

MAGNETO-OPTIKAI SPEKTROSKÓPIA A MODERN SZILÁRDTESTKUTATÁSBAN – AVAGY A LÁTHATÓ MÁGNESSEG –

Kézsmárki István

PhD, egyetemi docens,
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Fizika Tanszék
kezsmark@dept.phy.bme.hu

A látás, bár csak egyike az öt alapvető érzékünknek, önmagában nagyon sokrétű információt közvetít felénk a környező világból. A túlélés szempontjából talán legfontosabb ezek közül a kontraszt – a tárgyak felületének, kiterjedésének, távolságának – érzékelése. Ezen túl a látvány sokszínűsége számos, az élethez nélkülözhetetlen ismeretet juttat még el hozzánk: a színek kavalkádját nem csak esztétikai értékkel bír, az élővilágban legtöbbször határozott funkciója van, differenciál, kiemel, elrejt... A látás képességére ritkán tekintünk úgy, mint a fény és az anyag közti kölcsönhatásnak köszönhető adományra. Hasonlóképpen, szemünkre – amely a fény intenzitásán túl képes színeket észlelni, azaz felbontani a spektrumot különböző energiájú fotonokra – nem úgy gondolunk, mint egy kiváló és érzékeny optikai spektrométerre, pedig méltán tehetnénk. Bár a modern spektrométerek észlelési tartománya jóval szélesebb, mint amit a szemünk képes átfogni (a mikrohullámoktól a röntgenig terjed), úgy tűnik, a létért folytatott küzdelemben elegendő befogadnunk a látható fény tartományából kapott információkat. Ráadásul az evolúciós tanulási folyamatban – újabban tudományak is

hívjuk – az önmagáért beszélő látványon túl kevésbé nyilvánvaló, közvetett ismeretekre is szert tettünk. Egy vörösen izzó tárgyat nem érintünk meg, még ha nem is érezzük távolról a melegét. Átlátszó anyagok esetén tudjuk, hogy szigetelőkkel van dolgunk, melyek nem vezetnek az elektromos áramot, míg csillogó, jól tükröző felületek esetén sejtjük, hogy fémből készültek. Ha egy közeg opálos, szórja a fényt, annak az az oka, hogy sűrűség-ingadozásokkal van teli. Feltehetjük magunknak a kérdést, hogy *mi az anyagi tulajdonságoknak az a legtagabb köre, amit látásunk révén megismerhetünk*. Pusztán ránézésre meg tudjuk-e mondani egy tárgyról, hogy könnyű-e vagy nehéz? Mágneses avagy nem? Sós vagy édes?

*Jobb- és balkezesség
a fény-anyag kölcsönhatásban*

Az utóbbi két kérdésre Michael Faraday és Louis Pasteur nyomán mintegy másfél évszázada már tudjuk, hogy a válasz: igen. Faraday 1845-ben megfigyelte, hogy mágneses térbe tett anyagokon áthaladva a fény polarizációja megváltozik, aminek segítségével eldönthetjük, a látott tárgy mágneses-e (Faraday, 1846). Négy évvel később Pasteur felfedezte,

hogy borkősavkristályok mágneses tér nélkül is képesek elforgatni a lineárisan polarizált fény polarizációs síkját.¹ Ráadásul két kristály, melyek formájukat tekintve egymás tükörképei, ellentétes polarizáció-változást okoz. Az így szétválogatott jobb- és balkezes kristályokat feloldva azt találta, hogy ezen tulajdonságuk az oldatban is megmarad, és ennek alapján megjósolta az úgynevezett királis szerkezetű molekulák létezését. A két királis módosulat vagy enantiomer, bár egymás síkra vetített tükörképei, más módon fedésbe nem hozhatók, ahogyan igaz ez jobb és bal kezünkre. Azóta tudjuk, hogy kiralitással rendelkezik a bennünket alkotó szerves anyagok – aminosavak, cukrok és enzimek – többsége, sőt vércukorszintünket is gyakran ezen az elven, optikai úton mérjük.

A két tudós által leírt jelenségek, a mágneses cirkuláris kettőtörés és a természetes cirkuláris kettőtörés lényegét könnyen megérthetjük. Az utóbbi esetben, mint Pasteur rámutatott, a királis – jobb- vagy balkezes – szerkezetek különbséget tesznek a kiralitás tulajdonságát szintén hordozó fotonok között, az anyagbeli *fénysebesség eltérő lesz jobb- és balkezes fotonokra*. Így a kezdetben lineárisan polarizált fény, amely e két állapot egyenlő arányú keveréke, polarizációja megváltozik, ha a közeg az egyik enantiomerből többet tartalmaz. Az irodalomban gyakran használt optikai forgatás elnevezés félrevezető lehet, ugyanis nem pusztán a polarizációs sík elfordulásáról van szó, hanem a mintán áthaladó vagy arról visszaverődő fény általános esetben elliptikusan polarizálttá válik, amit a Θ és az

¹ Pasteur felfedezésének voltak előzményei. François Jean Dominique Arago már 1811-ben kvarckristályoknál megfigyelte a jelenséget, amit ugyanebben az időben Jean-Baptiste Biot szintén tapasztalt szerves molekulák gőzében és oldatában.

η paraméterekkel jellemezhetünk. Az előbbi azt írja le, hogy a szórt fény polarizációs ellipszisének nagytengelye mennyire fordul el a beérkező fény polarizációs síkjához képest, míg az utóbbi az ellipszis kis- és nagytengelyének arányát adja. Faraday azt tapasztalta, hogy *mágneses térbe helyezve tetszőleges anyag cirkuláris kettőtörést mutat, ami az időtükrözési invariancia sérülésének általános következménye*. A természetes optikai forgatással analógiában gondolhatunk rá úgy is, hogy a mágneses tér jelenlétében az anyagban lévő elektronok maguk is királis objektumokká válnak, és a fotonok saját kiralitásuktól függő módon szóródnak rajtuk. A jelenséget először optikailag átlátszó anyagoknál figyelték meg, de fellép fényt elnyelő közegek esetén is, ekkor magneto-cirkuláris dikroizmusnak nevezzük, míg felmágnesezett felületről való visszaverődés esetén magneto-optikai Kerr-effektusról beszélünk.

Meg kell jegyezzük, hogy Pasteur és Faraday a természetes és mágneses cirkuláris kettőtörés felfedezésekor nem pusztán a szemükre hagytak. Mivel a szem nem érzékeny a fény polarizációjára, méréseikben segédeszközként polarizátort alkalmaztak. Éppen ezért mégsem biztatnék senkit arra, hogy pusztán szemmel próbálja meg egy anyagról eldönteni, hogy mágneses-e, illetve sós-e vagy édes.

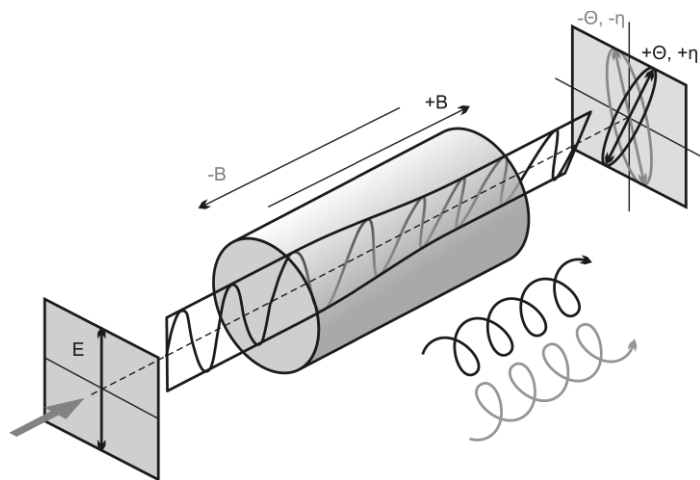
A látható, valamely érzékünk által közvetlenül is észlelhető dolgok megismerése és megértése minden korban intenzíven foglalkoztatta az embert, és a kutatások előterében állt. Ebben komoly szerepet játszik a személyes tapasztalás öröme, ellentétben az általunk csak közvetett módon, komplex kísérletek és absztrakciók révén megismerhető dimenziókkal és mérettartományokkal, mint amilyen például az anyag szubatomi skálája. Nem

véletlen, hogy a *cirkuláris kettőtörést is először a látható fény tartományában fedezték fel, bár megnyilvánul a teljes elektromágneses spektrumban*. Néhány évtizeddel később, 1879-ben Edwin Hall megfigyelte a jelenség egyenáramú analógját. Azt találta, hogy ha a mágneses térbe helyezett vezetőre az indukcióra merőleges síkban elektromos feszültséget kapcsol, akkor nem csak longitudinális (feszültséggel párhuzamos) áram folyik, hanem megjelenik egy transzverzális (a mágneses térre és a feszültségre egyaránt merőleges) áramkomponens is – ez a jól ismert Hall-effektus (Hall, 1925). Majd fél évszázados késéssel követte ezt a ciklotron rezonancia, a mágneses magrezonancia és az elektron spin rezonancia felfedezése, illetve a mindössze két évtizede alkalma-

zott röntgen mágneses cirkuláris kettőtörés. Mindezek háttérben a korábban tárgyalt jelenségkör áll.

Mágnesség nagy érzékenységű optikai detektálása akár mikroszkopikus skálán

Mivel a magneto-optikai effektusok jóval erősebbek ferromágneses anyagokban, mint amit paramágnesek mutatnak laboratóriumi körülmények között előállítható terekben, elterjedten használják őket az anyagok spontán mágnességének mérésére. A rájuk alapozott kísérleti technikák kiváló érintés- és roncsolásmentes vizsgálati módszerek, hiszen a fotonok polarizációs állapotát, a fényszóródás során abban bekövetkező változást használjuk detektorként. Ha biztosítani tudjuk,



1. ábra • A Faraday által először megfigyelt magneto-optikai forgatás jelensége. Mágneses térbe helyezett anyag esetén az elektromágneses hullámok leírásánál nem választhatunk tetszőlegesen két ortogonális polarizációs állapotot, ahogy azt vákuumban, izotróp közegben vagy magas szimmetriájú kristályokban megszoktuk. Ehelyett a két cirkuláris polarizációjú állapot – jobb- és balkezes kiralitású fotonok – adja a Maxwell-egyenletek hullámmegoldását. A vákuumból érkező lineárisan polarizált fény a mágneses anyagban nem lesz polarizációs sajátállapot, azaz a két királis állapot eltérő terjedésének köszönhetően a polarizáció megváltozik, elliptikussá válik. Hasonlóan, a Pasteur által felfedezett természetes optikai forgatás esetén az anyag királis szerkezete miatt lesz eltérő a fénysebesség a jobbra és balra cirkuláris fotonokra.

hogy a polarizáció a fény terjedése során ne változzon, leszámítva a mágneses anyaggal való kölcsönhatást, akkor a mérési információ kiolvasása nem lokális: a fényforrást követő polarizátor és a fotodetektor előtt található analizátor tetszőleges távolságra szeparálható a vizsgált mintától. Ez lehetőséget teremt arra, hogy anyagok mágneses viselkedését akár extrém körülmények (alacsony hőmérséklet, nagy mágneses tér, magas hidrosztatikus nyomás) között is figyelemmel kísérhessük, a nyalábot egy optikailag átlátszó ablakon keresztül juttatva a mintát tartalmazó térrészbe.

Ráadásul a módszer gyakran érzékenyebb még a szupravezető kvantum interferométerre alapozott, köztudottan nagy pontosságú mérőrendszereknél is. Különösen igaz ez ultravékony, mindössze néhány atomi rétegből álló mágneses filmek vizsgálatánál. Ilyen vastagságú fémek, illetve kis tiltott sávú félvezető rétegek nem teljesen átlátszóak, már szabad szemmel is láthatók. Az optikai és magneto-optikai spektroszkópiában egyaránt érvényesül az az elv, hogy amit látunk, azt meg is tudjuk mérni. Valóban, néhány nanométer vastagságú anyag mágnességének detektálására ez az egyetlen, kellő érzékenységű mérési eljárás. Ráadásul, lefókuszálva a fénynyalábunkat a felület mindössze egy négyzetmikronos tartományára összpontosíthatunk, azaz egy ezred köbmikronnyi anyag mágnességét is megmérhetjük. Ez a térbeli felbontás lehetővé teszi a mágnesség laterális változásának nyomon követését mikrométeres mérettartományban, betekintést nyújtva például a mágneses alkotók térbeli eloszlásába vagy az anyag doménszerkezetébe.

A magneto-optikai mikroszkópia eredményességét jól szemlélteti a következő példa, ahol egy anyagcsalád mágneses fázisdiagramját tudtuk feltérképezni mindaddig egyedül-

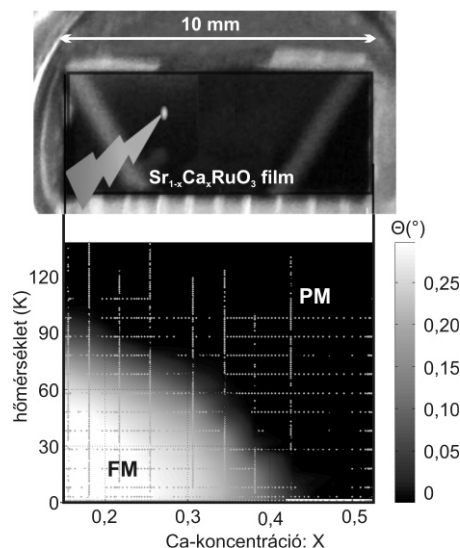
álló részletességgel. A SrRuO_3 egy ferromágneses fém, melyben lényegében mind a mágnességért, mind az elektromos vezetőségért a Ru^{4+} ionok elektronjai felelősek. Ebben a vegyületben a Sr-ot Ca-ra cserélve – ezzel egyik ion töltésállapotát sem változtatva – a mágnesség eltűnik, bár a rendszer fémes marad. Ennek oka, hogy az erősen eltérő ionsugarú Sr^{2+} és Ca^{2+} cseréjével a kristályszerkezet megváltozik, és a szomszédos Ru^{4+} ionok közötti mágneses kölcsönhatás, amely ferromágnesesen képes rendezni a spineket, lecsökken. A mindennapi életben gyakran találkozunk hőmérsékletváltozás hatására bekövetkező fázisátalakulásokkal, ilyen például a víz fagyása vagy olvadása. A fázisátmeneteknek létezik egy másik osztálya, az úgynevezett kvantum fázisátalakulások, amikor abszolút zérus hőmérséklethez közel valamely külső hatásra vagy az összetétel bizonyos értékénél változnak meg radikálisan az anyag tulajdonságai. A kutatók széles körét foglalkoztatja a kérdés: vajon a fenti anyagcsaládhoz hasonló rendszerekben az összetevők folytonos változtatásával egy kritikus értéknél ferromágneses-paramágneses kvantum fázisátmenet következik be? Ennek eldöntésére egy olyan atomi réteg simaságú (ún. epitaxiális növesztéssel készített) vékony réteget használunk, ahol a koncentráció a film síkjában egy irányban egyenletesen változik, azaz ahogyan a 2. ábra mutatja, a $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ mintában a Ca-tartalmat jelentő x paraméter a pozíció függvénye. Közel zérus hőmérsékleteken ($T=2\text{K}$) a mintát egy néhány mikron átmérőjűre lefókuszált lézernyalábbal végigpásztáztuk, és a magneto-optikai forgatásból meghatároztuk a lokális mágnességet a pozíció, vagyis a Ca-koncentráció függvényeként. A mérést magasabb hőmérsékleteken megismételtük, feltérképeztük ezáltal a $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$

anyagcsalád mágneses fázisdiagramját. A Ca-koncentráció és a hőmérséklet egy kiterjedt tartományában a rendszer ferromágneses viselkedést mutat. Azt találtuk: a Ca-koncentráció növelésével az átalakulás hőmérséklete folytonosan csökken, és közel azonos Sr- és Ca-tartalom esetén zajlik le a ferromágneses állapotból paramágnesesbe vivő kvantum fázisátalakulás (Hosaka et al., 2008).

Magneto-optikai spektroszkópia a modern szilárdtestkutatás és anyagtudomány szolgálatában

A magneto-optikai Kerr-effektusra – illetve a mágneses cirkuláris kettőstörés más megjelenési formáira – alapozott nem-diagonális optikai spektroszkópia a polarizált fénynek mágneses anyagokon történő szóródását követő polarizációváltozást, polarizáció elfordulást (Θ , η) méri a fotonenergia függvényében. A módszer a mágnesezettség optikai úton történő detektálásán messze túlmenően lehetővé teszi más fundamentális fizikai paraméterek meghatározását (Sugano et al., 1996; Antonov et al., 2004). A molekulák, kristályos és amorf anyagok elektronszerkezetének megismeréséhez leggyakrabban infravörös spektroszkópiát használunk, ahol a fotonok energiájának függvényében vizsgáljuk, hogy milyen mértékben nyelődik el a fény az anyagban, vagy éppen verődik vissza annak felületéről. Így megadhatjuk a kristályt alkotó atomok elektron nivóiból formált sávok szélességét és az őket elválasztó tiltott sávokat, egyszóval az anyag sávszerkezetét. Ennek tükrében már meg tudjuk mondani, hogy fémmel, félvezetővel vagy nagy tiltott sávú szigetelővel van dolgunk. Kölcsönható elektronrendszerek fontos sajátja, hogy bennük az elektronok (töltés, spin vagy pálya szabadsági fokuk révén) komplex mintázatokat,

rendeződési formákat hoznak létre. Az elektronok közötti korreláció abban is megnyilvánul, hogy külső hatásra kollektíven reagálnak: mint ahogy emberi közösségekben is tapasztalunk csoportos reakciót, úgy egy teljes elektronrendszer állapota is megváltoz-

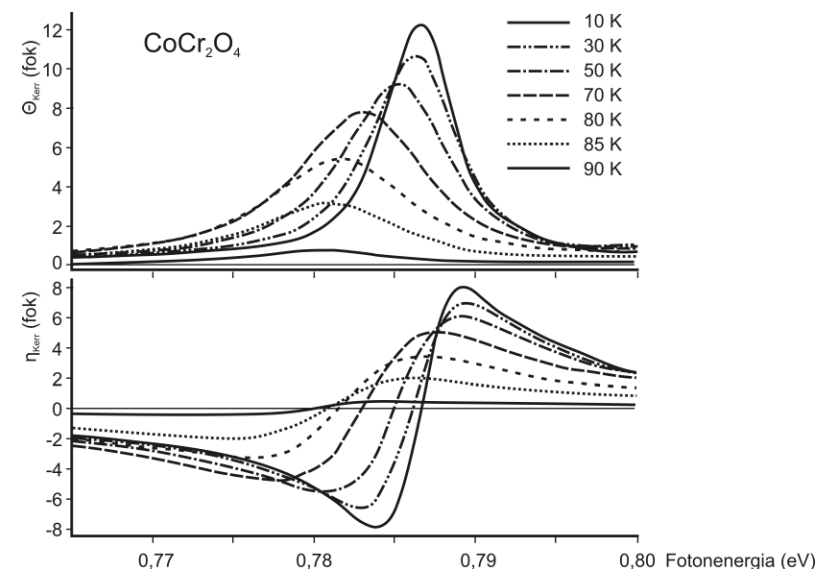


2. ábra • Az ábra felső része a molekulásugaras epitaxiális növesztéssel előállított $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ mágneses vékony réteget mutatja. A Ca-tartalom a minta síkjában balról jobbra haladva az $x=0,15-0,53$ tartományban egyenletesen változik. A méréshez használt pásztázó fénynyaláb, melynek foltátmérője a minta felületén néhány mikron, sematikus szintén fel van tüntetve. Az ábra alsó részlete egy szintérikép, amely a Ca-koncentráció és a hőmérséklet által meghatározott fázisikon mutatja a magneto-optikai forgatás erősségét, ami arányos a film lokális mágnesezettségével. A színek és a Θ -val jelölt magneto-optikai Kerr-forgatás közötti kapcsolatot a jobb oldali skála mutatja. A fázisdiagram két jól elkülöníthető tartományra bomlik: a világos ferromágneses és a sötét paramágneses régióra.

hat egyetlen foton elnyelésekor. Ezen kollektív gerjesztésekről is számot ad az optikai spektrum (Kézsmárki et al, 2008; Okimoto et al., 2007).

A magneto-optikai spektroszkópia tovább árnyalja a képet, hiszen képes azt is megmondani, mely elektronsávok mágnesesek, mekkora az elektronok közötti mágneses kicserélődési kölcsönhatás, erős-e a mágneses elektronok relativisztikus eredetű spinpálya csatolása, illetve a kollektív gerjesztések megváltoztatják-e az anyag mágneses tulajdonságát. Komplex mágneses rendszerek esetén pedig specifikus információt szolgáltat az egyes összetevőkről: *összetett kristályos anyagok esetén ez az „ion-szelektivitás” lehetőséget kínál az egyes mágneses alrácok különálló vizsgálatára* (Kézsmárki et al., 2005; Mihály et al., 2008).

A CoCr_2O_4 spinell szerkezetű szigetelő kristály alacsony hőmérsékleten úgynevezett multiferro rendet mutat, azaz a ferromágnesesség (jelen esetben pontosabban szólva ferrimágnesesség) mellett a bonyolult spinstruktúrának köszönhetően ferroelektromosság is megjelenik benne. Ráadásul elektromos polarizációja külső mágneses térrel könnyen változtatható, ami egy koncepcionálisan új információátvitel lehetőségét teremti meg, továbbá jól használható mágneses érzékelőként. Mindezek igen vonzóvá teszik technológiai alkalmazások számára. Ahhoz azonban, hogy e bonyolult mágneses rendszer viselkedését mélyen, mikroszkopikus szinten megértsük, szükség van a kristályt alkotó eltérő ionok mágnesezettségének külön-külön történő detektálására. Ezt sikerült megvaló-



3. ábra • A CoCr_2O_4 ferrimágnes kristály magneto-optikai spektrumában megfigyelt, szigetelőkben eddig példátlan nagyságú Kerr-forgatás. A telekommunikációban leggyakrabban használt közeli infravörös tartományban jelentkező optikai átmenet a Co^{2+} ionok gerjesztésének köszönhető. A mágneses fázisban ($T_c=93\text{K}$ alatt) felnövekvő óriási magneto-optikai aktivitásért részint a Co^{2+} ionok környezete (az úgynevezett lokális kristálytér) másrészt a tökéletesen polarizált alrács-mágnesezettség felelős.

sítanunk magneto-optikai spektroszkópiával, ugyanis a mágneses ionok (Co^{2+} , Cr^{3+}) gerjesztési energiájában jól elkülönülnek egymástól, és függetlenül mérhető. Ráadásul azt találtuk, hogy a Co^{2+} ionok magneto-optikai aktivitása a közeli infravörös és a látható tartományban igen erős: az általunk megfigyelt $\Theta=12^\circ$ magneto-optikai Kerr-forgatás (lásd 3. ábra) mágneses szigetelők esetén abszolút rekordnak számít, és tipikusan két nagyságrenddel nagyobb a jelenleg ipari alkalmazásban lévő anyagokra jellemzőnél.

Összegzés

A nagy mágneses-optikai effektust mutató anyagok az optikai kommunikáció és adattárolás alapvető építőkövei. Mivel közülük csak kevés integrálható a napjainkban elterjedt félvezető technológiákba, nagy igény mutatkozik új mágneses félvezetők előállítására, melyek óriási magneto-optikai aktivitással bírnak. Így a téma napjaink szilárdtestfizikájának egyik legintenzívebben kutatott területévé vált. Sa-

ját kísérleti eredményeinken keresztül igyekeztem betekintést adni a tudományterület néhány érdekes, aktuális kérdéskörébe. Mindezek alapján azt gondolom, hogy a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Fizika Tanszékén folyó magneto-optikai kísérletek mind az alkalmazott technológiák, mind az alapkutatás szemszögéből fontosak. A jelenleg fejlesztés alatt álló egyedi, szélessávú magneto-optikai spektrométer a hozzá csatolt mikroszkóppal együtt – a mágneses rendszerek vizsgálatán túl – komoly interdiszciplináris potenciállal is rendelkezik. Kiváló eszköz lehet fehérvék másodlagos szerkezetének meghatározására (Greenfield, 2007), hiszen kiterjeszti a proteinek cirkuláris kettőtörésen alapuló vizsgálatát az ultraibolya és látható fény tartományán túl a széles infravörös spektrumra.

Kulcsszavak: *magneto-optikai effektusok, cirkuláris kettőtörés, optikai spektroszkópia, mágneses anyagok, multiferro rendeződési formák*

IRODALOM

- Antonov, Victor – Harmon, B. – Yaresko, A. (2004): Electronic Structure and Magneto-optical Properties of Solids. Kluwer Academic Publishers, Amsterdam
- Faraday, Michael (1846): On the Magnetization of Light and the Illumination of Magnetic Lines of Force. Burndy Library. The Royal Society, London
- Greenfield, Norma J. (2007): Using Circular Dichroism Spectra to Estimate Protein Secondary Structure. *Nature Protocols*. 1, 2876.
- Hall, Edwin H. (1925): Measurement of the Four Magnetic Transverse Effects. *Physical Review*. 26, 820.
- Hosaka, Noriko – Yamada, H. – Shimada, Y. – Bordács S. – Kézsmárki I. et al. (2008): Magneto-optical Characterization on the Ferromagnetic-Paramagnetic Transitions in the Composition-spread Epitaxial Film of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$. *Applied Physics Express*. 1, 113001.
- Kézsmárki I. – Onoda, S. – Taguchi, Y. et al. (2005): Magneto-optical Effect Induced by the Spin Chirality of the Itinerant Ferromagnet $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. *Physical Review B*. 72, 94427.
- Kézsmárki I. – Tomioka, Y. – Miyasaka, S. – Demkó L. et al. (2008): Optical Phase Diagram of Perovskite-type Colossal Magnetoresistance Manganites with Near-half Doping. *Physical Review B*. 77, 75117.
- Mihály G. – Csontos M. – Bordács S. – Kézsmárki I. et al. (2008): Anomalous Hall Effect in (In,Mn)Sb Dilute Magnetic Semiconductor. *Physical Review Letters*. 100, 10721.
- Okimoto, Y. – Matsuzaki, H. – Tomioka, Y. – Kézsmárki I. et al. (2007): Ultrafast Photoinduced Formation of Metallic State in a Perovskite-type Manganite with Short Range Charge and Orbital Order. *Journal of the Physical Society of Japan*. 76, 43701.
- Sugano, Satoru – Kojima, Norimichi (1996): *Magneto-optics*. Springer-Verlag, Berlin