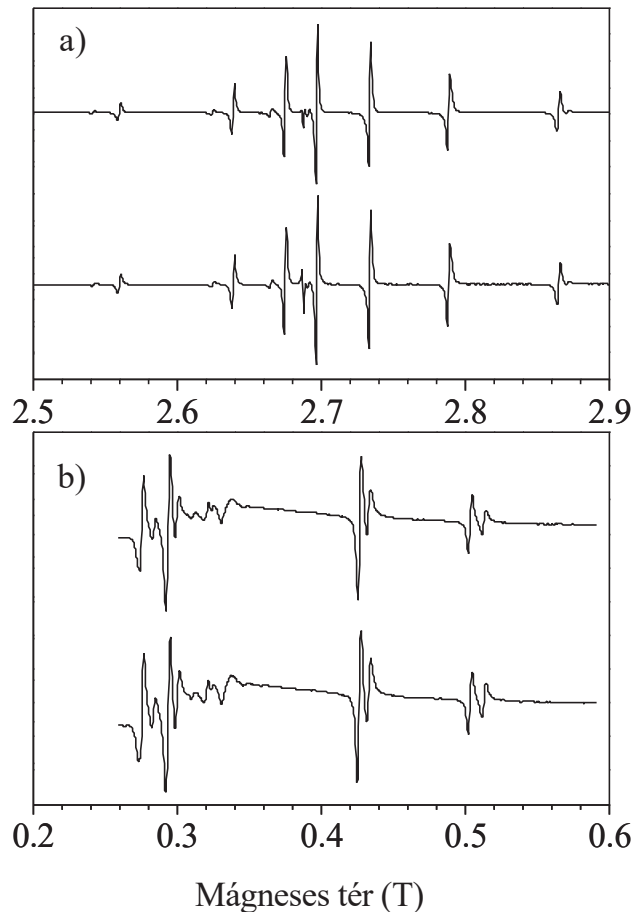
<sup>31</sup> Nem csak a klasszikus telítési effektus, hanem a modulációs technikához kötődő ún. *passage* effektusok is fellépnek. Megfigyeltünk jelalak torzulásokat akkor amikor  $1/\omega_1$  összemérhető  $T_1$  -gyel ( $\omega_1$  az RF modulációs körfrekvencia).

irodalomban Al-mal szennyezett kristályokban előforduló AFI→AFII átalakulás [Brecht *et al.*, 1997].

Az ESR spektrumok mágneses térre való érzékenysége miatt, részleteiben vizsgáltuk a mágneses és termikus előélettel való függést, külön-külön is, ill. e két hatás együttes eredményét. Azt találtuk, hogy egy adott mágneses térben mért ESR spektrumok nagyon pontosan reprodukálhatóak voltak, tekintet nélkül a mágneses és termikus előéletre. A továbbiakban három kísérletet részleteiben is bemutatunk.

Az 5.8a ábrán mutatjuk a 75 GHz-es ESR spektrumot a  $H \parallel a_i$  orientációban úgy, hogy az első 75 GHz-es spektrum felvétele után a mágneses teret 25 K-en 8.1 T-ra felvittük, itt 225 GHz-es ESR-rel ellenőriztük, hogy csak a meroleges domének vannak jelen, majd a 75 GHz-es spektrumot újra felvettük. Ez a kísérlet demonstrálja, hogy a doménszerkezet igen rugalmas a mágneses térrel szemben: az 5.5 ábrán mágneses térrel fel-le mehetünk úgy hogy a domének intenzitás aránya reverzibilisen változik. Második kísérletünk eredményét az 5.8b ábra mutatja. Itt a mintát az  $(a,b)$  síkban *in-situ* 90 fokkal elforgatva azonos ESR spektrumokat figyeltünk meg 9 GHz-en. Ez azt mutatja, hogy a doménszerkezet nincs az  $(a,b)$  sík egyik fotengelyéhez sem kötve és már 0.3 T is elegendő ahhoz, hogy a doménszerkezetet átrendezze. Harmadik kísérletünkhöz tartozó spektrumok azonosak a 5.8b ábra spektrumaival. Ekkor a mintát a 9 GHz-es spektrum felvétele után felmelegítettük 420 K-re a Néel hőmérséklete fölé és 1 T mágneses térben hűtöttük le 77 K-re, majd újra megmértük a 9 GHz-es ESR spektrumot. Az 1 T mágneses tér 1:3 arányban módosítja a kétfajta domén arányát, mégsem lehet ezt az arányt a mintába "belefagyasztani" a Néel hőmérsékleten keresztüli hűtéssel.

Összefoglalva azt mondhatjuk, hogy az antiferromágneses doménszerkezet semmilyen mértékben nem befolyásolható a mágneses és termikus előélettel.



5.8. Ábra. Az ESR spektrum független a mágneses és termikus előélettel. a.) 75 GHz-es spektrum 25 K-en 8.1 T alkalmazása előtt és után. b.) 9 GHz-es ESR spektrum 77 K-en a minta in-situ 90 fokos forgatása során az  $(a,b)$  síkban.

### Az antiferromágneses doménszerkezet eredete

A mágneses és termikus előélettel való függés teljes hiánya igen figyelemreméltó, hiszen a doménszerkezet jelentősen függ a mágneses tértől. Olyan szerkezetet kell tehát találnunk a doménszerkezetre, mely ezt a nagyfokú rugalmasságot, és a zérus térben 1:1 doménarányt megmagyarázza. A továbbiakban két modellt diszkutálunk kvalitatívan.

#### 1. Töltött doménfalak az $(a,b)$ síkban

Ebben a modellben az AF doméneket falba rendeződött lyukak adnák. Természetes az a feltevés, hogy  $x$  nem pontosan 0, ezért lehetnek a  $\text{CuO}_2$  síkban lyukak, melyek a  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ -ban talált *stripe*-okhoz [Tranquada *et al.*, 1995] hasonlóan doménfalakba rendeződhetnek. Kísérletileg nincs egyértelmű bizonyíték *stripe*-ok létezésére dópolt YBCO-ban. A töltött doménfalak modell számot ad arról, hogy miért találjuk a kétfajta domén 1:1 mennyiségi arányát a mintánkban, valamint arról is, hogy a mágneses és termikus előélet miért nem tudja jelentősen befolyásolni a doménszerkezetet. Azt gondoljuk, hogy a töltött doménfal

struktúrát a hosszútávú Coulomb kölcsönhatás stabilizálja, és az ehhez tartozó egyensúlyi konfiguráció igen stabil. A töltött doménfalaknak ez a tulajdonsága, amely a szerkezet inherensségét garantálja, egyben a modell hátránya is: nehéz elképzelni, hogy egy ilyen töltött doménfal struktúra a mágneses térrel könnyen befolyásolható, így nem érthetjük meg e modell keretében, hogyan módosíthatják viszonylag kis mágneses terek is jelentősen a doménszerkezetet. Elképzelhető természetesen, hogy a stripe-fázisnak előttünk ismeretlen tulajdonságai vannak, ami megengedi, hogy az AF "hátter" előtt a töltött domén falak igen könnyen mozogjanak, úgy hogy a hosszú távú Coulomb kölcsönhatás sem befolyásolja az elmozdulásukat jelentősen. Világos, hogy elméleti vizsgálatokra van szükség ilyen irányban.

## 2. "Hibás" Cu(1) síkok mint doménfalak a $c$ tengely mentén

Egy alternatív modellben elképzelhető, hogy az egykristálymintákban az oxigén eloszlás kismértékben inhomogén, és az oxigénmentes Cu(1) síkok közé néhány Cu(1) sík ékelődik mely többlet oxigént tartalmaz. Ezen síkok az AF alrácsmágnesezettség irányát "megfoghathatják" (*pin*-nelhetik). A "megfogás" mechanizmusa lehet pl. a "hibás" síkok kismértéku ortorombos torzulása, mert a többlet O(4) Cu(1)-O(4) láncokat alkot. Amennyiben ezen síkok térfogata kicsi a teljes mintához képest, a hibás síkkal szomszédos  $Gd^{3+}$  ionok ESR jele (amely a megváltozott kristálytérnek megfelelő spektrumot adna) nem figyelhető meg. Ebben a modellben két "hibás" Cu(1) sík között haladva síkról síkra lassan forog a  $CuO_2$  kettössíkok alrácsmágnesezettsége. Ennek a modellnek az az előnye, hogy szomszédos  $CuO_2$  kettössíkok közti kölcsönhatás kicsi, sokkal kisebb mint pl. a síkon belüli kicserélődési konstans, így a szomszédos kettössíkokon elforduló  $M_s$  nem jár túl nagy többlet energiával. Nincsen közvetlen bizonyítékunk a "hibás" síkok létezésére, azonban ez a modell magyarázza az 1:1 domén mennyiség-arányt, valamint, hogy miért nem befolyásolja a szerkezetet a mágneses térben Néel hőmérséklet fölé melegítés és visszahűtés. A modell hátránya, hogy fel kell tételni, hogy nem tudjuk tökéletesen kivenni az oxigént a mintából.

A modellt kvantitatívan Fehér Titusz dolgozta ki. Rövid ismertetéséhez írjuk fel az energiát:

$$E = N_b \sum_i \left[ -\frac{J_{\perp 2}}{4} \cos(\varphi_i - \varphi_{i+1}) - \frac{H^2}{2} \Delta\chi \cdot \sin^2(\varphi_i - \beta) + K \cdot \sin^2 2\varphi_i \right] \quad (5.7)$$

itt  $N_b$  a Cu(2) atomok száma egy kettössíkban,  $J_{\perp 2}$  a kettössíkok közötti kicserélődés,  $\varphi_i$  az  $i$ -edik kettössíkban  $M_s$  és  $[100]$  által bezárt szög,  $K$  az  $[100]$  könnyu mágnesezési irányhoz tartozó anizotrópia energia konstansa. A mágneses teret az  $(a,b)$  síkban alkalmazzuk,  $H$  a nagysága, és  $\beta$  a  $H$  iránya és  $a_i$  által bezárt szög. Kontinuum közelítést alkalmazva variációs számítással juthatunk el az energia optimumához. A számítás részletezése nélkül az eredményeket tárgyaljuk. Zérus mágneses térben  $\pi/2$  vagy  $\pi-\tau$  fordul át  $M_s$  két "hibás" kettössík között. Az anizotrópia energiának az a hatása, hogy az átfordulás élesedik, hiszen az  $M_s \parallel [110]$  nem kedvező energetikailag. Kis mágneses terekre ha  $\beta = 0$  a kétfajta doménnek azok az  $M_s$  irányok

felelnek meg, melyekre  $\varphi_i = 0$  illetve  $\varphi_i = \pi/2$ . Nagyobb mágneses terekben a Zeeman-energia nyereség miatt a párhuzamos domének mérete csökken, míg a merolegeseké nő. Ésszerű paramétereket alkalmazva e modell keretein belül a megfigyelt ESR vonalalakok jól szimulálhatók [Jánossy *et al.*, 1999].

A doménszerkezet kialakulásának tárgyalása után az AF domének hatását mutatjuk meg a magnetotranszportra.

### Magnetotranszport tulajdonságok AF domének jelenlétében

Természetesen adódott az a feltevés, hogy az AF doménszerkezetnek valamiképpen hatással kell lennie a magnetotranszportra. Azt várnánk, hogy a mágneses tér erősen megváltoztatja a mágneses ellenállást a domén falak átrendeződése miatt. Ezt a kísérletet Mihály György, Forró László és Oszlányi Gábor meg is kísérlete 1998-ban erősen oxigénhiányos  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ) mintákon. A nagy ellenállású mintákban a magnetotranszport tulajdonságokat nem tudták mérni.

Ando és tsai. 1999-ben jelentették meg mágneses ellenállás mérésüket kismértékben lyukdópoltt  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $x \approx 0.3$ ) egykristály mintákban [Ando *et al.*, 1999]. A szerzők a mágneses teret az  $(a,b)$  síkban alkalmazva azt találták, hogy a mágneses ellenállás szögfüggése különös, "d-hullám" jellegűt követ. Az eredményt a szerzők *stripe*-ok egyértelmű bizonyítékaként értelmezték és céloztak arra, hogy a "d-hullámú" szögfüggés esetleg a magashőmérsékletű szupravezetők még fundamentálisabb tulajdonságával, a szupravezető párok hullámfüggvényének szimmetriájával lehet kapcsolatban. A *stripe* kifejezés a dópolt lyukak és lyukmentes tartományok fázisszeparációjára utal. Itt nem részletezzük a terjedelmes érv és ellenérveket amelyekkel megmutattuk, hogy a magnetotranszport tulajdonságok sokkal inkább az általunk leírt mágneses domén-szerkezethez kötődnek, így *stripe*-ok nélkül is értelmezhetőek az eredmények. A szerzők által vázolt mechanizmus (ferromágneses *stripe*-ok melyek együtt fordulnak a mágneses tér irányával, és vezető csatornaként viselkednek) számos ponton hibás [Jánossy *et al.*, 2000].

Az antiferromágneses YBCO-ban talált antiferromágneses doménszerkezet tulajdonságait összefoglalva azt mondhatjuk, hogy kétfajta mágneses domén létezik AF YBCO-ban. Mindkettőre a könnyű mágnesezési irány az  $[100]$  irány. A mágneses térnek az  $(a,b)$  síkba eső komponense erősen befolyásolja a szerkezetet, ez azonban nem függ se a termikus se a mágneses előélettel. A doménszerkezetnek ezt a nagyfokú rugalmasságát legvalószínűbben úgy magyarázhatjuk, hogy  $M_s$  lassan forog a  $c$  irány mentén. A doménszerkezetre adott mikroszkopikus modelltől függetlenül megjósolható, hogy viszonylag jelentős magnetotranszport anizotrópiát és ennek térfüggését várjuk az  $(a,b)$  síkban. Állításunk szerint

ennek nyomait kísérletileg meg is találták, de *stripe*-ok létezésével magyarázták, mely véleményünk szerint nem szükséges az eredmények értelmezéséhez.

### 5.1.2. Pr dópolt $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ vizsgálata

Ebben a pontban a Pr dópolt YBCO rendszeren végzett  $^{89}\text{Y}$  NMR és  $\text{Gd}^{3+}$  ESR méréseinket mutatjuk be. A  $^{89}\text{Y}$  NMR mérések célja az volt, hogy meghatározzuk Pr szuszceptibilitását lokális méréssel. A  $\text{Gd}^{3+}$  ESR mérésekben az irodalmi és  $^{89}\text{Y}$  NMR mérésekből nyert ismeretekre támaszkodva mutatjuk meg, hogy Pr kölcsönhatása a környezetével anomális, azaz nem követi a más Re dópolt YBCO rendszerekben tapasztaltakat. Azt gondoljuk, hogy ez az anomális viselkedés az egyik megtestesülése a Pr dópolt YBCO kivételes tulajdonságainak.

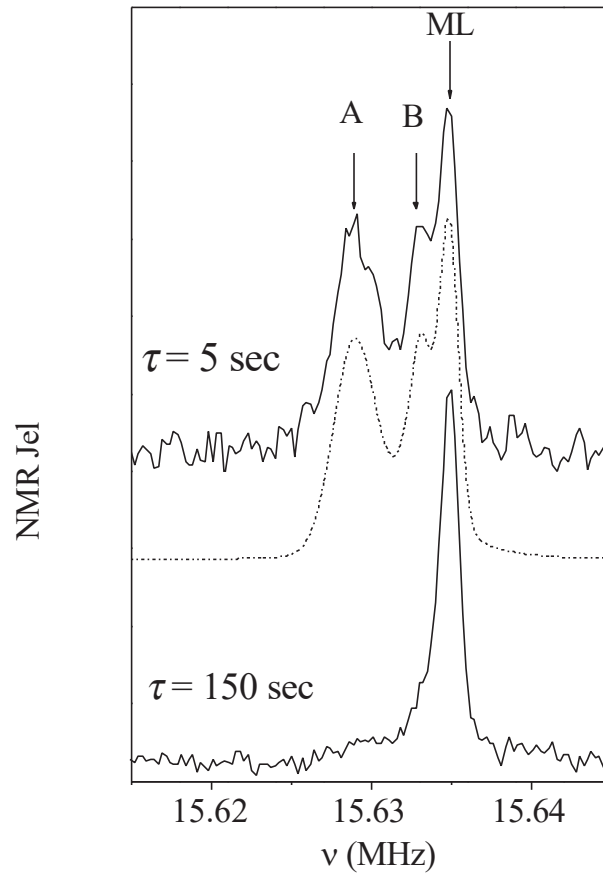
#### Pr lokális szuszceptibilitás mérése $^{89}\text{Y}$ NMR használatával

Célunk a továbbiakban, hogy lokális mérésekben állapítsuk meg a Pr szuszceptibilitását a normál állapotában azaz a  $T > T_N(\text{Pr})$  esetén, ahol  $T_N(\text{Pr})$  a Pr alrács Néel hőmérséklete. A méréshez  $^{89}\text{Y}$  NMR-t használunk mint lokális próbát. A mérések Henri Alloul laboratóriumában készültek.

A Pr szuszceptibilitásának lokális méréséhez a Pr-mal hígán dópolt  $\text{Pr}_y\text{Y}_{1-y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  rendszert vizsgáljuk ( $y \cdot 0.04$ ). Ebben a híg koncentráció miatt nem figyelhető meg a Pr alrács mágneses rendeződése. Az  $^{89}\text{Y}$  NMR-t használjuk lokális próbaként úgy, hogy meghatározzuk a Pr közeli Y magokon mérhető mágneses teret, így határozva meg a Pr-on lévő mágneses momentumot. A méréshez fémes Pr:YBCO mintákat ( $x = 0.75$ ) választottunk. Az AF vagy spin-üveg  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  mintákban a Cu(2) spinek AF vagy SG rendeződési hőmérséklete alatt a vonalszélesség nagyobb,  $\Delta\nu \sim 3$  kHz míg a fémes mintákban  $\Delta\nu \sim 1$  kHz [Alloul *et al.*, 1990]. Az  $x = 0.75$ -ös koncentráció azért is jó választás, mert itt az  $^{89}\text{Y}$  fovonal relaxációja jelentősen eltér Pr-hoz közeli Y-ok jelének relaxációs idejétől, így nagyobb relaxációs idő kontrasztot kapunk a különböző Y-ok között, mintha optimálisan dópolt  $x \cdot 1$  mintákat használnánk. A jó jel/zaj viszony és diamágneses effektusok elkerülése érdekében  $T_c$  felett mérünk.

Az 5.9 ábra mutatja a  $^{89}\text{Y}$  NMR jelet orientált por  $\text{Pr}_{0.04}\text{Y}_{0.96}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.75}$  mintában amikor  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ ,  $T = 100$  K-en. A gyors repetícióval készült spektrumon ( $\tau = 5$  sec) 3 vonalat figyelhetünk meg, míg a lassabb ( $\tau = 150$  sec) repetícióval készült spektrumon csak 1 vonal nyilvánvaló. A két spektrum amplitúdóját összenormáltuk. A  $\tau = 150$  sec repetícióval készült és az ábrán jelölt ML (*main-line*, fovonal) vonal shift-je megegyezik a dópolatlan YBCO mintákban megfigyelt vonal shift-jével [Alloul *et al.*, 1989].





5.9. Ábra.  $^{89}\text{Y}$  NMR jel orientált por  $\text{Pr}_{0.04}\text{Y}_{0.96}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.75}$  mintában.  $\mathbf{H}\parallel\mathbf{c}$ ,  $T = 100 \text{ K}$ . A szaggatott vonal illesztés 3 Lorentz alakú görbével.

Mindhárom vonalra meghatároztuk a relaxációs idoket a  $\tau$  változtatásával és a különböző vonalak intenzitásának detektálásával<sup>32</sup>. A ML-ra a mért  $^{89}\text{T}_1(\text{ML}, 100 \text{ K})=70 \text{ sec}$  jó egyezésben van a dőpoltlan YBCO mintákon mért irodalmi  $^{89}\text{T}_1(100 \text{ K}, x = 0.75) \cdot 100 \text{ sec}$  értékkel [Alloul *et al.*, 1989]. A shift és a  $T_1$  mérése alapján a spektrumainkon megfigyelt ML jelet azon Y magok NMR jelével azonosíthatjuk, melyeknek nincs közeli Pr szomszédja, így elektronikus környezetük azonos a dőpoltlan YBCO mintákban lévő Y-ok környezetével.

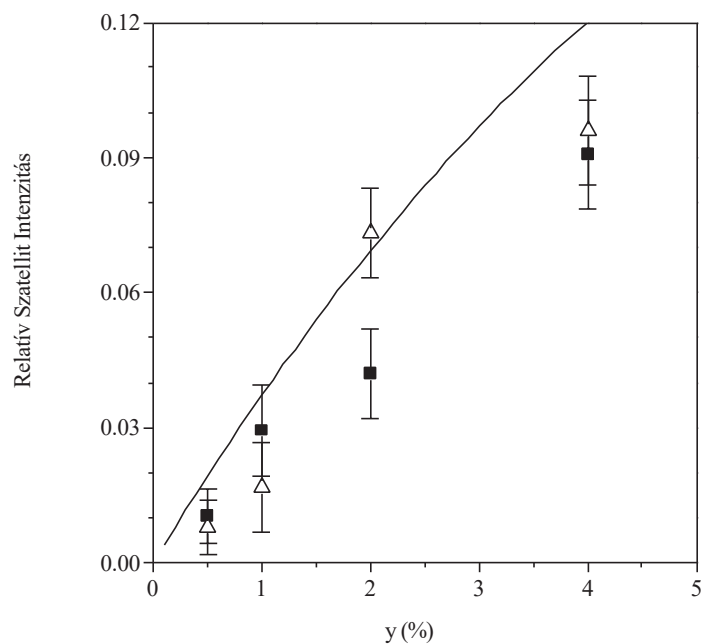
A jelenlegi munka nem az első ahol Y szatellit vonalakat vizsgáltak magashomérosékleltu szupravezetőkben. H. Alloul csoportja sikerrel alkalmazta az  $^{89}\text{Y}$  NMR-ben megfigyelt szatellit vonalak analízisét Zn:YBCO mintákban a Zn körül indukált mágneses momentum mérésére [Mahajan *et al.*, 1994]. Ezen szerzők érvelését követhetjük a vonalak azonosításakor.

<sup>32</sup> Azt találtuk, hogy gyors repetíciókra ( $\tau < 5 \text{ sec}$ ) mindhárom vonal alakja Lorentz, míg lassabb  $\tau > 100 \text{ sec}$  repetíciókat alkalmazva inkább Gauss. Köztes  $\tau$ -kra Voigt függvényt illesztettünk.

A ML fovonal mellett kisebb frekvenciákon megfigyelt két szatellit A és B vonalat olyan Y magok jelével azonosítottuk, melyeknek első- ill. másodsomszéd<sup>33</sup> rácshelyen található Pr szomszédjuk van. Az A és B szatellit jelekre meghatározott relaxációs idok:  ${}^{89}T_1(A, 100\text{ K})=1$  sec,  ${}^{89}T_1(B, 100\text{ K})=3$  sec. Ez, a  ${}^{89}T_1(\text{ML})$ -hoz képest 2 nagyságrenddel gyorsabb relaxáció konzisztens azzal, hogy az A és B jelekhez tartozó Y magokhoz közeli rácshelyeken fluktuáló mágneses tér van jelen, azaz ott valamilyen mágneses ion található. Itt nem részletezzük, de megmutatható, hogy a  ${}^{89}T_1(A)$  és  ${}^{89}T_1(B)$  értéke a szomszédos rácshelyeken lévo Pr ionok fluktuáló mágneses tereivel megmagyarázható. (A szatellitek relaxációs ideiből látható, hogy miért az  $x = 0.75$  és nem  $x \cdot 1$  mintákat használunk. Az  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -ben  ${}^{89}T_1(100\text{ K}) \cdot 30$  sec, így kisebb a relaxációs időkontraszt a fovonal és a szatellitek között, így nehezebb A és B-t detektálni a fovonal mellett.)

A relaxáció mellett, számos bizonyítékunk van arra, hogy a megfigyelt A és B vonalak nem valamilyen szennyező fázisból erednek. Ezek az alábbiakban foglalhatóak össze:

i.) röntgen analízisben nem volt megfigyelhető szennyező fázis, mely számot adhatna a megfigyelt szatellit vonalakról<sup>34</sup>, ii.) a szatellitek NMR jelének intenzitása skálázódik a Pr mennyiségével, iii.) a szatellitek shift-je konzisztensen leírható a szomszédos rácshelyeken található Pr lokális tereivel.



5.10. Ábra. Relatív szatellit intenzitás a Pr tartalom függvényében.

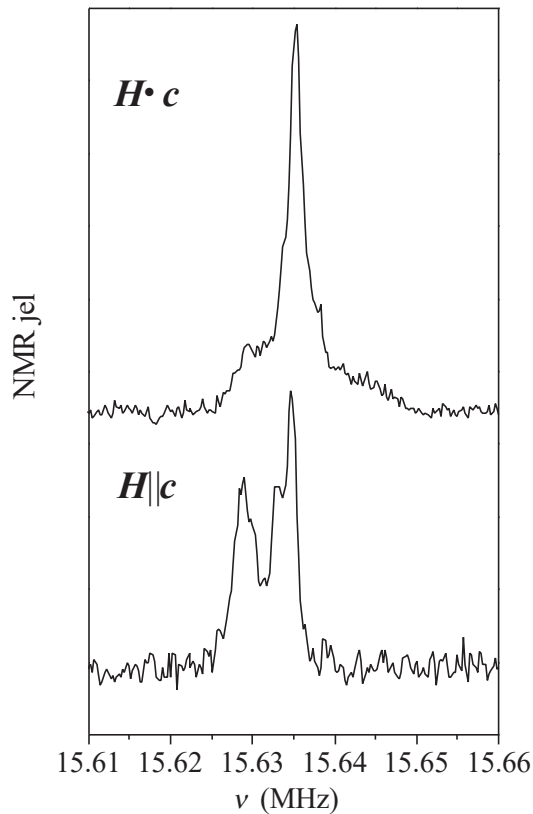
<sup>33</sup> Az elsőszomszéd az  $(a,b)$  síkban a 4 darab  $(\pm 1,0)$  és  $(0, \pm 1)$  rácspontok valamelyike, a másodsomszédos rácshely a 4 darab  $(\pm 1, \pm 1)$  rácshely valamelyike.

<sup>34</sup> Ez persze csak a kristályos szennyező fázisok jelenlétét zárja ki biztosan.

Az 5.12 ábra összegzi a megfigyelt szatellit vonalak relatív intenzitásait a Pr tartalom függvényében. A relatív szatellit intenzitást az egyes szatellitekre illesztett jelalakok intenzitásának és a teljes NMR intenzitásnak a hányadosából határoztuk meg. Ehhez, az NMR mérésekben szokásos eljárással egy teljes  $\tau = 0.1..750$  sec spektrumsorozatot kell felvenni és kiértékelni. A folytonos vonal az 5.10 ábrán a  $4 \cdot y \cdot (1-y)^7$  statisztikus betöltést mutatja. Ennyi a valószínűsége annak, hogy egy Y első- vagy másodszomszéd rácshelye pontosan 1 Pr-mal be van töltve. A mérési pontok és a statisztikus görbe közti eltérések ellenére azt mondhatjuk, hogy a szatellit vonalak intenzitása skálázódik a Pr tartalommal, és követi a statisztikus betöltésből várt értéket. Mérésünk egyben megerősíti azt is, hogy olyan Y-ok jelét figyeljük meg a szatellit vonalakban melyeknek az Y síkjában lévő (*planáris*) Pr szomszédja van. Így a spektroszkópiai elemzésünkben a planáris Pr tulajdonságait vizsgáljuk. Eredményünk a Pr szupravezetésre gyakorolt hatására nézve is releváns: a szatellitek intenzitásának és a statisztikus betöltésnek az egyezése azt is jelenti, hogy a Pr az Y síkba megy. Amint az irodalmi összefoglalóban láttuk, a Pr dópolt YBCO egy központi kérdése, hogy hova is megy a Pr a dópolásakor. Vitatott az, hogy a planáris Pr csökkenti-e  $T_c$ -t vagy sem. Mintáinkban  $T_c$  fokozatosan csökken a Pr koncentráció növekedésével ( $\sim 0.5$  K/Pr %) az irodalmi értékkel konzisztensen (0.42 K/% [Koyama *et al.*, 1994; Koyama *et al.*, 1996]). Eredményünkkel következik, hogy az Y síkban lévő Pr felelős  $T_c$  csökkenéséért.

Miután azonosítottuk az A és B szatellit vonalakat, a lokális tereket is kiértékelhetjük. Az 5.10 ábráról ( $H \parallel c$  geometria) leolvashatjuk, hogy 100 K-en az A és B szatellitek shift-jei a fovonaltól:  $K_A(100\text{ K}) = -5.9$  kHz,  $K_B(100\text{ K}) = -1.8$  kHz. A 4.1.2 pontban megmutattuk, hogy egy elsoszomszéd Pr-ról  $\sim -4.8$  kHz dipól-shift adódik, amennyiben a Pr-on  $2.9 \mu_B$  effektív momentum van. Ez közel van a megfigyelt  $-5.9$  kHz-es értékhez.  $K_A$  és  $K_B$  hányadosa,  $K_A/K_B = 3.3$  ez szintén megfelel a várt  $K_A/K_B = 2^{3/2} \approx 2.8$  értéknek. Az eltérésre számos magyarázat lehet: pl. létezik transzfer hiperfinom kölcsönhatás az Y mag és a Pr elektronspin között és ez sokkal nagyobb elsoszomszédra mint a másodsoszomszédra, elképzelhető az is, hogy az elsoszomszéd Pr erosen perturbálja a környezetét, elnyomja a lokális Cu(2) szuszceptibilitást, így az elsoszomszéd Y vonal helye eltolódik. Ezeket az effektusokat itt bővebben nem tárgyaljuk.

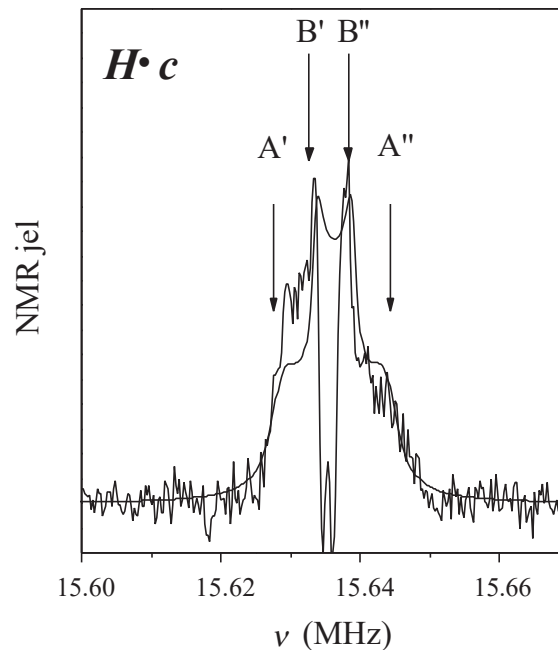
A szatellitek shift-jeinek hőmérsékletfüggése közel Curie, azonban az ismertett nehézségek (pseudogap nyílása) miatt a hőmérsékletfüggésből sem lehet a lokális tereket pontosabban meghatározni. A  $H \parallel c$  geometriában kapott eredményeket összefoglalva azt mondhatjuk, hogy az A és B szatellitek shift-jei összhangban vannak első- ill. másodsoszomszéd rácshelyeket elfoglaló Pr-ról származó dipól terekkel, amennyiben feltételezzük, hogy a Pr-on paramágneses, közel  $\sim 3 \mu_B$  effektív mágneses momentum található. A mágneses momentumnak ez az értéke összhangban van a makroszkópikus mérések eredményével [Radousky, 1992].



5.11. Ábra.  $^{89}\text{Y}$  NMR jel orientált por  $\text{Pr}_{0.04}\text{Y}_{0.96}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.75}$  mintában,  $\mathbf{H}\cdot\mathbf{c}$  és  $\mathbf{H}\parallel\mathbf{c}$  geometriában,  $T = 100\text{ K}$ -en. A  $\mathbf{H}\cdot\mathbf{c}$  geometriában látható kisebb zaj hosszabb mérési idő következménye. A spektrumok normalálása ennek figyelembe vételével történt a közvetlen összehasonlíthatóság érdekében.

Az 5.11 ábra mutatja a  $\mathbf{H}\cdot\mathbf{c}$  és  $\mathbf{H}\parallel\mathbf{c}$  geometriában mért  $^{89}\text{Y}$  NMR spektrumokat. A két orientációban való méréshez a mintát ki kellett venni a kriosztátból, azonban a spektrométer jó stabilitása miatt azonos körülmények között lehetett mérni, így a két spektrum közvetlen összehasonlítására van mód. A Knight-shift anizotrópiája miatt ( $\Delta K^{(a,b)} - \Delta K^c = 50\text{ ppm}$  [Alloul *et al.*, 1993]) a  $\mathbf{H}\cdot\mathbf{c}$  geometriában mért ML 0.7 kHz-cel magasabb frekvencián van. A megfigyelt anizotrópia egyben igazolja, hogy a porminták  $\mathbf{c}$  irányban valóban jól orientáltak. A  $\mathbf{H}\cdot\mathbf{c}$  irányban mért fovonal valamelyest keskenyebb, ezért amplitúdója nagyobb. A  $\mathbf{H}\parallel\mathbf{c}$  geometriában a fovonal alacsony frekvenciájú oldalán megfigyelt A és B szatellitok a  $\mathbf{H}\cdot\mathbf{c}$  geometriában kiszélesednek. A fovonal magas frekvenciájú oldalán is találunk jelintenzitást. Ez a viselkedés csak az  $(\mathbf{a},\mathbf{b})$  síkban anizotróp kölcsönhatással magyarázható, melynek oka a mintánkban a Pr-on lévő mágneses momentumokból eredő dipóltér. A már említett lokális tér vizsgálatban, Zn:YBCO esetén nem volt megfigyelhető változás a szatellit struktúrában  $\mathbf{H}\parallel\mathbf{c}$  és  $\mathbf{H}\cdot\mathbf{c}$  irányok között [Mahajan *et al.*, 1994]. A nemmágneses Zn által Cu(2)-n indukált momentumok a  $\text{CuO}_2$  síkban vannak. A Cu(2)-Y kölcsönhatást az izotróp transzfer hiperfinom kölcsönhatás dominálja, ezért az  $\mathbf{H}\parallel\mathbf{c}$  és  $\mathbf{H}\cdot\mathbf{c}$  irányokban mért spektrumok egyformák.

A 4.1.2 pontban összefoglaltuk, hogyan lehet a  $H \perp c$  geometriában a dipól tereket közvetlenül meghatározni a  $c$  irány mentén orientált pormintákban. Röviden összefoglaljuk az ott közölt eredményeket: amikor a  $H \perp c$  irányban alkalmazzuk a mágneses teret, az  $(a,b)$  síkban orientálatlan pormintában a dipól terekhez tartozó porspektrumot figyelünk meg. Ennek oka a dipól tér anizotrópiája. A poreloszlás szingularitásainak távolsága csak a dipól terek nagyságától függ, hiszen nem ismerünk más kölcsönhatást YBCO-ban mely az  $(a,b)$  síkban anizotrópiát adhatna. Az YBCO  $\sim 1$  %-os ortorombosságát a dipól tér anizotrópiájának meghatározásakor elhanyagoljuk.



5.12. Ábra. Anizotróp dipól porspektrum illesztés (folytonos vonal) a  $H \cdot c$  detektált jelre a fovonal levonása után.  $A'$ ,  $A''$  és  $B'$ ,  $B''$  jelölik az  $A$  illetve  $B$  szatellithez tartozó porspektrum szingularitásokat.

Az 5.12 ábrán mutatjuk 4.1.2 pontban ismertetett módszerrel illesztett anizotróp dipól porspektrumot. Az illesztéshez az 5.11 ábrán is látható  $H \cdot c$  spektrumból levontuk a fovonal jelét. A porspektrumot (szatellitenként) két szabad paraméterrel illesztettük: a porspektrum centrumával (a dipól porspektrumot  $-1:2$  arányban osztó pont),  $K_C$  és a dipóltér nagyságával,  $K_D$ . A konvolváló Lorentz vonalak paramétereit (intenzitás, vonalszélesség) az azonos körülmények között  $H \parallel c$  spektrumra (5.11 ábra) illesztett Lorentz megfelelő paramétereiből vettük. Ez a módszer biztosítja a már említett azonos körülmények között két orientációban felvett spektrumok konzisztens összehasonlítását. A két szatellithez tartozó porspektrumok összegét illesztettük a mérésre. A  $K_C$  ( $A, B$ ) és  $K_D$  ( $A, B$ ) paraméterek optimalása után kapott görbét folytonos vonallal mutatja az 5.12 ábra. Az eltérések ellenére is igen meggyőző az

egyezés. Azt találtuk, hogy az illesztés javítható további szabad paraméterek bevezetésével (mint pl. a konvolváló Lorentz intenzitása, szélessége, vagy szabadabb jelalak pl. Voigt függvény feltételezése) azonban a számunkra érdekes paraméterek értéke hibán belül nem módosult. A minimális számú paraméterrel illesztett görbe jól demonstrálja, hogy a  $H\parallel c$  mérésből vett értékekkel, egy egyszerű modellel meg tudjuk magyarázni a  $H\bullet c$  spektrumot. Szembetűnő, hogy a magasteru szingularitás jobban ki van szélesedve mint az alacsonyteru. Ennek valószínű magyarázata, hogy mivel a szemcsék nincsenek tökéletesen orientálva, ezért ebből ered a dipól térnek egy eloszlása. Az ebből adódó kiszélesedés nagyobb a nagyobb dipól térre. A mért és számított spektrumok az ábrán A', A'' és B', B''-vel jelzett porspektrum-szingularitások helyére a legérzékenyebb és egyben ezek távolságából határozható meg a szatellitekhez tartozó dipóltér. A  $K_D$  (A, B)-ra a 100 K-es spektrum analíziséből azt találtuk, hogy mindkét szatellite azonos,  $\mu_{eff} = 2.9 \pm 0.1 \mu_B$  effektív mágneses momentumot lehet a Pr helyéhez rendelni. A  $H\bullet c$  spektrumok homérsékletfüggését nem vizsgáltuk a szükséges igen hosszú mérési idők miatt. Az a tény, hogy az Y első- és másodsomszéd Pr ionokon azonos effektív momentumot találtunk azt jelenti, hogy az ún. pont-dipól közelítés, amelyben a Pr  $4f$  pályáinak véges kiterjedését elhanyagoljuk, esetünkben jó. Egy korábbi munkánkban megfigyeltük, hogy Gd-Gd párokra az elsőszomszédok dipól terei mintegy 10 %-kal nagyobbak adódtak mint másodsomszédokra [Simon *et al.*, 1999]. Ezt a  $4f$  pálya véges kiterjedésével magyaráztuk. A különbség a két eset között mégis az, hogy a Gd-Gd párok esetén az elektronokon mérünk, míg  $^{89}\text{Y}$  NMR-ben a sokkal kisebb kiterjedésű mag felől vizsgáljuk a szomszédos ion dipól tereit.

Eddigi legfontosabb eredményünk tehát, hogy a hígán Pr-mal dópolt  $\text{Pr}_y\text{Y}_{1-y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.75}$  mintákban a Pr lokális szuszceptibilitása leírható  $\mu_{eff} = 2.9 \pm 0.1 \mu_B$  effektív mágneses momentumhoz tartozó paramágneses szuszceptibilitással. A továbbiakban megvizsgáljuk eredményünk érvényességét a Pr és oxigén tartalom változtatásával,  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  rendszerek felé haladva.

Makroszkópikus szuszceptibilitás mérésekben megállapították, hogy a Pr-hoz a normál állapotban rendelhető effektív momentum nem függ sem az oxigén sztöchiometriától, sem a Pr tartalomtól és  $\mu_{eff} = 2.8..3.2 \mu_B$  [Radousky, 1992; Uma *et al.*, 1996]. Ezt az értéket meg lehet magyarázni a Pr  $^3\text{H}_4$  multipléttjének felhasadt kristálytér nivóiból számítható Van-Vleck szuszceptibilitással [Uma *et al.*, 1996]. A Pr koncentrációtól való függetlenség azt jelenti, hogy a Pr normál állapotban jól működik az egy-ion (*single ion*) leírás. Így a híg Pr dópolt  $\text{Pr}_y\text{Y}_{1-y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -ben ( $x=0.75$ ) lokális próbával kapott eredményünk a makroszkópikus mérések teljes  $x$  és  $y$  fázisdiagramját megalapozza. Mérésünkből fontos kiemelni, hogy az Y-ot helyettesítő planáris Pr mágnességét találjuk a makroszkópikus mérésekkel egyezőnek. Ez több vitát is eldönt: i.) azokban a *szupravezető* PrBCO mintákban [Zou *et al.*, 1998] ahol a Pr makroszkópikus szuszceptibilitása lényegesen kisebb mint a *nem-szupravezető* mintákban, igen valószínű, hogy  $\text{Ba}^{2+}$  a Pr helyén okozza a szupravezetés helyreállítását (lyukdópolás által),

ahogyan azt javasolták is [Narozhnyi and Drechsler, 1999], ii.) egyben kizárjuk azt a lehetőséget, hogy a nem-szupravezető mintákban a Pr "rossz helyre kerülése" okozza a szupravezetés elnyomását, hiszen mintáinkban a Pr a planáris helyen van és ez csökkenti  $T_c$ -t.

Eredményünk alapján igen valószínű, hogy a Pr rendezett állapotában  $^{141}\text{Pr}$  mérésekben megfigyelt nem-mágneses Pr NMR jel [Nehrke and Pieper, 1996] i.) nem planáris Pr-tól ered, ii.) esetleg valamilyen *intrinsic* elektronikus inhomogenitás miatt van mágneses és nem-mágneses planáris Pr. Ez utóbbi lehetőségnek nincs kísérleti bizonyítéka, így eredményünk az első lehetőséget valószínűsíti.

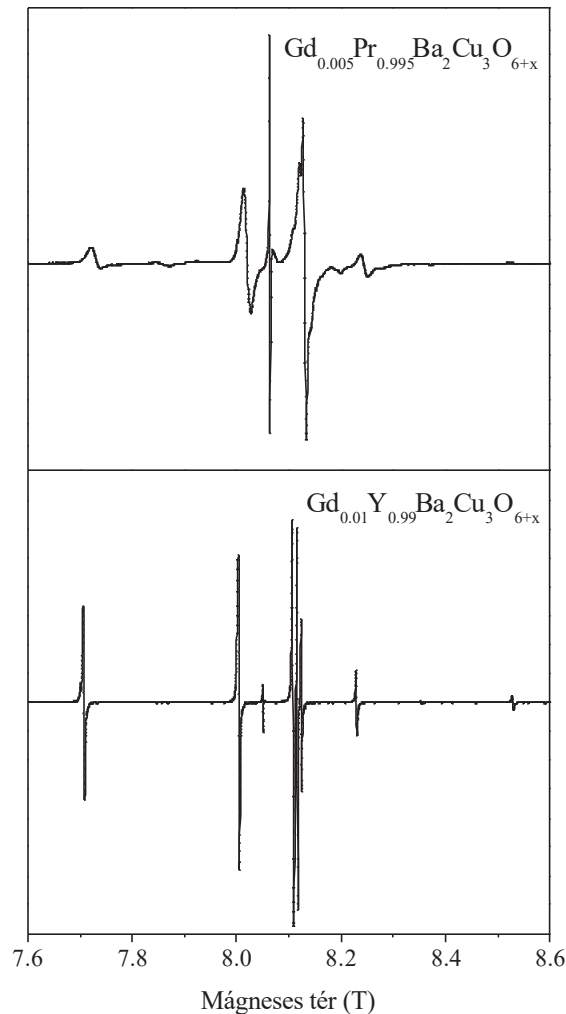
Az  $^{89}\text{Y}$  NMR mérésünk eredményeit összefoglalva azt mondhatjuk, hogy a Pr lokális szuszceptibilitását összhangban levőnek találtuk a makroszkopikus eredményekkel. Kísérleti bizonyítékot mutattunk arra, hogy PrBCO rendszerben a planáris Pr felelős a szupravezetés elnyomásáért. Eredményünk valószínűsíti, hogy a PrBCO mintákban a Pr rendezett állapotában megfigyelt nem mágneses  $^{141}\text{Pr}$  jel nem planáris Pr-tól származik.

### Pr mágnesség vizsgálata $\text{Gd}^{3+}$ ESR-rel

Ebben a pontban  $\text{Gd}^{3+}$  ESR mérések eredményeit mutatjuk be  $\text{Gd}_{0.005}\text{Pr}_{0.995}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  orientált pormintákon. A mérések célja az volt, hogy ismerve a Pr-on lévő effektív mágneses momentumot, a  $\text{Gd}^{3+}$  ESR shift mérésekből meghatározzuk, hogyan hat kölcsön a Pr a  $\text{Gd}^{3+}$  ion lokális próbával. A motivációt az adja, hogy egy korábbi munkánkban nagy pontossággal meghatároztuk a Gd-Gd kölcsönhatást Gd:YBCO-ban [Simon *et al.*, 1999]. A Pr anomális hatása a szupravezető és mágneses tulajdonságokra YBCO-ban hasonló vizsgálatokat motivál. Valóban, azt találjuk, hogy Pr és Gd között a kölcsönhatás anomális.

A mérésekben  $\text{Gd}_{0.005}\text{Pr}_{0.995}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  orientált pormintákat használtunk, olyan hőkezelés után, mely  $x$ -et tipikusan néhány %-ra csökkenti, így anyagunk tetragonális szerkezetű. A mintákban semmilyen  $x$  tartalomnál nem volt megfigyelhető szupravezetés. Makroszkopikus szuszceptibilitás mérésekből a Pr effektív mágneses momentumára  $\mu_{\text{eff}} \cdot 3 \mu_B$  adódott. Ez az irodalmi értékekben belül van. A mérési módszerek fejezetben áttekintett orientálási módszerrel készített minta  $c$  irányban álló kristallitokból áll. Az orientálás pontatlansága néhány fok. Méréseinket a  $\mathbf{H} \parallel c$  mágneses tér orientációval végeztük.





5.13. Ábra. Gd:PBCO és Gd:YBCO 225 GHz-es ESR spektruma,  $T = 25$  K. 8.05 T-nál mindkét spektrumon a BDPA referencia jele látható.

Az 5.13 ábra mutatja a  $\text{Gd}^{3+}$  ESR spektrumokat Gd:PrBCO orientált pormintában és Gd:YBCO egykristályban. A Gd:PrBCO pormintában a tökéletlen orientáció miatt a szélső finomvonalak jobban ki vannak szélesedve mint a spektrum közepén található vonalak. Ez okozza a két spektrum összetartozó vonalain az amplitúdó arányok eltérését. A finomvonalak szélessége konzisztens 5 fokos orientáció eloszlással a  $c$  irány körül. Ez tipikus az orientált YBCO porok esetén. A középső vonal szélessége  $\Delta H(100 \text{ K}) = 3 \text{ mT}$  ami összemérhető az egykristálymintában talált  $\Delta H(100 \text{ K}) = 2.2 \text{ mT}$  értékkel. Az egykristályminta vizsgálatánál elmondott érvelés alapján ez bizonyítja, hogy a pormintában az oxigén eloszlás egyenletes, és az oxigén tartalom homogénen kicsi, néhány %.

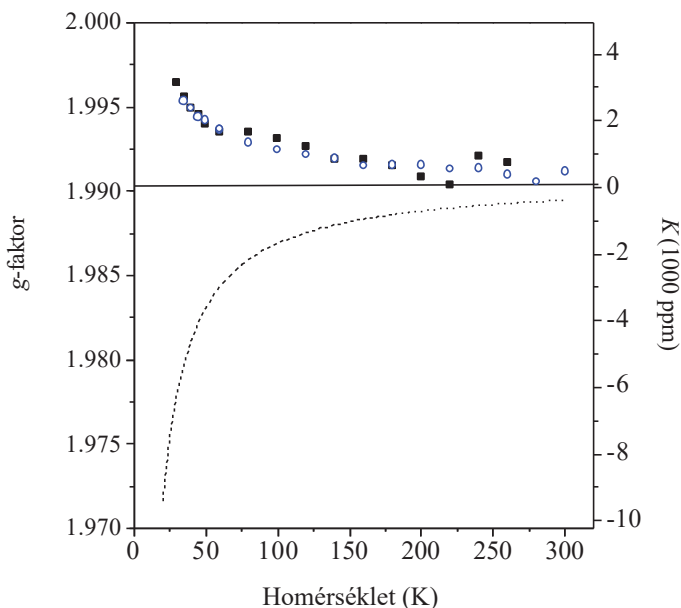
A Gd:PrBCO és Gd:YBCO ESR spektrumain a megfelelő finomvonalak hasonló rezonancia terekben vannak. Ez azt mutatja, hogy a Gd:PrBCO és Gd:YBCO-ban az ZFS-paraméterek értéke hasonló, így az elektrosztatikus környezet is igen hasonló a két rendszerben. A porminta

finomvonalainak jelentős szélessége miatt nagyteru ESR méréseinkből csak a domináns tetragonális ZFS-paramétereket tudjuk meghatározni. Ezek értékeit foglaljuk össze az 5.3 táblázatban.

	$b_2^0$ (MHz)	$b_2^2$ (MHz)	$b_4^0$ (MHz)	$b_4^4$ (MHz)	$b_6^0$ (MHz)	$b_6^4$ (MHz)
25 K	$-1190 \pm 20$	-	$-180 \pm 10$	$900 \pm 10$	-	-
75, 150, 225 GHz	0					

5.3 Táblázat. ZFS-paraméterek Gd:PrBCO-ban.

A finomvonalak shift-jéből lehet meghatározni a Gd-Pr kölcsönhatás paramétereit. A Gd:YBCO analíziséhez teljesen hasonló módon különböző hőmérsékleteken spektrumokat veszünk fel, és a kristálytér analízisben kapott  $g$ -faktorokból határozzuk meg a teljes finomstruktúra, azaz a  $Gd^{3+}$   $g$ -faktorát. A Gd:YBCO eredményekkel való összehasonlíthatóság végett BDPA standardhoz mérjük a shiftet. A méréseket a Pr alrác normal állapotában (itt  $T_N = 12$  K) a 30-300 K hőmérséklet-tartományban végeztük. Alacsonyabb hőmérsékleteken a shift mérése igen nehéz, mivel i.) a magasabb Zeeman nívók nincsenek populálva, emiatt nem minden finomvonalat figyelünk meg, így a shift mérés pontossága romlik, ii.) a Pr Néel hőmérsékletéhez közeledve jelentős, valószínűleg a Pr momentumok mágneses fluktuációi okozta vonalkiszéledést figyeltünk meg, mely a shift mérést szintén nehezíti.



5.14. Ábra.  $Gd^{3+}$  ESR shift a Pr normal állapotában.  $\bullet$  : 225 GHz (8.1 T),  $\circ$  : 150 GHz (5.4 T). Szaggatott vonal mutatja a shiftet csak dipól kölcsönhatást feltételezve Gd és Pr között. A horizontális vonal  $g = 1.9907$ -nél van.

Az ily módon meghatározott  $Gd^{3+}$  shiftet mutatjuk az 5.14 ábrán. Két frekvencia, 150 és 225 GHz adatait mutatjuk. Alacsonyabb frekvenciákon a shift mérés pontatlanabb. Azt találtuk, hogy a shift hőmérsékletfüggése a vizsgált 30-300 K hőmérséklet-tartományban jól leírható a  $g = 1.9907(2) + 0.17(1)/T$  fenomenológikus hőmérsékletfüggéssel. A  $g$ -faktor Curie hőmérsékletfüggése megerősíti, hogy a  $Gd^{3+}$   $g$ -faktor shift-jét a Pr lokális terei okozzák. Mintánkban a Pr mágnessége dominálja a paramágneses szuszceptibilitást. A SQUID mérésekben meghatározott szuszceptibilitás nagysága kompatibilis a  $\mu_{eff} \sim 3 \mu_B/Pr$  irodalmi értékkel, így szennyező paramágneses fázisok jelenléte elhanyagolható. A 4.1.3 pontban diszkutáltuk, hogy a 0.5 %-os Gd tartalom nem ad számottevő járulékot a paramágneses szuszceptibilitáshoz a Pr mellett. E megfontolások alapján a Curie hőmérsékletfüggést követő  $Gd^{3+}$  shift egyben azt is bizonyítja, hogy mérhető nagyságú mágneses momentum van a Pr-on, ami megerősíti NMR méréseink eredményét.

Az 5.14 ábrán feltüntettük a Gd:YBCO vizsgálatánál már bevezetett  $K = 1 - g_0/g$  definícióval számított shift értékeket. Némiképp meglepo eredmény az, hogy a mért értékekhez tartozó magashőmérsékletű  $g_c$  (Gd:PrBCO)=1.9907 (300 ppm) jelentosen eltér a  $g_c$  (Gd:YBCO)=1.98712 (-1500 ppm) értéktől. Ez a  $g$ -faktor különbség magyarázható a  $Gd^{3+}$  eltérő környezetével a két anyagban. Már láttuk, hogy a mért effektív  $g$ -faktor számos mennyiségtől függ:

$$\tilde{g}_{Gd} = \underline{g}_{Gd} \left( 1 + A \chi_{Cu(2)} \right) \quad (5.8)$$

Kísérletünkben nem dönthetjük el, hogy melyik paraméter ( $Gd^{3+}$  single-ion  $g$ -faktor, Gd-Cu(2) csatolási állandó,  $A$ , Cu(2) AF szuszceptibilitás) értéke különböző a két rendszerben. A legvalószínűbb, hogy a Cu(2) AF szuszceptibilitás igen hasonló a két anyagban, mivel számos mérés megerősítette, hogy az Cu(2) AF szerkezet PrBCO-ban az YBCO-val megegyező szerkezetu. A két anyagban a különböző elektronikus környezet módosíthatja (a spin-pálya csatoláson keresztül) a  $Gd^{3+}$  single-ion  $g$ -faktort ill. a Gd-Cu(2) csatolási állandót. A ZFS-paraméterek hasonlósága a két rendszerben ellentmond annak, hogy a  $Gd^{3+}$  elektronikus környezete jelentosen különbözne a két anyagban.

A 5.14 ábrán a mért adatok mellett feltüntettük a  $Gd^{3+}$   $g$ -faktor shift-jét abban az esetben ha Gd-Pr kölcsönhatást csak dipól-dipól kölcsönhatás adná. A Pr effektív momentumáról feltettük, hogy  $\mu_{eff} = 2.9 \mu_B/Pr$ . A számítás részleteit a 4.1.3 pontban adtuk meg. Nyilvánvaló, hogy a Pr dipól terei nem adnak számot a megfigyelt shiftokról. Létezik más kölcsönhatás is Gd és Pr között. A legegyszerűbb, mérési eredményeinket megmagyarázó feltevés az, hogy izotróp, ferromágneses (F) jellegű kicserélődési kölcsönhatás van köztük. A mérési eredményeinkkel F jellegű kicserélődés van összhangban, mert ez kiegyenlíti a negatív dipól terek hatását. Izotróp AF jellegű kicserélődési kölcsönhatás van a  $ReBa_2Cu_3O_{6+x}$  rendszerek Re ionjai között: ez felelos a Re alrács AF rendeződéséért ( $T_N < 2$  K) [Drössler *et al.*, 1996]. A 4.1.3 pontban megadott módon meghatározhatjuk a Gd-Pr kicserélődési konstans értékét. A kicserélődési

térből származó shift:  $K_J = -1.93 \frac{J_{\text{Gd-Pr}}}{T}$ , a dipól terek shift-je:  $K_{\text{dip}}(T) = -\frac{0.191}{T}$ . A mért shift hőmérsékletfüggő  $K_{\text{mért}}(T) = \frac{0.085}{T}$  részét  $J_{\text{Gd-Pr}} = \frac{0.085 - (-0.191)}{-1.93} = -140 \text{ mK}$ -nak megfelelő ferromágneses típusú kicserélődési kölcsönhatás magyarázhatja.

A Gd-Pr kicserélődési kölcsönhatás nagysága és elojele is anomális. A Kramers dublett alapállapottal jellemezhető Re ionokra (Re=Nd, Sm, Gd, Dy, Er) a  $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  rendszerben a Re alrác kivétel nélkül antiferromágnesesen rendeződik. Kiderült, hogy a rendeződésben, a dipól-dipól kölcsönhatás mellett a kicserélődésnek is fontos szerepe van [Drössler *et al.*, 1996]. A nem Kramers ionokra (Pm, Eu, Ho, Tm) mágneses rendeződést egyáltalán nem figyeltek meg. A Pr egyik kitüntetett és egyben megmagyarázatlan tulajdonsága, hogy annak ellenére, hogy nem Kramers ion, mégis az AF rendeződés hőmérséklete igen magas (12..17 K). Plauzibilis az a feltevés, hogy az AF Re alrácot egy másik Re atommal hígítva AF csatolást találunk. Azonban mérési eredményünk szerint a Gd-Pr csatolás F típusú. Ez azt jelenti, hogy a Pr-Pr kölcsönhatás természete igen eltérő más Re-Re csatolásokétól. Ezt már régebben felvetették [Radousky, 1992], és a legelfogadottabb nézet szerint egy bonyolult Pr-Cu csatolás a hajtóereje a Pr alrác mágneses rendeződésének [Boothroyd *et al.*, 1997]. A csatolás anomális természetét megerősíti ennek összehasonlítása Gd-Gd párok közti kicserélődési kölcsönhatással. Egy korábbi munkánkban azt találtuk, hogy Gd:YBCO-ban a Gd-Gd párok között a kicserélődési kölcsönhatás nagysága:  $J_{\text{Gd-Gd}} = 160 \text{ mK}$  [Simon *et al.*, 1999]. Tekintve a Pr magas Néel hőmérsékletét azt várnánk, hogy a Gd-Pr kölcsönhatás nagysága valahol a Pr-Pr és Gd-Gd kölcsönhatások nagysága között van. Ez nem teljesül, sem az elojelet, sem a kölcsönhatás erősségét tekintve.

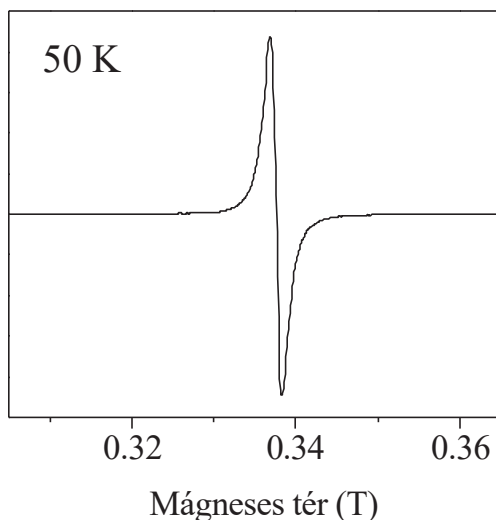
A PrBCO rendszer vizsgálatának lezárásaként összegezzük eredményeinket.  $^{89}\text{Y}$  NMR módszerrel vizsgáltunk Pr:YBCO mintákat. Azt találtuk, hogy a Pr-on lévő effektív momentum nagysága megegyezik a makroszkópicusan megállapított értékekkel. Megmutattuk, hogy legalábbis kis koncentrációkra a Pr az Y síkban van és csökkenti  $T_c$ -t. A Pr kölcsönhatását más ritkaföldfémekkel a Gd:PrBCO mintákban vizsgáltuk  $\text{Gd}^{3+}$  ESR módszerrel. Azt találtuk, hogy a Gd-Pr csatolás nagysága és jellege is anomális. Eredményeink arra mutatnak, hogy a Pr ion leírása a makroszkópikus ismeretek alapján helytálló. A magas rendeződési hőmérséklet és a fémes jelleg és így a szupravezetés elnyomása a jelentős Pr  $4f$  - O  $2p$  hibridizációval magyarázható, mely a ritkaföldfémek között anomális jellegű és erősebb Pr-Cu kölcsönhatást eredményez.

## 5.2. Az $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$ vizsgálata

Ebben a fejezetben az  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$  normál és mágneses állapotára vonatkozó eredményeinket mutatjuk be. Kísérleti bizonyítékot láthatunk amellett, hogy az  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$  mágneses állapota pedig antiferromágneses szigetelő.

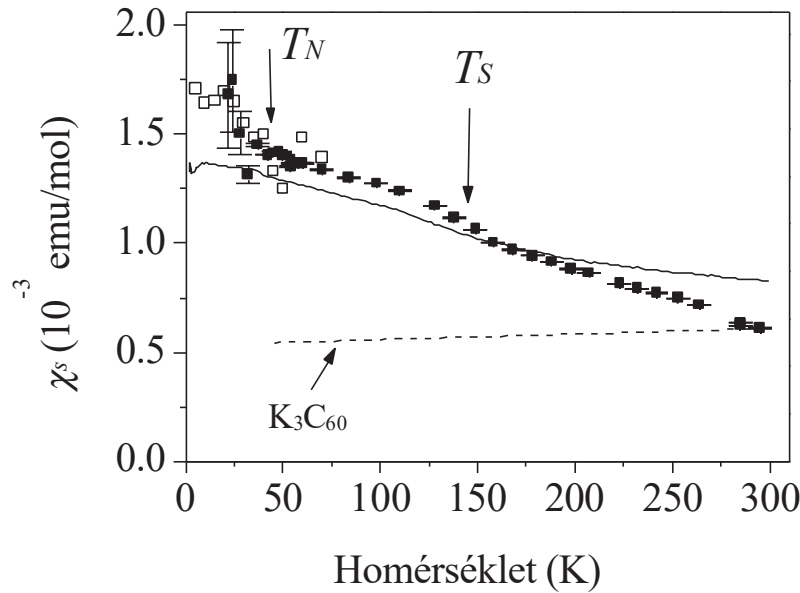
### 5.2.1. Az $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$ normál állapota

Az  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$  9 GHz-es ESR spektrumát az 5.15-ös ábra mutatja. A rendszer normál állapotában 40 K felett egyetlen rezonancia vonalat figyelhetünk meg. Az ESR spektrum intenzitásából a 3. fejezetben ismertetett módon a spin-szuszeptibilitásra  $T = 300$  K-en  $\chi_s = 6 \cdot 10^{-4}$  emu/mol kapunk. Ez az érték az alkáli dópolt fullerid fémekben tipikus  $\chi_s = 5 \cdot 10^{-4}$  emu/mol értékhez közeli. Pl. a  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  spin-szuszeptibilitása szobahomérosékleten  $\chi_s = 10 \cdot 10^{-4}$  emu/mol [Jánossy *et al.*, 1993].



5.15. Ábra.  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$  9 GHz-es ESR spektruma a normál állapotban,  $T = 50$  K-en.

Az ESR mérésből meghatározott spin-szuszeptibilitás homérosékletfüggését a 5.16 ábra mutatja. Összehasonlításképpen mutatjuk a SQUID módszerrel azonos mintákon Iwasa és tsai által meghatározott spin-szuszeptibilitást.



5.16. Ábra.  $NH_3K_3C_{60}$  ESR jelének intenzitásából meghatározott spin-szuszeptibilitása 9 GHz ( $\bullet$  : 0.33 T) ill. 225 GHz-en ( $\square$  : 8.1 T) mérve. Folytonos vonal mutatja az 1 T-n végzett SQUID mérésből, törzselektron járulék korrekcióval kapott spin-szuszeptibilitás értékeket [Iwasa et al., 1995].  $T_S = 150$  K ill.  $T_N = 40$  K mutatja a strukturális, valamint mágneses átmeneti homérsékleteket. A  $K_3C_{60}$  "anya"-rendszer spin-szuszeptibilitását a szaggatott vonal mutatja [Petit et al., 1998].

Figyelemre méltó az ESR és a SQUID mérésekben kapott értékek igen közeli egyezése a normál állapotban, mely általában erős bizonyíték amellett, hogy a rendszer *intrinsic* ESR jelét figyeljük meg.  $\chi_s$  homérsékletfüggése anomális a normál állapotban (40 K felett):  $T = 300$  K-ról 40 K-re hűtve a rendszert,  $\chi_s \sim 2.5$  szeresére nő. A 150 K-es strukturális átmenetnél [Ishii et al., 1999]  $\chi_s$ -nek egy viszonylag gyenge, de jól megfigyelhető anomáliája van.  $\chi_s(T)$  ezen viselkedéseit nem lehet lokalizált, kölcsönható paramágneses spinekkel értelmezni. Ebben az esetben azt várnánk, hogy  $\chi_s(T) = C/(T + \Theta)$ , Curie-Weiss homérséklet-függést követ ( $C$  a Curie konstans,  $C = N_A \frac{\mu_{eff}^2}{3k_B}$ ,  $\Theta$  a Weiss homérséklet). Mivel  $\Theta \sim 40$  K a mágneses rendeződés homérséklete, a Curie-Weiss homérsékletfüggésből  $\chi_s(40 \text{ K})/\chi_s(300 \text{ K}) = 4.25$  adódna, ami lényegesen nagyobb mint a kísérletileg megfigyelt érték. A kísérleti adatokat lehet illeszteni a Curie-Weiss összefüggéssel, azonban így  $\Theta \sim 120$  K adódik, ami a rendszerre fizikailag nem értelmezhető. Lehetséges, hogy az  $NH_3K_3C_{60}$  spin-szuszeptibilitásának normál állapotú homérsékletfüggése erősen korrelált fém viselkedéssel van összhangban. Az erősen korrelált fém rendszerek igen érzékenyek lehetnek a rácsállandó megváltozására, így pl. a  $T_S = 150$  K-es strukturális átmenet közelében fellépő anomáliát is értelmezhetjük, valamint a 40-300 K homérséklet tartományban az erős homérsékletfüggést is a rácsállandó hűtés közbeni csökkenésével. Amint a 2.3 pontban láthattuk, a korrelációs effektusok figyelembe vétele

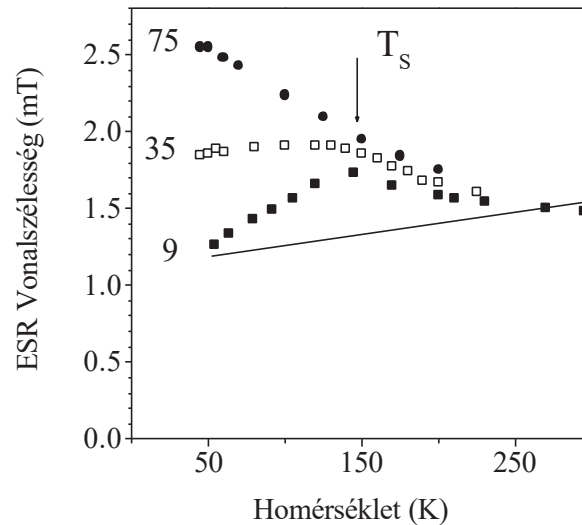
szükséges az alkáli dópolt fullerid fémek, és így pl. a  $K_3C_{60}$ , spin-szuszeptibilitásának leírásához [Aryasetiawan *et al.*, 1997]. A nagyobb rácsállandó következtében a korrelációs effektusok  $NH_3K_3C_{60}$ -ban még fontosabbak. A spin-szuszeptibilitás pontos kvantitatív értelmezése azonban az irodalomban sem létezik, a hőmérséklet függés egy még kevésbé megértett jelenség, és ezen jelenségek részletesebb tárgyalása túlmutat a dolgozat keretein. Összefoglalva azt mondhatjuk, hogy a spin-szuszeptibilitás méréséből az  $NH_3K_3C_{60}$  normál állapota erosen korrelált fémként értelmezhető, de önmagában a spin-szuszeptibilitás mérése erre nem döntő bizonyíték.

Az 5.17 ábra mutatja az  $NH_3K_3C_{60}$  vonalszélességét több ESR frekvencián és összehasonlításképpen a  $K_3C_{60}$ -ban detektált [Nemes *et al.*, 2000] vezetési elektron spin rezonancia (Conduction Electron Spin Resonance, CESR) vonalszélességét. Szobahőmérsékleten és 50 K-en az  $NH_3K_3C_{60}$  és  $K_3C_{60}$  ESR jeleinek vonalszélessége megegyezik, ez is arra utal, hogy  $NH_3K_3C_{60}$ -ban is a vezetési elektronok spin rezonanciáját, azaz a CESR-t figyeljük meg. A  $K_3C_{60}$  hőmérséklet csökkenésével csökkenő vonalszélessége tipikus fémes viselkedés mivel fémekben általában az ún. Elliott-mechanizmus [Elliott, 1954; Yafet, 1963] adja a relaxációt és a vonalszélesség  $\Delta H \sim \rho$ , ahol  $\rho$  a fajlagos ellenállás. Fémekben ugyanazok a szórás mechanizmusok felelősek a spin-relaxációért (vonalszélességért), mint az ellenállásért. Magasabb hőmérsékleten ez fonon dominált relaxációt és ellenállást, míg alacsony hőmérsékleten szennyezőkön szórást jelent. Az 5.17-es ábrán látható, hogy  $NH_3K_3C_{60}$ -ban már viszonylag alacsony,  $\sim 1$  T mágneses tér alkalmazása is jelentősen megváltoztatja az ESR vonalszélességet.  $K_3C_{60}$ -ban  $\Delta H$  lényegében térfüggetlen [Nemes *et al.*, 2000]. A hőmérséklet és frekvencia (tér) függő vonalszélességet felbonthatjuk a következő módon:

$$\Delta H(f, T) = \Delta H_0(T) + \Delta H_f(T) \quad (5.9)$$

ahol  $\Delta H_0(T)$  nem függ a frekvenciától (tértől), a frekvenciafüggő  $\Delta H_f$  azonban függ a hőmérséklettől is, hiszen csökkenő hőmérséklettel növekszik a különböző frekvenciákon mért ESR vonalszélességek között. A frekvencia-független  $\Delta H_0(T)$ -t közelítőleg a 9 GHz-es ESR adatok adják (5.17 ábra): csökkenő hőmérséklettel először nő, majd a strukturális átmeneti hőmérsékletnél maximuma van, mely hőmérséklet alatt csökkenő hőmérséklettel csökken. A maximum nem értelmezhető közönséges fémes viselkedéssel, hiszen ebben az esetben csökkenő hőmérséklettel csökkenő  $\Delta H_0(T)$ -t várnánk. A maximumot úgy is értelmezhetjük, hogy az  $NH_3K_3C_{60}$ -ban többlet vonalszélességet (relaxációt) figyelünk meg a  $K_3C_{60}$  anya-rendszerhez képest.

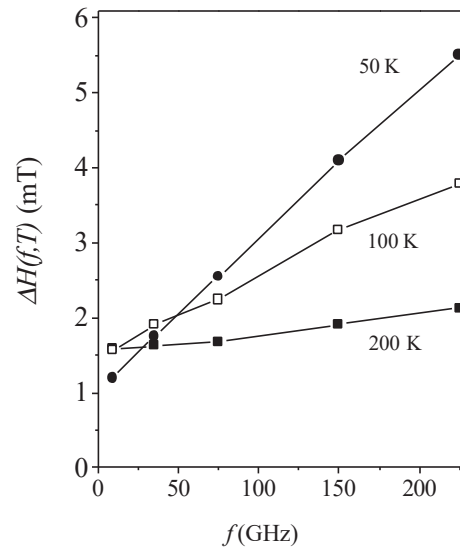




5.17. Ábra.  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$  ESR jelének vonalszélessége a normál állapotban ( $T > 40$  K).  $\bullet$  : 9 GHz (0.33 T),  $\circ$  : 35 GHz (1.28 T),  $\bullet$ : 75 GHz (2.7 T). Folytonos vonal mutatja a  $\text{K}_3\text{C}_{60}$  vonalszélességét [Nemes et al., 2000].

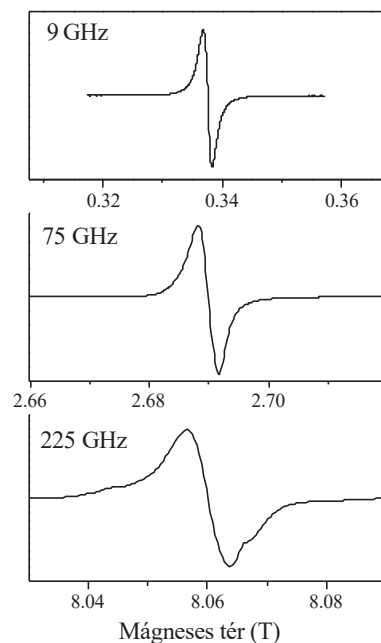
A megfigyelt viselkedésre a magyarázat az  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$  extra szabadsági fokában van:  $T_S$  felett a K-NH<sub>3</sub> komplex az egyensúlyi pozíciója körül rotációkat végez, aminek a karakterisztikus ideje  $T_S$  -t megközelítve nő, majd  $T_S$  alatt a K-NH<sub>3</sub> komplex rendeződik. Mérési eredményünket legvalószínűbben úgy értelmezhetjük, hogy az  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$  fémes viselkedésű. Ekkor a delokalizált elektronok fononokon szóródása adja az ESR spin-rács relaxációt, azaz a vonalszélességet. A fluktuáló K-NH<sub>3</sub> nagymértékben befolyásolja a fononspektrumot, így ezen keresztül az ESR relaxációt. A fázisátalakulás közelében,  $T_S$  felett a K-NH<sub>3</sub> komplex rotációjának karakterisztikus ideje változik, így a fluktuáló komponens mintegy átvonul a Larmor frekvencián. Így a maximumot éppen akkor figyelhetjük meg, amikor  $1/T_1$  megegyezik a Larmor frekvenciával. A relaxációnak, ill. vonalszélességnek az a tulajdonsága, hogy molekuláris mozgások nagymértékben befolyásolják, valamint, hogy fázisátalakulások környezetében szélsőértéket vesznek fel jól ismert jelenség NMR módszerekben [Abragam, 1961]. A CESR-re ennek a viselkedésnek a pontos természete azonban nincs kidolgozva az irodalomban.

A frekvenciafüggő  $\Delta H_f(T)$  vonalszélességet megkaphatjuk, a különböző frekvenciákon mért vonalszélességek analíziséből. Az 5.18 ábrán ábrázoltuk az ESR vonalszélességet,  $\Delta H(f,T)$ -t néhány homérsékleten és az összes vizsgált ESR frekvencián (9-225 GHz). Jól látszik, hogy  $\Delta H(f,T)$  lineárisan függ az ESR frekvenciától az  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$  normál állapotában, mégpedig oly módon, hogy csökkenő homérséklettel a frekvencia függés egyre nagyobb.



5.18. Ábra.  $NH_3K_3C_{60}$  ESR vonalszélességének frekvenciafüggése a normál állapotban néhány hőmérsékleten ( $\bullet$  : 200 K,  $\square$  : 100 K,  $\circ$  : 50 K). Az egyenes vonalak az összetartozó pontokat kötik össze.

A jelentősen térfüggo vonalszélességben az a legmeglepőbb, hogy a vonal úgy szélesedik ki a nagyobb frekvenciákon, hogy a vonalak megmarad Lorentz alakúnak. Ezt demonstráljuk az 5.19 ábrán.



5.19. Ábra.  $NH_3K_3C_{60}$  ESR spektruma 9, 75 és 225 GHz-en, 50 K-es hőmérsékleten.

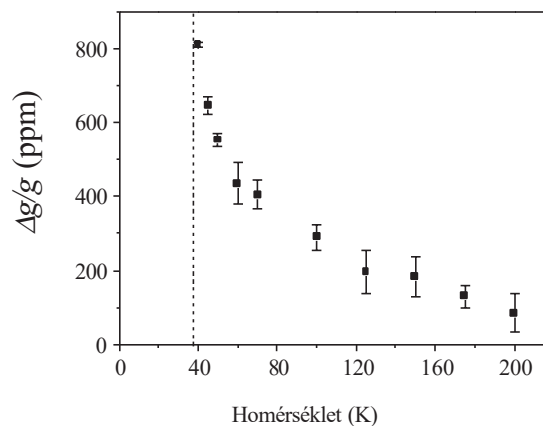
Ez azért igen szokatlan viselkedés, mert általában a térfüggo járulékot ( $\Delta H_f$ ) a porminták  $g$ -faktor anizotrópiája adja. Ha a vonalszélesség lényegesen nagyobb mint a térfüggetlen rész ( $\Delta H_0$ ), a vonalak erosen eltér a szimmetrikus Lorentz alaktól, és jellegzetesen strukturált ún.

anizotróp  $g$ -faktor eloszlású porspektrumot figyelhetünk meg [Atherton, 1993]. Ez a megszokott viselkedés tekintet nélkül arra, hogy a vizsgált rendszer szigetelő vagy fém. Van azonban példa az irodalomban arra, hogy a vonalszélesség az ESR frekvenciával arányos és Lorentz alakú: nagytisztaságú Al CESR jelének vonala pontosan ugyanúgy viselkedik, mint az általunk vizsgált  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$  [Lubzens *et al.*, 72]. Lubzens és társai azt találták, hogy Al-ban a CESR vonalszélességének jelentős térfüggo komponense volt. A legelfogadottabb nézet szerint a térfüggo vonalszélesség magyarázata az, hogy az Al Fermi felülete bonyolult, és a  $g$ -faktor a  $k$ -térben erosen anizotróp. A vezetési elektronok a spin-élettartamuk ( $T_1$  mely sokkal hosszabb mint  $\tau$  a momentum élettartam) során számos  $k$  állapotba eljutnak inelasztikus ütközésekkel. Ha  $T_1$  elegendően hosszú  $\tau$ -hoz képest, akkor a teljes Fermi felületet kiátlagolják. Amennyiben ez nem teljesül, részlegesen átlagolódik csak ki a  $g$ -faktor anizotrópia és így a vonalszélességnek lesz egy frekvenciával arányos komponense akárcsak egy szigetelő anyag esetében. A részlegesen kiátlagolódott  $g$ -faktor anizotrópia homérséklet függését az magyarázza, hogy a homérsékletet csökkentve  $\tau$  nő, így egyre kevésbé átlagolódik ki a Fermi felület, azaz egyre jobban látható a teljes  $g$ -faktor anizotrópia [Lubzens *et al.*, 1972]. A részlegesen kiátlagolt  $g$ -faktor anizotrópia modell számot ad arról is, hogy miért marad a vonalalak Lorentz. Az eddigiekben vázolt mechanizmushoz hasonló magyarázhatja az  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$ -ban megfigyelt homérsékletfüggő  $g$ -faktor anizotrópiát és a vonalalakat.

Definiálhatjuk a mért  $g$ -anizotrópiát a mi esetünkre:

$$\Delta H_f(T) = H_0 \cdot \Delta g/g \quad (5.10)$$

ahol  $H_0$  a rezonanciatér,  $g$  az  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$   $g$ -faktora ( $g=2.000\pm 0.001$ ), és  $\Delta g$  a mért anizotrópiája. A mérési eredményekből ezzel a definícióval kapott  $\Delta g/g$ , relatív anizotrópiát ábrázoltuk az 5.20 ábrán. A megfigyelt anizotrópia meglehetősen nagy,  $\Delta g/g = 800$  ppm 40 K-en, míg pl. a szintén ortorombos  $\text{RbC}_{60}$  egydimenziós fullerén polimerben  $\Delta g/g = 80$  ppm és homérsékletfüggetlen [Jánossy *et al.*, 1997].

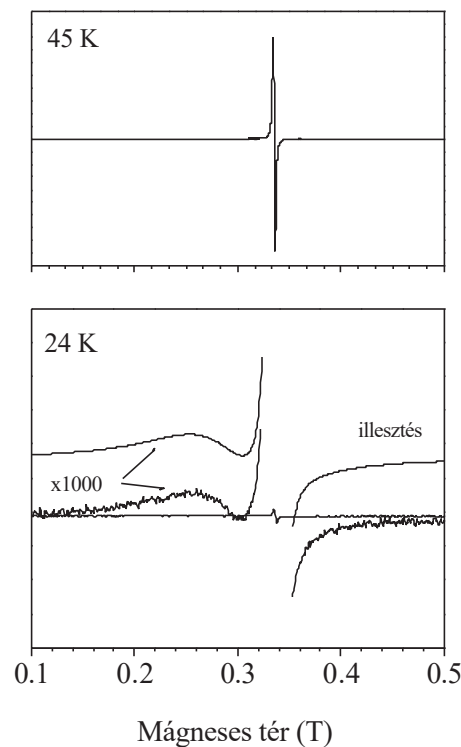


5.20. Ábra.  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$   $g$ -faktor anizotrópiája,  $\Delta g/g$ , a normál állapotban.

Az  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$  normál állapotú tulajdonságait összegezve azt mondhatjuk, hogy i.) a spinszuszceptibilitás nagysága és hőmérsékletfüggése, ii.) az ESR vonalszélesség hőmérsékletfüggése, iii.) a megfigyelt vonalak és a jelentősen hőmérsékletfüggő  $g$ -anizotrópia értelmezhető, ha feltételezzük, hogy az  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$  normál állapota erősen korrelált fém.

### 5.2.2 Az $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$ mágnesesen rendezett állapota

Amint azt láttuk az elméleti összefoglaló 2.3.2 fejezetében, már 1995-ben világos volt [Iwasa *et al.*, 1995], hogy az  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$ -ban közel 40 K-en egy mágneses fázisátalakulás történik. A fázisátalakulás pontos hőmérséklete  $T_N = 37$  K [Prassides *et al.*, 1999]. A korai mérésekben azt találták, hogy  $T_N$  alatt a 9 GHz-en mért ESR jel intenzitása eltűnt [Iwasa *et al.*, 1995]. Az 5.21 ábrán mutatjuk saját mérésünket, amely lényegében azonos körülmények között Iwasa és tsai. méréseinek megismétlése újabb, jobb minőségű mintákon.



5.21. Ábra.  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$  9 GHz-en mért ESR jele a normál (45 K) és a mágneses állapotban (24 K). A 24 K-es ESR spektrumon csak egy kis intenzitású paramágneses szennyező jel látható, a mágneses állapot kiszélesedett ESR jele 1000 szerez nagyítás mellett figyelhető meg. Egy tipikus illesztést is mutatunk.

A normál állapotbeli ESR jel jelentősen kiszélesedik  $T_N$  alatt, úgy, hogy közben intenzitása nem változik. Ezért amplitúdója lecsökken a normál állapot ESR jeléhez képest és csak nagy, 1000

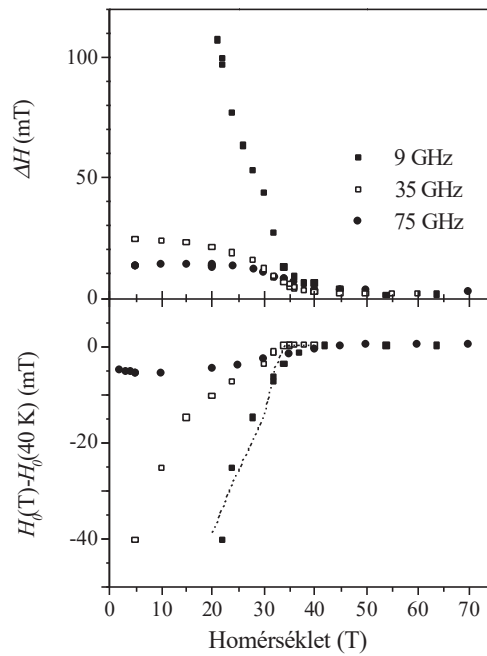
szeres, erősítés mellett figyelhetjük meg a mágneses állapot rezonanciáját. A korai minták viszonylag gyenge minősége és a spektroszkópiai érzékenység hiánya miatt nem detektálta Iwasa és tsai. a mágneses állapot ESR jelét és így azt találta, hogy az ESR intenzitás  $T_N$  alatt leesik.  $T_N$  alatt erősítés nélkül csak egy szennyező jelet figyelhetünk meg, amely ESR intenzitásának hőmérsékletfüggése Curie, ezért ezt a jelet egy paramágneses szennyező fázisként azonosíthatjuk. A szennyező jel ESR intenzitása 24 K-en mindössze 5 %-a a mágneses állapot ESR jelének. Az 5.21. ábra mutatja a mágneses állapot és a szennyező fázis jelére együttesen végzett tipikus illesztést. Ilyen illesztésekből határozhatók meg a mágneses állapotbeli ESR jel spektroszkópiai jellemzői, a jel intenzitása, vonalszélessége és eltolódása. Figyelemre méltó és a későbbiekben kerül tárgyalásra az a tény, hogy a normál állapothoz hasonlóan a mágnesesen rendezett állapot ESR jelének alakja sem tér el a Lorentz alaktól.

Az 5.16 ábrán mutattuk a spin-szuszeptibilitást,  $\chi_s$ , a mágneses és a normál állapotban, 9 GHz (0.33 T) valamint 225 GHz (8.1 T) ESR módszerrel mérve, és a SQUID mérés eredményeit. Azt találjuk, hogy a mágneses állapotban  $\chi_s$  térfüggetlen és a mikroszkopikus (ESR) és makroszkopikus (SQUID) mérésekben azonos. Amint a későbbiekben látni fogjuk, az ESR eredményeink egyértelmű bizonyítékot szolgáltatnak arra, hogy az  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$  mágneses állapota antiferromágnesesen rendezett. A  $\chi_s$  adatainkat úgy értelmezhetjük, hogy a kísérletekben alkalmazott mágneses térben a spinek merőlegesen állnak a külső térre. Ebben az esetben a merőleges antiferromágneses (AF) szuszeptibilitást méri az ESR és a SQUID módszer is. A merőleges AF szuszeptibilitás kifejezése:

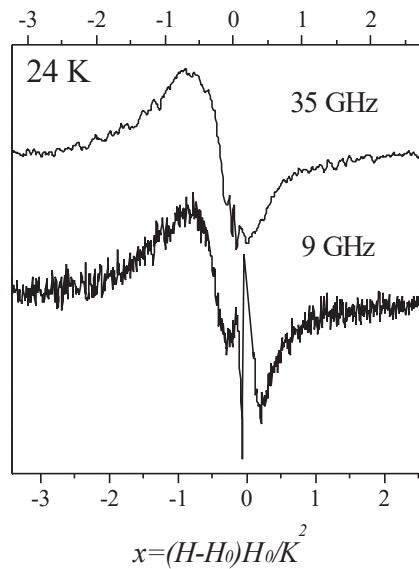
$$\chi_{\perp} = N_A \frac{\mu_{eff}^2}{3k_B T_N} \quad (5.11)$$

ahol,  $N_A$  az Avogadro szám. Mivel  $\chi_{\perp} \cdot 1.5 \cdot 10^{-3}$  emu/mol (5.16 ábra), így  $\mu_{eff} \cdot 1.3 \mu_B/C_{60}$  molekula adódik a rendezett momentumra  $C_{60}$  molekulánként.

Az 5.22 ábra mutatja az ESR vonalszélesség és a normál állapothoz képesti rezonanciátér eltolódásának hőmérsékletfüggését a három kisebb alkalmazott ESR frekvencián, 9, 35 ill. 75 GHz-en.  $T_N$  alatt az ESR jel kiszélesedik és el is tolódik kisebb rezonancia terek felé. A kiszélesedés és eltolódás bizonyíték arra, hogy  $T_N$ -nél mágneses rendeződés történik. A vonalszélesség és az eltolódás növekvő ESR frekvenciával csökken. Általában, paramágneses rendszerek esetében,  $\Delta H$  vagy független az ESR frekvenciától (mint pl. fémek esetében) vagy  $\Delta H$  növekszik az ESR frekvenciával (mint pl. *g*-anizotrópiájú paramágneses spinek esetén). Amint a 4.2 pontban áttekintettük, az ESR frekvenciával fordítottan arányos  $\Delta H$  és eltolódás egyértelmű bizonyíték az antiferromágneses rezonancia (AFMR) megfigyelésére a pormintáinkban. A 4.4 ábra alapján pormintára  $\Delta H \cdot 1/f$  ( $1/H_0$ ), amennyiben  $H_0 > H_{SF}$ . Az 5.23 ábrán mutatjuk a két frekvencián mért ESR spektrumokat úgy, hogy az alkalmazott mágneses térrel beszorított skálán ábrázoljuk a két frekvencián felvett spektrumokat.



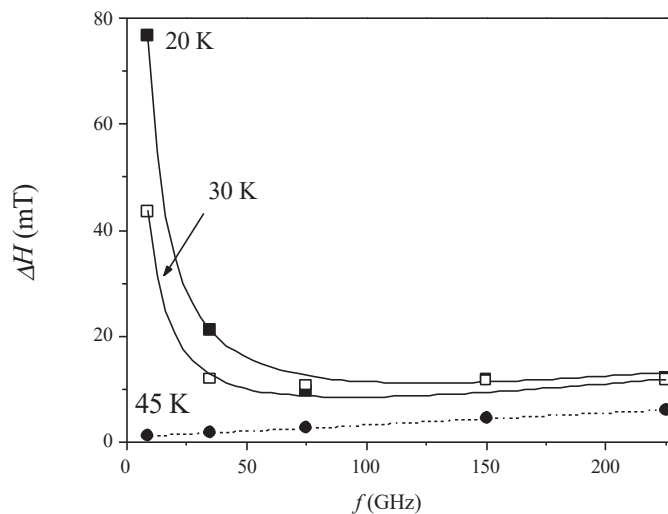
5.22. Ábra. ESR vonalszélesség,  $\Delta H$ , és eltolódás,  $\Delta H_{rez} = H_{rez}(T) - H_{rez}(40\text{ K})$ , a mágneses állapotban. (• : 9 GHz, ◻ : 35 GHz, ◐ : 75 GHz, szaggatott vonal: 35 GHz-es eltolódás besorozva 35.4/9.39-cel). 9 GHz-en csak 20 K-ig lehetséges a mérés, mivel a mintákban nyomokban megtalálható  $K_3C_{60}$  szupravezető miatt az ún. vortex-zaj  $T_c = 19\text{ K}$  alatt a mérést lehetetlenné teszi.



5.23. Ábra. AFMR jel 24 K-en, 9 és 35 GHz-en. A paramágneses szennyezés jele ki van vonva mindkét jelből. A mágneses térrel besorozott skálázás mellett a jelek azonosak. Az alsó és felső tengelyek hossza azonos. A zérus azonban különböző terekhez tartozik, a két AFMR jel van pontosan egymás alá csúsztatva. A skálafaktor,  $K = 0.17\text{ T}$ , megegyezik az 5 K-es SF térrel.

Ezzel a skálázással a két frekvencián felvett spektrumok azonosak, azaz  $\Delta H \cdot 1/f$ , ill.  $1/H_0$ . Figyelemre méltó, hogy nem csak a vonalszélességek, hanem a jelalakok is azonosak, ami nem magától értetődő. A frekvencia (mágneses tér) inverzével arányos vonalszélesség megfigyelése igen erős bizonyíték amellett, hogy AFMR-t figyelünk meg. Az 5.22 ábrán látható, hogy a 35 GHz-en mért eltolódás értékeit a két frekvencia hányadosával beszorozva az adatok éppen illeszkednek a 9 GHz-es mérésre (szaggatott vonal az 5.22 ábrán). A  $\text{RbC}_{60}$  irodalmában merült fel, hogy az AFMR-ként azonosított jel, esetleg egy spin-üveg fázis rendezetlen mágneses rendszer jeléhez tartozik. Bennati és tsai. [Bennati *et al.*, 1998] megkérdőjelezték Jánossy és tsai. [Jánossy *et al.*, 1997] azon eredményét, hogy a  $\text{RbC}_{60}$ -ban valóban AFMR-t figyelhető meg: az előbbi szerzők állítása szerint az AFMR jel igen hasonló tulajdonságokkal rendelkezik mint a spin-üveg fázisból eredő rezonancia. Az  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$  esetén a spin-üveg alapállapot kizárható, mivel: i.) a frekvencia tartomány, ahol az AFMR-t egyértelműen azonosítottuk,  $35/9 \approx 3.9$ , sokkal nagyobb mint Bennati és tsai. mérésében ( $140/95=1.5$ ) [Bennati *et al.*, 1998], így kétség sem férhet az AFMR azonosításához, ii.) nem találtunk mágneses vagy termikus eltolástól való függést az ESR jelben, bár spin-üveg állapot esetén ezt várnánk. Kísérletünkben 8 T mágneses térben  $T_N$ -en keresztül hűtve a rendszert, 5 K-en ugyanolyan ESR jelet figyelhettünk meg 35 GHz-en mint a tér nélkül hűtési kísérletekben.

Az AFMR jelet detektáltuk magasabb ESR frekvenciákon is, 75, 150 és 225 GHz-en. Az AFMR jel vonalszélességeit az 5.24 ábra összegzi.



5.24. Ábra. AFMR jel vonalszélessége az ESR frekvencia függvényében, néhány hőmérsékleten (• : 20 K, • : 30 K). Összehasonlításként mutatjuk a normál állapot vonalszélességét (• : 45 K, szaggatottan összekötve). A folytonos vonal illesztés az AFMR vonalszélességre a szövegben megadott módon.

Az izotróp  $g$ -faktorú AFMR esetén magasabb frekvenciákon is csökkennie kellene a vonalszélességnek a frekvencia inverzével:  $\Delta H \cdot 1/f$  ( $1/H_0$ ). Ezt a viselkedést meg is figyelték



RbC<sub>60</sub> és CsC<sub>60</sub>-ban egészen 225 GHz-ig [Jánossy *et al.*, 1997], ami a jelenlegi mérés legnagyobb frekvenciája is. Ezzel szemben NH<sub>3</sub>K<sub>3</sub>C<sub>60</sub>-ban  $\Delta H$  nem csökken tovább növekvő térrel 75 GHz-nél nagyobb frekvenciákra. Ezt a viselkedést úgy értelmeztük, hogy az NH<sub>3</sub>K<sub>3</sub>C<sub>60</sub> antiferromágnak jelentős  $g$ -faktor anizotrópiája van, ezért nagyobb terekben a  $g$ -faktor anizotrópiából eredő inhomogén kiszélesedés adja a vonalszélességet.

A 4.2 pontban diszkutáltuk, hogy  $\Delta\gamma/\gamma$  elojelének az antiferromágnak irányaihoz képest van hatása az AFMR vonalszélességre. Az 5.24 ábra mérési pontjait  $T < T_N$ -re összehasonlítva a 4.4 ábra AFMR vonalszélességeivel láthatjuk, hogy a mi esetünkben  $\Delta\gamma = \gamma_y - \gamma_x$  értéke egyértelműen pozitív, azaz  $\gamma_x < \gamma_y$ , ahol  $x$  jelöli a könnyű,  $y$  a nehéz mágnesezési irányt. Természetesen, a pormintákon végzett mérésekből nem lehet megmondani, hogy ezek az irányok mely kristálytani irányoknak felelnek meg.

Feltéve, hogy az NH<sub>3</sub>K<sub>3</sub>C<sub>60</sub> leírható uniaxiális antiferromágnak<sup>35</sup>, a

$$\Delta H_{AFMR} = (H_0)_{SF} - (H_0)_{HA} = \sqrt{\frac{\omega^2}{\gamma_x^2} + H_{SF}^2 \cdot \left(1 + \frac{\Delta\gamma}{\gamma}\right)^2} - \sqrt{\frac{\omega^2}{\gamma_x^2} - H_{SF}^2 \cdot \left(1 - \frac{\Delta\gamma}{\gamma}\right)^2} \quad (5.12)$$

formulával lehet 2 paraméterrel, a spin-flop térrel ( $H_{SF}$ ) és a relatív  $g$ -faktor (vagy  $\gamma$ ) anizotrópiával ( $\Delta\gamma/\gamma$ ) illeszteni az AFMR vonalszélesség teljes frekvenciafüggését.

Az 5.25 ábra mutatja a  $H_{SF}$  hőmérsékletfüggését, ahogyan azt a fenti formulával az AFMR vonalszélességre való illesztéssel meghatároztuk<sup>36</sup>.  $H_{SF}$  értéke 0.17 T 5 K-en. Ez konzisztens azzal, hogy minden  $H_0 > 0.33$  T alkalmazott mágneses térünk nagyobb mint  $H_{SF}$ . Jánossy és tsai. [Jánossy *et al.*, 1997] igen hasonló értéket,  $H_{SF} = 0.2$  T talált RbC<sub>60</sub> és CsC<sub>60</sub> ortorombos fullerid polimerekben.  $H_{SF}$ -re adhatunk egy becslést: mivel  $H_{SF} = \sqrt{2\lambda K} = \sqrt{2H_E H_A}$ .

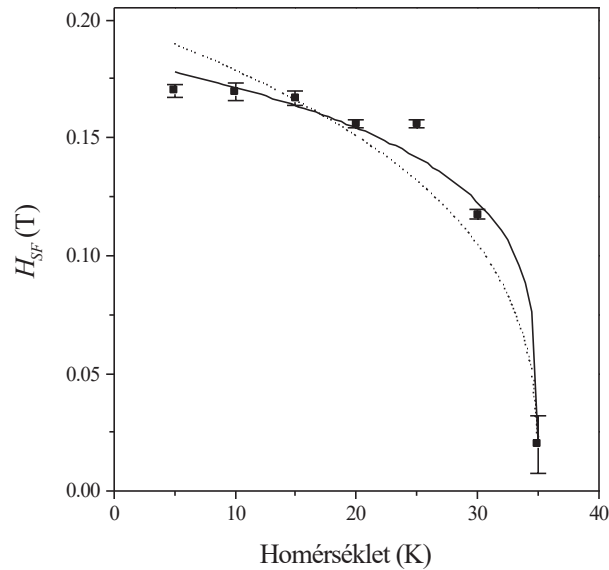
Valószínű, hogy  $H_A$ -hoz a domináns járulékot a rendezett spinek közti dipól-dipól kölcsönhatás adja, és más anizotrópia terek (pl. spin-pálya kölcsönhatásból eredő anizotrópia mely kicsi könnyű elemekre) nagyságrendje ennél sokkal kisebb. A dipól-dipól kölcsönhatásból eredő anizotrópia tér nagyságrendje  $\sim 0.1$  mT körüli a vizsgált fulleridekben [Jánossy *et al.*, 1997].

Mivel  $H_E \approx \frac{k_B T_N}{g\mu_B}$ , így  $H_{SF}$ -re 0.1 - 1 T körüli érték adódik. A 4.2 pontban elmondottak szerint

$H_{SF}$  hőmérsékletfüggése dipól-dipól anizotrópia esetén megegyezik a rendparaméter hőmérsékletfüggésével. A rendparaméter  $M(T) = M_0(1 - T/T_N)^\beta$  hőmérsékletfüggéséhez hasonló módon  $H_{SF}(T) = H_{SF,0}(1 - T/T_N)^\beta$  függvényt illesztettünk a mért adatokra.

<sup>35</sup> Egy olyan rendszernél mint az NH<sub>3</sub>K<sub>3</sub>C<sub>60</sub>, ahol két rácsállandó közel azonos ( $a$  és  $b$ ) és a harmadik igen különböző ( $c$ ), ez a feltevés igen plauzibilis.

<sup>36</sup> Jelentős közelítésről van szó, hiszen egy zérus hőmérsékletre levezetett formulát alkalmazunk véges hőmérsékleteken.

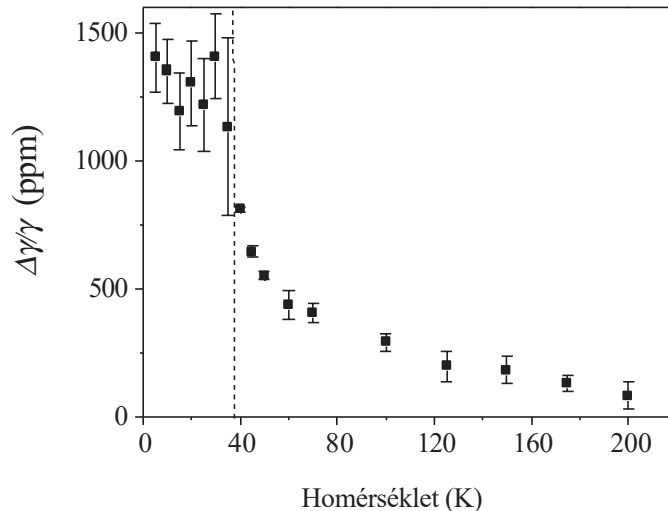


5.25. Ábra.  $H_{SF}$  hőmérsékletfüggése. A folytonos vonal illesztés a rendparaméterre vonatkozó, szövegben ismertetett modellre, szaggatott vonal jelzi a 3D antiferromágnes rendparaméterének hőmérsékletfüggését.

Az így kapott paraméterekkel,  $H_{SF,0} = 0.185$  T,  $T_N = 35.0$  K,  $\beta = 0.20$ , mutatja az illesztést az 5.25 ábra (folytonos vonal)<sup>37</sup>. A 3D antiferromágnesre várt  $\beta = 1/3$  kritikus exponenssel mutatunk egy szimulációt (szaggatott vonal 5.25 ábrán). Az elméletileg várt és kísérletileg meghatározott kritikus exponensek eltéréseinek számos oka lehet, pl. a dipól-dipól anizotrópia nem írja le a teljes anizotrópiát, nem 3D hanem alacsonyabb dimenziós rendeződés  $T_N$ -nél, ill. nem lehet használni az AFMR vonalszélességre vonatkozó zérus hőmérsékletű modellt véges hőmérsékleteken. A jelenlegi munkával párhuzamosan publikált ZF- $\mu$ SR mérésekből Prassides és tsai. [Prassides *et al.*, 1999]  $\beta = 0.32$ -t talált.

A  $H_{SF}$ -hez hasonlóan meghatározott  $\Delta\gamma/\gamma$  értékeket az 5.26 ábrán mutatjuk az 5.20 ábrán már bemutatott normál állapotbeli  $\Delta\gamma/\gamma$  értékekkel együtt.  $\Delta\gamma/\gamma$  konstans  $T_N$  alatt és értéke hasonló a  $T=40$  K-en (azaz éppen  $T_N$  felett) mért értékhez. A normál állapot vizsgálatánál láttuk, hogy a hőmérséklettel változó  $\Delta\gamma/\gamma$  a részlegesen kiátlagolt  $g$ -faktor anizotrópia kiátlagolásának hőmérsékletfüggésével írható le, a momentum relaxációs idő hőmérsékletfüggése miatt. Ebben a képben a  $T_N$  alatt "befagyó"  $\Delta\gamma/\gamma$  fém-szigetelő átmenetre utal.

<sup>37</sup> Az irodalmi, zérustérben mért  $T_N = 37$  K-es értékhez képest kisebb  $T_N$  annak a következménye, hogy az AFMR méréseinket véges térben végeztük. Azt nem kíséreltük meg, hogy a méréseinkből a  $H$ - $T$  fázisdiagramot rekonstruáljuk.



5.26. Ábra. A relatív  $g$ -faktor anizotrópia,  $\Delta\gamma/\gamma$  homérsékletfüggése a normál és az antiferromágneses állapotban. A szaggatott vonal jelzi a Néel homérsékletet.

Említettük, hogy mind a normál, mind az antiferromágneses állapotban nehezen értelmezhető az, hogy a vonalak Lorentz. A normál állapotban a magyarázatunk az volt, hogy nem figyeljük meg a teljes  $g$ -faktor anizotrópiát, hanem az részlegesen ki van átlagolva, emiatt láthatnánk Lorentz jeleket. Hasonló érvelés létezik az antiferromágneses állapotra is. Amennyiben a megfigyelt AFMR jel nem egy független kristallitokból álló porból adódik, hanem a kristallitok valamiképpen kölcsönhatnak egymással, akkor elképzelhető, hogy a mágneses állapotban is a különböző rezonancia módusok egy átlagát látjuk, ezért figyelünk meg Lorentz alakú jeleket. Azt vetettük fel, hogy az  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$  ortorombos szerkezetében található olyan kisméretű (strukturális) doméneket, melyek kristálytani orientációja különböző, azonban nem teljesen tetszőleges egymáshoz képest. Ebben az esetben ezek a kölcsönható domének csatolt rezonanciát adnak, így nem figyeljük meg az igazi por eloszlást, hanem annál sokkal keskenyebb AFMR jeleket figyelünk meg. Ebben az esetben a fentiekben megkapott  $H_{SF}$  és  $\Delta\gamma/\gamma$  csak a valódi spin-flop tér és relatív  $\gamma$  anizotrópia alsó korlátait jelentik<sup>38</sup>. Hasonlóan érvelt Jánossy és tsai. [Jánossy *et al.*, 1997] a  $\text{RbC}_{60}$  és  $\text{CsC}_{60}$ -ban megfigyelt hasonló jelenség magyarázataként.

Eredményünk konzisztens a munkánkkal párhuzamosan folyó és azóta publikált NMR [Tou *et al.*, 2000] és ZF- $\mu\text{SR}$  [Prassides *et al.*, 1999] mérések eredményeivel. Az NMR mérések szerint az alapállapot antiferromágnesesen rendezett,  $1 \mu_B$  rendezett momentummal. A spin-flop térre 1 T adódott mint felső korlát. A ZF- $\mu\text{SR}$  mérésekből  $0.7 \mu_B$  adódott a rendezett

<sup>38</sup> Ez azt is jelenti, hogy a  $\Delta\gamma/\gamma$  részleges kiátlagolásának különböző oka van a normál és rendezett állapotban, így a megfelelő értékek közeli egyezése akár véletlen is lehet.

momentumra. Mindkét érték közel van az általunk meghatározott  $1.3 \mu_B$  rendezett momentum értékhez. A  $\sim 1 \mu_B$  rendezett momentum érték konzisztens azzal az elméleti várakozással [Gunnarsson, 1997], hogy a dópolt fullerén molekulára érvényes anti-Hund szabályok miatt a  $C_{60}^{3-}$  ion spinje  $S = 1/2$  (ún. alacsony spin-állapot, amihez  $1 \mu_B$  rendezett momentum tartozna) szemben a Hund szabályok érvényessége esetén várt  $S = 3/2$  (magas spin-állapot) értékkel. A ZF- $\mu$ SR mérésekből a rendparaméterre kapott  $\beta = 0.32$  kritikus exponens közel van az általunk mért  $\beta = 0.20$  értékhez. Az NMR mérések a normál állapotot szigeteloként azonosították, ez ellentmond a mi eredményünknek. Azonban az ESR és NMR mérések közvetett elektronikus tulajdonságokon keresztül következtetnek a fémes vagy szigetelő jellegre, így a közvetlen vizsgálatokig a normál állapot kérdését nyitottnak kell tekinteni.

Összefoglalva, a normál állapotban az ESR szuszceptibilitás és a  $g$ -faktor anizotrópia hőmérsékletfüggése értelmezhető, ha feltételezzük, hogy az  $NH_3K_3C_{60}$  egy erosen korrelált fém. A vonalszélesség és shift méréseiből egyértelműen kimutattuk hogy a mágneseszen rendezett állapot antiferromágneses szigeteloként azonosítható. Mindezek afelé mutatnak, hogy  $NH_3K_3C_{60}$ -ban  $T_N \sim 40$  K-en fém-szigetelő átalakulás történik, melyet, Mott-Hubbard átalakulásként azonosítottunk. Amennyiben ez más kísérletekben is megerősítést nyer, az  $NH_3K_3C_{60}$  azon ritka anyagok közé tartozik (mint pl. a  $V_2O_3$ ), melyben Mott-Hubbard átalakulás zajlik le véges hőmérsékleteken.

## 6. Összefoglalás és tézispontok

Doktori értekezésemben az alábbi új eredményekről számolok be:

1. Megmutattam az antiferromágneses domének létezését antiferromágneses  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -ben. A méréshez  $\text{Gd}^{3+}$  ESR-t használtam lokális próbaként. Nagy pontossággal meghatároztam a  $\text{Gd}^{3+}$  spin-Hamiltonjának paramétereit. Az antiferromágneses könnyű mágnesezési irány a kristálytani [100] irány. A Gd környezetében lokális ortorombos torzulást találtam, mely követi az antiferromágneses alrácsmágnesezettség irányát. A doménszerkezetben megmértem az antiferromágneses szuszceptibilitás nagyságát és anizotrópáját. Az ebből meghatározott AF kicserélődési paraméter jó egyezésben van az inelasztikus neutron szórási eredménnyel.
2. Megmutattam, hogy az antiferromágneses doménszerkezetet kis mágneses tér is megváltoztatja. A szerkezet reverzibilis, nem függ a minta mágneses és termikus előéletétől. A doménszerkezetet két modellben kíséreltem meg kvalitatívan értelmezni: töltött doménfalakkal elválasztott doménszerkezetként, illetve oxigén többletet tartalmazó “hibás”  $\text{Cu}(1)$  síkokhoz kötött alrácsmágnesezettséggel. Ez utóbbi modell valószínűbben magyarázza a doménszerkezet nagyfokú rugalmasságát és reverzibilitását. Valószínű, hogy az antiferromágneses doménszerkezet a magnetotranszport tulajdonságokat is nagymértékben befolyásolja.
3. Meghatároztam a Pr lokális szuszceptibilitását Pr dópolt fém  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -ben. A lokálisan meghatározott szuszceptibilitás értéke jó egyezésben van a makroszkópikus mérések eredményeivel. Ez megerősíti a Pr mágnességéről elfogadott elméleteket. A mérésben az Y síkjában elhelyezkedő Pr-ot szelektíven lehet vizsgálni és azt találtam, hogy ez felelős a szupravezetés elnyomásáért.
4. Meghatároztam a Gd-Pr kölcsönhatást jellemző paramétereket Gd dópolt  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -ben. Azt találtam, hogy a dipól-dipól kölcsönhatás mellett létezik ferromágneses típusú kicserélődési kölcsönhatás is, melynek előjele és nagysága is anomális. Ez valószínűleg a  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  rendszer anomális mágneses és elektronikus tulajdonságaival függ össze.
5. Megmutattam, hogy az  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$  alkáli dópolt fullerid normál állapotában a spinsuszceptibilitás, az ESR relaxáció és a  $g$ -faktor anizotrópia hőmérsékletfüggése értelmezhető, ha feltesszük, hogy a rendszer fém.
6.  $T = 40$  K alatt az antiferromágneses rezonancia detektálásával 9 és 35 GHz-en bizonyítottam azt a sejtést, hogy a rendszer alapállapota antiferromágneses szigetelő.

7. Az antiferromágneses rezonancia fenomenológikus elméletét kiterjesztettem a rendezett állapotban jelen lévo nagy  $g$ -faktor anizotrópia esetére. Ezzel a modellel sikerült értelmezni az  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$  mágnésesen rendezett állapotában 75, 150 és 225 GHz-en végzett méréseimet. A rendezett állapotban meghatároztam a rendparaméter homorsékletfüggését. Eredményem egyik lehetséges értelmezése, hogy az  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$ -ban Mott-Hubbard fémszigetelo átmenet történik 40 K-en.

Dolgozat témakörében megjelent publikációk:

1. A. Jánossy, F. Simon, T. Fehér, A. Rockenbauer, L. Korecz, C. Chen, A. J. S. Chowdhury, J. W. Hodby: *Antiferromagnetic domains in (Gd doped)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  probed by  $\text{Gd}^{3+}$  ESR*, Physical Review B **59**, 1176 (1999).
2. F. Simon, A. Jánossy, F. Murányi, T. Fehér, Y. Iwasa, H. Shimoda, L. Forró: *Antiferromagnetic and normal state properties of  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$* , Physical Review B **61**, 3826 (2000).
3. András Jánossy, Ferenc Simon, Titusz Fehér: *Comment on "Magnetoresistance anomalies in antiferromagnetic  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ : Fingerprints of charged stripes"*, Physical Review Letters **85**, 474 (2000).
4. F. Simon, A. Jánossy, Y. Ywasa, H. Shimoda, G. Baumgartner, L. Forró: *Frequency dependent ESR study of the magnetic phase transition in  $\text{NH}_3\text{K}_3\text{C}_{60}$*  Proceedings of the XIIth International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials: Progress in Fullerene Research, Kirchberg, Austria, March 1998 American Institute of Physics, Conference Proceedings, Woodbury, New York, (1998).

Az értekezés témakörében tartott konferencia eloadások:

1. 30th Congress Ampere on Magnetic Resonance and Related Phenomena, Liszabon, Portugália, 2000.
2. Symposium on Superconductivity, Kassa, Slovakia, 2000,

Egyéb publikációk:

1. F. Simon, A. Rockenbauer, T. Fehér, A. Jánossy, C. Chen, A.J.S. Chowdhury, J.W. Hodby, Physical Review B **59**, 12072 (1999).

2. F. Simon, D. Arcon, N. Tagmatarchis, S. Garaj, L. Forró and K. Prassides, *J. Phys. Chem. A.* **103**, 6969 (1999).
3. N. M. Nemes, J. E. Fischer, G. Baumgartner, L. Forró, T. Fehér, G. Oszlányi, F. Simon, A. Jánossy, *Physical Review B* **61**, 7118 (2000).
4. Titusz Fehér, András Jánossy, Gábor Oszlányi, Ferenc Simon, Bogdan Dabrowski, Piotr W. Klamut, Mladen Horvatic, Grant V.M. Williams, *Physical Review Letters*, **85**, 5627 (2000).
5. Ferenc Fülöp, Antal Rockenbauer, Ferenc Simon, Sándor Pekker, László Korecz, Slaven Garaj, András Jánossy, *Chemical Physics Letters*, **334**, 233 (2001).
6. Ferenc Simon, Slaven Garaj, László Forró, *Physical Review Letters*. **87**, 129703 (2001).
7. F. Simon, A. Jánossy, T. Fehér, F. Murányi, S. Garaj, L. Forró, C. Petrovic, S. L. Bud'ko, G. Lapertot, V. G. Kogan, P. C. Canfield, *Physical Review Letters* **87**, 047002 (2001).
8. Titusz Fehér, András Jánossy, Gábor Oszlányi, Ferenc Simon, Bogdan Dabrowski, Piotr W. Klamut, Mladen Horvatic, Grant V.M. Williams, *Physical Review Letters*, **87**, 209702 (2001).

Egyéb konferencia eloadások:

1. XIIIth International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg, Austria, 1999
2. 18th General Conference of the Condensed Matter Division of the European Physical Society, Montreux, Svájc, 2000
3. International Symposium on Nanonetwork Materials: Fullerenes, Nanotubes, and Related Systems, Kamakura, Japán, 2001
4. Specialized Colloque Ampere 2001, ESR and NMR in High Magnetic Fields, Stuttgart, Germany, Németország 2001



## Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni témavezetomnek, Jánossy Andrásnak, hogy laboratóriumában kollégájaként dolgozhattam és mellette a fizika hatékony muvelését kezdhettem megtanulni. Forró László második témavezetomként bátorította a laboratóriumában végzett munkámat, ezt köszönöm neki. Szeretnék köszönetet mondani Zawadowski Alfrédnek, amiért a témaválasztásomat egyengette és a szakmai elomenetelemet figyelemmel kísérte. Henri Alloul-nak köszönöm, hogy a laboratóriumában tartzkodásom alatt a kutatási feltételeket biztosította. Fehér Titusznak, Nemes Norbertnek, Murányi Ferencnek és Kiss Annamáriának köszönöm a tudományos eszmecseréket. A Kísérleti Fizika Tanszék minden dolgozójának köszönöm, hogy mindenben a segítségemre voltak a doktori dolgozat elkészítése alatti idoben. Köszönöm Oszlányi Gábornak, hogy segítségemre volt a kísérleti munkám kezdetén és Fazekas Patriknak a számomra igen hasznos beszélgetéseket. Pekker Sándornak köszönöm, hogy mindig rendelkezésre állt ha egy kísérleti kémiai problémám adódott.

Köszönöm Mihály Györgynek és munkatársainak a folyamatos támogatásukat a kísérletekben és a kriotechnikában. Köszönöm Jonathon Hodby, Gaston Colin, és Yoshihiro Iwasa munkáját, amiért a magas színvonalú mintákat elkészítették. A Soros Alapítványnak köszönöm, amiért a dolgozat elkészítésében segített.

Hálával tartozom menyasszonyomnak a kitartó támogatásáért. Szüleimnek köszönöm mindazt amit értem tettek, hogy idáig eljuthassak.

# Függelék

## *A Heisenberg Hamiltonian*

Megmutatjuk, hogy a 2.1 fejezetben ismertett

$$H_{\text{Hubbard}} = H_{\text{sáv}} + H_U = -t \sum_{\langle j,l \rangle} \sum_{\sigma} (c_{j\sigma}^+ c_{l\sigma} + c_{l\sigma}^+ c_{j\sigma}) + U \sum_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow}$$

Hubbard Hamiltonian-ból kiindulva az alapállapot  $U \gg t$  esetén félig töltött sávra a Heisenberg Hamiltonian-nal írható le.

Vizsgáljunk csak két szomszédos spint, a  $H_{\text{sáv}}$  tagot perturbációnak tekintve. A perturbációs számítás 0. közelítése az atomi határesetnek felel meg. Ekkor a legalacsonyabb energiájú állapotok:

$$\begin{aligned} |1\rangle &\equiv c_{1\uparrow}^+ c_{2\uparrow}^+ |0\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle & E = 0 \\ |2\rangle &\equiv c_{1\downarrow}^+ c_{2\downarrow}^+ |0\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle & E = 0 \\ |3\rangle &\equiv c_{1\uparrow}^+ c_{2\downarrow}^+ |0\rangle = |\uparrow\downarrow\rangle & E = 0 \\ |4\rangle &\equiv c_{1\downarrow}^+ c_{2\uparrow}^+ |0\rangle = |\downarrow\uparrow\rangle & E = 0 \\ |5\rangle &\equiv c_{1\uparrow}^+ c_{1\downarrow}^+ |0\rangle = |d\ 0\rangle & E = U \\ |6\rangle &\equiv c_{2\uparrow}^+ c_{2\downarrow}^+ |0\rangle = |0\ d\rangle & E = U \end{aligned}$$

Itt a  $d$  jelölést vezettük be egy rácshely kettos betöltésére.  $|0\rangle$  jelöli a betöltetlen rácshelyeket,  $c_{i\sigma}^+$ ,  $c_{i\sigma}$  a már bemutatott,  $i$  rácshelyen  $\sigma$  spinu elektront kelto és eltünteto operátorok, melyek antikommutálnak:

$$\{c_{j\sigma}, c_{l\sigma'}^+\} = \delta_{jl} \delta_{\sigma\sigma'}$$

A nem 0 mátrix elemek a következők:

$$\langle 3 | H_{\text{sáv}} | 5 \rangle, \langle 3 | H_{\text{sáv}} | 6 \rangle, \langle 4 | H_{\text{sáv}} | 5 \rangle, \langle 4 | H_{\text{sáv}} | 6 \rangle$$

Ezek értéke, pl.:

$$\langle 3 | H_{\text{sáv}} | 5 \rangle = -t \cdot \langle 0 | c_{2\downarrow} c_{1\uparrow} (c_{1\uparrow}^+ c_{2\uparrow} + c_{2\uparrow}^+ c_{1\uparrow} + c_{1\downarrow}^+ c_{2\downarrow} + c_{2\downarrow}^+ c_{1\downarrow}) c_{1\uparrow}^+ c_{1\downarrow}^+ | 0 \rangle = -t$$

hasonlóan

$$\langle 3 | H_{\text{sáv}} | 6 \rangle = -t$$

illetve

$$\langle 4 | H_{\text{sáv}} | 5 \rangle = \langle 4 | H_{\text{sáv}} | 6 \rangle = t.^{39}$$

A saját érték egyenlet mátrixa a  $|1\rangle \dots |6\rangle$  bázisban:

---

<sup>39</sup> Az elojel különbség a két fajta mátrix elem között az antikommutációs relációk következménye.

$$\begin{pmatrix} -E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -E & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E & 0 & -t & -t \\ 0 & 0 & 0 & -E & t & t \\ 0 & 0 & -t & t & U-E & 0 \\ 0 & 0 & -t & t & 0 & U-E \end{pmatrix}$$

A megoldásban  $t/U$ -ban elsorendu tagokig elmenve a következő adódik:

$E$	$\Psi$
$U + \frac{4t^2}{U}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \left[ 0, 0, -\frac{2t}{U}, \frac{2t}{U}, 1, 1 \right]$
$U$	$\frac{1}{\sqrt{2}} [0, 0, 0, 0, 1, 1]$
$0$	$[1, 0, 0, 0, 0, 0], [0, 1, 0, 0, 0, 0], \frac{1}{\sqrt{2}} [0, 0, 1, 1, 0, 0]$
$-\frac{4t^2}{U}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \left[ 0, 0, 1, -1, \frac{2t}{U}, \frac{2t}{U} \right]$

Ahol  $E$  az energiát,  $\Psi$  pedig a sajátállapotot jelöli. Az alapállapot energiája a hopping következtében kisebb mint 0, és olyan, hogy a  $|\uparrow\downarrow\rangle$  és  $|\downarrow\uparrow\rangle$  állapotok antiszimmetrikus kombinációval keverednek a  $|0d\rangle$  és  $|d0\rangle$  állapotok kombinációi. Az alapállapotban tehát a szomszédos rácshelyeken antiparalel spinek állnak, és egy gyenge hopping is jelen van.

Az effektív Hamiltonian elkészítéséhez térjünk át a következő bázisra:

$$|3\rangle' \equiv |3\rangle + \frac{t}{U} (|5\rangle + |6\rangle)$$

$$|4\rangle' \equiv |4\rangle - \frac{t}{U} (|5\rangle + |6\rangle)$$

Ebben a bázisban az alapállapot hullámfüggvénye:  $\frac{1}{\sqrt{2}} [1, -1]$ .

Ennek a bázisnak az az elonye, hogy a mátrixelemekhez tartozó effektív Hamiltoniant közvetlenül le tudjuk olvasni. A Hubbard Hamiltonian diagonális mátrixelemei ebben a bázisban:

$$\begin{aligned} \langle 3 | H_{sáv} | 3 \rangle' &= \langle 4 | H_{sáv} | 4 \rangle' = -4t^2/U \\ \langle 3 | H_U | 3 \rangle' &= \langle 4 | H_U | 4 \rangle' = 2t^2/U \end{aligned}$$

Azaz

$$\langle 3 | H_{Hubbard} | 3 \rangle' = \langle 4 | H_{Hubbard} | 4 \rangle' = -2t^2/U$$

Egyszeruen adódik, hogy a  $H_{eff}^{(1)} = -\frac{2t^2}{U} \left( \frac{1}{2} - 2S_1^z S_2^z \right)$  operátor a  $H_{Hubbard}$  operátorral ekvivalens

diagonális mátrixelemeket ad ezeken az állapotokon. A nem diagonális mátrixelemek:

$$\langle 3 | H_{Hubbard} | 4 \rangle' = \langle 4 | H_{Hubbard} | 3 \rangle' = 2t^2/U$$

A fenti bázison a nem diagonális mátrixelemek 0-tól akkor különböznek, amennyiben mindkét rácshelyen lévő elektron spinje átfordul, így az effektív Hamiltonian:

$$H_{eff}^{(2)} = \frac{2t^2}{U} (S_1^+ S_2^- + S_2^- S_1^+)$$

Tehát:

$$H_{eff} = H_{eff}^{(1)} + H_{eff}^{(2)} = \frac{4t^2}{U} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$$

Ami nem más mint a Heisenberg Hamiltonian.

# Irodalomjegyzék

## 1. Bevezetés

- Bednorz, J. G., K. A. Müller, Z. Phys. **64**, 189 (1986).  
Hebard, A. F., M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, and A. R. Kortan, Nature **350**, 600 (1991).  
Kroto, H.W., J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Curl, and R.E. Smalley, Nature 162, **318** (1985).  
Krätschmer, W., L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, Nature **347**, 354 (1990).

## 2. Irodalmi ismeretek áttekintése

### 2.1. Antiferromágnesség korrelált elektronrendszerekben

- Bao, W., C. Broholm, G. Aeppli, S. A. Carter, P. Dai, T. F. Rosenbaum, J. M. Honig, P. Metcalf, S. F. Trevino, Phys. Rev. B **58**, 12727 (1998).  
Emery, V. J., Phys. Rev. Lett. **58**, 2794 (1987).  
Fazekas, P.: *Lecture notes on electron correlation and magnetism*, World Scientific, Singapore, 1999.  
Foner, S: *Antiferromagnetic and Ferrimagnetic Resonance*, in *Magnetism* edited by G. T. Rado and H. Suhl Academic, New York, 1963, Vol. I, p. 384.  
Föex, M., C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci. B **223**, 1126 (1946).  
Hubbard, J., Proc. Roy. Soc. London A **276**, 238 (1963)  
Mott, N. F., Proc. Roy. Soc. A **62**, 416 (1949).

### 2.2. Az YBCO anyagcsalád tulajdonságai

- Bednorz, J. G., K. A. Müller, Z. Phys. **64**, 189 (1986).  
Boothroyd, A. T., A. Longmore, N. H. Andersen, E. Brecht, and Th. Wolf, Phys. Rev. Lett. **78**, 130 (1997).  
Borsa F., et al., Phys. Rev. B **52**, 7334 (1995).  
Brecht, E., W. W. Schmahl, H. Fuess, S. Schmenn, H. Lütgemeier, N. H. Andersen, B. Lebeck, Th. Wolf, Phys. Rev. B **56**, 940, (1997).  
Buhler, C., S. Yunoki, and A. Moreo, Phys. Rev. Lett. **84**, 2690 (2000).  
Burns, G., *High temperature Superconductivity*, An Introduction, Academic Press Inc., San Diego, 1992.  
Causa, M. T., C. Fainstein, G. Nieva, R. Sanchez, L. B. Steren, M. Tovar, R. Zysler, D. C. Vier, S. Schultz, S. B. Oseroff, Z. Fisk, and J. L. Smith, Phys. Rev. B **38**, 257 (1988).  
Cook, D. W., R. S. Kwok, R. L. Lichti, T. R. Adams, C. Boekema, W. K. Dawson, A. Kebede, J. Schwegler, J. E. Crow, T. Mihalisin, Phys. Rev. B **41**, 4801 (1990).  
Drössler, H., H.-D. Jostarndt, J. Harnischmacher, J. Kalebhorn, U. Walter, A. Severing, W. Schlabit, E. Holland-Moritz, Z. Phys. B **100**, 1 (1996).  
Emery, V. J., Phys. Rev. Lett. **58**, 2794 (1987).  
Emery, V. J., S. A. Kivelson, and H. Q. Lin, Phys. Rev. Lett. **64**, 475 (1990).  
Fazekas, P.: *Lecture notes on electron correlation and magnetism*, World Scientific, Singapore, 1999.  
Fehér Titusz, Doktori Értekezés, BME, 2001.  
Fehér, T., A. Jánossy, G. Oszlányi, F. Simon, B. Dabrowski, P. W. Kalmut, G. V. M. Williams, Phys. Rev. Lett. **85**, 5627 (2000).  
Fehrenbacher, R. and T. M. Rice, Phys. Rev. Lett. **70**, 3471 (1993).  
Garcia-Munoz, J. L., R. Cywinski, S. H. Kilcoyne, and X. Obradors, Physica C **233**, 85 (1994).  
Hilscher, G., E. Holland-Moritz, T. Holubar, H.-D. Jostarndt, V. Nekvasil, G. Schaudy, U. Walter, G. Fillion, Phys. Rev. B **49**, 535 (1994).  
Hodges, J. A., G. Le Bras, P. Bonville, P. Imbert and G. Jehanno, Physica C **218**, 283 (1993).

- Kadowaki, H., M. Nishi, Y. Yamada, H. Takeya, H. Takei, S. M. Shapiro, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **37**, 7932 (1988).
- Liechtenstein, A. I. and I. I. Mazin, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1000 (1995).
- Lytle, F. W., G. van der Laan, R. B. Gregor, E. M. Larson, C. E. Violet, and J. Wong, *Phys. Rev. B* **41**, 8955 (1990).
- Mahajan, A. V., H. Alloul, G. Collin, and J.-F. Marucco, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3100 (1994).
- Manousakis, E., *Rev. Mod. Phys.* **63**, 1 (1991).
- Mirebeau, I., E. Suard, V. Caignaert, and F. Bouree, *Phys. Rev. B* **50**, 3230 (1994).
- Mook, H. A., D. Pengcheng, F. Dogan, R. D Hunt, *Nature* **404**, 729 [2000].
- Narozhnyi, V. N., and S.-L. Drechsler, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 461 (1999).
- Nehrke, K., M. W. Pieper, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4689 (1996).
- Niedermayer, Ch., C. Bernhard, T. Blasius, A. Golnik, A. Moodenbaugh, and J. I. Budnick, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3843 (1998).
- Radousky, H. J. *Mater. Res.* **7**, 1917 (1992).
- Reznik, D., P. Bourges, H. F. Fong, L. P. Regnault, J. Bossy, C. Vettier, D. L. Milius, I. A. Aksay, and B. Keimer, *Phys. Rev. B* **53**, 14741 (1996).
- Rockenbauer, A, A. Jánossy, L. Korecz, and S. Pekker, *J. Magn. Reson.* **97**, 540 (1992).
- Shamoto, S., M. Sato, J. M. Tranquada, B. J. Sternlieb, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **48**, 13817 (1993).
- Sharma, R. P., S. B. Ogale, Z. H. Zhang, J. R. Liu, W. K. Chu, B. Veal, A. Paulikas, H. Zheng, and T. Venkatesan, *Nature* **404**, 736 (2000).
- Staub, U., *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4688 (1996).
- Suzuki, T., et al., *Phys. Rev. B* **57**, 3229 (1998).
- Tranquada, J. M., D. E. Cox, W. Kunnmann, H. Moudden, G. Shirane, M. Suenaga, P. Zolliker, D. Vaknin, S. K. Sinha, M. S. Alvarez, A. J. Jacobson, D. C. Johnston, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 156 (1988).
- Tranquada, J. M., A. H. Moudden, A. I. Goldman, P. Zolliker, D. E. Cox, G. Shirane, S. K. Sinha, D. Vaknin, D. C. Johnston, M. S. Alvarez, A. J. Jacobson, *Phys. Rev. B* **38**, 2477 (1988).
- Tranquada, J. M., G. Shirane, B. Keimer, S. Shamoto, M. Sato, *Phys. Rev. B* **40**, 4503 (1989).
- Tranquada, J. M., B. J. Sternlieb, J. D. Axe, Y. Nakamura, and S. Uchida, *Nature* **375**, 561 (1995).
- Tranquada, J. M., et al., *Phys. Rev. B* **52**, 3581 (1995).
- Veillette, M., Ya. B. Bazalitsy, A. J. Berlinsky, and C. Kallin, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2413 (1999).
- Zaananen, J., and O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B* **40**, 7391 (1989).
- Zaananen, J., *Nature* **404**, 714 [2000].
- Zolliker, P., D. E. Cox, J. M. Tranquada, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **38**, 6775 (1988).
- Zou, Z., Y. Nishihara et al., *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1074 (1998).

### 2.3. Alkálifém dópolt fulleridek fizikai tulajdonságai

- Allen, K. M., S. J. Heyes, and M. J. Rosseinsky, *J. Mater. Chem*, **6**, 1445 (1996).
- Bogoliubov, N. N., V. V. Tolmachev, and D. V. Shirkov, 1958, *A New Method in Superconductivity* (Consultants Bureau, New York).
- Capone, M., M. Fabrizio, E. Tosatti, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5361 (2001).
- Carter, S. A., T. F. Rosenbaum, M. Lu, H. M Jaeger, P. Metcalf, J. M. Honig, J. Spalek, *Phys. Rev. B* **49**, 7898 (1994).
- Chauvet, O., A. Jánossy, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2721 (1994).
- Deaven, D. M., and D. S. Rokhsar, *Phys. Rev. B* **48**, 4114 (1993).
- Dresselhaus M. S., G. Dresselhaus, P. C. Eklund: *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, 1996.
- Ebbesen, T. W., J. S. Tsai, K. Tanigaki, H. Hiura, Y. Shimakawa, Y. Kubo, I. Hirose, and J. Mizuki, *Physica C* **203**, 163 (1992).
- Eliashberg, G. M., *Sov. Phys. JETP* **11**, 969 (1960).
- Erwin, S. C., and M. R. Pederson, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1610 (1991).
- Erwin, S. C., in *Buckminsterfullerenes*, edited by W. E. Billups and M. A. Ciufolini (VCH, New York), p. 217., 1993.

- Fleming, R. M., A. P. Ramirez, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, R. C. Haddon, S. M. Zahurak, and A. V. Makhija, *Nature* **352**, 787 (1991).
- de Gennes, P. G., *Superconductivity of Metals and Alloys*, Addison-Wesley Publ. Co., New York, 1989.
- Gunnarsson, O., *Phys. Rev. B* **51**, 3493 (1995).
- Gunnarsson, O., E. Koch, and R. M. Martin, *Phys. Rev. B* **54**, 11026, (1996).
- Gunnarsson, O., *Rev. Mod. Phys.* **69**, 575 (1997).
- Haddon, R. C., A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, S. J. Duclos, K. B. Lyons, B. Miller, J. M. Rosamilia, R. M. Fleming, A. R. Kortan, S. H. Glarum, A. V. Makhija, A. J. Muller, R. H. Eick, S. M. Zahurak, R. Tycko, G. Dabbagh, and F. A. Thiel, *Nature* **350**, 320 (1991).
- Hebard, A. F., M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, and A. R. Kortan, *Nature* **350**, 600 (1991).
- Hebard, A. F., *Phys. Today* **45**, 26 (1992).
- Hubbard, J., *Proc. R. Soc. London, Ser. A.* **281**, 401 (1964).
- Ishii, K., T. Watanuki, A. Fujiwara, H. Suematsu, Y. Iwasa, H. Shimoda, T. Mitani, H. Nakao, Y. Fujii, Y. Murakami, and H. Kawada, *Phys. Rev. B*, **59**, 3956, (1999).
- Iwasa, Y., H. Shimoda, T. T. M. Palstra, Y. Maniwa, O. Zhou, and T. Mitani, *Phys. Rev. B*, **53**, 8836 (1996).
- Kittel, C.: *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley and Sons, New York, 1986.
- Kroto, H.W., J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Curl, and R.E. Smalley, *Nature* **318** (1985).
- Krätschmer, W., L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
- Lof, R. W., M. A. van Veenendaal, B. Koopmans, H. T. Jonkman, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3924 (1992).
- McMillan, W. L., *Phys. Rev.* **167**, 331 (1968).
- Mott, N. F., *Proc. Phys. Soc. London, Ser. A.* **62**, 416 (1962).
- Prassides K., *et al.*, *Science* **263**, 950 (1994)
- Prassides, K., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 11227 (1999)
- Rosseinsky, M. J., D. W. Murphy, R. M. Fleming, O. Zhou *Nature* **364**, 425 (1993).
- Satpathy, S., V. P. Antropov, O. K. Andersen, O. Jepsen, O. Gunnarsson, and A. I. Liechtenstein, *Phys. Rev. B* **46**, 1773 (1992).
- Tanigaki, K., S. Kuroshima, J. Fujita, and T. W. Ebbesen, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 2351 (1993).
- Tou, H., Y. Maniwa, Y. Iwasa, H. Shimoda, and T. Mitani, *Phys. Rev. B* **62**, 775 (2000).
- Zhou, O., *et al.*, *Nature* **362**, 433 (1993).
- Zhou, O., T. T. M. Palstra, Y. Iwasa, R. M. Fleming, A. F. Hebard, P. E. Sulewski, D. W. Murphy, and B. R. Zegarski, *Phys. Rev. B* **52**, 483 (1995).
- Yildirim, T., L. Barbedette, J. E. Fischer, C. L. Lin, J. Robert, P. Petit, and T. T. M. Palstra, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 167 (1996).

### 3. Kísérleti módszerek

#### 3.1. Mágneses rezonancia módszerek alapjai

Slichter, C. P.: *Principles of Magnetic Resonance*, Springer Verlag 1990.

#### 3.3. A kísérletekben használt minták jellemzői

Rosseinsky, M. J., D. W. Murphy, R. M. Fleming, O. Zhou *Nature* **364**, 425 (1993).

Zhou, O., T. T. M. Palstra, Y. Iwasa, R. M. Fleming, A. F. Hebard, P. E. Sulewski, D. W. Murphy, and B. R. Zegarski, *Phys. Rev. B* **52**, 483 (1995).

### 4. Analízisben alkalmazott módszerek

#### 4.1. Lokális terek mérése (RE,Y)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>-ba ágyazott próbatesttel

Abragam, A., and W. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon Press, 1970.

Alloul, H., A. Mahajan, H. Casalta, and O. Klein, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1171 (1993).

Alloul, H., T. Ohno, P. Mendels, *J. Less-Common Met.* **164**, 1022 (1990).



- Alloul, H., T. Ohno, P. Mendels, Phys. Rev. Lett. **63**, 1700 (1989).  
 Barnes, S. E., Adv. in Phys. **30**, 801 (1981).  
 Fehér Titusz, Doktori Értekezés, BME, 2001.  
 Hutchings, M. T., Solid State Phys. **15**, 227 (1964).  
 Jánossy, A., L.-C. Brunel, and J. R. Cooper, Phys. Rev. B **54**, 10186 (1996).  
 Jánossy, A., F. Simon, T. Fehér, A. Rockenbauer, L. Korecz, C. Chen, A. J. S. Chowdhury, and J. W. Hodby, Phys. Rev. B **59**, 1176 (1999).  
 Mahajan, A. V., H. Alloul, G. Collin, and J.-F. Marucco, Phys. Rev. Lett. **72**, 3100 (1994).  
 Radousky, H. J. Mater. Res. **7**, 1917 (1992).  
 Rockenbauer, A., A. Jánossy, L. Korecz, and S. Pekker, J. Magn. Reson. **97**, 540 (1992).  
 Simon, F., *Diploma dolgozat*, BME, 1997.  
 Simon, F., A. Rockenbauer, T. Fehér, A. Jánossy, C. Chen, A.J.S. Chowdhury, J.W. Hodby, Phys. Rev. B **59**, 12072 (1999).

#### 4.2. Antiferromágneses rezonancia kísérletek alapjai

- Foner, S: *Antiferromagnetic and Ferrimagnetic Resonance*, in *Magnetism* edited by G. T. Rado and H. Suhl Academic, New York, 1963, Vol. I, p. 384.  
 Jánossy, A., N. Nemes, T. Fehér, G. Oszlányi, G. Baumgartner, L. Forró, Phys. Rev. Lett. **79**, 2718 (1997).  
 Nagamiya, Takao., Progress of Theoretical Physics **11**, 309 (1954).  
 Yosida, Kei, Progress of Theoretical Physics **7**, 425 (1952).

### 5. Eredmények és értelmezésük

#### 5.1. Az $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ és $Pr:YBa_2Cu_3O_{6+x}$ rendszerek vizsgálata

- Alloul, H., A. Mahajan, H. Casalta, and O. Klein, Phys. Rev. Lett. **70**, 1171 (1993).  
 Alloul, H., T. Ohno, P. Mendels, J. Less-Common Met. **164**, 1022 (1990).  
 Alloul, H., T. Ohno, P. Mendels, Phys. Rev. Lett. **63**, 1700 (1989).  
 Ando, Y., A. N., Lavrov, K., Segawa, Phys. Rev. Lett. **83**, 2813 (1999).  
 Atherton, N. M., *Principles of Electron Spin Resonance*, EllisHorwood Ltd., Chichester, England, 1993.  
 Boothroyd, A. T., A. Longmore, N. H. Andersen, E. Brecht, and Th. Wolf, Phys. Rev. Lett. **78**, 130 (1997).  
 Brecht, E., W. W. Schmahl, H. Fuess, S. Schmenn, H. Lütgemeier, N. H. Andersen, B. Lebech, Th. Wolf, Phys. Rev. B **56**, 940, (1997).  
 Drössler, H., H.-D. Jostarndt, J. Harnischmacher, J. Kalebhorn, U. Walter, A. Severing, W. Schlabit, E. Holland-Moritz, Z. Phys. B **100**, 1 (1996).  
 Fazekas, P.: *Lecture notes on electron correlation and magnetism*, World Scientific, Singapore, 1999.  
 Hoffmann, S. K., B. Czyzak, and J. Stankowski, Acta Phys. Pol. A **77**, 621 (1990).  
 Jánossy, A., L.-C. Brunel, and J. R. Cooper, Phys. Rev. B **54**, 10186 (1996).  
 Jánossy, A., F. Simon, T. Fehér, A. Rockenbauer, L. Korecz, C. Chen, A.J.S. Chowdhury, J. W. Hodby, Phys. Rev. B **59**, 1176 (1999).  
 Jánossy, A., F. Simon, T. Fehér, Phys. Rev. Lett. **85**, 474 (2000).  
 Koyama, K. et al., Physica C **235**, 1469 (1994).  
 Koyama, K. et al., Physica C **263**, 336 (1996).  
 Mahajan, A. V., H. Alloul, G. Collin, and J.-F. Marucco, Phys. Rev. Lett. **72**, 3100 (1994).  
 Manousakis, E., Rev. Mod. Phys. **63**, 1 (1991).  
 Narozhnyi, V. N., and S.-L. Drechsler, Phys. Rev. Lett. **82**, 461 (1999).  
 Nehrke, K., M. W. Pieper, Phys. Rev. Lett. **77**, 4689 (1996).  
 Radousky, H. B., J. Mat. Res. **7**, 1917 (1992).  
 Rockenbauer, A., A. Jánossy, L. Korecz, and S. Pekker, J. Magn. Reson. **97**, 540 (1992).  
 Shamoto, S., M. Sato, J. M. Tranquada, B. J. Sternlieb, and G. Shirane, Phys. Rev. B **48**, 13817 (1993).  
 Simon F., A. Rockenbauer, T. Fehér, A. Jánossy, C. Chen, A. J. S. Chowdhury, J. W. Hodby, Phys. Rev. B, **59**, 12072 (1999).  
 Tranquada, J. M., B. J. Sternlieb, J. D. Axe, Y. Nakamura, and S. Uchida, Nature **375**, 561 (1995).

Uma, S., T. Sarkar, K. Sethupathi, M. Seshasayee, G. Rangarajan, Chen Changkang, Hu Yongle, B. M. Wanklyn, and J. W. Hodby, *Phys. Rev. B* **53**, 6829 (1996).  
 Zou, Z., Y. Nishihara et al., *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1074 (1998).

5.2. *Az NH<sub>3</sub>K<sub>3</sub>C<sub>60</sub> vizsgálata*

Abragam, A., *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press, 1961.  
 Aryasetiawan, F., O. Gunnarsson, E. Koch, and R. M. Martin, *Phys. Rev. B* **55**, 10165 (1997).  
 Atherton, N. M., *Principles of Electron Spin Resonance*, EllisHorwood Ltd., Chichester, England, 1993.  
 Bennati M., R. G. Griffin, S. Knorr, A. Grupp, M. Mehring, *Phys. Rev. B* **58**, 15603 (1998).  
 Elliott, R. J., *Phys. Rev.*, **96**, 266 (1954).  
 Fazekas, P.: *Lecture notes on electron correlation and magnetism*, World Scientific, Singapore, 1999.  
 Fredkin D. R., et al., *Phys. Rev. Lett.* **29**, 1390 (1972).  
 Gunnarsson, O., *Rev. Mod. Phys.* **69**, 575 (1997).  
 Ishii, K., T. Watanuki, A. Fujiwara, H. Suematsu, Y. Iwasa, H. Shimoda, T. Mitani, H. Nakao, Y. Fujii, Y. Murakami, and H. Kawada, *Phys. Rev. B* **59**, 3956 (1999).  
 Iwasa, Y., H. Shimoda, T. T. M. Palstra, Y. Maniwa, O. Zhou, and T. Mitani, *Phys. Rev. B* **53**, 8836 (1996).  
 Jánossy, A., N. Nemes, T. Fehér, G. Oszlányi, G. Baumgartner, and L. Forró, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2718 (1997).  
 Jánossy, A., O. Chauvet, S. Pekker, J. R. Cooper, and L. Forró, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1091 (1993).  
 Lubzens, D., et al., *Phys. Rev. Lett.* **29**, 1387 (1972).  
 Nemes, N. M., J. E. Fischer, G. Baumgartner, L. Forró, T. Fehér, G. Oszlányi, F. Simon, and A. Jánossy, *Phys. Rev. B* **61**, 7118 (2000).  
 Prassides, K., et al., *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 11227 (1999).  
 Robert, J., P. Petit, T. Yildirim, and J. E. Fischer, *Phys. Rev. B* **57**, 1226 (1998).  
 Simon, F., A. Jánossy, F. Murányi, T. Fehér, H. Shimoda, Y. Iwasa, and L. Forró, *Phys. Rev. B* **61**, 3826 (2000).  
 Stephens, P. W., G. Bortel, G. Faigel, M. Tegze, A. Jánossy, S. Pekker, G. Oszlányi, and L. Forró, *Nature* **370**, 636 (1994).  
 Tou, H., Y. Maniwa, Y. Iwasa, H. Shimoda, and T. Mitani, *Phys. Rev. B* **62**, 775 (2000).  
 Yafet, Y., *Solid State Phys.*, **14**, 1 (1963).