

LiFePO₄ és LiNiPO₄ mágneses rendeződéseinek vizsgálata nagy mágneses terekben.

TDK dolgozat

Forrai Botond

Konzulens:

Dr. Bordács Sándor



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Fizika Tanszék

2018

Tartalomjegyzék

1. Motiváció	2
2. Bevezető	3
2.1. Mágneses ionok, és azok elektron szerkezete	3
2.2. Kristály, és mágneses szerkezet	3
3. Kölcsönható spin rendszerek klasszikus modelljei	6
3.1. A spin rendszer energiája	6
3.2. Két spin kölcsönhatása anizotropia és külső mágneses mező mellett	6
3.3. Végtelen spin lánc első- és másodsomszéd kicserélődési kölcsönhatással	11
4. Mágneszettség mérés impulzus terekben	14
4.1. Alacsony hőmérsékletű mintatartó és mérőtekerccs	14
4.2. Megagauss mágneses terek előállítása egymenetes tekercsben	16
4.3. Kapacitás rendszer	20
4.4. Mágneses tér impulzusok nemdestruktív előállítása	21
5. Mérési eredmények	23
5.1. Megagauss terekben végzett mágneszettség mérések kiértékelésének menete	23
5.2. LiFePO_4 mágneszettség görbéje	27
5.3. LiNiPO_4 mágneszettség görbéje	29
6. Összegzés	36
7. Köszönetnyilvánítás	37
8. Függelék	39

1. Motiváció

BSc tanulmányaim során a mágneses anyagok három csoportját különböztettük meg. A paramágneses anyagokban az elemi mágneses dipólmomentumok mágneses tér nélkül rendezetlenül állnak a hőmozgásnak köszönhetően. Ezek az anyagok csak mágneses tér jelenlétében rendelkeznek véges, a térrel azonos irányba mutató mágnesezettséggel. A diamágneses anyagokban nincsenek elemi mágneses dipólmomentumok, azonban a rákapcsolt külső mágneses tér hatására létre jönnek benne indukált mágneses dipólmomentumok, melyek ellentétes irányba állnak be az azokat létrehozó mágneses térrel. A harmadik csoportba a ferromágneses anyagok tartoznak, amelyekben az elemi mágneses dipólmomentumok mágneses tér nélkül is rendezetten állnak, és ezért külső mágneses tér nélkül is véges mágnesezettséggel bírnak. A hőmozgás a ferromágnesekben is az elemi dipólusok rendezetlenségét növeli, azonban a dipólusok közötti kölcsönhatás energia nyereséghez vezet, ha a szomszédok azonos irányba mutatnak. A szabadenergiában az entrópia és a belső energia tagok versengése a Curie-hőmérséklet felett rendezetlen paramágneses, alatta pedig rendezett ferromágneses fázist alakítanak ki. [1]

Az elemi mágneses dipól momentumok közötti kölcsönhatások számos más mágneses fázis megjelenését is eredményezhetik, ahogy azt például C. G. Shull nobel díjas munkája is mutatja [2]. A mágneses kölcsönhatások kialakíthatnak alternáló mágneses rendeződést is, amit antiferromágnesnek nevezünk. Gyakran a különböző kölcsönhatásoknak megfelelő energia minimumot nem lehet külön-külön elérni, a rendezett állapotot a versengő energia tagok kompromisszuma alakítja ki. Kutatómunkám során olyan antiferromágneses anyagokat vizsgáltam (LiFePO_4 és LiNiPO_4), ahol a dipólusok rendeződését a szomszédok közötti versengő kölcsönhatások és a lokális anizotrópia határozza meg. A spinek között ható fontosabb kicserélődési kölcsönhatások energetikailag azt preferálja, hogy ellentétesen álljanak be a kölcsönható spinek. Az anizotrópiából származó energia tag akkor ad minimumot, ha a spinek az anizotrópia tengellyel párhuzamosan állnak be. A külső mágneses mezőből származó energia tag pedig akkor lesz minimális, ha a mágneses mezővel párhuzamosan és azonos irányba állnak be a spinek. Ez a három fajta kölcsönhatás fog versenyezni egymással, aminek következtében a külső mágneses tér és a mágnesezettség között egy nem-lineáris függvény teremt kapcsolatot. A mágneses tér függvényében fázisátalakulások sora zajlik le, melyek során a mágnesezettség vagy annak deriváltjai ugrásszerűen változnak.

Az általam vizsgált két anyag a LiFePO_4 és a LiNiPO_4 további érdekes tulajdonsága, hogy a mágnesesen rendezett fázisban magnetoelektromos effektust mutatnak.[3] A magnetoelektromos anyagok olyan anyagok, amelyekre ha külső elektromos teret kapcsolunk, akkor annak hatására mágnesezettség is megjelenik az anyagban, illetve ha külső mágneses mezőbe helyezük, akkor az pedig elektromos polarizációt is létrehoz az anyagban. A magnetoelektromos anyagok a potenciális gyakorlati alkalmazásaik miatt kerültek a kutatások homlokterébe. Többek között nagyon hatékony mágneses tér szenzorokat lehetne létrehozni ilyen anyagokkal, hiszen a mágneses mező hatására ellentétes előjelű polarizációs töltések jelennének meg a magnetoelektromos anyag két oldalán, amit egyszerű feszültség méréssel lehetne detektálni. Ennek a módszernek az előnye, hogy nem szükséges áramot áthajtani a szenzoron, elkerülhető a Joule hő miatti disszipáció. A másik lehetséges alkalmazása a magnetoelektromos anyagoknak a hagyományos mágneses elven működő memóriák miniatürizálása, és energia takarékosabbá tétele. A mai napig sok helyen használt hagyományos mágneses elven működő merevlemezek kis tekercsek szórt terével mágnesezi át a mágneses anyag domainjeit, és így tárolja az információt. Ennek a módszernek a hátránya, hogy a szórt dipól mágneses terek lassú lecsengése miatt nehéz a további miniatürizálás, illetve a mágneses teret létrehozó áram Joule hőt fejleszt. Magnetoelektromos anyagok felhasználásával viszont csak egy elektromos teret kellene rákapcsolni az anyagra egy kondenzátorral, ami létre is hozza a mágnesezettséget az anyagban. Ezt jóval kisebb méretben meg lehetne valósítani, és a kondenzátorok feltöltésével sokkal kevesebb energia disszipálna, mint a hagyományos merevlemezek esetében.[4]

TDK munkám során LiFePO_4 és LiNiPO_4 mágnesezettségét mértém meg megagauss mágneses terekben alacsony hőmérsékleten $T=5\text{ K}$ -en. A versengő kölcsönhatások eredményeként a mágneses tér, mint kontrol paraméter függvényében számos fázisátalakulást figyeltem meg. Céлом a fázisdiagram pontos felderítésével a spinek közötti kölcsönhatások és a magnetoelektromos csatolásért felelős fázisok jobb megismerése.

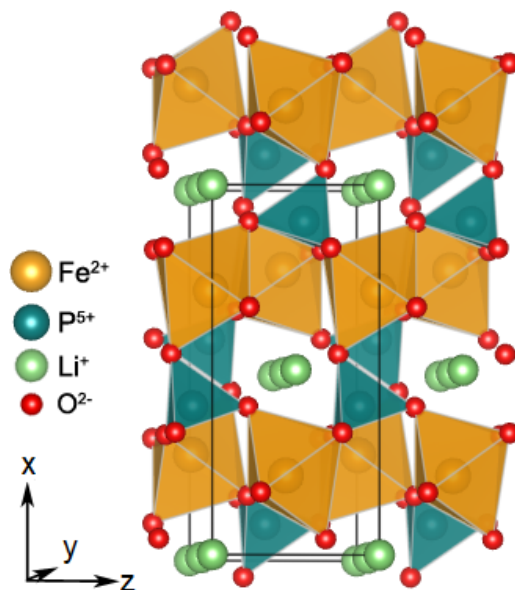
2. Bevezető

2.1. Mágneses ionok, és azok elektron szerkezete

A TDK munkámban vizsgált LiNiPO_4 és a LiFePO_4 kristályokban a foszfát anionok nagy, míg a lítium kationok pedig kicsi elektronegativitás jellemzi. Ez azt eredményezi, hogy a foszfát-ion három elektron felvételével egy zárt elektron héjú PO_4^{3-} iont alkot, ehhez hasonlóan a lítium pedig lead egy elektront, és így lesz Li^+ ion, aminek szintén lezárt a külső elektron héjja. Ennek következtében a Ni és a Fe $2+$ töltésállapotú Ni^{2+} és Fe^{2+} kation lesz. A Ni^{2+} -nak 3d pályáján két párosítatlan elektronja lesz, mivel az atomi $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$ elektronszerkezetből leadta a 4s pályán levő két elektront, és így maradt a 8 elektron a 3d pályán, amik közül 2 párosítatlanul maradt a Hund-szabály értelmében. Mivel az elektronok $1/2$ spinű részecske, ezért egy Ni^{2+} -nak az eredő spinje $S_{\text{Ni}} = 1$ lesz. A Fe atom esetében az elektronszerkezet $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$, amiből Fe^{2+} estén a 4s pályán levő elektronokat adja le. Ennek következtében a Fe^{2+} -nak négy párosítatlan elektronja lesz, valamint a spinje: $S_{\text{Fe}} = 2$.

A két anyagnál azért nem számítanak a pálya momentumból származó mágneses dipólmomentumok, mert a Fe illetve Ni atomokat torz oktaédes szerkezetben körülvevő oxigén ionok (lásd az 1. ábra) a 3d elektronszerkezet degenerált pályáit perturbálják. Ennek hatására felhasadnak az eddig degenerált energia szintek, és ezért az itt elhelyezkedő párosítatlan elektronok pályáinak impulzusmomentuma zérus lesz az alapállapotban.[5]

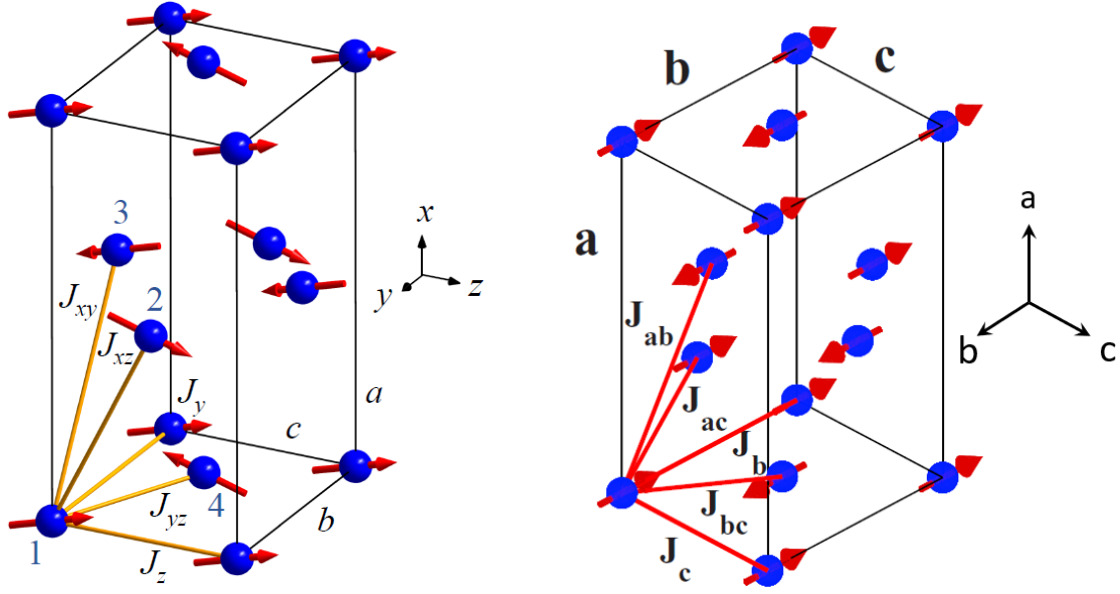
2.2. Kristály, és mágneses szerkezet



1. ábra: A LiFePO_4 kristályrácsa. A LiNiPO_4 azonos rácsban kristályosodik, mint a LiFePO_4 , csak a Fe^{2+} ionok helyén Ni^{2+} ionok vannak. [13]

A vizsgált anyagok a kristályszerkezete az 1. ábrán látható.[6][7] A LiNiPO_4 kristályrácsa teljesen azonos a LiFePO_4 -el, csak a Fe atomok helyén Ni atomok vannak. A foszfát ionokat az oxigén atomok tetraédes szerkezetben veszik körül. A mágneses tulajdonságokért felelős átmeneti fém kationok oxigén ionok által alkotott torz oktaéderben helyezkednek el. A torz környezet következtében a fém ionok spinje lokális egy-ion anizotrópiával bír.[3][6][7] A kis ionsugarú lítium atomtörzsek pedig a kristályszerkezet üregeiben helyezkednek el. Ebben a kristályrácsban, a lítium ionok könnyen elmozdulhatnak, illetve az átmeneti fémek töltésállapotának megváltoztatásával kivonhatóak az anyagból, ezért intenzív kutatások folynak az ilyen kristályokból készíthető Li-ion akkumulátorok gyakorlati megvalósítása iránt.

Az antiferromágneses-paramágneses fázis átalakulás a Néel-hőmérsékleten történik, ami a LiNiPO_4 esetében $T_N = 20.8$ K, míg a LiFePO_4 esetében $T_N = 52$ K. Az ortorombos szerkezetű LiNiPO_4 -ban a Ni^{2+} spinjei neutron diffrakciós kísérletek alapján a 2.(a) ábrán látható módon rendeződnek zérus mágneses térben [6][7]. Az antiferromágneses szerkezetet a szomszédos spinek egymással ellentétesen rendeződését preferáló kicserélődési kölcsönhatás határozza meg. Az anizotropia következtében a spinek jellemzően a c irányban állnak, attól csak kis szögekkel $\theta = 7.7^\circ \pm 2.6^\circ$ -kal térnek el. Ezzel szemben a LiFePO_4 -ban, melynek mágneses szerkezete a 2.(b) ábrán látható, a spinek jellemzően b irányba állnak, attól csak $\theta = \pm 1.3^\circ$ -kal hajlanak ki.



(a) A LiNiPO_4 spinjeinek térbeli elrendeződése.[7]

(b) A LiFePO_4 spinjeinek térbeli elrendeződése. [6]

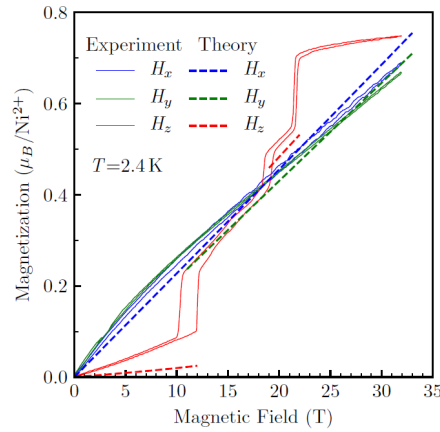
2. ábra: (a) A LiNiPO_4 -ban Ni^{2+} ionok $S=1$ spinjeinek térbeli rendeződése az alacsony hőmérsékletű antiferromágneses fázisban. A spinek jellemzően a z tengellyel párhuzamosan állnak, attól csak kis szöggel $\theta = \pm 7.7^\circ \pm 2.6^\circ$ térnek el. Ennek a rendszernek az elemi cellája az 1, 2, 3, 4-es számokkal beszámozott atom csoport, és bázis vektorai \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} vektorok. Az ábrán fel van tüntetve az 5 legjelentősebb kicserélődési kölcsönhatás útvonalala.

(b) A LiFePO_4 -nek a spin szerkezet látható. A szerkezet nagyon hasonló, mint az (a) esetben (itt az a, b, c koordináták az (a) ábrán rendre x, y, z koordinátáknak felelnek meg). A vas vegyület esetében a spinek az y tengely (b tengely) irányába állnak, valamint a spinek kevésbé, mindössze csak: $\theta = \pm 1.3^\circ$ -kal hajlanak ki az y tengelytől.

A 2. ábrán a mágneses szerkezet mellett a jelentősebb kicserélődési kölcsönhatások útvonalai is fel vannak tüntetve. Mivel a kicserélődési kölcsönhatás az elektronfelhők átfedésétől függ, ezért erős távolság- és kötésszögfüggést mutat. Inelasztikus neutronszerzés kísérletek segítségével korábban mindkét anyagban meghatározták a csatolt spin rendszer kollektív gerjesztéseit [6][7]. Ahogyan a fonon diszperzió mérésével meghatározhatóak az atomok közötti kölcsönhatási paraméterek, úgy a spin rendszer csatolási állandóit is az alapállapotú mágneses szerkezet körüli kis kitérésű gerjesztések energia spektrumára történő modell illesztéssel kaphatjuk meg. A két legerősebb kölcsönhatás a J_{yz} , és a J_y mindketten antiferromágneses kicserélődési kölcsönhatások. Tehát ezek a kölcsönhatások egymással versengő állapotokat preferálnak. Az első szomszéd J_{yz} , a bc síkban sakktabla, míg a J_y sávos antiferromágneses rendet igyekeznek kialakítani.

Korábban megfigyelték, hogy külső mágneses tér hatására mágneses fázisátalakulások sorozata zajlik le LiNiPO_4 -ban [8][9]. A mágneses fázisok között a termodinamikai mennyiségek, mint a fajhő és a mágneszettség vagy azok deriváltjai hirtelen megváltoznak. A mágneszettség anomáliáit a 3. ábra mutatja. A grafikonon egyértelműen megfigyelhetők ugrások a mágneszettség görbében, ami fázisátalakulásokra utal az anyag spinszerkezetében. A fázishatárokon megfigyelhető hiszterézis, valamint a mágneszettség ugrásszerű növekedése az elsőrendű átalakulás jele. A

számos fázisátalakulás vélhetően a közel azonos alapállapotú fázisnak köszönhető, melyet a versengő kölcsönhatások alakítanak ki. Ugyanakkor az is látható, hogy a mágnesezettség nem éri el a telítési, $1 \mu_B/Ni^{2+}$ értéket még 30 T-ban sem, ezért TDK munkám egyik célja ezen nagy terű fázisok vizsgálata volt. Kísérleteim másik célja a $LiFePO_4$ nagy mágneses terű fázisainak vizsgálata volt, mellyel eddig az irodalomban nem foglalkoztak. A mágneses fázisok azonosítása lehetőséget ad a kölcsönhatások meghatározására is.



3. ábra: A $LiNiPO_4$ mágnesezettség görbéje a külső mágneses tér függvényében $T=2.4$ K-en. [8][9] Az x és y irányú külső mágneses tér esetén lineáris M-B görbét figyeltek meg, viszont a z irányú külső mágneses tér esetén meglehetősen más függvényalakot kapunk.

3. Kölcsönható spin rendszerek klasszikus modelljei

Ebben a részben két egyszerű analitikusan is megoldható spin modellt vizsgálunk meg, melyek a mérési eredmények diszkussziójánál segítségemre lesznek. Ezek megoldása ismert [11], de a modell paraméterek pontos definiálásához, az eredmények jobb megértéséhez magam is meghatároztam a minimális energiájú állapotokat.

3.1. A spin rendszer energiája

Az általam vizsgált lítium ortofoszfátokban több kölcsönhatás együttesen fogja meghatározni a mágneses rendeződést. A három legfontosabb kölcsönhatás a spinek közötti kicserélődési kölcsönhatás, az spinek orientációját meghatározó anizotrópia energia, és a külső mágneses tér kölcsönhatása a spinnel. A megvalósuló alapállapot a teljes spin rendszer minimális energiájú állapota. Két spin között kialakuló kicserélődési kölcsönhatás energiája a következő képen írható fel:

$$\mathcal{H} = J_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (1)$$

ahol $J_{i,j}$ egy állandó (antiferromágnesnél $J_{i,j} > 0$), és $\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j$ pedig az i -edik és j -edik spin vektor. Egy általános anizotrópia tengelyhez tartozó energia tagot a következő módon lehet meghatározni:

$$\mathcal{H} = -K_x (S_i^x)^2 - K_y (S_i^y)^2 - K_z (S_i^z)^2, \quad (2)$$

ahol K_x, K_y , és K_z állandók, és $S_i^{x,y,z}$ pedig az i -edik spin vektor megfelelő vetülete. Ez a kifejezés leegyszerűsödik ha hengersizimetriát tételezünk fel és úgy vesszük fel a koordináta rendszert, hogy az anizotrópia tengely a z tengellyel egybeessen:

$$\mathcal{H} = -K_z (S_i^z)^2, \quad (3)$$

A külső mágneses térbe helyezett spin energiája:

$$\mathcal{H} = -g\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}_i, \quad (4)$$

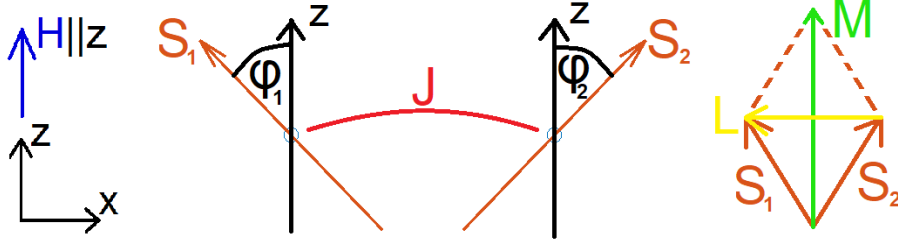
ahol g a giromágneses együttható, μ_B a Bohr-magneton, \mathbf{B} a külső mágneses mező, \mathbf{S}_i pedig az i -edik spin vektor.

Ezek ismeretében fel lehet írni egy teljes N darabból álló spin rendszer energiáját:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N J_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - K_z (S_i^z)^2 - g\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}_i. \quad (5)$$

3.2. Két spin kölcsönhatása anizotrópia és külső mágneses mező mellett

Először két kölcsönható spin esetét vizsgáljuk meg, melyek egy antiferromágnes két kölcsönható alrácsát is modellezhetik. Tegyük fel, hogy a két spin csak egymással és a külső mágneses térrel hat kölcsön, valamint a spinek egy a kristály által meghatározott irányt preferálnak. Azzal is tovább egyszerűsítem a vizsgált problémát, hogy az anizotrópia tengely párhuzamos a z tengellyel, illetve külső mágneses mező is a z tengely irányába mutat.



4. ábra: Két spin kölcsönhatását vizsgáljuk z tengellyel párhuzamos anizotrópia tengely, és z irányába mutató külső mágneses tér mellett. A spinek J csatolási állandóval hatnak kölcsön. Az $x - z$ síkban forgó két spinből álló rendszert két paraméterrel jellemezhetjük, a z tengellyel bezárt szögükkel ($-\pi < \varphi_1, \varphi_2 \leq \pi$), vagy lehet a két spin vektor összeg és különbség vektorával: $\mathbf{M} = \frac{\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2}{S}$ és $\mathbf{L} = \frac{\mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2}{S}$ (lenormáltuk a spinek hosszával $|\mathbf{S}_1| = |\mathbf{S}_2| = S$).

Az $x - z$ síkban mozgó két spinből álló rendszert két paraméterrel jellemezhetjük, lehet a z tengellyel bezárt szögükkel ($-\pi < \varphi_1, \varphi_2 \leq \pi$), vagy lehet a két spin vektor összeg és különbség vektorával (lenormáltuk a spinek hosszával $|\mathbf{S}_1| = |\mathbf{S}_2| = S$):

$$\mathbf{M} = \frac{\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2}{S}, \quad \mathbf{L} = \frac{\mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2}{S}. \quad (6)$$

A levezetést jelentősen megkönnyíti ha az utóbbi két paraméterrel jellemezzük a rendszert. A 6. egyenletből kifejezhető \mathbf{S}_1 , és \mathbf{S}_2 :

$$\mathbf{S}_1 = \frac{S}{2}(\mathbf{M} + \mathbf{L}), \quad \mathbf{S}_2 = \frac{S}{2}(\mathbf{M} - \mathbf{L}). \quad (7)$$

A spineket azonos nagyságúak, azaz $|\mathbf{S}_1| = |\mathbf{S}_2| = S$, így felírható:

$$\sqrt{(S_1^x)^2 + (S_1^z)^2} = S, \quad \sqrt{(S_2^x)^2 + (S_2^z)^2} = S. \quad (8)$$

A 8. egyenletekbe visszahelyettesítve 7. egyenleteket. Ezeket összeadva és kivonva egymásból két egyenletet kapunk:

$$|\mathbf{M}|^2 + |\mathbf{L}|^2 = 4 \quad (9)$$

$$\mathbf{M} \cdot \mathbf{L} = 0 \quad (10)$$

Felírva a rendszer teljes energiáját az 5. egyenlet alapján:

$$\mathcal{H} = J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 - K_z((S_1^z)^2 + (S_2^z)^2) - g\mu_B \mathbf{B} \cdot (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2) \quad (11)$$

Következő lépésként a 11. egyenletbe beírjuk a 7. egyenleteket, figyelembe véve, hogy a külső mágneses tér és az anizotrópia is z tengellyel egy irányba áll. Az egészet leosztva JS^2 -vel, és bevezetve a következő új változókat: $\kappa = \frac{K_z}{J}$, $\eta = \frac{g\mu_B B}{JS}$, és $\mathcal{H}' = \frac{\mathcal{H}}{JS^2}$, a skalár szorzatok kiszámítása, és néhány egyszerű átalakítás után a következő alakra jutunk:

$$\mathcal{H}' = \frac{1}{4}(M^2 - L^2) - \frac{\kappa}{2}(M_z^2 - L_z^2) - \eta M_z \quad (12)$$

Vizsgáljuk meg a korábban megkapott 10. egyenletet. Háromféle képen teljesülhet ez a feltétel:

①. $\mathbf{L} = 0$, ②. $\mathbf{M} = 0$, ③. $\mathbf{M} \perp \mathbf{L}$. Ezen három feltételek mellett külön vizsgáljuk meg az energia tagokat:

①. $\mathbf{L} = 0$, ez azt jelenti, hogy a két spin vektor egy irányba mutat, mert különbségük nulla. Logikusan a z tengellyel azonos irányba állnak majd a spin vektorok, mert a mágneses tér és az anizotrópia is azt preferálja. Ezt és a 9. egyenletet be helyettesítve a 12. egyenletbe:

$$\mathcal{H}' = 1 - \frac{\kappa}{2}M_z^2 - \eta M_z \quad (13)$$

Ennek a minimumát szeretném megtalálni. A 9. egyenletből kiindulva tudjuk, hogy: $-2 \leq M_z \leq 2$. Mivel 13 egy parabola ír le, melynek maximuma van, ezért az energia minimuma az intervallum határon lesz. Egyszerű deriválással megadható, hogy a maximuma $M_{z,max} = -\frac{\eta}{\kappa}$ -nál lesz. Mivel $\eta > 0$, $\kappa > 0$ így a maximum is negatív M_z -nél lesz amiből egyenesen következik a parabola szimmetrikussága miatt, hogy az intervallumon vett minimum az energia kifejezésnek $M_{z,min} = 2$ -nél lesz. Ott az energia (13. egyenlet):

$$\mathcal{H}' = 1 - 2\kappa - 2\eta \quad (14)$$

②. $\mathbf{M} = 0$, ez azt jelenti, hogy párhuzamos, de ellentétes irányú a két spin vektor, mert akkor lesz az összegük nulla. A z tengellyel párhuzamosan fognak egymással ellentétes irányba állni a spin vektorok, mert az anizotrópia energetikailag azt az irányt tünteti ki. Ezt és a 9. egyenletet be helyettesítve a 12. egyenletbe:

$$\mathcal{H}' = -1 - \frac{\kappa}{2}L_z^2 \quad (15)$$

Ebben az esetben is hasonlóan ismerjük a 9. egyenletből, hogy: $-2 \leq L_z \leq 2$. Ezek alapján két helyen lesz minimuma az energiának: $L_{z,min} = \pm 2$, ahol az energia:

$$\mathcal{H}' = -1 - 2\kappa \quad (16)$$

③. $\mathbf{M} \perp \mathbf{L}$, ez mindig teljesül, hiszen a két spin vektor egyenlő hosszú és mivel egy rombusz 2 átlója mindig merőleges egymásra, ezért \mathbf{M} és \mathbf{L} vektor is mindig merőleges lesz egymásra. Belátható, hogy mivel a külső mágneses tér, és az anizotrópia is a z tengellyel azonos irányú beállást preferálja, illetve a kicserélődési kölcsönhatás csak az egymáshoz viszonyított orientáció számít, ezért a két spin vektor egymás tükör képe lesz az x tengelyre merőleges tükörsíkban, azaz a z tengellyel bezárt szögek egymás ellentettjei lesznek.

Kihasználva a merőlegességet és a 9. egyenletet behelyettesítve a 12. egyenletbe, illetve bevezetve φ szöveget amit \mathbf{M} és a z tengely zár be. Ekkor \mathbf{L} a z tengellyel $\varphi - \pi/2$ szöveget zár be. Néhány trigonometriai átalakítás és összevonás után a következőt kapjuk, ha bevezetjük a $\Phi = \cos(\varphi)$ új változót:

$$\mathcal{H}' = -1 - 2\kappa + \frac{1}{2}(1 + \kappa)M^2 - \kappa\Phi^2M^2 + 2\kappa\Phi^2 - \eta\Phi M \quad (17)$$

Ennek a kétváltozós függvénynek keressük a minimumát. Ezt a szokásos módon fogjuk megtenni, parciális deriválunk és nullával tesszük egyenlővé:

$$(1 + \kappa)M - 2\kappa\Phi^2M - \eta\Phi = 0 \quad (18)$$

$$-2\kappa\Phi M^2 + 4\kappa\Phi - \eta M = 0 \quad (19)$$

Ebből a két egyenletből egyszerű átalakításokkal kifejezhetőek az extrémumokhoz tartozó változók:

$$M^2 = 2 \pm \frac{\eta}{\sqrt{\kappa(\kappa + 1)}} \quad (20)$$

$$\cos(\varphi) = \mp \frac{1}{2\kappa} \sqrt{2\kappa(\kappa + 1) \pm \eta\sqrt{\kappa(\kappa + 1)}} \quad (21)$$

A 20. egyenletet visszahelyettesítve a 9. egyenletbe, könnyen megkapható L^2 :

$$L^2 = 2 \mp \frac{\eta}{\sqrt{\kappa(\kappa + 1)}} \quad (22)$$

Továbbá felírhatóak egyszerű trigonometriai azonosságok a vektorok hosszai és komponensei között: $\cos(\varphi) = \frac{M_z}{M}$, és mivel merőleges egymásra az \mathbf{M} és \mathbf{L} vektorok, ezért: $\sin(\varphi) = \frac{L_z}{L}$. Ezekbe néhány trigonometriai átalakítás után behelyezve a 20., és 21. egyenletet, könnyen megkapható:

$$M_z = \frac{1}{2\kappa} \left(2\sqrt{\kappa(\kappa+1)} \pm \eta \right) \quad (23)$$

$$L_z^2 = 1 \mp \frac{\eta}{\sqrt{\kappa(\kappa+1)}} + \frac{\eta^2 - 4\kappa}{4\kappa^2} \quad (24)$$

A 20, 22, 23, és 24. egyenletet megfelelő páronként visszahelyettesítve a 17. egyenletbe, hosszadalmas algebrai átalakítások után két extrémumát kapjuk az energiának:

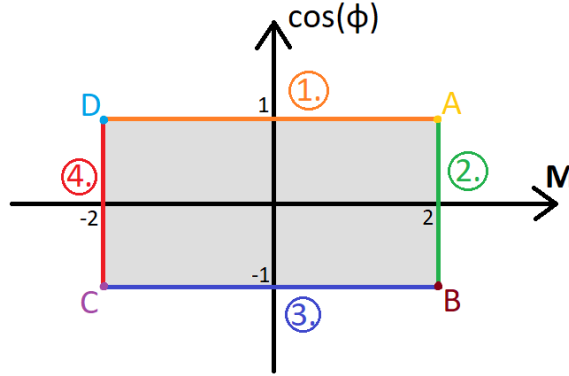
$$\mathcal{H}'_{3+} = -\eta \sqrt{\frac{\kappa+1}{\kappa}} - \frac{3\eta^2}{4\kappa} - \kappa \quad (25)$$

$$\mathcal{H}'_{3-} = \frac{\eta^2}{4\kappa} - \kappa \quad (26)$$

Ezek az extrémumok azonban nem vehetnek fel bármilyen értékeket, mert bizonyos κ , és η értékek mellett nem valósulhatnak meg ezek az állapotok. Ezért ez a probléma a 20, és 21. egyenletekből meghatározható feltételek melletti feltételes szélsőérték probléma lesz. A feltételek:

$$0 \leq M^2 \leq 4 \quad (27)$$

$$-1 \leq \cos(\varphi) \leq 1 \quad (28)$$



5. ábra: Az M -re és $\cos(\varphi)$ -re vonatkozó határ feltételek által kijelölt tartomány, ahol keressük a minimumát az energiának.

Az 5. ábrán látható tartomány szélein és csúcsain kiszámoltuk az értékeket, és azt kaptuk, hogy az 1-es és 3-as illetve a 2-es és 4-es határon ugyanazokat az eredményeket kapjuk. Így ezeket összevonva azt kaptuk, hogy:

Ha $|\cos(\varphi)| > 1$:

$$\text{ha } \eta \leq 2 - 2\kappa \quad \implies \quad \mathcal{H}'_3 = -1 - \frac{\eta^2}{2(1-\kappa)} \quad (29)$$

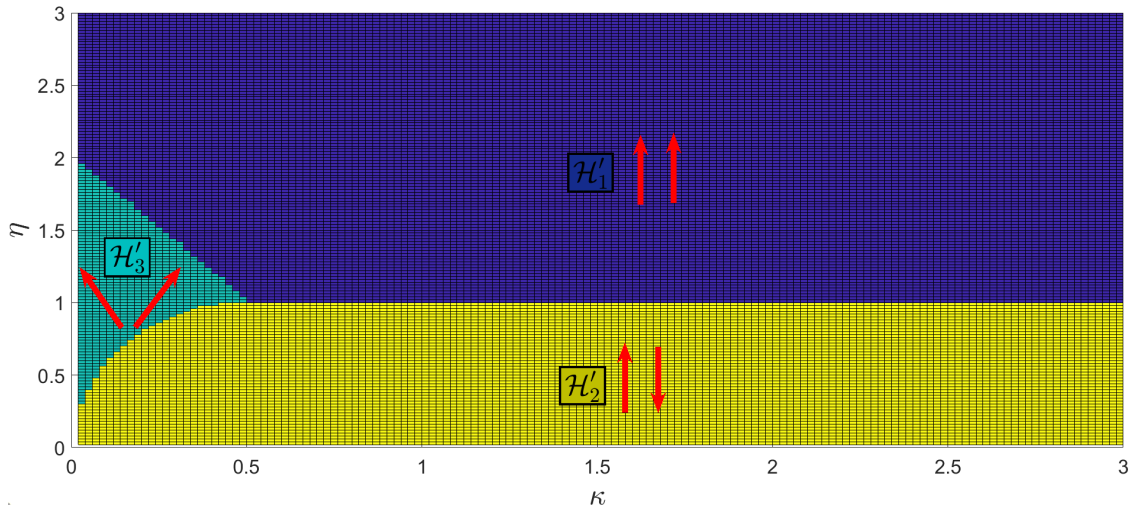
$$\text{ha } \eta > 2 - 2\kappa \quad \implies \quad \mathcal{H}'_3 = 1 - 2\kappa - 2\eta \quad (30)$$

Ha $|M| > 2$:

$$\text{ha } \eta \leq 2\kappa \quad \implies \quad \mathcal{H}'_3 = 1 + \frac{\eta^2}{2\kappa} \quad (31)$$

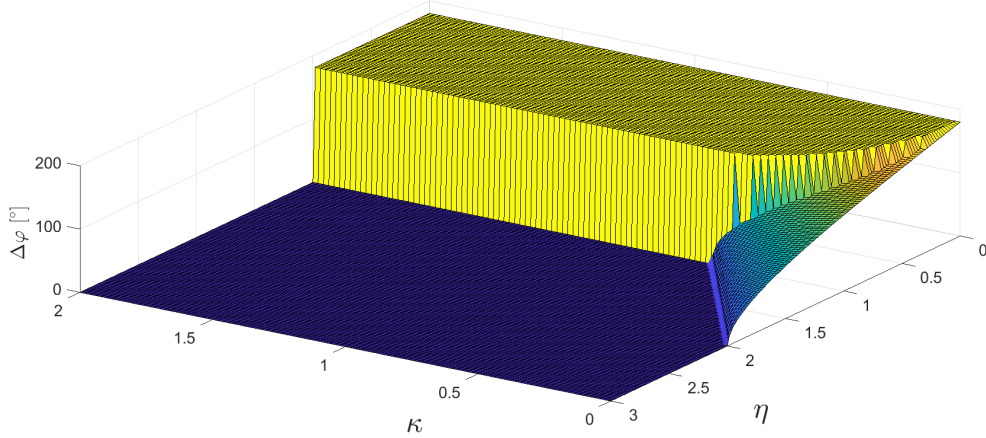
$$\text{ha } \eta > 2\kappa \quad \implies \quad \mathcal{H}'_3 = 1 - 2\kappa + 2\eta \quad (32)$$

A 29, 30, 31, 32. feltételekkel kiegészítve a 25, és a 26. egyenleteket, megkapjuk a tényleges extrémumokata, abban az esetben amikor $\mathbf{M} \perp \mathbf{L}$ -re (azt kaptuk, hogy a 26. energia kifejezés sosem lesz minimum, ezért azzal innentől nem is foglalkozunk). Így most már összetudjuk hasonlítani, hogy a három esetben ($|\mathbf{M}| = 0$, $|\mathbf{L}| = 0$, $\mathbf{M} \perp \mathbf{L}$) kapott energia extrémumok közül melyik lesz minimális adott paraméterek mellett. Erre írtam egy Matlab kódot, ami κ , és η függvényében összehasonlítja és megadja, hogy melyik energia lesz ott a minimális, ez látható a 6. ábrán. Ez az ábra felfogható egy fázis diagramnak, hiszen ahogy azt már korábban minden részénél tárgyaltuk, mindegyik energia taghoz különböző spin beállítás tartozik, ezeket a jellemző spin beállításokat fel is tüntettem a grafikonon.



6. ábra: A három lehetséges energia minimumot hasonlítottuk össze, hogy adott κ , és η mellett melyik lesz a globális minimum. A grafikonon fázisdiagram szerűen tüntettük fel, hogy hol lesz az abszolút minimuma a rendszernek.

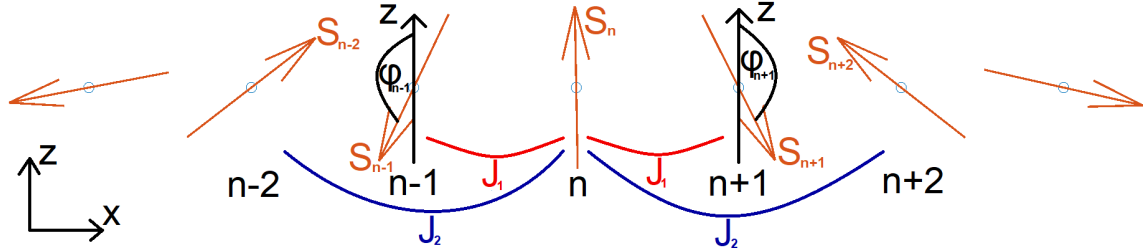
Írtam egy Matlab programot (későbbiekben részletesen tárgyalom, 8. függelék), ami az 5. egyenlet alapján kiszámolja az energiát, és minimalizálja azt. Ezt a programot lefuttattam a most vizsgált két spinre a κ , és η függvényében hasonlóan a 6. ábrán látható esethez, csak most két spin közötti szöveget ábrázoltam a harmadik tengelyen. Ez látható a 7. ábrán. Látszik, hogy teljesen megegyezik az analitikusan kiszámolt eredmény a numerikusan program által kapott eredménnyel. Azt még érdemes megemlíteni, hogy kis κ , és η mellett olyan mintha folytonosan menne át a két spin közötti szög a 180° -ba. Azonban egzaktul nulla mágneses térben 180° van a két spin között és azok a z tengellyel párhuzamosak, míg nulla anizotrópia mellett a z tengelyre merőlegesek. Tehát az origó körül a spinek által bezárt szög kicsit változik, ellenben a spinek iránya ugrás szerűen fordul át a z és x irányok között.



7. ábra: Két spin által bezárt szög a κ , és η függvényében. A szögeket egy Matlabban írt programmal numerikusan számoltam ki.

3.3. Végtelen spin lánc első- és másodsomszéd kicserélődési kölcsönhatással

Ebben a modellben egy 1 dimenziós végtelen spin láncot fogunk vizsgálni, ahol nincs anizotrópia és külső mágneses tér sem. A spinek között első- és másodsomszéd kicserélődési kölcsönhatást tételezünk fel. Továbbá a spinek csak a spin lánc által meghatározott x tengely és a rá merőleges z tengely által meghatározott síkban mozoghatnak. Mivel a spinek nagysága egyenlő, így a spinek orientációja egyetlen szöggel jellemezhető (φ_i). Ennek a végtelen láncnak egy darabja látható a 8. ábrán.



8. ábra: Egy végtelen spin lánc n -edik és a körülötte levő néhány spin orientációja látható. Mind-egyik $x - z$ síkban mozgó spint egy paraméterrel jellemezhetem, a z tengellyel bezárt szögükkel ($-\pi < \varphi_n \leq \pi$). A spinek közötti első- és másodsomszéd kicserélődési kölcsönhatás együtthatói J_1 és J_2 .

A 8. ábrán vázolt spin rendszer teljes energiája az 5. egyenlet alapján:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{\infty} J_1 \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} + J_2 \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2} \quad (33)$$

Mivel ebben az esetben nincs semmi olyan kölcsönhatás ami kijelölne egy adott irányt, ami energetikailag kedvezőbb lenne, ezért az egyes spinek szögei között egy állandó $\Delta\varphi$ szög eltérés lesz. Minden spinhez tartozó energiát a hozzá legközelebbi négy spin helyzete határozza meg, ezért csak úgy lehet a teljes láncban minimális az energia, ha minden egyes spinnél a hozzá legközelebbi négy spin szöge a vizsgált spinhez képest azonos. Ez azt eredményezi, hogy így már az egész láncnak az energiáját csak egy darab paraméter jellemzi a szomszédos spinek közötti $\Delta\varphi$ szögeltérés. Ennek ismeretében pedig már elég csak egy spinre jutó energiát minimalizálni, hogy megkapjuk a rendszer legkisebb energiájú állapotát.

A skalár szorzatokat kifejezve annak ismeretében hogy a két szomszédos spin egymáshoz képesti szöge $\Delta\varphi$, és a spin vektorok hossza azonos $|\mathbf{S}_n| = |\mathbf{S}_{n+1}| = S$:

$$\frac{\mathcal{H}}{N} = J_1 S^2 \cos(\Delta\varphi) + J_2 S^2 \cos(2\Delta\varphi), \quad (34)$$

ahol N az spinek száma a láncban. Ezt deriválva $\Delta\varphi$ szerint, és egyenlővé téve nullával megkapjuk, hogy hol van szélső értéke az energia kifejezésnek:

$$0 = -J_1 S^2 \sin(\Delta\varphi) - 2J_2 S^2 \sin(2\Delta\varphi) \quad (35)$$

A 35. egyenletbe beírva a kétszeres szög szinuszára ismert összefüggés [$\sin(2\alpha) = 2\sin(\alpha)\cos(\alpha)$]:

$$0 = -J_1 S^2 \sin(\Delta\varphi) - 4J_2 S^2 \sin(\Delta\varphi)\cos(\Delta\varphi) \quad (36)$$

Innen már szorzattá alakítással látszik, hogy az egyenlet egyik gyöke:

$$\sin(\Delta\varphi) = 0 \implies \Delta\varphi = k\pi, \quad k \in \mathbb{N} \quad (37)$$

A 36. egyenlet másik gyöke S^2 egyszerűsítés után:

$$\cos(\Delta\varphi) = -\frac{J_1}{4J_2} \implies \Delta\varphi = \arccos\left(-\frac{J_1}{4J_2}\right) \quad (38)$$

Ez az extrémum viszont csak akkor lehet, ha $-1 \leq \cos(\Delta\varphi) \leq 1$. Ismerve hogy $J_1, J_2 > 0$, mivel antiferromágneses kölcsönhatásokat vizsgálunk, így:

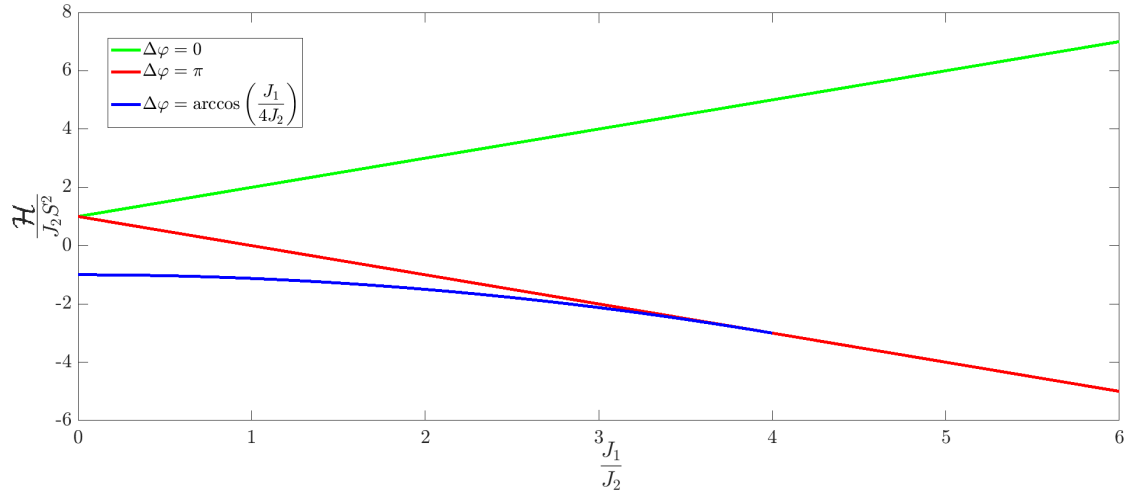
$$\frac{J_1}{J_2} \leq 4 \quad (39)$$

Ahhoz, hogy megvizsgáljuk, hogy melyik extrémum milyen extrémum, mind a három fajtát ($\Delta\varphi = 0 + 2k\pi$, és $\Delta\varphi = \pi + 2k\pi$ azonos megoldásokat fog adni) visszahelyettesítettem a 34. egyenletbe, úgy, hogy mindenhol leosztottam $J_2 S^2$ szorzattal:

$$\frac{\mathcal{H}}{J_2 S^2} = \frac{J_1}{J_2} \cos(0 + 2k\pi) + \cos(2(0 + 2k\pi)) \quad (40)$$

$$\frac{\mathcal{H}}{J_2 S^2} = \frac{J_1}{J_2} \cos(\pi + 2k\pi) + \cos(2(\pi + 2k\pi)) \quad (41)$$

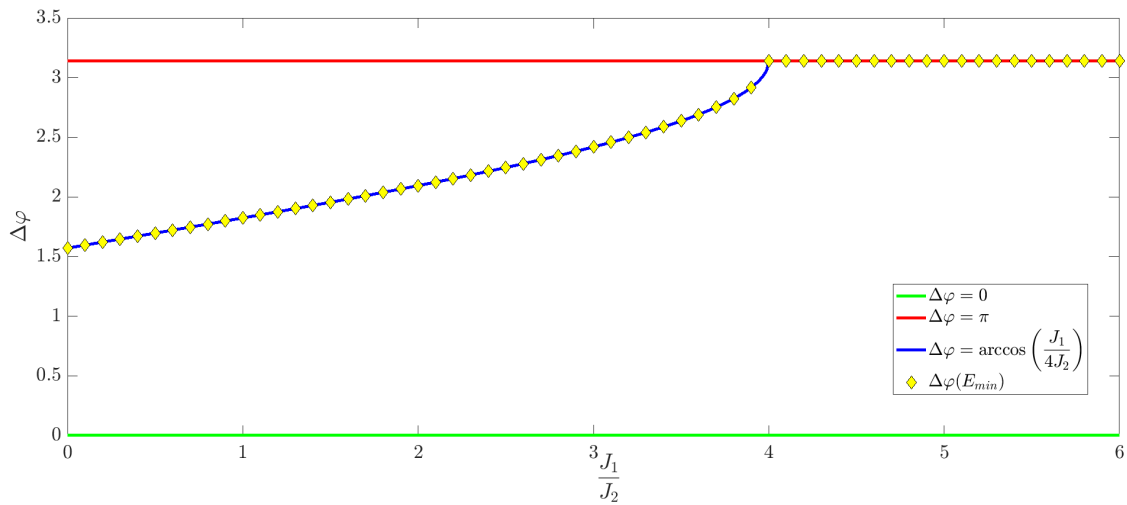
$$\frac{\mathcal{H}}{J_2 S^2} = \frac{J_1}{J_2} \cos\left(\arccos\left(-\frac{J_1}{4J_2}\right)\right) + \cos\left(2\arccos\left(-\frac{J_1}{4J_2}\right)\right) \quad (42)$$



9. ábra: $\frac{\mathcal{H}}{J_2 S^2}$ redukált energia a $\frac{J_1}{J_2}$ hányados függvényében, a három kapott grafikonon is feltüntetett extrémum helyén. Innen leolvasható, hogy melyik szélsőérték, melyik intervallumon milyen fajta szélsőérték.

A 9. ábrán ez a három redukált energia kifejezést látható $\frac{J_1}{J_2}$ függvényében (42. egyenletnél) figyelve a korlátra: $\frac{J_1}{J_2} \leq 4$). A 9. ábráról leolvasható, hogy a $\Delta\varphi = 0 + 2k\pi$ megoldás energia kifejezés globális maximuma. A $\Delta\varphi = \pi + 2k\pi$ kifejezés $0 \leq \frac{J_1}{J_2} < 4$ intervallumon lokális minimum, majd $4 \leq \frac{J_1}{J_2}$ estében pedig már globális minimum. A $\Delta\varphi = \arccos\left(-\frac{J_1}{4J_2}\right)$ pedig végig globális minimum a $0 \leq \frac{J_1}{J_2} \leq 4$ intervallumon.

Ennek ismeretében a 10. grafikonon ábrázoltam a kapott szélsőértékekhez tartozó $\Delta\varphi$ -ket a $\frac{J_1}{J_2}$ hányados függvényében. A minimum energiához tartozó, azaz az egyensúlyi állapotban megvalósuló szögeket külön jeleztük sárga rombuszokkal a grafikonon.



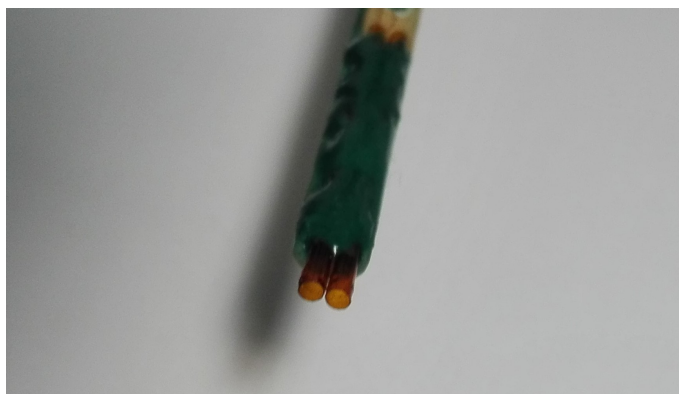
10. ábra: Az extrémumokhoz tartozó $\Delta\varphi$ -ket ábrázoltam a $\frac{J_1}{J_2}$ hányados függvényében. Az energia minimum mellett megvalósuló szögeket sárga rombuszokkal jelezttem.

4. Mágnesezettség mérés impulzus terekben

Megagauss (>100 T) mágneses tér tartományban kizárólag impulzus technikával lehet méréseket végezni, mivel ekkora tereket nem lehetséges tartósan létrehozni Földi körülmények között. A kísérletek során egy egymenetes tekercsen kisütnek egy kapacitásrendszert, aminek eredménye képen nagyon rövid ideig nagy áram folyik át a tekercsen, ami egy hatalmas mágneses pulzust kelt a tekercs belsejében. A mágnesezettség méréseimhez az LNCMI (Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses) Toulouseban, Franciaországban található Megagauss generátorát használtam. Bővebb információ a kísérleti elrendezésről az intézet honlapján található [14].

4.1. Alacsony hőmérsékletű mintatartó és mérőtekercs

A mintatartó két egymás mellett levő azonos átmérőjű párhuzamos műanyag csőből áll (11. ábra), amikre kívülről ellentétes irányban fel volt tekerve egy-egy 20 menetes szolenoid. Ennek a differenciális tekercsnek az előnye, hogy egymáshoz nagyon közel volt a két egymással sorba kötött tekercs, amikben ellentétes feszültség indukálódik azonos mágneses tér változás mellett ($U_{ind} = -\frac{d(\mathbf{BA})}{dt}$), így ha üres a mintatartó zérus feszültség indukálódik az ideális differenciális tekercsen. Ha az egyik csőbe berakjuk a mintát, akkor a mágnesezettség változással arányos feszültséget mérhetünk az eszköz kapcsain. Ehhez feltételezzük, hogy a két tekercsben azonos a külső térből származó mágneses fluxus, ami általában jó közelítés, mivel ezek a külső teret biztosító egymenetes tekercs méreteihez képest (először 12 mm majd 15 mm átmérőjű tekercsel mértem) nagyon kicsi mérő tekercsek (a mintatartók átmérője 1 mm) és nagyon közel vannak egymáshoz. A valóságban a két tekercs nem pontosan azonos, ezért a külső mágneses tér változással arányos jel is megjelenik a mérésben. Ezt úgy lehet kiküszöbölni, ha egy mérés után átrakjuk a mintát a másik tekercsbe. Így is elvégezve a mérést a minta mágnesezettség változásából származó feszültség előjelet vált, míg az alapvonal azonos marad, ezért a két mérés eredményét kivonva egymásból a meghatározható a minta mágnesezettség változása. Továbbá volt egy harmadik kis tekercs is, ami külön vezetéken volt. Ezzel a tekercsel lehetett mérni a külső mágneses tér fluxusának változásának a nagyságát az időben, amit kiintegrálva, és elosztva keresztmetszettel megkaphatjuk a mágneses tér nagyságát az idő függvényében. A tekercsek jeleit egy 200 MHz-es 10 bit-es ADC konverterrel alakítjuk át, majd a mért jelet számítógéppel rögzítjük.

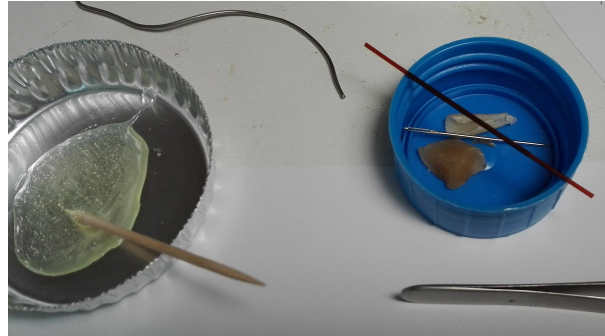


11. ábra: A minta tartó két párhuzamos műanyag csőve, amiknek a külsejére ellentétesen van tekercselve a két sorba kötött mérőtekercs. E két tekercs mellett van a harmadik mágneses mező mérő tekercs is. A három azonos átmérőjű tekercs egymás mellett van a képen látható zöld védőrétegen belül.

Mivel a mintát egy 1 mm átmérőjű henger alakú mintatartóba kellett behelyezni, ezért azokat forgókorongos kristályvágó segítségével megfelelő méretűre vágtuk, majd finom csiszolópapírokkal addig csiszoltuk, amíg bele nem fért a mintatartóba. Itt arra kellett figyelni, hogy a minta anizotropia tengelye a henger tengelyével párhuzamos maradjon, hiszen mi az anizotropia tengely menti mágnesezettségi görbét akartuk vizsgálni, és a mágneses tér a henger tengelyével párhuzamos a

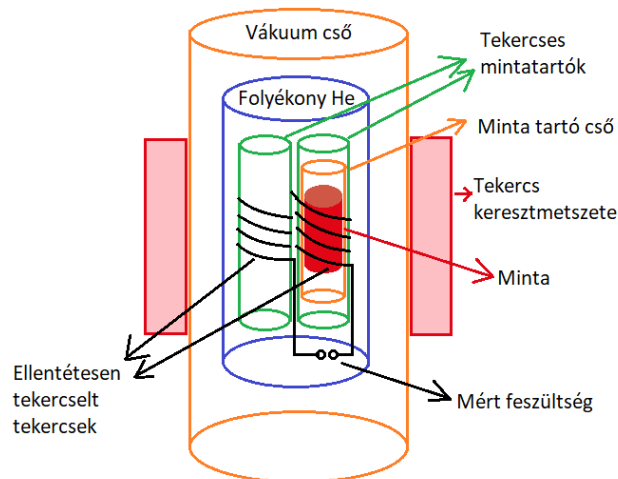
mérés során.

A mintát először a 12 ábrán látható barna műanyag (Kapton) csőbe kellett beragasztani a megfelelő helyre (hogy a minta a mérőtekercs közepére kerüljön), majd ezzel a csővel együtt dugtuk bele a 11. ábrán látható egyik, majd másik csőbe. Ez a két cső hézagmentesen illeszkedett egymásba.



12. ábra: A jobb oldalt látható a vékony barna cső amibe beleragasztottuk a mintát. Erre azért volt szükség, hogy a 11. ábrán látható csőbe behelyezve a mintatartó csövet biztos, hogy ott legyen a minta, ahol a tekercs van, és ne tudjon elmozdulni onnan. Illetve ezzel a csővel könnyen tudtuk áthelyezni az egyik csőből a másikba.

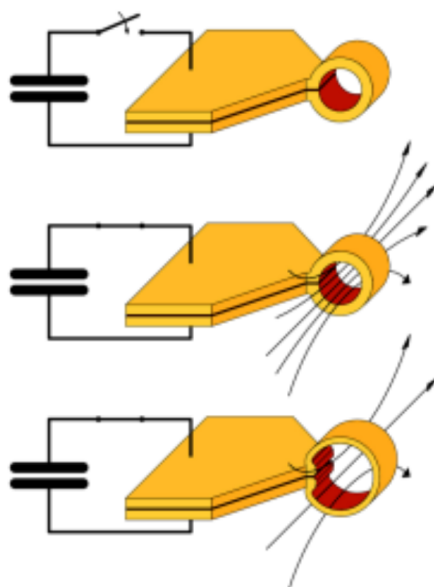
A vizsgált fázisok a két lítium sónál nagyon alacsony hőmérsékleten jelennek meg, ezért a mintát le kell hűteni körülbelül 5 K-re. Ezt úgy értük el, hogy a 11. ábrán látható mintatartót egy nagyobb csőbe helyeztük, amiben a minta körül folyamatosan folyékony héliumot áramoltattunk. Továbbá ez a cső is egy másik csővön belül volt, ahol a két cső közötti részben vákuumot hoztunk létre, hogy elszeparáljuk a mintateret a szobahőmérsékletű környezettől. Egy hagyományos vákuum szivattyúval elővákuumot csináltunk, majd a nyomást tovább csökkentettük egy turbó molekuláris vákuum szivattyúval, amivel végül nagyjából 10^{-5} mPa-os vákuumot állítottunk elő. Fontos megjegyezni, hogy a tekercseket kivéve minden alkatrész műanyagból készült, hogy az örvényáramokat elkerüljük, mely egyrészt a mágneses tér lassabb felépüléséhez illetve a mintát fűtő Joule hőhöz vezetett volna. A teljes elrendezés a tekercsen belül a 13. ábrán látható.



13. ábra: A mérőelrendezés sematikus képe. Az egymentes tekercsen belül helyezkedik el az alacsony hőmérsékletet biztosító átfolyós hélium kriosztát, abban pedig a mérőtekercsek a mintával. Az ábra nem méret arányos, a minta, és a tekercses mintatartók átmérője körülbelül 1 mm, míg a tekercs belső átmérője a mi méréseinknél 12 mm vagy 15 mm.

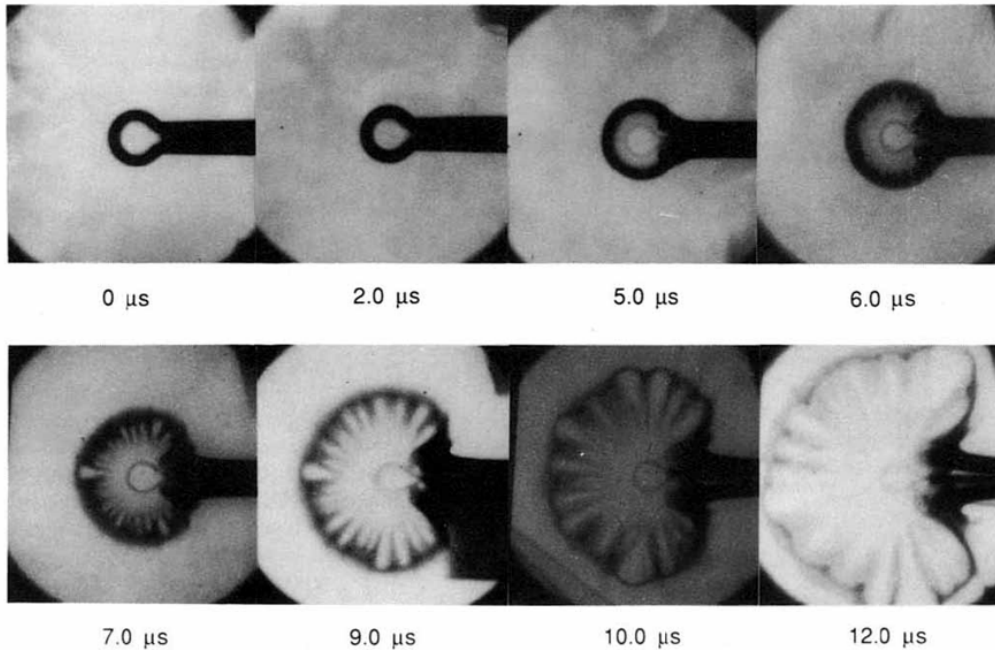
4.2. Megagauss mágneses terek előállítása egymenetes tekercsben

Hagyományos tekercsekkel gyakorlatban is megvalósítható mágneses tereknek határt szab, hogy a tekercs által létrehozott mágneses mező visszahat a tekercsre, és radiális irányban igyekszik tágítani azt, axiális irányban pedig próbálja összenyomni, és ezzel lecsökkenti a benne levő mágneses teret (14. ábra). Ezek a Maxwell féle feszültségek 100 T mágneses tér esetén körülbelül 4 GPa mechanikai feszültséget eredményeznek, amit nem bírnak ki a szokásos réz tekercsek.



14. ábra: A tekercsben folyó áram hatására kialakul benne egy mágneses mező, ami visszahat a tekercsre úgy, hogy a tekercset elkezdí radiális irányban tágítani, és axiálisan pedig összenyomni.[14]

Megagauss mágneses terek előállításához alkalmazott tekercset jól vezető rézből készítik az ohmos veszteségek minimalizálása érdekében. A mágneses mezőt pedig olyan gyorsan növelik, hogy a tekercset csak a saját tehetetlensége tartja egyben addig amíg eléri a maximális teret. A tekercs tervezésével elérhető, hogy a maximális áram és az azzal arányos mágneses mező elérése után táguljon jelentősen a tekercs, és csak azután szakadjon szét. A tekercs időbeli tágulásáról a 15. ábrán láthatunk egy röntgen felvétel sorozatot.[10] Megjegyzem, hogy akkor sem változhat pillanatszerűen az áram, amikor szétszakad a tekercs, hiszen ha akkor hirtelen megállna az áram, akkor a mágneses mező is ugrana, ami azt jelentené, hogy a deriváltja óriási értékeket venne fel és így akkora elektromos tér indukálódna, hogy a a fém részecskék között ívkisülés jön létre. Ez meg is történik a valóságban, mikor maga a tekercs már elszakad akkor még mindig folyik az áram a levegőn keresztül. A tekercs láthatóan körülbelül $7 \mu\text{s}$ körül szakad el, ám a mágneses mező tovább oszcillál ahogyan ezt a 19. és 20. ábrák mutatják. A méréseim szempontjából fontos, hogy $2 \mu\text{s}$ és $3 \mu\text{s}$ között, ahol a pulzusok eléri a maximumukat, alig deformálódik a tekercs. $6 \mu\text{s}$ körül, amikor a tér ismét nulla lesz a tekercs már jelentősen kitágul, de még nagyjából homogén módon, és nem is szakad el. Ezek után viszont már nem szimmetrikusan tágul tovább a rendszer egyre gyorsabban, melynek következtében nem lesz homogén a tér, azaz más lesz a tér értéke a differenciális tekercs két pic-up tekercsében és a mágneses teret mérő tekercs helyén is. Továbbá ebben a szakaszban a különböző mérések esetében már maga a tágulás üteme sem lesz feltétlenül azonos.

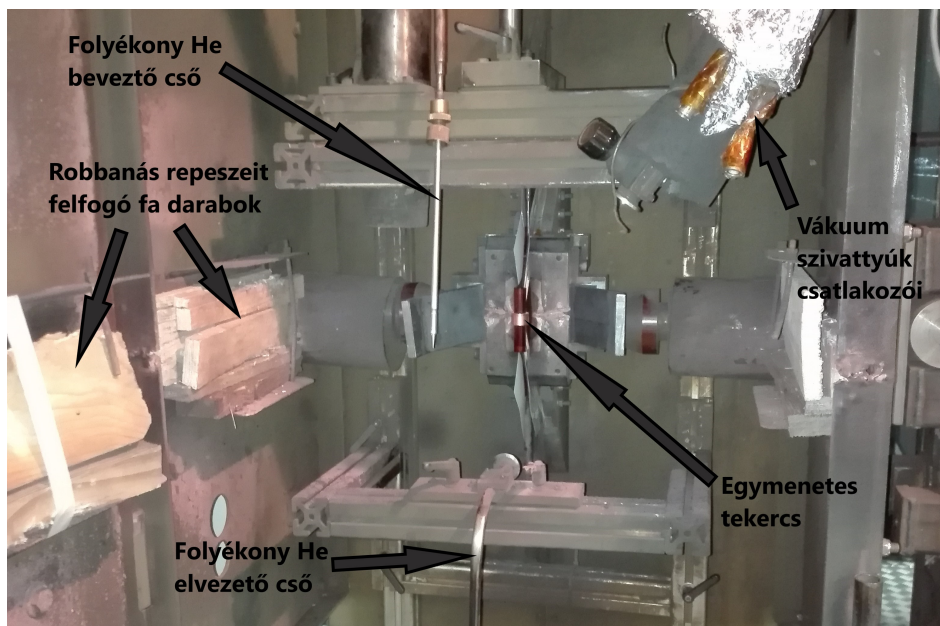


15. ábra: Röntgen felvétel sorozat a tekercs szétrobbanásáról az idő függvényében.[10]

Az impulzus technikát használó megagauss méréseknél az a legfontosabb, hogy minél gyorsabban tudjunk felépíteni minél nagyobb áramot. Ehhez legkézenfekvőbb dolog, hogy a tekercs ellenállását minimalizáljuk, ami a tekercs keresztmetszetének növelésével és a hosszának csökkentésével lehetséges. Továbbá fontos, hogy a 14. ábrán látható kondenzátor és tekercsből felépülő rezgőkör időállandója minél kisebb legyen. Mivel az időállandó $\tau = LC$ ezért egyértelműen arra is törekszünk, hogy a rendszer kapacitás és induktivitás minimális legyen. Egy N mentes szolenoid induktivitása: $L = \frac{\mu_0 N^2 A}{l}$. Ezek alapján a tekercs megválasztásakor törekednünk kell arra, hogy:

- Minél rövidebb legyen a tekercs vezetékének a hossza (R kicsi).
- Minél nagyobb legyen a tekercs vezetékének az átmérője (R kicsi).
- Minél kisebb legyen a tekercs menetszáma (L kicsi).
- Minél kisebb legyen a tekercs átmérője (L kicsi).
- Minél nagyobb legyen a tekercs tengely menti hossza (L kicsi).

Ezek a szempontok egybehangzóan egy egymenetes tekercset preferálnak. Aminek a belső keresztmetszete kicsi, de a hossza, és így a vezeték belső keresztmetszete is minél nagyobb legyen. Egy valós berendezés megtervezésekor persze sokkal bonyolultabb és összetettebb szempontokat kell figyelembe venni - például a tekercs alakja és indukciós tényezője időfüggő lesz - de a fenti egyszerű fizikai összefüggések segítenek megérteni a berendezés működésének alapjait. Egy ilyen tekercs sematikus ábrája látszik a 14. ábrán.



16. ábra: A tekercs elhelyezkedése látható az ábrán úgy, hogy még nincs beszerelve a 13. ábrán látható mintatartó és kriosztát, ezért látható a vákuum szivattyúk, és a folyékony hélium csőrendszerei szabadon a levegőben lógva. A robbanás repeszeit felfogó fadarabok mindig széttrtek és kiestek a helyükről a tekercs szétrobbanásának hatására, ezért minden mérés után cserélni kellett őket. Ezen felül az egész mérés egy nagy fém dobozban hogy felfogja azokat a repeszeket is, amik véletlenül nem a várt irányokba repülnek ki.



(a) Tekercs benne az összeszerelt kriosztáttal.[14]



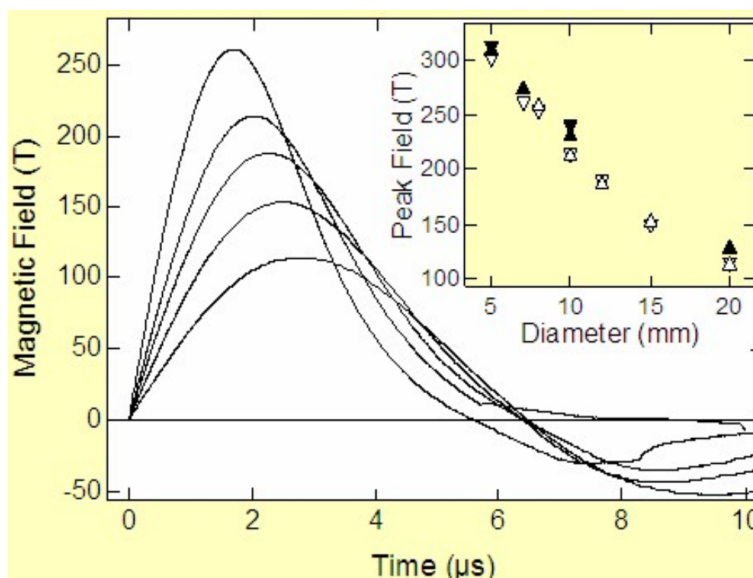
(b) mérés utáni szétrobbant tekercs.[14]

17. ábra: Az (a) képen a tekercs látható benne az összeszerelt kriosztáttal, a (b) képen pedig a mérés után látható szétrobbant tekercs. Az (a) képen jól látszik, hogy egy nagy szigetelő lap van végig a tekercshez áramot vezető fém felületek között, hogy semmilyen kis áram se tudja megkerülni a tekercset, és minden ott folyjon keresztül. A (b) képen az a hajlított fém lemez, csak utólag lett odaahelyezve. A mérést követően a tekercs körül minden bebarant, ez azért van mert a szétszakadó tekercs rengeteg réz szemcséket juttatott a levegőbe, ami kiült minden körülötte levő felületre. Ezért kellett minden mérés után 40-50 percig szellőztetni a mérés helyszínét, hiszen a levegőben lévő fém por tüdőre ártalmas lenne.

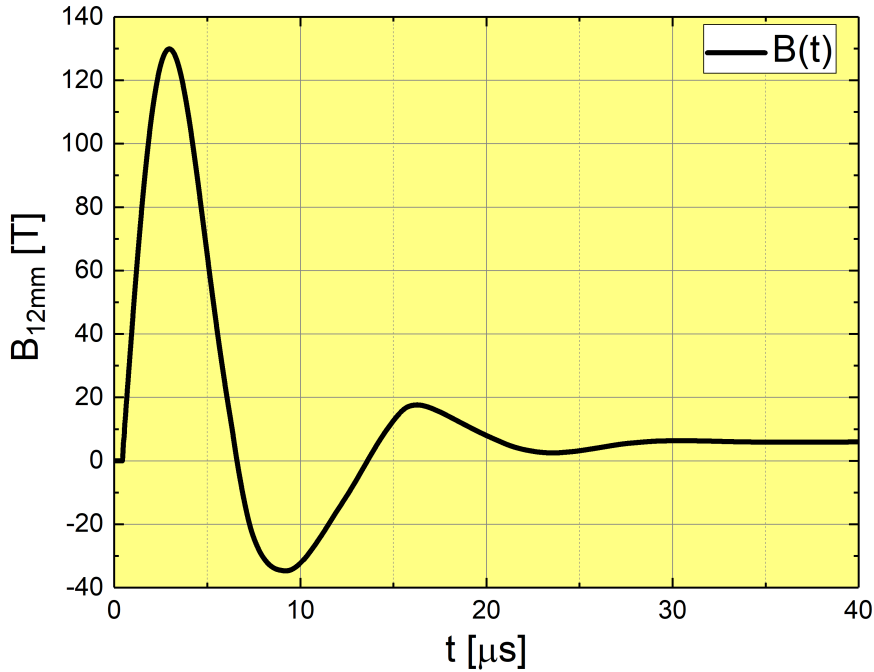
Mi először egy 12 mm átmérőjű, és 12 mm magas tekercsel mértünk, majd mikor már megbizonyosodtunk róla, hogy kisebb terek is elegendőek, akkor átváltottunk 15 mm átmérőjűre. Az egyes tekercs átmérőkhöz tartozó mágneses pulzus adatok a 18. ábrán látható táblázatban vannak összefoglalva. Ezen pulzusok időbeli lefutása az első 10 μs -ban a 19. ábrán található grafikonon hasonlíthatóak össze (méréseinkben az itt megadott mágneses tér értékeknél kisebbeket fogunk kapni, mert a kondenzátorokat nem töltjük fel a maximális 55 kV-ra, hanem csak 40 kV-ig). Egy teljes impulzus időbeli lefutása a 20. ábrán látható, ezt a grafikont a méréseink során kaptuk, egy 12 mm átmérőjű tekercs esetében. A mágneses tér időbeli lefutása különböző méréseknél szinte teljesen azonos, ami fel is használunk a méréseink kiértékelése folyamán.

Peak field	Pulse duration	Bore diameter	Temperature	Damage risk
$261 \pm 4 \text{ T}$	$5.6 \pm 0.1 \mu\text{s}$	8 mm	77 K	10 %
$214 \pm 3 \text{ T}$	$6.3 \pm 0.1 \mu\text{s}$	10 mm	10 K	5 %
$188 \pm 2 \text{ T}$	$6.4 \pm 0.1 \mu\text{s}$	12 mm	4.2 K	2 %
$154 \pm 2 \text{ T}$	$6.4 \pm 0.1 \mu\text{s}$	15 mm	4.2 K	< 1 %
$114 \pm 2 \text{ T}$	$6.4 \pm 0.1 \mu\text{s}$	20 mm	4.2 K	< 1 %

18. ábra: Ebből a táblázatból látható a tekercs átmérő és a hőmérséklet függvényében a maximális mágneses mező amit el lehet érni, és a pulzus időtartama. Érdekes észre venni, hogy a pulzus időtartama szinte állandó marad függetlenül az átmérőtől. Az utolsó sorban látható az is, hogy mekkora a minta megsérülésének a valószínűsége, mely egyre nagyobb az egyre nagyobb terekben mert az erősebben szétrobbanó tekercsből könnyebben visszapattnhatnak darabok a mintatartóhoz. [14]



19. ábra: A kisebb átmérőhöz tartozó nagyobb maximumok időben egyre korábban jelennek, ellenben a nulla értéket szinte minden esetben ugyanakkor éri el újra a mágneses tér. 6 μs -ot követően negatív terek is megjelennek, melyek már jóval kisebbek, mert addigra már kitágult a tekercs (általában már szét is szakad, és a levegőn keresztül ív kisüléssel zárul az áramkör nagyobb átmérővel mint az eredeti tekercsnél). [14]



20. ábra: Egy általam végzett kísérletben a mágneses tér idő függése. A tekercs átmérője 12 mm volt, és 40 kV-ra töltöttem a kondenzátor rendszert.

4.3. Kapacitás rendszer

Ahogy az előző fejezetekben leírtam, a Megagauss-os terek létrehozásához nagyon rövid és nagyon nagy áram impulzusokat kell áthajtani az egyemenetes tekercsen, azaz a tekercsben rövid felfutási idővel nagy töltés mennyiségeknek kell áthaladnia. Mivel az LC kör időállandója $\tau = \sqrt{LC}$, ezért a rövid impulzusokhoz a kapacitásoknak is minél kisebbnek kell lennie. Ezzel szemben a nagy áramok eléréséhez nagy töltésmennyiségre van szükség, tehát nagy feszültségekre kell feltölteni a kis kapacitású kondenzátorokat, hiszen $Q = CU$.

A LNCMI Megagauss kísérletének kondenzátor rendszerében 20 darab $6 \mu\text{F}$ -os 60 kV -os kondenzátort kötöttek párhuzamosan. A méréseink során 40 kV feszültségre töltöttük föl a kondenzátorokat, ami $\sim 100 \text{ kJ}$ energiának felel meg. Az egyemenetes tekercsben kialakuló maximális mágneses tér becsléséhez tegyük fel, hogy a a kapacitásokon levő összes töltés átfolyik a tekercsen a 19. grafikonról leolvasható felfutási idő alatt. Az áramot és a kialakuló mágneses teret az alábbi képletekkel becsülhetjük meg:

$$Q \approx CU \quad (43)$$

$$I \approx \frac{\Delta Q}{\Delta t} \quad (44)$$

$$B \approx \frac{\mu_0 I}{l} \quad (45)$$

Mi $n=20$ darab $C=6 \mu\text{F}$ -os kondenzátort töltöttünk $U=40 \text{ kV}$ -ra. A felfutási idő körülbelül $\Delta t=3 \mu\text{s}$. Egy egyemenetes $l=12 \text{ mm}$ magas tekercset használtunk:

$$B \approx \frac{nCU}{l} \frac{\mu_0}{\Delta t} \approx 167T \quad (46)$$

Ez az eredmény nagyságrendileg megegyezik a 18. ábrán látható táblázatbeli eredménnyel. Az eltérésnek több oka is lehet: a 18. ábrában megadott kísérletben 55 kV feszültségre voltak a kondenzátorok feltöltve, a tekercs geometriáját nem vettük pontosan figyelembe, az áram nemlineárisan

változik az idő függvényében, és még sok más általunk figyelmen kívül hagyott, az eredményt befolyásoló, jelenséget lehetne sorolni.

Ekkora feszültségekkel dolgozni életveszélyes, illetve a kisüléskor keletkező szórt tér kárt tehetne a műszerekben, ezért az egész kapacitás rendszert és az egymenetes tekercset egy hermetikusan lezárható Faraday kalitkába helyezték, továbbá a mérés irányításához, illetve az adatok szállításához szükséges vezetékek mind árnyékolt optikai vezetékek. Az összes mérés közelében elhelyezkedő műszer elemmel működik, amiket külön kis Faraday kalitkákkal árnyékolnak le.

Másik fontos része még a mérőberendezésnek a rendszer elektromos kapcsolója, mert ilyen nagy feszültségeken már nehéz megvalósítani olyan kapcsolókat amik bekapcsoláskor jól vezetnek valamint kikapcsoláskor a nagyfeszültség mellett keletkező kisülést hirtelen meg tudja szakítani. Ehhez speciális Ar-SF₆ gázkeverékből álló gáz kapcsolókat használnak amik ipari alkalmazásokban is használt vezérelhető nagyfeszültségű kapcsolók.

Az impulzus méréstechnikánál fontos a vezérlő jelek időbeli szinkronizálása. Mivel a mágneses tér mikroszekundumos időskálán változik, ezért a mintavételezést ezt meghaladó pontossággal kell indítani. Az LNCMI megagauss kísérletében 5 ns-on belüli pontossággal azonos időben történik a mérés indítása. Megjegyzem, hogy ilyen pontosságnál az elektromos jelterjedése is számít, egy 1.5 m hosszú vezetékdarab beillesztése körülbelül 5 ns késést okoz. Azt, hogy a mérésekben a mágneses terek időfüggése nagyon jó közelítéssel megegyeznek a kiértékelés során ki is fogjuk használni.

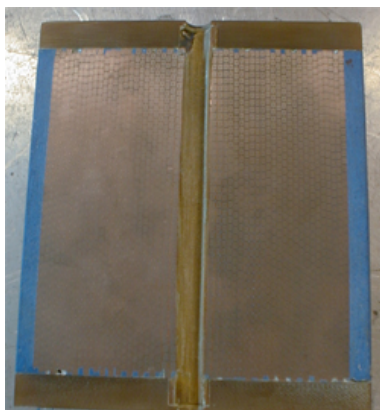
Két mérés között legalább 40-50 percrek el kell telnie, mert a mérés után a az elpárolgó rész tekercs fém gőzéből levegőbe kerülő fém részecskéket ki kell szivattyúzni. Ezek után szétszereltük a kriosztátot, mintát cseréltünk vagy áthelyeztük a differenciális tekercs másik felébe, majd a kriosztát vákuum terét a turbo szivattyúval leszártuk, és ismét lehűtöttük a mintát. Egy mérést körülbelül 4-5 óra alatt végeztünk el.

4.4. Mágneses tér impulzusok nemdestruktív előállítása

A Megagauss kísérleteket követően a LiNiPO₄ mintán a Dr. A. Miyata és Dr. G. Ballon végeztek mágnesezettség méréseket nem-destruktív mágnes impulzusokkal. Munkám során az eredmények kiértékelésében vettem részt. Ennek a módszerének az alapelve ugyan az mint a Megagauss mérésnek. Egy nagy áram impulzust hajtunk keresztül egy tekercsen, és így hozunk létre egy rövid de nagy amplitúdójú mágneses tér impulzust. Annyi a különbség, hogy itt kisebb áramokat folyatunk több menetes tekercsen, és úgy hozunk létre nagy tereket, hogy a tekercs nem semmisül meg. Mivel itt sok menetes tekercset használnak, ezért a Megagauss-hoz képest a rendszer impedanciája jelentősen megnő, ami azt eredményezi, hogy a pulzus időtartama sokkal hosszabb lesz. Tehát a mágneses tér lassabban változik, és ennek következménye képpen a mért jelek, melyek a mágnesezettség változással arányosak, kisebbek lesznek, ezért itt kisebb feszültség jelek detektálására van szükség. A tekercs keresztmetszetéről a 21. ábrán láthatunk képet. A mi mintánkon a mérést egy 200 ms pulzus idejű, 70 T maximális amplitúdójú mágneses teret létrehozó tekercsben végezték. A tekercs belső átmérője 13 mm volt.

Ennél a mérésnél, az energia nagy része Joule-hővé fog alakulni a tekercsen, és a rendszer egyéb ellenállásain. Ezért a tekercset folyékony nitrogénnal hűtötték, mely az impulzusokat követően akár 200 K-re is felmelegedett.

A mintatartó a Megagauss mérésekhez hasonlóan folyékony hélium hűtött kriosztátban volt. A mágnesezettség változásából származó jelet is azonos módon differenciális tekercssel mérjük mint a Megagauss mérésnél.

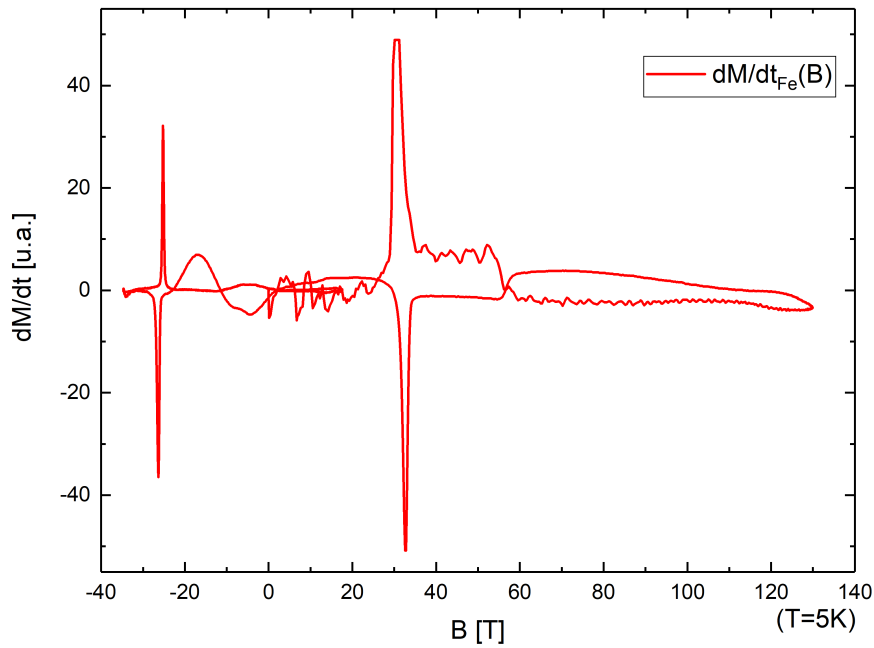


21. ábra: Egy több menetes szénzál erősítésű tekercs keresztmetszeti képe. A vezetékek nagy keresztmetszete segít az ohmos veszteség csökkentésében, a kék epoxy réteg (Stycast) pedig szigetel illetve a tekercs szilárdságát adja.[15]

5. Mérési eredmények

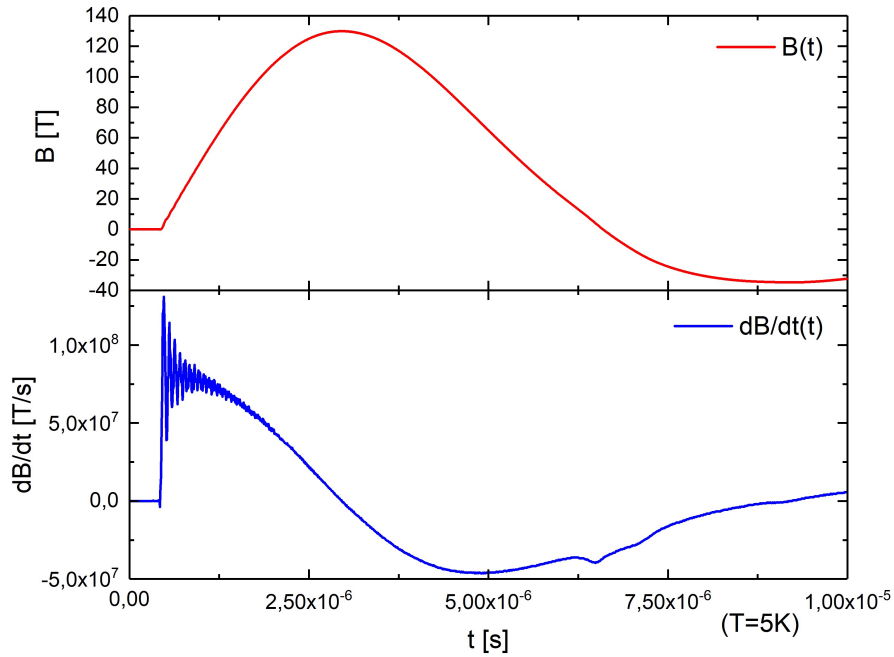
5.1. Megagauss terekben végzett mágneszettség mérések kiértékelésének menete

A LiFePO_4 mintán végzett mérések analízisén keresztül a következőkben bemutatom, hogyan lehet az impulzus terekben mért kísérleti adatokból a mágneszettség görbét meghatározni. A 4.1. fejezetben tárgyalt módon előkészítettük a mintát, és egy 12 mm átmérőjű tekercsben mértünk először. A mérést követően két adatsort kaptunk, a mágneszettség időderiváltjával egyenesen arányos feszültség jelet, valamint a mágneses mezővel arányos feszültség jelet. Utóbbi esetben a kalibráció korábbi kísérletekből ismert volt. Egy ilyen nyers adatsor látható LiFePO_4 mintán végzett mérés esetében a 22. ábrán.



22. ábra: A mágneses tér függvényében a mágneszettség időderiváltja látható a grafikonon.

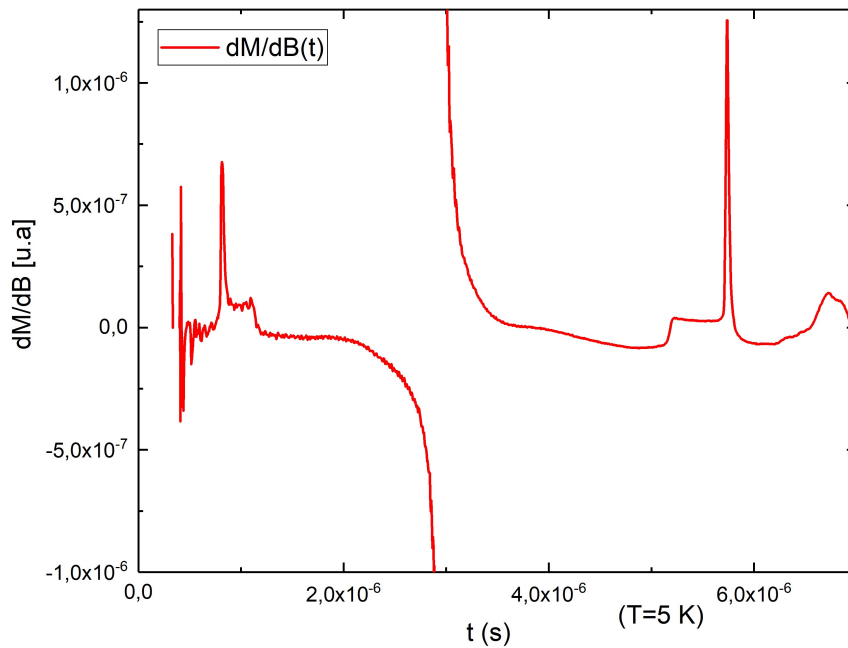
Mindkét adatsort 200 MHz-el mintavételeztük, ezért az adatokhoz tudunk időt is rendelni (két mérési adat között $\Delta t = 1/200 \text{ MHz} = 5 \text{ ns}$ telik el). Ennek ismeretben meghatározhatjuk a mágneses tér időfüggését, és időderiváltját is, ezek láthatóak a 23. ábrán.



23. ábra: A mágneses térnek, és időderiváltjának az időfüggése látható a grafikon felső illetve alsó paneljében.

A mágnesezettség időderiváltját elosztva a mágneses tér időderiváltjával minden mérési pontban, megkaphatjuk a mágnesezettség mágneses tér szerint deriváltját $\left(\frac{dM}{dt} \cdot \frac{dt}{dB} = \frac{dM}{dB}\right)$. Ezt ábráztuk az idő függvényében a 24. ábrán.

Azokon a tartományokon, ahol a mágneses tér deriváltja, dB/dt nullához közeli a fenti kifejezés értelmét veszti, hiszem a dM/dt jel nem tud minden határon túl csökkenni a véges zaj miatt. Ezért zérus térben illetve a maximális mágneses tér körül a dM/dB(t) zajos illetve divergál. Azokat az adatsor részeket, ahol ilyen nem-fizikai viselkedést tapasztaltam eltávolítottam a dM/dB görbéből.



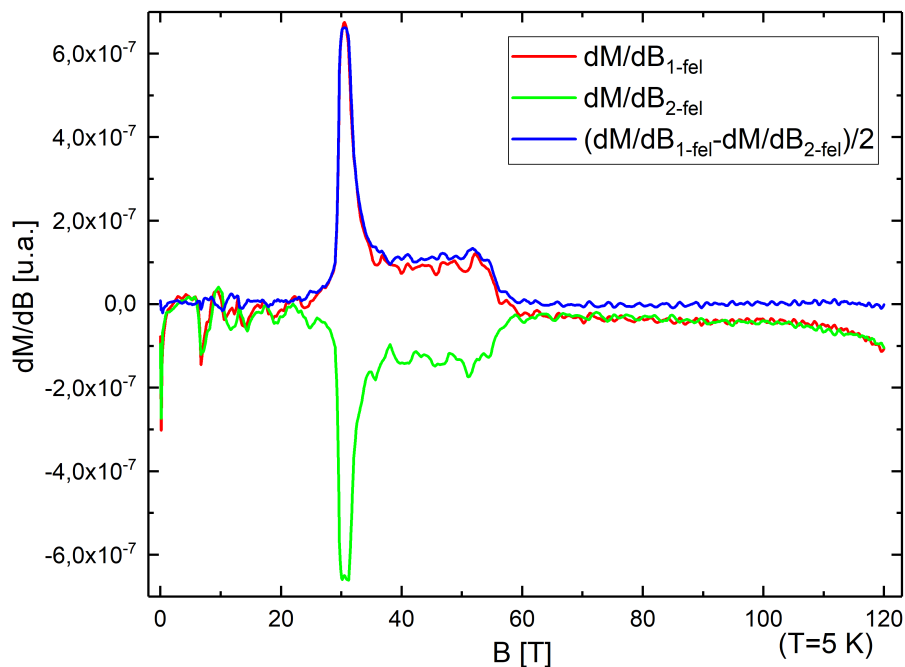
24. ábra: A dM/dB derivált hányados látható az idő függvényében. A megfigyelhető, számunkra hasznos jelek alakjukban hasonlítanak a 22. ábrán látható jelekre.

Mielőtt a minta pozíció szerint antiszimmetrizáltam volna a dM/dB görbéket, a növekvő és a csökkenő térben felvett görbéket elkülönítettem. Ehhez a mágneses tér értékei alapján egy felfutó és egy lefutó mágneses tér értékeket tartalmazó részre vágtam az adatsort, és a hozzájuk tartozó adatokat. Az így kapott dM/dB deriváltat ábrázoltam a B függvényében, és kivágtam azokat a tartományokat, ahol dB/dt közel zérus.

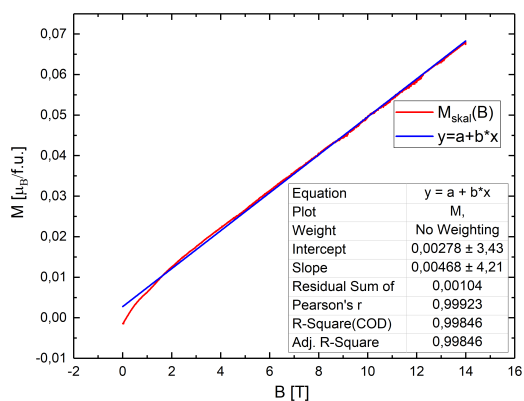
Az antiszimmetrizáláshoz szükségem volt arra, hogy a két mérésből kapott dM/dB deriváltak azonos mágneses tér adatokhoz legyenek rendelve, mert úgy tudjuk kivonni egymásból az azonos mágneses térhez tartozó adatokat az egyik illetve másik mintatartóban elvégzett mérések esetén. Ehhez interpolálni kellett a dM/dB derivált mágneses mező függvényeket melyet az Origin beépített függvényével végeztem el. Az így kapott interpolált értékeket már tudtam antiszimmetrizálni, ami a 25. ábrán látható.

A 25. ábrán megfigyelhető, hogy a kis mágneses terekben levő zaj jól reprodukál a két mérésben, ezért szinte teljesen kiesik az antiszimmetrizálás során. A két csúcs a jelben szinte teljesen azonos mágneses térben van, ezért azok az antiszimmetrizálás során erősítik egymást. A konstans jel után a két jel ismét visszatér az alapvonalhoz, és kiesik az antiszimmetrizálás során. Látszik, hogy a végén a dB/dt derivált csökkenésével eltorzulnak a jelek, de ezek is egy irányában, így az antiszimmetrizálással ez is sokáig kiejthető, de mikor már viszonylag kicsi lesz a dB/dt derivált, akkor a két jel között a zajból származó különbségek fognak dominálni. Az antiszimmetrizált dM/dB deriváltat numerikusan kiintegrálva megkapjuk a mágnesezettségét az anyagnak a külső mágneses mező függvényében.

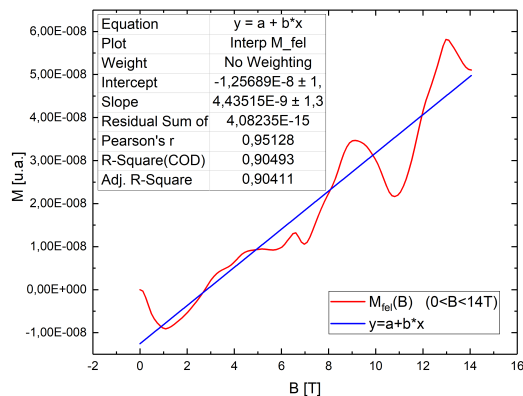
A mágnesezettség abszolút értékének meghatározásához a kisterű mágnesezettség görbét korábbi SQUID magnetométerrel végzett mágnesezettség mérés eredményeivel vetettem össze. Ebben a tartományban a mágnesezettség lineárisan nő a mágneses térrel (lásd 26. ábra), ezért mindkét mérésre egy egyenest illesztettem és meredekségük hányadosával skáláztam a Megagauss kísérletből származó M-B görbét.



25. ábra: A dM/dB derivált hányados látható az mágneses tér függvényében az egyik és másik mérőcsőben mért esetben, illetve a két adatsor különbségének a fele.



(a) Ismert mágnesezettségi görbére egyenes illesztés.



(b) Mért mágnesezettségi görbére egyenes illesztés.

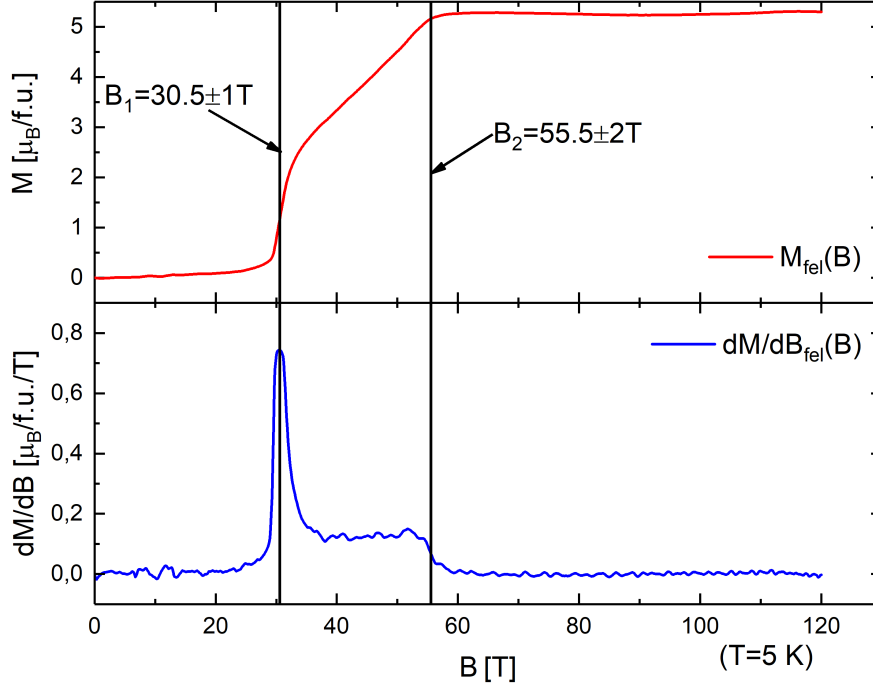
26. ábra: Az (a) képen a LiFePO_4 mágnesezettségi görbéje látható $\mu_B/\text{f.u.}$ egységben megadva, ami azt jelenti, hogy egy fém ionra hány Bohr-magnetron jut. Erre illesztettünk egyenest a grafikonon látható paraméterekkel. A (b) képen a 25. ábrán látható antiszimmetrizált függvény kiintegrálásával kapott mágnesezettségi görbének a 14 T-ig terjedő része van kinagyítva. Erre is illesztettünk egy egyenest az ábrán látható paraméterekkel. Látható, hogy itt még elég zajos a mágnesezettség.

Jó illeszkedést esetén nulla mágneses térben véges a tengelymetszet, ami nem felel meg az antiferromágneses anyagoknál várt zérus értéknek. Abban az esetben ha az illesztésnél kikötnénk, hogy az illesztett egyenes menjen át az origón, akkor a meredeksége 40%-kal változna meg. Emiatt az illesztésnek, és ezáltal az egész skálázásnak $\pm 40\%$ -os relatív hibát becsülünk.

Az így kapott mágnesezettség és annak a deriváltja a mérésünk fő eredményei, hiszen ezeknek a segítségével vizsgálhatjuk a mágneses fázisátalakulások helyét. Egy ilyen grafikonon látható a 27. ábrán. Ezt a kiértékelést kell minden mérési adatsorral megcsinálni, hogy megkapjuk a $M(B)$, és $dM/dB(B)$ függvényeket.

5.2. LiFePO₄ mágnesezettség görbéje

A LiFePO₄-on két mérést végeztem, a differenciális tekercs egyik majd másik mérőtekercs-be helyezett mintával $T \approx 5$ K-en. Ennek a mérésnek a fel- és lefutó mágneses terekben mért mágnesezettség görbéi a 27. és a 28. ábrán láthatóak.

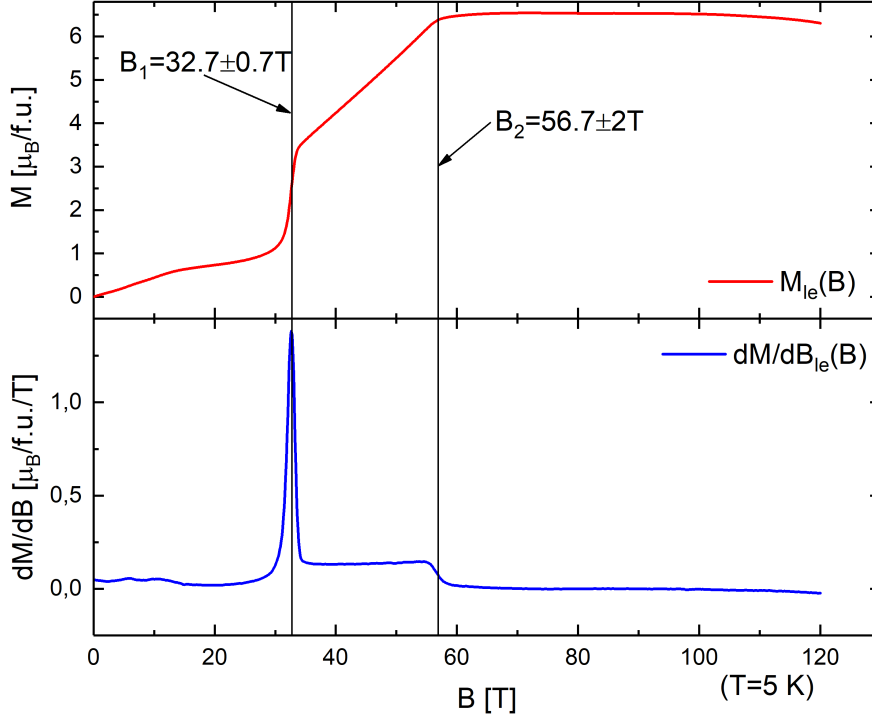


27. ábra: A LiFePO₄ mágnesezettsége, és a mágnesezettség mágneses tér szerint deriváltja a mágneses tér függvényében, a mágneses impulzus felfutó éle mentén $T = 5$ K-en. A grafikonon fel vannak tüntetve a fázis átalakulásokhoz tartozó mágneses terek, a hibáikat a csúcsok félértékszélességéből becsültem.

Mind a növekvő mind pedig csökkenő mágneses tér mellett végzett mérésekben két markáns anomália figyelhető meg a $B_1 \approx 31$ T körül levő csúcson ugrás szerűen változik, míg a $B_2 \approx 56$ T-t követően hirtelen lecsökken a differenciális szuszceptibilitás, dM/dB . Kis terekben nagyon lassan közel lineárisan növekszik a mágnesezettség körülbelül B_1 -ig majd B_1 és B_2 között határozottan lineárisan nő, végül B_2 után pedig beáll egy konstans értékhez a mágnesezettség. Ez az érték a szaturációs mágnesezettsége az anyagnak ekkor minden spin egy irányba áll be.

Megjegyezem, hogy a mágnesezettség B_1 kritikus térnél olyan hirtelen változott, hogy a mért dM/dt jel telítésbe vezérelte az ADC konvertert (lásd 22. ábra). Ez az eltérés kicsi lehet, melynek következtében a mért mágnesezettségben az ugrás valamivel kisebb, mint a valós érték.

A LiFePO₄ esetében az $S = 2$ spin $g = 2$ esetén $M_{max-elm} = 4 \mu_B/f.u.$ mágnesezettséget várunk. Látható, hogy nálunk felfutó él esetében $M_{max-fel} \approx 5.3 \mu_B/f.u. \pm 2.12 \mu_B/f.u.$ körül van, lefutó él esetében pedig $M_{max-fel} \approx 6.5 \mu_B/f.u. \pm 2.6 \mu_B/f.u.$ körüli értékre áll be. Az elméleti és a mért eredmények közötti eltérés fő oka a skálázásból származó hiba lehet, mindkét eredmény tartalmazza hibahatáron belül az elméleti eredményt, ha a korábban illesztés pontosságából megbecsült skálázási hibát 40%-nak vesszük. Az eltérésnek lehet egy fizikai oka is, lehetséges, hogy a g-faktor nagyobb, mint $g=2$. A növekvő térnél meghatározott szaturációs értékből $g=2.65$ a csökkenő térnél pedig $g=3.25$ a becsült g-faktor. A két mért eredmény közötti eltérés nagy részét pedig a 28. ábrán látható grafikonon kis terekben látható jelentős mágnesezettség növekedés okozza. Ez egy szisztematikus hiba lehet, ami a csökkenő mágneses tér mellett végzett mérésekben léphet fel. Korábbi alacsony terű mérésekben nem figyelték meg a mágnesezettség törést sem pedig nulla tér közelében annak hirtelen növekedését.



28. ábra: A LiFePO_4 mágnesezettsége, és a mágnesezettség mágneses tér szerint deriváltja a mágneses tér függvényében, a mágneses impulzus lefutó éle mentén $T = 5$ K-en. A grafikonon fel vannak tüntetve a fázis átalakulásokhoz tartozó mágneses terek, a hibáikat a csúcsok félértékszélességéből becsültem.

A 27. és a 28. ábra alapján meghatározhatóak a LiFePO_4 alacsonyhőmérsékletű mágneses fázisai: először van egy fázis ahol nem változik jelentősen a mágnesezettség, aztán egy nagy ugrás a mágnesezettségben, majd egy szakasz ahol lineárisan változik a mágneses térrel a mágnesezettség, végül pedig egy szakasz, ahol telítődik a mágnesezettség, és már nem nő tovább külső térrel. Ez a rendszer ugyan azon fázisátalakulásokat tartalmazza mint a 3.2. fejezetben tárgyalt két kölcsönható spin modell. Ott kis terekben antiferomágneses rendeződés marad az anizotrópia tengellyel párhuzamosan és nem változik a mágnesezettség a térrel. Majd ugrás szerűen a spin-flop átalakulásnál megjelenik véges mágnesezettség, a két spin befordul a mágneses térre merőlegesen és elkezdnek a mágneses tér felé hajolni, így a mágneses térrel egyenesen arányosan nő a mágnesezettség is, egészen addig amíg a spinek beállnak teljesen párhuzamosan a mágneses mezővel, és onnantól nem nő tovább a mágnesezettség. Ez azt jelenti, hogy a LiFePO_4 -ban egy két spin alrács elrendeződés lesz, aminek a tulajdonságait már részletesen tárgyaltuk a 3.2. fejezetben.

A 6. ábrán látható elméleti fázisdiagram alapján a két kritikus tér ismertében meghatározható κ , mert az η -k aránya az átalakulásoknál megegyezik a mágneses mezők arányával, ami egyértelműen meghatározza κ -t a 6. ábrán látható fázisdiagramon. κ -t pedig úgy vezettük be: $\kappa = \frac{K_z}{J}$, azaz ezzel az anizotrópia és a kicserélődési kölcsönhatás együtthatóinak hányadosát tudjuk meghatározni. A mágneses mezők hányadosa (a hibát Gauss módszerrel számoltam):

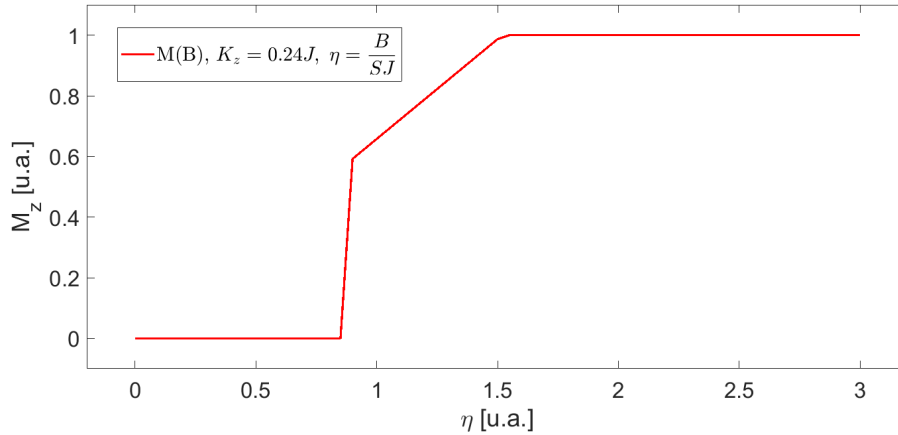
$$\frac{B_1}{B_2} = \frac{31.6}{56.1} = 0.56 \pm 0.04 \quad (47)$$

A 6. ábrát nagyobb felbontással elkészítve le lehetett olvasni, hogy a $\kappa = 0.24 \pm 0.03$, tehát:

$$\frac{K_z}{J} = 0.24 \pm 0.03 \quad (48)$$

Készítettem egy MATLAB kódot (8. fejezet) amely megkeresi numerikusan 1 dimenziós spin láncoknál az energia minimumot, első-, másodsomszéd kicserélődési kölcsönhatás, anizotrópia, és

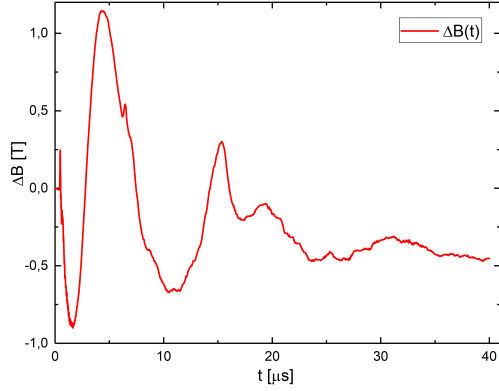
külső mágneses mező esetén (ez már nem oldható meg zárt alakban analitikusan). Ez a kód a függelékben megtalálható. Ezzel a kóddal kiszámoltam az előbb megkapott $K_z = 0.24J$ paraméterrel 2 spin mágnesezettségét a külső tér függvényében, és a 29. ábrát kaptam. Itt nagyon jól látható, hogy karakterisztikájában egy nagyon hasonló görbét kaptam mint a méréseknél.



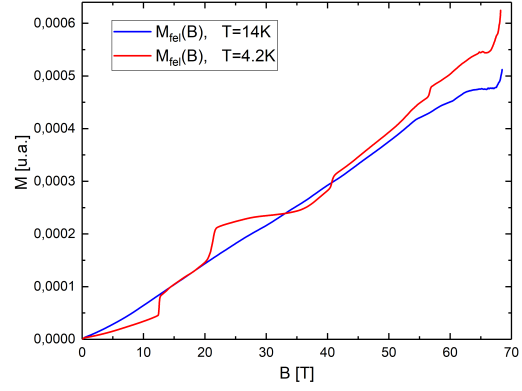
29. ábra: A numerikusan energiát minimalizáló MATLAB programmal a kapott $\kappa = 0.24$ esetén kiszámolt mágnesezettség görbe két spin esetében.

5.3. LiNiPO₄ mágnesezettség görbéje

A LiNiPO₄ mágnesezettségének mérése során a kriosztát és a mintatartó is megsérült, a külső teret mérő tekercs használhatatlanná vált. A rövid mérési idő nem tette lehetővé, hogy teljesen megjavítsuk az elrendezést. Innentől kezdve nem mértem mágneses mezőt, hanem a korábbi mágneses mező adatokat használtam az új mérési adataimhoz. Ez azonban nem okoz akkora hibát, mert a mágneses mező időbeli lefutása 5 ns-os hibákkal megegyeznek egymással (lásd 30.(a) ábra). A LiNiPO₄ dM/dt jele jóval kisebb volt a LiFePO₄-hoz képest, ezért nagyobb erősítéssel végeztük a méréseket. 5 K-en 12 mm-es tekercset használva megmértük a mágnesezettség változást a differenciális tekercs mindkét tekercsében. A korábban ismertetett módon antiszimmetrizáltam az adatokat és meghatároztam a M-B görbét (31. és 32. ábra). A minta jele kicsi volt a zajhoz képest, ezért csak azt tudtam megállapítani, hogy 70-80 T körül telítődik a mágnesezettség. A jobb jel/zaj arány érdekében egy 15 mm átmérőjű tekercssel folytattuk a méréseket, amivel kisebb ~ 100 T mágneses tereket lehet elérni. A differenciális tekercs egyik minta tartó helyén 5 K-em el is végeztük a mérést, de a másikon már csak 12 K-re tudtuk lehűteni a mintát, mert kezdett kifogyni a hélium. Azonban 12 K-en már más a minta mágnesezettsége (lásd 30.(b) ábra), ezért ez a két mérést nem lehetett párban kiértékelni. Ezért egy üres mintatartóval mértünk háttérteret 30 K-en, és csak azt vontuk le az eredeti mérésből. Tehát ebben a mérésben, nem antiszimmetrizáltunk, hanem csak egy háttér mérést vontunk le az egyetlen mintával mért jelünkből. Ez egyértelműen zajosabb volt mint amikor a differenciális tekercs mindkét tekercsében tudtunk mérést végezni, mert itt nem adódik össze két jel, azaz a zajhoz képest fele akkora lesz a jel amplitúdója.



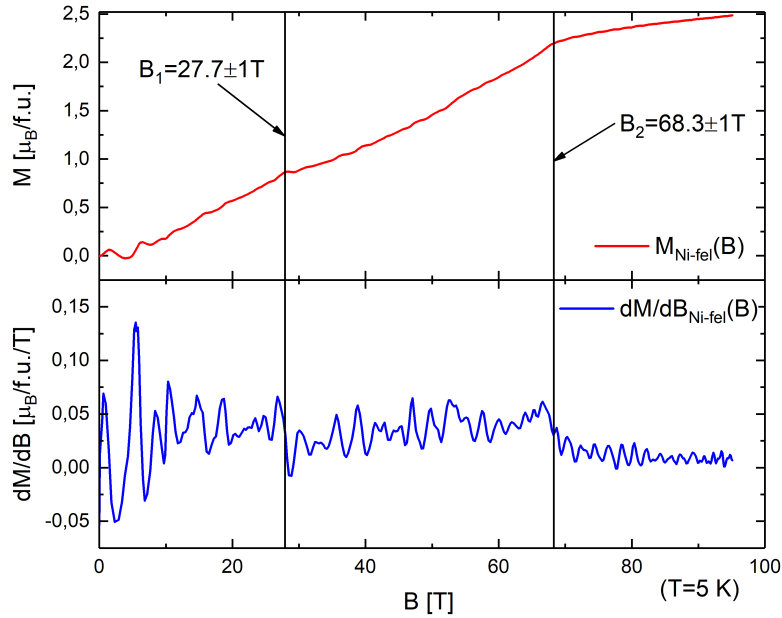
(a) Két LiFePO_4 -on végzett külön mérés mágneses tereinek különbségének időfüggése.



(b) A LiNiPO_4 minta mágneszettségi görbéje 4.2 K-en és 14 K-en.

30. ábra: Az (a) ábrán az első két mérésünkben mért mágneses terek különbségét ábrázoltam. Jól látszik, hogy a két mágneses mező maximum 1 T-val tér el a két mérés között. A (b) ábrán pedig a mintánkon mért mágneszettség görbe látható 4.2 K-en és 14 K-en. 14-K-en a mágneses fázisátalakulások többségét nem lehet felbontani.

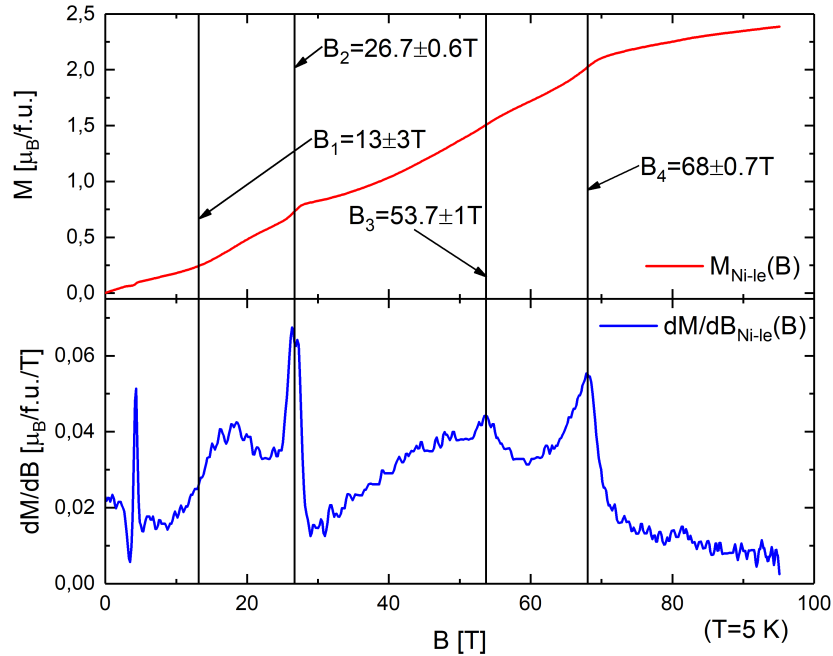
A 31. ábrán a mérés felfutó élén mérhető mágneszettség görbéje, és annak deriváltja látható. A mágneszettség térfüggésében két fázisátalakulást lehet azonosítani, azonban sajnos még ezek a görbék is igen zajosak. A legfontosabb megfigyelés, hogy a mágneszettség telítődik $B_2 \approx 68$ T felett $M_{mert-max} = 2.3 \pm 0.9 \mu_B/f.u.$ értéken (a hibát itt is a skálázás hibájából becsültük). Ez egész közel van és hibahatáron belül meg is egyezik az elméleti telítés értékével, ami LiNiPO_4 esetben $M_{elm-max} = 2 \mu_B/f.u$ $g=2$ feltételezés mellett.



31. ábra: A LiNiPO_4 mágneszettsége, és a mágneszettség mágneses tér szerint deriváltja a mágneses tér függvényében, a mágneses impulzus felfutó éle mentén $T = 5$ K-en. A grafikonon fel vannak tüntetve a fázis átalakulásokhoz tartozó mágneses terek, a hibáikat a csúcsok félértékszélességéből becsültem.

A 32. ábrán látható a lefutó él esetén mért adatok. Ez a görbe kevésbé zajos, így több fázisátalakulást meg lehet figyelni, mint a felfutó él esetében. Itt is megtalálhatóak és már sokkal egyér-

telműbben azonosíthatóak a felfutó élen talált $B_2 \approx 27$ T, és $B_4 \approx 68$ T mágneses terekhez tartozó fázis átalakulások. Ezek mellett itt még két kisebb fázisátalakulás is azonosítható $B_1 \approx 13$ T-nál és $B_3 \approx 54$ T-nál.

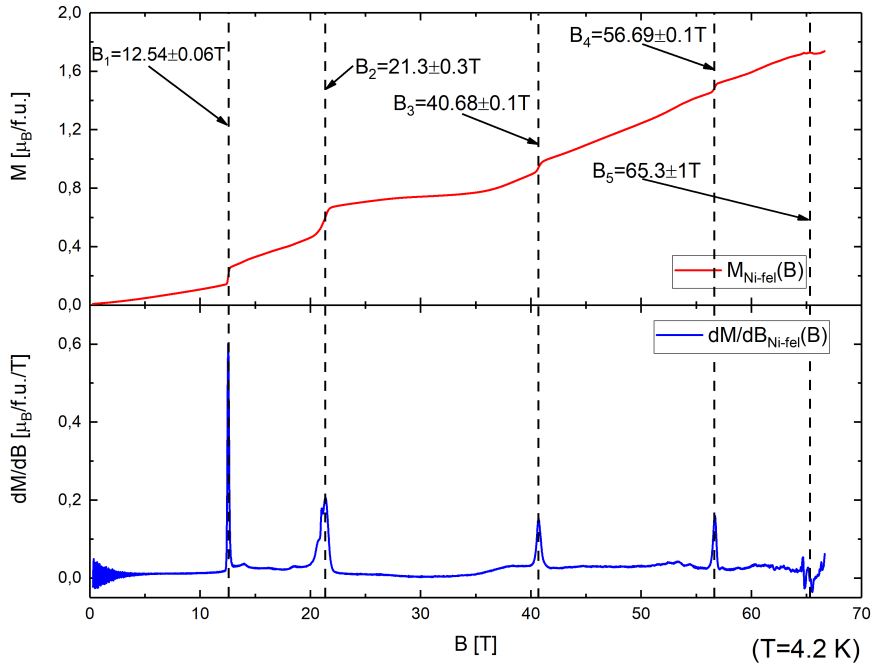


32. ábra: A $LiNiPO_4$ mágnesezettsége, és a mágnesezettség mágneses tér szerint deriváltja a mágneses tér függvényében, a mágneses impulzus lefutó éle mentén $T = 5$ K-en. A grafikonon fel vannak tüntetve a fázis átalakulásokhoz tartozó mágneses terek, a hibáikat a csúcsok félértékszélességéből becsültem.

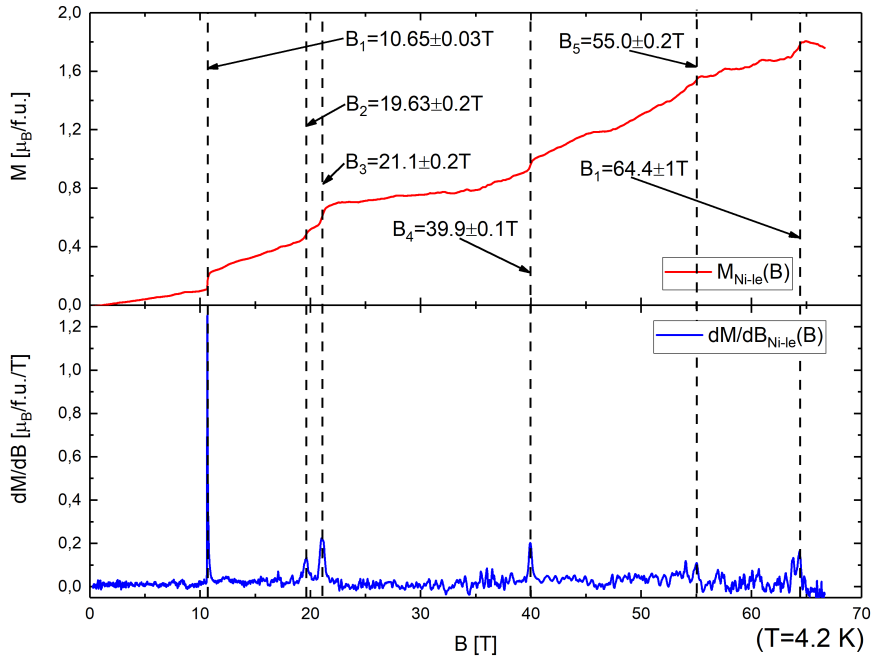
Eddigi eredmények ismeretében fel ajánlották a kutatók akikkel együtt dolgoztunk a mérés folyamán, hogy az LNCMI-ben található nem-destruktív impulzus mágneses terekben meg vizsgálják a mágneses fázisokat 70 T-ig, a megagauss mérésekből pedig ismert, hogy nagyobb terekben a mágnesezettség szaturálódik. Ez a rendszer azért mutathat többlet információkat, mert ennek jóval kisebb a zaja, illetve mert a Megagauss-hoz képest sokkal lassabban változik benne a tér. Az átalakulások egy része elsőrendű, melyeknél a minta állapota függ az előletről.

A mérés kiértékelése a nem-destruktív mérésnél is ugyan úgy történt mint a megagauss méréseknél, csak a mágnesezettség abszolút értékének meghatározásához egy más skála faktort kellett meghatározni. A felfutó él mentén mért adatok a 33. ábrán láthatóak. Ezen a grafikonon jól látható, hogy mennyivel jobb jel-zaj viszonyt lehet elérni ezzel a mérőberendezéssel. Továbbá az is megfigyelhető, hogy a fázisátalakulások amiket a 32. ábrán azonosítottunk megjelennek itt is. A nagy része kisebb mágneses tereknél ahogy vártuk a hosszab impulzus idő miatt, de $B_4 = 56.7$ T-ás fázis határt az előző mérésben $B \approx 54$ T-nál találtuk meg. Továbbá egy új a fázis határt is találtunk $B = 40.7$ T-ás mágneses térenél.

A lefutó él mentén a mágnesezettség görbe egy kicsit zajosabb, 34. ábra, de még mindig viszonylag pontosan meg lehet határozni vele a fázis határokat. Szinte ugyan azoknál a mágneses mezőknél találtunk fázis határokat ahol a felfutó él esetében is. Egyetlen új fázis határt találtunk $B_2 = 19.6$ T-nál.



33. ábra: A LiNiPO_4 mágnesezettsége, és a mágnesezettség mágneses tér szerint deriváltja a mágneses tér függvényében, a mágneses impulzus felfutó éle mentén $T = 4.2\text{ K}$ -en, nem-destruktív impulzus térrel mérve. A grafikonon fel vannak tüntetve a fázis átalakulásokhoz tartozó mágneses terek, a hibáikat a csúcsok félértékszélességéből becsültem.



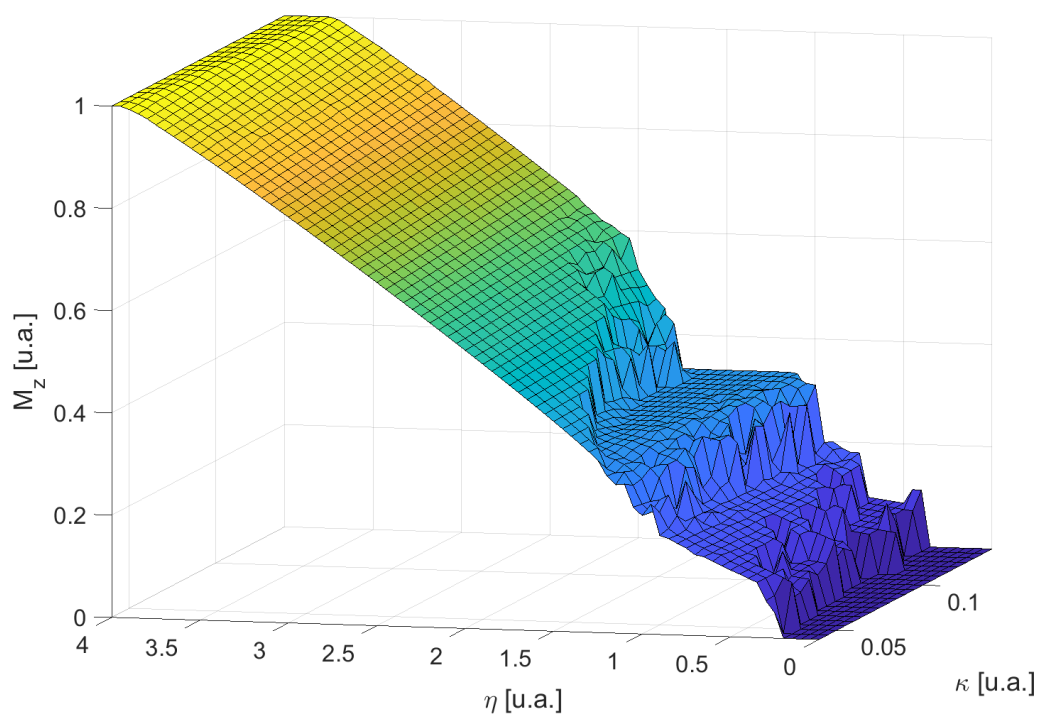
34. ábra: A LiNiPO_4 mágnesezettsége, és a mágnesezettség mágneses tér szerint deriváltja a mágneses tér függvényében, a mágneses impulzus lefutó éle mentén $T = 4.2\text{ K}$ -en, nem-destruktív impulzus térrel mérve. A grafikonon fel vannak tüntetve a fázis átalakulásokhoz tartozó mágneses terek, a hibáikat a csúcsok félértékszélességéből becsültem.

A LiNiPO_4 esetében a megagauss mérésel csak a két legjelentősebb fázisátalakulás helyét tudtuk pontosan meghatározni, illetve két kisebb fázishatárt figyeltünk meg viszonylag nagy bizonytalansággal. Ennek a fő oka az, hogy a nikkeles mintában sokkal kisebb jelűek a fázisátalakulások, mert a nikkelnek kisebb a spinje ($S_{Ni} = 1$, $S_{Fe} = 2$), illetve mivel több fázisátalakulása van a nikkeles mintának, ezért azok a fázisátalakulások kisebb mágnesezettség változással járnak. Ezen felül az is megnehezítette a fázisok megfigyelését itt, hogy nagyon rövid a pulzus időtartama amit a minta mágneses átalakulásai nem mindig tudnak kellően gyorsan lekövetni, ezért a fázisátalakulások elmosódhatnak. Viszont a nem-destruktív impulzus terekkel végzett lassabb mérésekben, már több fázisátalakulást figyeltem meg, mint a megagauss mérésnél. Az utóbbi mérés alapján (34. és 33. ábra) a mágneses fázisok a következő módon követik egymást. A mágnesezettség $B_1 \approx 11.5$ T-ig nagyon kis meredekséggel nagyjából lineárisan nő. Majd egy fázisátalakulás történik, ahol a mágnesezettség ugrik, és a mágnesezettség meredeksége is meg nő. Ezek után egyenes arányosan nő a térrel mágnesezettség egészen $B_2 \approx 19.6$ T-ig, ahol egy ugrást követően tovább nő a mágnesezettség $B_3 \approx 21.2$ T-ig ahol egy újabb fázisátalakulás után lesz egy nagyobb szinte vízszintes rész a mágnesezettségi görbében. Ez a mágnesezettség plató a szaturációs érték $1/3$ -nál jelenik meg. Ezek után a következő fázisátalakulás $B_4 \approx 40.2$ T-nál látható, mely után pedig ismét lineárisan növekszik a mágnesezettség $B_5 \approx 55.8$ T-ig, majd kisebb meredekséggel növekszik tovább a mágnesezettség egészen $B_6 \approx 68$ T-ig (ezeket a tereket a Megagaussos mérésből határoztuk meg, mert sima tekerceses méréseknél nagyon közel vagyunk már a maximális térhez, ezért ott nem egyértelmű, hogy az a szaturáció) ahol szaturálódik a mágnesezettség értéke az elméletileg várt maximális érték közelében.

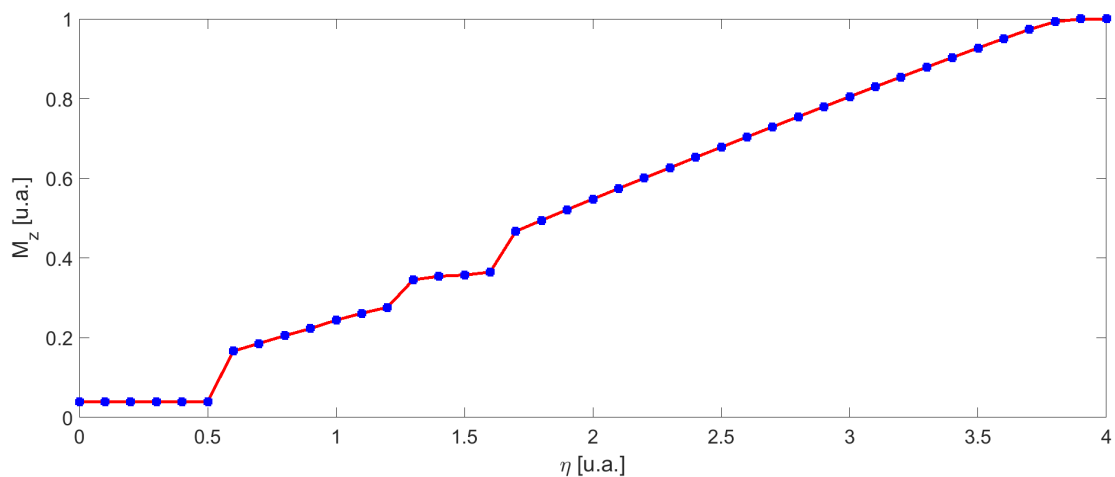
Ezt a fázisdiagramot egy 1 dimenziós spin lánc modellben értelmeztem. A klasszikus modellel az első- és másodsomszéd kicserélődési kölcsönhatás, anizotrópia és külső mágneses mező alakítja ki a mágneses elrendeződést. Ezt a modellt már nem lehet analitikusan megoldani, ezért a MATLAB kódommal (8. fejezet) numerikusan határoztam meg az energia minimumot jelentő állapotot. A 3.3. fejezetben kiszámolt modellt erősen módosítani fogja az anizotrópia, de a gyenge anizotrópiás határesetben hasonló spirális spin elrendeződésű fázisokat is várunk hasonlóan a korábbi modellhez, ha a J_1 és a J_2 aránya kisebb mint 4. A modellt $J_2 = 0.3J_1$ paraméter beállítás mellett vizsgáltam a mágnesezettséget az anizotrópia és a külső tér függvényében különböző értékekre, és azt találtam, hogy a számunkra érdekes intervallum az $0 < \eta < 4$, és $0.04 < \kappa < 0.14$. Ezen az intervallumon kiszámoltam numerikusan a mágnesezettséget, ami a 35. ábrán látható. Itt egy 18 atomból álló spin láncot modellezett a program, mert túl sok atom esetén a könnyen beragad lokális minimumokba és meg nő a futási idő, túl kevés esetén pedig nagyon jelentősek a szélén levő spinek miatti torzulás (mert azoknak nincsenek szomszédjai). A numerikus optimalizáció a fázishatárok közelében nem mindig találta meg a globális minimumot, aminek következménye a szemmel látható "zaj tüskék" az ábrán.

A 35. ábrán látható fázisdiagramról megállapítható, hogy a LiNiPO_4 mágnesezettség görbéjére emlékeztető M-B görbét körülbelül $\kappa = 0.09$ környékén találhatunk, ezért kiszámoltam a programmal a mágnesezettséget $\kappa = 0.09$ -re a mágneses mező függvényében. Ez látható a 36. ábrán, ami emlékeztet a kísérleti mágnesezettség görbékre, azonban van néhány fázis átalakulás ami a modellemben nem jelenik meg, de a mérésben igen. Az egyszerű 1 dimenziós spin lánc modell nem tökéletesen írja le az anyag viselkedését, de kvalitatívan sikerült reprodukálni a főbb fázisokat.

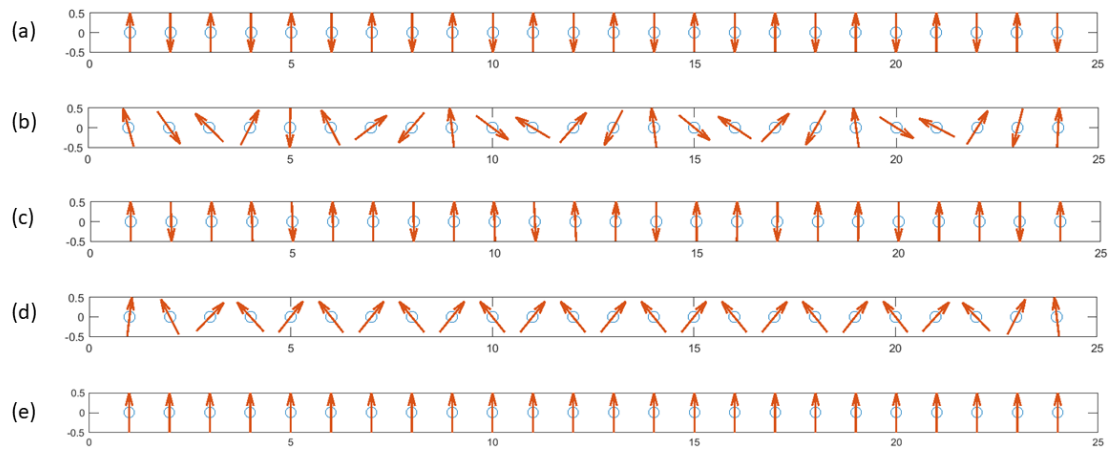
A 36. ábrán látható fázisdiagramon 5 fázist különíthetünk el egymástól. Kis mágneses terekben antiferromágneses spin rend található zérus mágnesezettséggel (37.(a)). Ezt követően ugrás szerűen nő a mágnesezettség és egy spirál szerű elrendeződés alakul ki a spin láncban (37.(b)). A tér növekedésével egyre nő a mágnesezettség, mert torzul a spirál szerkezet és a spinek egyre jobban hajlanak a külső tér irányába. A spirál állapotot követő mágnesezettség plató fázisban a spinek olyan kollineáris szerkezetbe állnak be, hogy két spin külső tér irányába áll egy pedig vele ellentétesen (37.(c)), tehát egy ilyen 3 spinből álló bázisokból épül fel a spin lánc. A mágneses teret tovább növelve egy kétalrác rend alakul ki, melyben a spinek a tér irányába kihajlanak (37.(d)), és a külső tér növekedésével arányosan nő a mágnesezettség ahogy a spinek egyre kisebb szöveget zárnak be a térrel. Végül véges térnél szaturálódik a mágnesezettségértéke amikor a spinek ferromágneses rendeződésbe állnak be (37.(e)). Feltehetően a valós mintában is ilyen spin struktúrák jelennek meg, melyet az alacsony terű esetben neutronszórás kísérletek is megerősítenek.[7]



35. ábra: A mágnesezettség mágneses tér és anizotrópia függése, melyet a klasszikus energia minimalizálásával számoltam egy MATLAB kóddal $J_2/J_1 = 0.3$ beállítás mellett.



36. ábra: A mágnesezettség térfüggése, melyet a klasszikus energia minimalizálásával számoltam egy MATLAB kóddal $J_2/J_1 = 0.3$, és $\kappa = 0.09$ beállítás mellett.



37. ábra: Az energia véges spin láncon történő minimalizálásából meghatározott spin rendek. Az (a)-tól (e)-ig tartó spin rendeződések sorban a 36. ábrán látható fázisokhoz köthetőek.

6. Összegzés

A kutató munkám során méréseimet az LNCMI (Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses) Toulouseban, Franciaországban található Megagauss generátorával végeztem. Kísérleteim során megismerkedtem az impulzus mágneses terek létrehozásának technikai alapjaival, valamint elsajátítottam a differenciális mágneses szuszceptibilitás mérést. Elvégeztem a kísérleti adatok analizisét és meghatároztam két anyag a LiFePO_4 és a LiNiPO_4 alacsony hőmérsékletű, $T=5\text{K}$ -es mágnesezettség görbét.

A LiFePO_4 esetén elsőként mértem meg a nagy terű ($B > 25\text{T}$) mágnesezettség görbét. Az így kapott mágnesezettségi görbén három fázist figyeltem meg, amiket két jól definiált fázishatár választ el egymástól. Ezt a fázis diagramot értelmezni is tudtam egy anizotróp kétalrács anti-ferromágneses modell segítségével. Az irodalomban már ismert modellben két spin között ható kicserélődés kölcsönhatás, anizotrópia és külső mágneses mező egymás közötti versengését vettem figyelembe, és ez alapján analitikusan meghatároztam hogy hol milyen fázisok fognak megjelenni a rendszerben. Ez a modell meglehetősen pontosan megegyezett a mérésben kapott eredményekkel, ezért feltehető, hogy a valóságban is egy két spin alrács rendeződésbe állnak a spinek. A modell alapján kis mágneses térben antiferromágneses rendeződésben állnak a spinek, majd egy spin-flop átalakulással fog először ugrásszerűen nőni a mágnesezettség ($B_{spin-flop} = 31.6\text{T} \pm 1.5\text{T}$), majd lineárisan növekszik ahogy a spinek szimmetrikus kihajlása egyre kisebb lesz, mígnem véges térben szaturálódik a mágnesezettség ($B_{szaturacio} = 56.1\text{T} \pm 2\text{T}$), és beállnak a spinek teljesen a tér irányában. A modell számítások kísérleti adatokkal történő összevetéséből meghatároztam az anizotrópia kicserélődéshez mért nagyságát.

A LiNiPO_4 mintán a mágnesezettségi görbét először mértem meg a 30T fölötti mágneses térben. A megagauss méréseknél néhány eddig ismeretlen fázis átalakulást azonosítottam, illetve meghatároztam a mágnesezettség szaturációs értékét és a hozzá tartozó teret. Alacsonyabb impulzus terekben mért adatokból (amiket francia kollégák Dr. A. Miyata, és Dr. G. Ballon mértek le távozásunk után az LNCMI-ben), pontosabban meg lehetett határozni az alacsony terű fázisokat, és a nagy terű fázisokat is, mert 70T körül mérték ami éppen a szaturáció környékén van amit a megagauss méréssel meghatároztunk. Ezek után egy MATLAB kóddal lemodelleztünk egy 1 dimenziós spin láncokat, és azt tapasztaltuk, hogy nagyon hasonló mágnesezettségi görbéket kapunk. Ez alapján a modell alapján meg tudtuk határozni a mérés során kapott több fázisban is a a spinek rendeződését.

7. Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni a témavezetőmnek Dr. Bordács Sándornak kísérleti és elméleti munkához nyújtott iránymutatást és segítséget. Dr. A. Miyata mérések lebonyolításában nyújtott segítségét. Köszönettel tartozom Dr. A. Miyata-nak és Dr. G. Ballon-nak hogy lemérték és rendelkezésemre bocsájtották a nem-destruktív mágnesekkel végzett kísérletek eredményeit. Továbbá köszönöm Dr. V. Kocsis-nak a LiFePO_4 , és LiNiPO_4 egykristály minták növesztését valamint a mintákon 14 T-ig végzett mágnesezettség méréseket.

Hivatkozások

- [1] A. Tóth, P. Koppa, *Kísérleti Fizika 2 jegyzet* (2013)
- [2] C. G. Shull, W. A. Strauser, and E. O. Wollan *Phys. Rev.* **83**, 333 (1951)
- [3] I. Kornev et al., *PRB* **62**, 12247 (2000).
- [4] S. Fusil, V. Garcia, A. Barthélémy, and M. Bibes, *Annu. Rev. Mater. Res.* **44**, 91 (2014).
- [5] J Sóllyom, *Modern szilárdtest-fizika alapjai I.* (ELTE Eötvös Kiadó, 2009).
- [6] R. Toft-Petersen et al., *Phys. Rev. B* **92**, 024404 (2015).
- [7] T. B. S. Jensen, et al., *PHYSICAL REVIEW B* **79**, 092412 (2009)
- [8] V. M. Khrustalyov, V. M. Savytsky, and M. F. Kharchenko *Low Temp. Phys.* **42**, 1126 (2016);
- [9] R. Toft-Petersen et al., *Phys. Rev. B* **95**, 064421 (2017).
- [10] N. Miura, *Physica B: Condensed Matter* **201**, 40 (1994).
- [11] E. A. Turov, *Physical Properties of Magnetically Ordered Crystals* (Academic Press, 1965)
- [12] Jiying Li, *et al.*, *Phys. Rev. B* **79**, 174435 (2009)
- [13] <https://crystallography365.wordpress.com/2014/04/29/lifepo4-the-unexpected-battery-success-story/>
- [14] <http://www.toulouse.lncmi.cnrs.fr/spip.php?rubrique36&lang=en>
- [15] <http://www.toulouse.lncmi.cnrs.fr/spip.php?rubrique10&lang=en>

