

Pályázat Györgyi Géza-díjra

beadó: Dr. Németh Zoltán, tudományos munkatárs

MTA Wigner FK RMI

Femtoszekundumos spektroszkópia és röntgenspektroszkópiai kutatócsoport

1. Témafelvetés: nanoméretű fázisszétválás kobaltát perovszkitokban

Az elmúlt évtizedekben a digitális adattárolás lenyűgöző fejlődésének lehettünk szemtanúi. Az ezt megalapozó fizikai effektusok közül az egyik legfontosabb talán a fizikai Nobel-díjjal elismert óriási mágneses ellenállás volt. A legújabb kutatások azt mutatták, hogy az óriási mágneses ellenállások megjelenésében az ún. mágneses-elektromos fázisszétválás (MEPS) jelensége döntő szerepet játszik.

A LaCoO_3 perovszkit és származékai iránt akkor újult meg a figyelem, amikor kiderült, hogy ezek is mutatnak óriási és kolosszális mágneses ellenállást. Ennek felderítése során azt találták, hogy ezek az anyagok rendkívül összetett fázisdiagrammal rendelkeznek, melyet befolyásolni lehet hőmérséklettel, külső-, epitaxiális- és kémiai nyomással, illetve elektronlyuk-dópolással. Ezen perovszkitok elektromos és mágneses tulajdonságait elsősorban a kobaltionok 3d és a szomszédos oxidionok 2p elektronjai határozzák meg. Ennek ellenére a kobaltionoknak sem a vegyérték- sem a spinállapota nem ismert pontosan.

A legújabb kutatások azt mutatják, hogy a MEPS effektus csupán egy adott helyettesítési tartományban (pl. $0.04 < x < 0.22$ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ perovszkitokban) jön létre. Ugyan ezt a fázisszétválást már a 60-as években megfogalmazták, a legutóbbi időkig keveset tudtunk a fázisok összetételéről és mágneses tulajdonságairól. Az elektronlyuk-sűrűségnek és lokális mágneses rendnek (az alkalmazott lokális módszereknek köszönhetően) fázisonként külön-külön való feltérképezésével egyrészt arra kerestem választ, hogy miért csak ebben a helyettesítési tartományban jön létre fáziszeparáció, másrészt mélyebb betekintést kívántam nyerni a mágneses ellenállás kialakulásában döntő szerepet játszó klaszteresedés folyamatába. Ennek érdekében számos, részben szinkrotronsugárzáson alapuló nagyfelbontású

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

2. Eredmény: új, lokális modell felállítása

A vizsgált $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ minták röntgenabszorpciós (XAFS) spektrumai világosan megmutatták, hogy míg a CoO_6 oktaéder szerkezet nem változik sem a kationhelyettesítéssel, sem a hőmérséklettel, a Sr-mal végzett helyettesítés esetében a Co-O-Co kötőszög annál inkább. A lantánál nagyobb stronciumion az oktaéderek kapcsolódását jellemző szöveget kiegyenesíti, így nyitva utat az erősebb mágneses kölcsönhatásoknak és a nagyobb elektromos vezetőképességnek. Mindezek mellett az is bebizonyosodott, hogy az elektronlyuk-dópolás nem érinti a kobaltionok lokális elektronsűrűségét, csupán az erősen delokalizált Co-O pályákra van hatással.

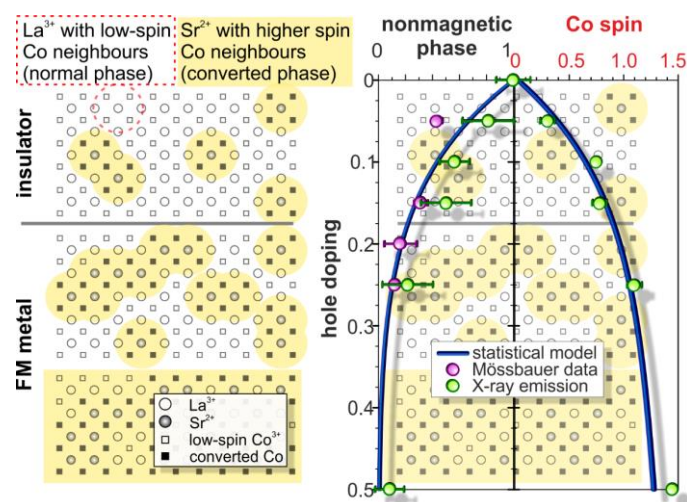
A fázisanalízishez végzett Mössbauer-mérésekhez $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0,05, 0,15, 0,25$) perovszkitokba mintánként kb. 2 mCi ^{57}Co izotópot jutattunk, s ezután megfelelő atmoszférában végzett hőkezeléssel biztosítottuk a radioizotóp beépülését és a megfelelő O-stöchiometria kialakulását. Az alacsonyhőmérsékleti ($T = 78 \text{ K}$) Mössbauer-spektrumok egyértelműen tükrözik a – tömbi mágnesszettségi mérések által is mutatott helyettesítés okozta mágneses átmenetet: míg az 5% stronciumot tartalmazó minta spektruma kizárólag paramágneses ionokat tükröz, a 15% stronciumtartalmú mintáé már gyenge mágneses rendeződésből eredő vonalkiszéledést mutat, a 25% stroncium- és a nagyobb kalciumtartalmú minták esetén pedig egyértelmű mágnesesen felhasadt szextetteket figyeltem meg. Ezenkívül a spektrumok világosan tükrözik a mágneses klaszterelmélet szerint jóslott fázisszétválást: az $x = 0,25$ minta esetében a mágneses szextett mellett még jócskán van paramágneses dublett is, ami arra utal, hogy a kobaltionok nem egységes mágneses környezetben vannak. Ez a fázisszétválás a többi mintán is nyomon követhető, ugyanis egyik spektrum sem írható le egyetlen komponenssel, és még a legegyszerűbb paramágneses Mössbauer-spektrum modellezéséhez is legalább két alspektrum szükséges.

A spektrumok hőmérsékletfüggése további információt nyújt a kobaltionok mágneses rendeződésének megismeréséhez. A nagyobb stroncium tartalmú minták esetén a tömbi Curie-

hőmérséklet környékén eltűnik a mágneses szextett, s e hőmérséklet felett csak paramágneses dublettek jelennek meg a spektrumban. Az $x = 0,15$ minta (amely a legközelebb áll a feltételezett $x = 0,17$ fázisátmeneti határhoz) vonalszélességeiből arra következtethetünk, hogy ezen összetétel esetén kb. 120 K-nél következik be az elszigetelt mágneses klaszterek megjelenése, amelyek alacsonyabb hőmérsékleten a spinüvegfázis kialakulását eredményezik.

A röntgenemissziós spektrumok világos képet mutatnak a kobaltionok átlagos spinállapotának helyettesítés- és hőmérsékletfüggéséről, amely kiválóan egyezik a tömbi mágneses átalakulásokkal. Mind a helyettesítés, mind a hőmérséklet a kobaltionok teljes spinjének növekedésével jár, ám a kritikus, kb. $x = 17\%$ helyettesítési értéknél az átlagos spinállapot kb. 1,3 értéknél telítődik, ennél nagyobb értékeket a vizsgált $T = 4\text{--}300\text{ K}$, illetve $x = 0\text{--}0,5$ tartományban nem tapasztaltam.

A stronciumadalékolás hatásának Mössbauer-spektroszkópiai és röntgen-spektroszkópiás vizsgálatait összevetve megállapítottam, hogy a különböző technikák hogyan látják az elektronlyukaknak a tömbi vezetőképességhez kapcsolható lokalizációját, illetve hogy a mágneses fázisok kialakulását milyen hatások (spinátmenetek, kristályszerkezeti torzulások) befolyásolják. **Az egybehangzó eredmények alapján egy új, a stronciumionok véletlenszerű elhelyezkedésén és az általuk okozott lokális vegyérték- és spinváltozásokon alapuló statisztikus modellel sikerült mikroszkopikus magyarázatot adnom ezen kobaltát-perovszkitok tömbi fizikai változásaira.** Ezeket az eredményeket a *Physical Review B* folyóirat 88. kötetében közöltem, melyet csatolok a pályázathoz.



Az új, lokális modell összevetése a mikroszkopikus fázisátváltással (bal oldali ábra) és a kísérleti eredményekkel (jobb oldal).

A tömbi minták vizsgálata mellett különböző hordozókon lézertelepítéssel kialakított **La_{1-x}Sr_xCoO₃-filmeket** is tanulmányoztam a kemény röntgensugárzásra épülő spektroszkópiákkal. A 30–70 nm vastag filmek epitaxiálisan helyezkednek el nagyobb (SrTiO₃, a továbbiakban: STO), ill. kisebb rácsállandójú (LaAlO₃, LAO) hordozókon. Vezetőképesség-méréssel együttműködő partnereink azt találták, hogy az LAO-szubsztráton növesztett rétegek vezetők, míg az STO-n növesztettek szigetelők. A vizsgálatok elsődleges célja volt felderíteni, hogy hogyan befolyásolják a köbös rácsot tetragonálisan torzító húzó-, ill. kompresszálo hatások az elektronszerkezetet (a Co³⁺-ionok spinállapotát, az O-atomok elhelyezkedését a kobaltionok körül stb.), továbbá kapcsolatot találni a torzító hatások, valamint a mágneses- és transzporttulajdonságok változása között. A mintákon számos, összetétel-, hőmérséklet- és orientációfüggő röntgenabszorpció-, -emissziós, és RXES mérést végeztünk a grenoble-i ESRF és a hamburgi DORIS 3 (DESY) intézeteknél. A kiértékelések szerint a kismértékben változó kristályszerkezeti paraméterek a nagymértékben változó Co(4p)–O–Co'(3d) pályahibridizáción keresztül valóban alapvetően megváltoztathatják a tömbi fizikai paramétereket. A vezetési sáv kialakulásáért felelős hibridizáció erős az LAO szubsztráton, azonban az STO szubsztráton visszaszorul, ez jól magyarázza a transzport-tulajdonságokban látott változásokat.

Az STO-szubsztráton lévő réteg viselkedésére magyarázatot adnak az ionnyaláb-analitikával (Rutherford-visszaszórással és channelinggel) kapott eredmények, amelyek a súroló-beeséses diffrakcióval nem voltak kimutathatók. Az epitaxiális rétegek illeszkedését vizsgálva megállapítottuk, hogy míg az LAO-n a vártnak megfelelő tetragonális komprimáló hatás érvényesül, az STO-n a torzulás a síkban jelentős anizotrópiát mutat. Nagy valószínűséggel ez a váltja ki a hibridizáció gyengülését, és a szigetelő kialakulásának. Ezen eredményekből még csak az epitaxiális rétegek illeszkedésének anizotrópiáját publikáltuk (*Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, szintén csatolva).

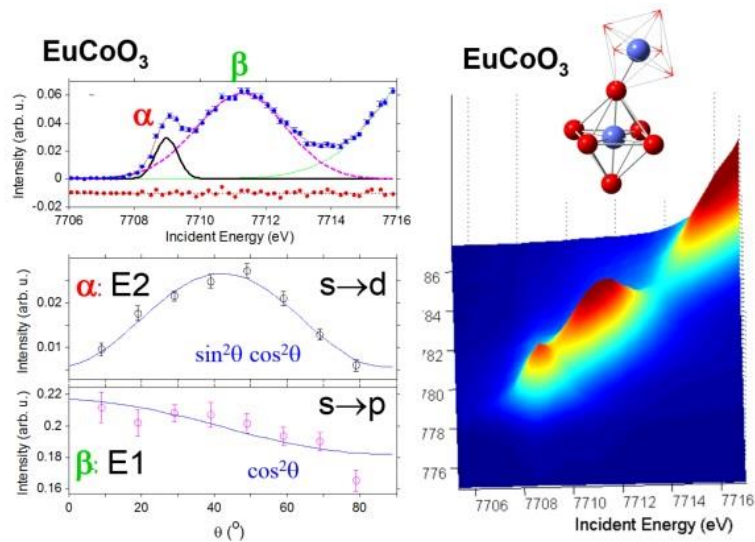
3. Folytatás: a munka kiterjesztése analóg anyagcsaládokra

A Sr²⁺- és Ca²⁺-helyettesítés összehasonlításától azt vártam, hogy a két kation méretkülönbsége alapján szét lehet választani a helyettesítés hatására bekövetkező változásokat azok eredete (vagyis szerkezetváltozás és elektronlyuk-bevitel) szerint, ami elengedhetetlenül fontos a vizsgált folyamatok megértése szempontjából. Bár a La³⁺ és a Ca²⁺ ionsugara nagyon hasonló, (az irodalommal összhangban) a kalciummal helyettesített perovszkit valóban elszorít némi (a stronciumos mintákhoz képest kisebb mértékű és eltérő

jellegű) szerkezeti változást, és a Mössbauer-spektrumokban ennek a szerkezeti változásnak köszönhetően megjelenik egy új komponens. A spektrumok hőmérsékletfüggése egyértelműen mutatja, hogy a stronciumos mintákkal ellentétben itt csak ferromágneses rendeződés lép fel, spinüvegfázisra utaló jelet nem találtam. Ezzel igazolni lehet azt a két feltételezést, miszerint e rendszerekben egyfelől a ferromágneses állapothoz az elektronlyukak megjelenése vezet, másfelől a mágneses kölcsönhatások kialakulásában jelentős szerepe van a helyettesítő ionok rácstorzító hatásának. Ezzel a következtetéssel összhangban vannak azok a röntgenspektroszkópiás méréseink is, melyekben különbözőnek találtam a kalciummal és stronciummal adalékolt mintákban a kobaltionok spinállapotának változását. Míg a Sr^{2+} esetén a dópolással konvertált kobaltionok mennyiségét egy, a binomiális eloszláson alapuló statisztikai összefüggés írja le, addig a Ca^{2+} esetén az összefüggés lineáris. Ezen eredmények értelmezése a helyettesített kobaltát-perovszkitok fázisátalakulásának új, részletes megértését teszi lehetővé: elválaszthatóvá vált a lyukhelyettesítés és a kémiai nyomás szerepe a makroszkopikus elektromos és mágneses tulajdonságok kialakulásában.

A fentiek mellett megmértem az **európiummal helyettesített** minták hasonló spektrumait is. Ennek során olyan rendszert vizsgáltam, ahol – ellentétben a kétértékű kalcium- és stronciumionokkal – a helyettesítő Eu^{3+} ion csak kristályszerkezeti változásokat okoz, elektronlyuk-adalékolást nem. A La^{3+} -énál lényegesen kisebb ionátmérőjű európiumion kiváltotta kémiai nyomás folytán a spinátmenet a helyettesítés növekedésével fokozatosan gátlódik, és a fém-szigetelő átmenet hőmérséklete kismértékű növekedést mutat ($x = 1$ esetén kb. +100K). Szobahőmérsékleten a sáv szerkezet nem változik jelentősen az RXES mérések szerint.

Az $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ kobaltát-perovszkitokat a **fém-szigetelő átmenetnél** $1s2p$ rezonáns röntgenemissziós spektroszkópia (RXES) használatával vizsgálva azt találtam, hogy a $\text{Co}(4p)\text{--O--Co}'(3d)$ nemlokális pályahibridizáció egyértelmű kapcsolatot mutat a fémes viselkedés kialakulásával: a fémes állapot felé haladva a Co K abszorpciós előlében jelentkező dipólus jellegű átmenethez tartozó sáv intenzitása és szélessége jelentősen megnő, súlypontja kisebb energiák felé tolódik. A spektrumbéli intenzitásváltozás kitűnő egyezést mutat az optikai vezetőképességnél tapasztalt spektrumátrendeződéssel. Ez egyértelművé teszi, hogy az általunk talált sáv ezen vegyületek vezetési sávja, amit e kobaltátokban a fém-szigetelő átmenet jellege miatt Hubbard-féle felső sávnak (UHB) szoktak aposztrofálni, még ha ez nem is szigorúan a Hubbard-modell alapján keletkezik.



Kobaltát perovszkit RXES előléle (jobbra) illetve a két megjelenő csúcs szögfüggése (balra: az α -csúcs kvadrupólus, a β -csúcs dipólus jellegű)

Különösen érdekes az a jelenség, miszerint a hőmérséklet (LaCoO₃-ban), ill. a dópolás mértéke (Sr-koncentráció) megdöbbentően hasonló spektrumváltozásokra vezet. E spektrumok analízise még folyik, reményeim szerint ezzel jelentősen közelebb kerülhetünk a transzporttulajdonságokat befolyásoló tulajdonságok teljes megértéséhez.

A felsorolt eredmények közlés előtt állnak.

A fenti eredmények alapján tisztelettel kérem Györgyi Géza-díjra beadott pályázatomban pozitív elbírálását.

Budapest, 2014. március 31.

Tisztelettel:
Németh Zoltán