

Spinn-flopp ülemineku iseloomustamine Cr_2O_3 monokristallis VSM ja TMR meetoditega

Bakalaurusetöö

Üliõpilane: Kevin Räpo Juhendaja: Raivo Stern, KBFI, juhtivteadur Kaasjuhendaja: Joosep Link, KBFI, nooremteadur Õppekava: Rakendusfüüsika

Autorideklaratsioon

Kinnitan, et olen koostanud antud lõputöö iseseisvalt ning seda ei ole kellegi teise poolt varem kaitsmisele esitatud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on töös viidatud.

Autor: Kevin Räpo

[Allkiri ja kuupäev]

Töö vastab bakalaurusetööle esitatavatele nõuetele.

Juhendaja: Raivo Stern

[allkiri ja kuupäev]

Töö on lubatud kaitsmisele. Kaitmiskomisjoni esimees: [nimi] [allkiri ja kuupäev]

Sisukord

SI	SSE.	JUHATUS	6							
1	Mag 1.1	gnetismi teooria ja Cr ₂ O ₃ monokristall Magnetismi liigid ja nende omadused	7 7 7							
		1.1.2 Paramagnetism 1.1.2 Figure 1	7							
		1.1.3 Ferromagnetism	7 7							
		1.1.5 Néeli temperatuur 1.1.6 Magnetiline vastuvõtlikkus	8							
	1.2	Osakese spinn	10							
		1.2.1 Spinn Spinn <th< td=""><td>10 11</td></th<>	10 11							
	1.3	Cr_2O_3 kristallograafia	11							
2	Uur	rimismetoodika ja -vahendid	13_{12}							
	2.1	2.1.1 PPMS mõõtevahend	13							
	2.2	2.1.2 VSM optsioon ^[17] \ldots	13 13							
		2.2.1Aatomituum magnetväljas2.2.2Kvadrupool tuum ja selle spekter	$\begin{array}{c} 14 \\ 15 \end{array}$							
		2.2.3 Spinn-kaja ja signaali töötlus	16							
3	Kat 3.1	seseadmed Tehnika	18 18							
	3.2	PPMS ja selle optsioonid	19 19							
	J.J	1 MR Spektromeeter	20 21							
4	Tulemused 22									
	4.1	 4.1.1 VSM: Moment vs magnetväli 4.1.2 VSM+Oven: Magnetiline vastuvõtlikkus laias temperatuurivahemikus 	22 22 23							
	4.2	⁵³ Cr tuumamagnetresonants Cr_2O_3 kristallis	$\begin{array}{c} 25\\ 25 \end{array}$							
		4.2.2TMR tulemused4.2.3Spontaanne magneetuvus vs temperatuur	26 28							
5	VSI	M ja TMR tulemuste arutelu	30							
K	окк	KUVÕTE	32							
TŻ	ÅNU	AVALDUSED	33							
K.	ASU	TATUD KIRJANDUS	34							
LI	SAD LISA	A 1. Parameetrite tabel	36 36							

ANNOTATSIOON

Töö eesmärgiks oli uurida antiferromagnetilise Cr_2O_3 monokristalli spinn flopp üleminekut, et arendada üldist arusaama selle võimalikest tulevikurakendustest, näiteks nagu magnetilised mäluseadmed spinntroonika vallas.

Materjali uurimine viidi läbi laialt kasutatavate magnetomeetria (*vibrating sample magneto-meter* (VSM)) ja tuumamagnetresonantsi (TMR) meetodeid rakendades, mis võimaldavad uurida materjalide mitmesuguseid magnetilisi omadusi. Rakendades laiasid temperatuuri- ja magnetvälja väärtuste vahemikke, sai põhjalikult uurida kristalli omadusi.

Uuritud elektroni spinnide käitumine makroskoopilisel ja mikroskoopilisel tasandil järgis hästi teooriat, kuid tulemustes selgus ka uudne asjaolu, et Cr_2O_3 monokristalli spinn floppi võib vaadelda toimuvana kahes faasis: esimene faas, kus rakendatud väljale vastassuunaline alamvõre pöörab ennast varem, 5.4 T juures ära rohkem rakendatud välja suunas ja teine faas, kus rakendatud välja suunaline alamvõre pöörab ennast 6.0 T juures samuti ära, rakendatud väljast eemale.

Lõputöö on kirjutatud eesti keeles, jaguneb 5 peatüki vahel, sisaldab 22 joonist ja kahte tabelit.

Abstract

The goal of this work was to describe the spin flop transition in an collinear easy-axis antiferromagnetic Cr_2O_3 monocrystal with the vision of gaining more insight into its possible applications; such as in spintronics field, for example, for magnetic memory devices.

The experiments were conducted using commercial vibrating sample magnetometer (VSM) and a home-built nuclear magnetic resonance (NMR) apparatus, allowing to peak into the the everso intriguing magnetic properties of the material. The use of a wide range of temperatures and a strong applied magnetic fields allowed to dive deep into the crystal properties.

Observed electron spins behavior of the Cr_2O_3 crystal via macroscopic and microscopic techniques adheres well the known theory, yet we were able to identify that the spin flop happens in two phases: the first phase being the antiparallel sublattice components, transitioning towards the external field at 5.4 T and the second phase - the parallel sublattice component transitioning away from the external field at 6.0 T.

This thesis is written in Estonian, it consists of 5 chapters, 22 figures and two tables.

SISSEJUHATUS

Vajadus efektiivsema ja võimekama tehnoloogia järgi ei lõppe ilmselt kunagi, alati saab midagi paremaks teha ja alati tulevad ka uued piirangud mängu, mis takistavad teoreetiliste ideede ellu viimist. Tänapäeva mäluseadmed on jõudnud enda võimekusi piirini ja otsitakse uusi materjale, mis nende võimekust edasi arendaks. Elektronil on kaks fundamentaalset omadust, laeng ja spinn (spinni kohta lähemalt saab töö põhiosast lugeda) ja klassikalised mäluseadmed kasutavad ära ainult elektroni laengut. Klassikalise tehnoloogia piiranguteks on selle väiksemaks skaleerimine ja energia efektiivsus. Väga väikestel skaaladel ei tööta enam mäluseadmed ootuspäraselt (termilised või kvantmehaanikalised efektid). Üheks arenevaks valdkonnaks on osutunud spinntroonika seadmed, mis kasutavad ära ka elektroni spinni, lisades neile veel ühe vabadusastme, mistõttu need on klassikaliste mäluseadmetega võrreldes energia-efektiivsemad ja võimekamad. Järgmise sammuna spinntroonika valdkonnas on hakatud rohkem uurima ferromagnetiliste materjalide kõrval antiferromagnetilisi materjale, sest need on palju lubavad enda robustsuse tõttu häirituste suhtes, kõrgema tundlikkuse ja kiiremate dünaamiliste efektide pärast. [1]–[4]

Spinntroonika valdkonnas on üks huvialustest materjalidest antiferromagneetiline Cr_2O_3 , kuid üldine huvi Cr_2O_3 vastu ei ole uus, selle huvitavate omadustega tegeleti juba aastast 1959 [5], [6]. Näidati, et mõndade antiferromagneetikutega võib juhtuda selline nähtus nagu magnetoelektriline (ME) efekt, mis avaldus selles, et kui kristall asetada ühtlasesse magnet- või elektrivälja, siis tekib kristallis vastavalt elektri- või magnetiline dipoolmoment, mis on proportsionaalne rakendatud väljale. Dyzaloshinskii [5] näitas, et Cr_2O_3 peaks seda omadust kajastama ja Astrov [6] kinnitas seda ka eksperimentaalselt hiljem sel samal aastal. Seega on Cr_2O_3 uuritud juba 60 aastat, aga see ei tähenda, et ei oleks enam midagi uurida. Kuna spinntroonika valdkond on suhteliselt uus (umbes 40 aastat vana), siis jätkub avastusi Cr_2O_3 huvitavate omaduste kohta ja kuidas neid täpsemalt tulevikutehnoloogias rakendada. Mõned näited selle kohta on kiired kristallvõre demagnetiseerimise efektid (2 suurusjärku kiiremad, kui ferromagneetikutes), termiliselt genereeritud spinn voolud [7] ja antiferromagnetiline magnetoelektriline operatiivmälu (RAM) [8], mis on ligi 50 korda kiirem, kui ferromagnetiline analoog. Seega on Cr_2O_3 vägagi asjakohane materjal, mida tänapäeval usinalt edasi uurida. Kui ME ja teised ülaltoodud rakendused toimuvad toatemperatuuri ja Cr_2O_3 korrastumistemperatuuri ($T_N = 307$ K), siis meie just sellele piirkonnalee ei keskendunud, vaid meid huvitasid Cr_2O_3 omasused madalal temperatuuril (ca T = 5 K) magnetväljades kuni 14 T ja nullväljas vahemikus $T = 5 - T_N$).

Kuna antiferromagneetikut võib ettekujutada, kui summat kahest vastassuunalisest ferromagnetilisest alamvõrest, siis rakendades piisavalt suurt magnetvälja mööda kristalli kergmagneetuvuse telge, toimub seal selline nähtus nagu spinn flopp (alamvõred pööravad ennast ümber, rakendatud välja sihist sellega ligikaudu ristisihti). Seda nähtust saame lähemalt uurida (vähemalt) kahel erineval viisil: makroskoopilise magneetuvuse (*Vibrating sample magnetometer* ehk VSM) ja tuumamagnetresonantsi (TMR) meetoditega. VSM töötab proovi võngutamisel mõõtepooli sees, millest saab infot magnetmomendi kohta. TMR tööpõhimõte on aatomituumade ergastamine magnetilise resonantsi põhimõttel, kust saab samuti infot proovi magnetiliste omaduste kohta. Põhiline vahe uurimismetoodikatel on see, et VSM võimaldab mõõta proovi makroskoopilisi magnetilisi omadusi ja TMR mikroskoopilisi. Käesolevas töös oli eesmärk lähemalt uurida Cr_2O_3 monokristalli spinn flopp üleminekut nii VSM kui ka TMR meetodite abil, et arendada arusaama Cr_2O_3 magnetilistest omadustest ja nende käitumisest võimalikuks rakendamiseks tuleviku mäluseadmetes.

1 Magnetismi teooria ja Cr₂O₃ monokristall

Enne kui Cr_2O_3 ehitust lähemalt uurida, räägime kõigepealt erinevatest magnetismi liikidest, nende omadustest ja mis nähtused on spinn ning spinn flopp.

1.1 Magnetismi liigid ja nende omadused

1.1.1 Diamagnetism

Diamagnetism on nähtus, mida tegelikult näitavad kõik ained (seni kuni neis on elektrone). Klassikaliselt seletatakse seda järgnevalt: kuna elekronid liiguvad orbitaalidel, siis saab vaadelda neid, kui väikseid vooluringe. Vastavalt Lenzi seadusele industeerib väline magnetväli elektroni vooluringis sellele vastupidise magnetvälja. Korrektne oleks läheneda sellele muidugi kvantmehaanikaliselt [9]. Diamagnetism on tavaliselt väga nõrk nähtus, mistõttu saab seda ignoreerida. Materjale mis näitavad ainult diamagnetilisi efekte kutsutakse diamagneetikuteks.

1.1.2 Paramagnetism

Paramagnetitena kirjeldatakse materjale, millel on paardumata elektronid, aga neil pole mingit korrastunud magnetilist struktuuri, kõik elektronide magnetmomendid on orienteeritud suvaliselt. Välise välja rakendamisel on võimalik paramagneetikus indutseerida välise välja sihiline magneetuvus, sest magnetmomendid pööravad ennast selle suunas ja tekib summaarne magneetuvus. Välise välja eemaldamisel momendid taastavad enda korrastumata oleku ja induseeritud magneetuvus kaob. [9]

1.1.3 Ferromagnetism

Ferromagneetikutega on igapäeva inimene tegelikult kõige tuttavam, need ongi meie jaoks "materjalid magnetiliste omadustega". Ferromagnetil on erinevalt dia- ja paramagnetist ka ilma rakendatud väljata summaarne magneetuvus. Ferromagnetilistes materjalides on vastasmõjude tõttu kõige stabiilsem tekitada struktuur, kus kõik magnetmomendid on orienteeritud samas suunas ja selle saab defineerida kergmagneetuvus teljena. Seega on ferromagneetikutes anisotroopilised efektid ehk materjal ei magneetu ühesuguselt igas suunas.

1.1.4 Antiferromagnetid

 Cr_2O_3 magnetstruktuur on antiferromagnetiline [10]. Antiferromagnetilist struktuuri on kõige kergem ette kujutada joonise 1 abil.



Joonis 1: Antiferromagnetiline võre kui kaks vastassuunalist kokku liidetud ferromagnetilist alamvõret

Antiferromagneetikus on vastasmõjude tõttu energeetiliselt kõige kasulikum tekitada struktuur, kus iga magnetmoment on orienteeritud antiparalleelselt naabermomentide suhtes. See tähendab on võimalik antiferromagnetiline võre lahutada laiali kaheks vastassuunaliseks ferromagnetiliseks alamvõreks. Momentide paardumise tõttu ei oma selline magnetiline struktuur summaarset magneetuvust. [9]

Ferrimagnetid Antiferromagnetite huvitav erijuht on ferrimagnet, kus ühe alamvõre magneetuvus on erinev teise alamvõre magneetuvusest (erinevad aatomid/ioonid vastupidises võres vms.).

1.1.5 Néeli temperatuur

Ferromagnetilistel ainetel on selline karakteristik nagu kriitline temperatuur T_C ehk Curie temperatuur, mis ütleb millal ferromagnetik kaotab oma ferromagnetilise struktuuri ja läheb üle paramagnetilisse olekusse, seda peamiselt termilise energia kasvu tõttu (termilised efektid on suuremad, kui magnetjõud ja korrapärane magnetiline struktuur kaob).

Antiferromagneetikute analoog kriitilisele temperatuurile on Néeli temperatuur T_N (Néeli temperatuur on nimetatud prantsuse füüsiku Louis Néeli (Nobeli füüsikapreemia 1970) järgi kes 1936 andis ühe esimese antiferromagnetismi seletuse.). Antiferromagneetikute puhul võib mõelda analoogiliselt ferromagneetikutele, et mõlemad alamvõred saavad lõpuks nii palju termilist energiat, et magnetiline korrapärasus kaob ja saavutatakse paramagnetism. Kirjandusest on teada, et Cr₂O₃ Néeli temperatuur on $T_N \approx 307$ K [11].

1.1.6 Magnetiline vastuvõtlikkus

Magnetiline vastuvõtlikkus kirjeldab, kui hästi materjal magnetiseerub välises magnetväljas ja seda seost lineaarsetes materjalides (kus seos nende kahe suuruse vahel on lineaarne) kirjeldab valem

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \tag{1}$$

kus \vec{M} on magneetuvus, χ magnetiline vastuvõtlikkus ja \vec{H} magnetiseeriva välja tugevus.

Temperatuuri mõju magnetilisele vastuvõtlikkusele antiferromagneetikus on illustreeritud joonisega 2:



Joonis 2: Antiferromagneetiku magneetilise vastuvõtlikkuse sõltuvus temperatuurist (rakendades konstantset magnetvälja kergmagneetuva telje paralleel- ja ristsihis). Magnetilise vastuvõtlikkuse paralleel- ja ristkomponenti kirjeldatakse kergmagneetuva telje suhtes, χ_{\parallel} iseloomustab vastuvõtlikust kergmagneetuva telje sihis ja χ_{\perp} kergmagneetuva telje ristsihis. [9] Vastuvõtlikkuse paralleelkomponendi käitumist seletab asjaolu, et null temperatuuril termilised võnkumised praktiliselt puuduvad, mistõttu väikese magnetvälja rakendamisel (paralleel sihis) summaarset magneetuvuse muutust ei toimu kuna mõlemad võred on juba küllastunud olekus. Kui temperatuuri tõsta, siis hakkavad toimuma termilised ergastused, mis tähendab et alamvõred ei ole enam küllastunud olekus ja saab toimuda magneetuvuse kasv kuni magnetilise struktuuri muutuseni Néeli temperatuuril.

Vastuvõtlikkuse ristikomponendi käitumist seletab asjaolu, et vaatamata temperatuurile on risti oleva magnetvälja effekt alati sama mõlemale alamvõrele, see kallutab neid paralleelteljest mingi nurga võrra kõrvale, mis tekitab ristikomponendi ja temperatuuri tõus suurt mõju ei avalda kuna temperatuur mõjutab võrdselt mõlemat alamvõre. [9]

Ülevalpool Néeli temperatuuri materjal kaotab oma korrastunud magnetilise struktuuri ning sellega ka anisotroopilise efekti ja vastuvõtlikkused liituvad üheks.

Curie seadus Magnetilise vastuvõtlikkuse väärtus sõltub materjali temperatuurist, paramagnetilistes ainetes kirjeldab seda Curie seadus

$$\chi = \frac{C}{T},\tag{2}$$

kus C on materjali spetsiifiline Curie konstant ja T materjali temperatuur. Curie konstandi põhjal saab arvutada effektiivse mõõdetud magnetmomendi [12]:

$$\mu_{eff} = \sqrt{8C}\mu_B \ [cgs],\tag{3}$$

mis on otseselt võrreldav teoreetiliselt arvutatud magnetmomendiga

$$\mu_{cal} = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B,\tag{4}$$

kus g_J on Lande g tegur (vt. LISA 1.).

Curie-Weissi seadus Ferromagneetikute puhul kirjeldab vastuvõtlikkust natuke modifitseeritud versioon

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \tag{5}$$

mida kutsutakse Curie-Weissi seaduseks. Antiferromagneetikute puhul saab näidata, et vastuvõtlikkus sõltub vastavalt

$$\chi = \frac{C}{T + T_N} \tag{6}$$

Need tulemused on üheks valemiks liidetud kujul

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{CW}} \tag{7}$$

kus θ_{CW} on Weissi temperatuur mille märk annab infot selle kohta, mis tüüpi magnetilise materjaliga tegemist on. Kui $\theta_{CW} = 0$, siis on tegemist paramagnetiga, kui $\theta_{CW} > 0$, siis on tegemist ferromagnetiga ja $\theta_{CW} < 0$ puhul antiferromagnetiga.

Valemist võib arvata, et eksperimentaalselt määratud $\theta_{CW} = T_N$, aga praktikas nii see ei ole. See tuleneb asjaolust, et antiferromagneetikute puhul on valemi tuletamisel tehtud lihtsustus, et mõlema alamvõre magneetuvused sõltuvad ainult teise alamvõre magneetuvusest, kuid tegelikult sõltuvad need ka enda alamvõrest ning $\theta_{CW} = T_N$, ainult siis kui alamvõre enda summaarsesse magneetuvusse ei panusta ja sõltub ainult teisest alamvõrest.

1.2 Osakese spinn

1.2.1 Spinn

Et saaks analüüsiga edasi liikuda, tuleb esmalt ära defineerida, mis asi on spinn. Kõikidel elementaarosakestel (peale Higgsi osakese) on selline kvantmehaanikaline omadus nagu spinn, seda iseloomustatakse spinn kvantarvuga s. Spinn saab võtta täisarvulisi kui ka pool täisarvulisi väärtuseid s = 0, 1/2, 1, 3/2, ... jne ning spinni *i*-teljelist komponenti kirjeldab suurus $m_i = -s, s + 1, ..., s - 1, s$. Spinni *z*-teljelise¹ komponendi väärtust kirjeldab valem [13]

$$S_z = \hbar m_z \tag{8}$$

ning Spinn vektori kogu amplituud

$$||S|| = \sqrt{s(s+1)}\hbar\tag{9}$$

Et saada mingit ettekujutust spinnist, siis tihti peale kujutatakse seda klassikaliselt ette, kui pöörlemist ümber oma telje, kuid seda ainult visualiseerimise eesmärgil, arvutustes loetakse elementaarosakesi punktosakesteks ning seetõttu ei saa õelda, et osakesed päriselt pöörlevad ettekujutatud viisil. Tavaks on veel õelda, et spinnid vaatlussuunas on spinn ülesse ja spinnid vastassuunas vaatlussuunale on spinn alla. [9]

Elektroni spinn Elektronidel on s = 1/2 ning nende magnetmoment on seotud enda impulsimomendiga järgmiselt [9]

$$\vec{\mu_e} = g_J \mu_B \vec{J} \tag{10}$$

kus g_J on Lande g-tegur, $\vec{\mu_B}$ on Bohri magneton (vaata LISA 1.) ja \vec{J} on elektroni kogu impulss (ehk orbitaal impulss + spinn impulss).

Tuuma spinn Osakestefüüsikast on teada, et prootonid ja neutronid koosnevad kvarkidest (mis on elementaarosakesed spinniga 1/2) ning kvarkide spinnide paardumise tõttu omavad ka nemad summaarset spinni 1/2. Konkreetsed spinn väärtused aatomituumades sõltuvad tuuma spetsiifikast, aga üldine reegel on et, odd-even² või even-odd tuumadel on pool täisarvuline spinn väärtus, odd-odd tuumadel täisarvuline ja even-even tuumadel 0. Samuti toimub ka paardumine prootonite ja neutronite vahel ning sealt saab ka aatomituum tervikuna summaarse spinni.

Tuuma magnetmoment on seotud enda impulsimomendiga [9]

$$\vec{\mu_N} = g_I \mu_N \vec{I} \tag{11}$$

kus μN on tuuma magneton (vaata LISA 1.) ja \vec{I} on tuuma kogu impulss.

¹Tavaks on teha arvutusi z telje suunas

²prootonite arv/neutronite arv

1.2.2 Spinn flop

Tugevates magnetväljades võib antiferromagneetikutes juhtuda selline huvitav nähtus nagu spinn flopp, mida illustreerib joonis 3:



Joonis 3: Rakendatakse magnetväli B kergmagneetuva telje sihis. a) Spinnide orientatsioon enne spinn floppi ning b) spinnide orientatsioon pärast spinn floppi

Rakendatud magnetväli hakkab mõjutama mõlema alamvõre spinne ja antiparalleelsed (M_-) spinnid tahavad hakata keerama ennast rakendatud välja suunas. Samal ajal võitlevad antiparalleelsetele spinnidele vastu paralleelse võre spinnid (M_+) , mis tahavad hoida kahte alamvõre üksteisega antiparalleelselt. Üks hetk on rakendatud väli piisavalt suur, et spinnide omavaheline vastastikmõju ületatakse ja spinnid pööravad ennast mõlemad samale poolkerale, säilitades omavahelise (ligikaudse) antiparalleelsuse.

1.3 Cr₂O₃ kristallograafia

Magnetiliste materjalide kirjeldamiseks kasutatakse mõistet nagu magnetiline anisotroopia, mis kirjeldab, kuidas magnetilised omadused erinevad vastavalt vaatluse suunale. On üheteljeline anisotroopia, kus on ainult üks telg, mida pidi on energeetiliselt stabiilsed olekud või mitmeteljeline, kus on mitmeid telgi stabiilsete olekute jaoks. Üheteljelist anisotroopia telge kutsutakse kergmagneetuvuse teljeks, sest selle sihis on kõige kergem materjali magnetiseerida. Cr_2O_3 kristall on üheteljelise anisotroopiaga ning kui kirjeldada joonise 4 kristalli ühikraku kordinaatteljestikus, siis kergmagneetuvuse telg on z telje sihis.

Ühikrakk on elementaarblokk, mille kordamisel saab kogu kristallistruktuuri ära kirjeldada. Ühikrakke võib defineerida mistahes suurusega ja kõige väiksemat kristalli täielikult kirjeldavat ühikrakku kutsutakse elementaarrakuks. [14]

 Cr_2O_3 ioonlaengud ühendis on Cr^{3+} ja O^{2-} , mis tähendab et kroomi aatomid annavad 3 elektroni ära ja hapniku aatomid saavad 2 elektroni juurde.



Joonis 4: Cr_2O_3 romboe
edriline elementaarrakk [15]. Sinised on kroomi aatomid, kus nool näitab magnet
momendi suunda ja punased on hapniku aatomid

Joonisel 5 on illustreeritud Cr_2O_3 kristall struktuuri suuremal skaalal. Sama värvi erinevad toonid näitavad spinn paaride erinevaid orientatsioone z-telje suhtes, tumedad on z-telje suunalised ja heledad z-telje

Joonis 5: Cr_2O_3 kristall struktuur (pilt on koostatud Ivo Heinmaa poolt). Sama värvi erinevad toonid illustreerivad spinnide paare (tumedad on spinn üless, heledad on spinn alla) ning a) on vaade võrele z-telje suunas ja b) z-teljega risti.

2 Uurimismetoodika ja -vahendid

 Cr_2O_3 kristalli spinn-flopi uurimiseks kasutati USA firma Quantum Design (QD) arendatud ja turustatud PPMS (Physical Property Measurement System) VSM (Vibrating Sample Measurement) optsiooni ja tuumamagnetresonantsi (TMR) meetodeid.

2.1 PPMS süsteem

2.1.1 PPMS mõõtevahend

Füüsikaliste omaduste mõõtmissüsteem (Physical Properties Measurement System - PPMS) on Ameerika firma QD poolt loodud mõõtemasin, mis võimaldab mõõta mitmesuguste proovide erinevaid magnetilisi, elektrilisi ja termilisi parameetreid sõltuvuses temperatuurist/magnetväljast. Temperatuuri saab reguleerida vahemikus 1.9-400 K ning seda tehakse veeldatud heeliumi (ja seda eeljahutava vedela lämmastiku) abil. Silindrilise proovikambri läbimõõt on 26 mm [16]. Meie laboris oleva masina prooviruumi magnetvälja saab reguleerida vahemikus ± 14 T ülijuhtiva magnetiga. Erinevad mõõteoperatsioonid viiakse läbi sellekohaste riist- ja tarkvara laienduste ehk optsioonide abil.

2.1.2 VSM optsioon^[17]

VSM optsioon võimaldab mõõta proovi magnet
momendi suurust. Mõõtmine saavutatakse proovi vibreerimisega sinusoida
alselt tuvastuspooli sees, mis võimaldab indutseeritud pinget mõõta ja sellest avaldada moment
 μ .

Protsessi kirjeldab Faraday seadus, mida iseloomustab võrrand:

$$V_{pool} = V = \frac{d\phi}{dt} = \left(\frac{d\phi}{dz}\right)\left(\frac{dz}{dt}\right)$$
(12)

kus ϕ on tekitatud magnetvoog, z on proovi asukoht pooli suhtes ja t on aeg.

Sinusoidaalselt vibreeritavale proovile vastab pinge võrrand:

$$V = 2\pi f C \mu A \sin(2\pi f t) \tag{13}$$

kus fon proovi võnkumissagedus, Con sidestuskonstant, μ on proovi magnetmoment ja Aon võnkeamplituud.

VSM Oven Kõrgtemperatuursete (+400 K) vahemike jaoks on eraldi optsioon, VSM Oven, mis võimaldab piiratud temperatuuri vahemikust kõrgemale liikuda, täpsem kirjeldus selle kohta on peatükis 3.2.1.

2.2 Tuumamagnetresonants

Tuumamagnetresonants võimaldab lähemalt uurida aine molekulaarset ehitust ja tuumade ümbrusi lokaalsel tasandil. Seda tehakse magnetilise resonantsi põhimõtte abil kasutades aines leiduvaid aatomituumi [9]. Protsessi üldist tööpõhimõtet saab lühidalt kirjeldada järgneva joonise abil.

Joonis 6: Klassikalise TMR katse skeem [9]. Proov on asetatud raadiosageduspooli sisse, mis genereerib välise staatilise väljaga B_0 risti oleva ossileeriva magnetvälja B_1 .

Proov on asetatud raadiosagedus-pooli sisse, kus see asetseb homogeenses magnetväljas \mathbf{B}_0 . Resonantsi põhimõttel ergastatakse proovis olevaid tuumasid \mathbf{B}_1 väljaga, mis on risti \mathbf{B}_0 väljale. Sobiva ergastuse korral indutseerivad aatomituumad poolis signaali ja nende signaalide töötlusest saab infot selle kohta, milline on lokaalne struktuur täpsemalt.

Järgnevates peatükkides räägime lähemalt, kuidas ja miks see tehnika töötab.

2.2.1 Aatomituum magnetväljas

Kui asetada magnetmoment magnetvälja, siis kogeb see jõumomenti, mida kirjeldab valem

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B_0} \tag{14}$$

kus $\vec{\tau}$ on jõumoment. Kuna jõumomenti saab vaadelda, kui impulsimomendi muutust ajas, siis saab avaldada valemi (14) kujul

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{B_0} \tag{15}$$

ning seose (10) lisamisel

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{B_0} \tag{16}$$

saame valemi, mis kirjeldab magnetmomendi muutumist ajas staatilises magnetväljas [9]. Oluline järeldus siin on see, et jõumoment ei keera magnetmomenti otse välja suunas ja jäta teda sinna vaid see hakkab pretsesseeruma³ ümber magnetvälja.

Võrrandi (16) lahendamisel ilmub välja selline parameeter nagu Larmori ringsagedus

$$\omega_L = \gamma B_0 \tag{17}$$

, kus gamma on elemendi güromagneetiline suhe. ω_L kirjeldab momendi pöörlemissagedust ümber magnetvälja. Selle saab teisendada Larmori sageduseks

$$f_L = \frac{\omega_L}{2\pi} \tag{18}$$

³Tihti peale kujutatakse seda ette güroskoobi pöörlemisega

Teine oluline effekt on magnetmomendi energiatasemete lõhenemine (Zeemani lõhenemine), kui see on asetatud magnetvälja. Magnetmomendi potentsiaalset energiat kirjeldab

$$E = -\vec{\mu}\vec{B_0} \tag{19}$$

millest omakorda saab näidata, et aatomituuma energia magnetväljas on

$$E = -g_I \mu_N m_I B_0 \tag{20}$$

mis näitab, et energiatasemed lõhenevad ühtlaste vahedega vastavalt sellele mitu erinevat m_I väärtust olla saab ning neid on 2I + 1 tükki. [9]

Hüppeid energiatasemete vahel on võimalik saavutada aatomituumade ergastamisega, mida tehakse raadiolainete abil ning hüpped saavad olla ainult naaber tasemete vahel. Energiatasemete vahe kirjeldab [9]

$$\hbar\omega_L = \Delta E \tag{21}$$

mis rõhutab asjaolu, et ergastused peavad olema üsna täpses vahemikus Larmori ringsagedusele ω_L (± signaalispektri joonelaius). Sellist nähtust, kus magnetmoment ergastub resonantspulsi korral kutsutakse magneetiliseks resonantsiks.

2.2.2 Kvadrupool tuum ja selle spekter

Tuumasid spinniga I > 1/2 kutsutakse kvadrupool tuumadeks, sest neil eksisteerib elektriline kvadrupoolmoment (elektrilist kvadrupooli saab ettekujutada, kui kahte lähestikku ristuvate peatelgedega elektrilist dipooli). Tegemist on tuuma ebasümmeetrilise laengujaotusega, mis interakteerub elektrivälja gradiendiga tuuma ümbruses, põhjustades teatud energiatasemete nikhumise. Valemi (20) põhjal on näha, et spinn 3/2 tuumade puhul tekib neli erinevat energiataset, milest järeldub, et saab toimuda kolm erinevat üleminekut. Nende energiatasemete nihkumist kirjeldab järgnev Hamiltoniaan \mathcal{H}

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{n-n} + \mathcal{H}_{n-e} + \mathcal{H}_{EFG} \tag{22}$$

kus \mathcal{H}_Z on Zeemani vastasmõju, \mathcal{H}_{n-n} on aatomituumade dipool-dipool vaheline interaktsioon, \mathcal{H}_{n-e} on aatomituuma ja elektroni vaheline interaktsioon ja \mathcal{H}_{EFG} on kvadrupool momendi interaktsioon. Nagu tavalise Zeemani lõhenemise puhul, kus energianivood nihkuvad mangetväljas, toimub see sama efekt ka aatomituumade ja elektronide vaheliste interaktsioonide tõttu. Seda interaktsioonide järjestikuse rakendumise mõju on illustreeritud joonisel 7, kus on näha energianivoode vastavat järkjärgulist laienemist ja nihkumist.

Joonis 7: Spinn 3/2 tuuma kvadrupool lõhenemine [18]. Joonis illustreerib vasakult paremale erinevate interaktsioonide efekte energianivoodele ja spektri kujudele. Zeemani lõhenemine, aatomituumade omavaheline interaktsioon, aatomituuma ja elektroni vaheline interaktsioon ja esimest järku kvadrupool interaktsioon.

Nagu eelnevas peatükis mainitud, toimub esimesena Zeemani lõhenemine välise magnetvälja tõttu, kus energiatasemed ei ole enam kõdunud olekus, vaid võrdsete vahedega ehk kõik ergastused jagavad ühte ühist resonantssagedust. Selleks hetkeks oleks spektris näha ainult üht resonantsjoont ω_L . Teiseks leiavad aset tuumade omavahelised interaktsioonid, mis tulenevad peamiselt anisotroopilistest efektidest ja energianivood nihkuvad väga vähesel määral resonantssageduse ümbruses ja üksik spektrijoon laieneb. Kolmandaks leiab aset aatomituuma ja elektroni vaheline interaktsioon, mis nihutab resonantssagedust $\omega_L(1+K)$ võrra, kus K on nihkeparameeter (suurusjärk 1% rakendatud magnetvälja suhtes). Viimaseks tuleb mittesümmeetrilises (mitte-kuubilises) tuumaümbruses mängu esimese astme kvadrupool-interaktsioon, mis nihutab $m = \pm 3/2$ energianivoosid võrreldes tavalise Zeemani lõhenemisega. Seetõttu eralduvad "satelliitjooned" ω_3 ja ω_1 , tuuma keskmine resonantssagedus ω_2 rohkem ei nihku [19]. Valem (21) kinnitab, et lisaks keskmisele üleminekule tekib kaks oma sagedusega veidi erinevat spektrijoont, mida kutsutakse kvadrupool-satelliitideks. Üldine reegel on, et kvadrupooltuumale spinniga I tekib mitte-nullise elektriväljaga positsioonis 2I spektrijoont. Seda efekti kutsutakse kvadrupool-lõhenemiseks ning spektrikuju võiks kutsuda tripletiks või näiteks kolmikuks.

2.2.3 Spinn-kaja ja signaali töötlus

Kuna rakendatud magnetväljad ei ole alati perfektselt homogeennsed ning ka lokaalsed väljad võivad natuke erineda, siis valem (17) ütleb, et ka vastavad Larmori sagedused, mida magnetmomendid kogevad, on $\Delta \omega$ võrra erinevad. See tähendab, et pärast ergastust tuumad kaotavad kiiresti oma koherentsuse ja sellega ka signaal oma intensiivsuse. Koherentsuse taastamiseks saab kasutada sellist pulss-TMR metoodikat nagu spinn-kaja meetod, mis kasutab pärast ergastavat 90° pulssi lisa 180° pulssi, et spinnid uuesti faasi saada (joonis 8).

Joonis 8: Spinn-kaja [20]. Pärast esialgset ergastavat 90° pulssi saadetakse aja τ pärast veel üks 180° pulss, mistõttu aja τ pärast on spinnid uuesti faasis ja signaali tugevus taastub.

180° pulss keerab spinnid uuesti vastupidises suunas liikuma, mis tähendab et üheks hetkeks (sama aja τ järel, mis on nende kahe pulsi vahel) on kõik spinnid jälle faasis ja saab taastada signaalitugevuse. Üldist langust signaalitugevuses iseloomustab relaksatsiooni suurus T_2 , mis näitab kui kiiresti spinnid defaseeruvad omavaheliste interaktsioonide tõttu. T_2 -st tulenev defaseerumine ei ole taastatav spinn-kaja tehnikaga [9].

Esialgset signaali vahetult pärast 90° pulssi kutsutakse vaba induktsiooni languseks ja signaali pärast 180° pulssi kutsutakse spinn-kaja signaaliks. Signaalid aatomituumadelt on mõõdetud ajadomeenis ning et saada infot selle kohta, millistest Larmori sagedustest signaal koosneb, kasutatakse Fourier' teisenduse metoodikat, täpsemalt Fourier' kiirteisendus (fast Fourier transform/FFT). Tulemuseks on spektrijoon(ed) sagedusdomeenis (vaata joonis 7). Võib juhtuda, et spektrijoon on väga lai, mis tähendab et tuleb vahemike kaupa mõõta terve spekter ära ning siis saab FFT sooritada kõigile üksikutele spektri osadele ning need kokku liita üheks tervikuks spektriks.

3 Katseseadmed

3.1 Tehnika

Eksperimendi tehnika on näidatud joonisel 9, kus on näidatud PPMS-i ja TMR seadmekappide omavahelist sümbioosi. Tegelikult on PPMS süsteem tavaliselt omaette, aga on võimalik ka TMR mõõtmisi seal sooritada, mida selle töö jooksul tehti.

Joonis 9: Mõõtmisteks kasutusel olevad katseseadmed. PPMS ja TMR seadmekapid ning 1) PPMS süsteemi ülijuht magnet, 2)mõõtekambri ava, 3) spektri analüsaator, 4) ostsilloskoop, 5) temperatuuri regulaator

Mõõtmiste keskmeks on 1) PPMS süsteemi krüostaat, mille sees asetseb reguleeritava väljaga ülijuhtmagnet. Magnet on valmistatud nioobium-titaan traadist, mis on keeratud mähisesse (täiustatud solenoidi) ning selle kriitiline temperatuur T_C on 10 K (temperatuur millal materjal kaotab oma ülijuhtivuse). Vasakul pool sellest on PPMS-i seadmekapp, mis on VSM ja Oveni jaoks ning paremal pool TMR seadmekapp.

Kohal 2) asub mõõtekambri ava kuhu käivad erinevad PPMS optsioonid/TMR mõõtepea. Käesoleval joonisel on seal TMR mõõtepea, mille alumisse otsa asetatakse proov (ptk 3.3.1), mõõtepea teises otsas on kaks nuppu goniomeetri/kondensaatori reguleerimiseks.

Proovi ergastamine TMR mõõtepeaga käib LC resonantsahela põhimõttel, millel on omadus enda resonantssagedusel ossilleerima hakata ning selle abil õige sagedusega ergastav magnetväli tekitada. LC ahela resonants sagedust häälestatakse eelnevalt mainitud nupu abil, mis liigutab kondensaatorit reguleerides selle mahtuvust. Häälestamile abiks on kohal 3) on spektrianalüsaator, mis ühendatakse mõõtepea külge sageduse häälestuse sättimiseks. Pulsi kuju vaatlemiseks ajas on 4) ostsilloskoop. Temperatuuri reguleerimiseks on 5) temperatuuri kontrollija, mille abil saab reguleerida kütteelemendi temperatuuri ja vaadata proovi juures reaalselt olevat temperatuuri

3.2 PPMS ja selle optsioonid

Joonis 10 illustreerib PPMS ja selle VSM süsteemi omavahelist tööd. Proovi võngutab lineaarne mootor pooli sees, mis saadab indutseeritud pinge VSM kontroll moodulisse, kus see võimendatakse ning sünkroniseeritakse positsiooni- ja vooluandmed. Sealt edasi saadetakse info arvutisse kasutajale.

Joonis 10: VSM diagram

Proovi võngutatakse sagedusega 40 Hz pooli vertikaaltelje keskelt ja amplituudi maksimumiga 1-3 mm. Sellise süsteemi tundlikus magnetmomendi mõõtmisel on 10^{-6} emu.

3.2.1 VSM/VSM Oveni proovihoidja

Joonisel 11 on näidatud (a) VSM-i mõõtepead (mustas), kvartsist proovihoidja (punasel alusel) ning (b) VSM Oven optsiooni proovihoidja (sinisel alusel).

VSM Proov liimitakse kvartsist mõõtepulgale, mida eelnevalt mainitud VSM mootor võngutab mõõtepea sees. Mõõtepea sees on mähitud pool, mis indutseeritud pinget mõõdab.

VSM Oven VSM Oven optsioon võimaldab tõsta reguleeritavat temperatuuri tavapärase vahemiku 1.9 - 400 K pealt 300 - 1000 K. Temperatuuri vahemiku tõstmiseks on kasutusel alumiiniumoksiidist (nn. G-10) proovihoidja, millele on sisse ehitatud küttekeha koos termomeetriga. Proovi kinnitamiseks selle külge kasutatakse kas tsementi või pikliku õhukesi plaadikesi, mis paigutatatkse fikseeriva vedruna proovi peale ning seejärel mässitakse proovihoidja koos prooviga õhukese vasest fooliumiga. Lisaks proovikamber vakumeeritakse, mis välistab proovikambri ülekuumenemise. Jooniselt 11 on (b) näha vastavata ülesehitust.

Joonis 11: PPMS süsteemi VSM ja VSM Oven optsioon

3.3 TMR Spektromeeter

Tüüpilise TMR spektromeetri blokkskeem on joonisel 12: Pulsiprogrammeerija ülesanne on saata info pulside kohta sageduse süntesaatorisse, kus genereeritakse vastavad pulsiread. Pulsiread saadetakse läbi raadiolainete võimendi mõõtepeasse. Nende vahel on veel lahutusaste (ülekanne), mis on konstrueeritud teatud sagedusvahemiku jaoks, et signaali Tx ja Rx blokki vahel liigutada(Tx/saatja blokk ja Rx/vastuvõtja blokk). Sealt edasi liigub signaal eelvõimendisse, sest indutseeritud signaal mõõtepeast on väga nõrk. Faasitundliku detektori eesmärk on sageduse süntesaatori poolt tekitatud signaal eemaldada. Edasi liigub signaal arvutisse, kus saab seda Fourier' pööret kasutades juba lähemalt uurida.

Joonis 12: TMR blokkskeem

3.3.1 TMR mõõtepea

Joonisel 13 on näha, kuidas asetseb kristalliproov gonimeetri küljes ja raadiosageduspooli sees. Joonisel määratud teljestikus keerutab goniomeeter proovi x-y tasandis ning ergastused on z-telje suunalised.

Joonis 13: $\rm Cr_2O_3$ kristall TMR mõõtepea küljes, liimitud goniomeetrile, mida ümbritseb raadiosageduspool

4 Tulemused

4.1 PPMS süsteemi tulemused

4.1.1 VSM: Moment vs magnetväli

VSM magnetmomendi väljasõltuvuse mõõtmiste tulemused Cr_2O_3 kristallil on esitatud joonisel 14. Tulemused on mõõdetud 0-14T magnetväljas rakendades välja kergmagneetuva telje sihis ja risti sellega ning madalal temperatuuril (ristisuumaline 4.5 K, paralleelne 2.5 K). Mõõdetud magnetmoment on läbi jagatud proovi massiga ehk tegemist on magneetuvusega.

Joonis 14: Magneetuvus vs magnetväli. Nooltega on tähistatud antiferromagneetiliste spinnide paarid laboratoorse välja H_{lab} suhtes vastavalt paralleel/risti juhul. H_{lab} illustreerib joonisel laboratoorse välja suunda ning omab tähtsust spinn paaride ruumilise asetuse visualiseerimiseks (vrdl. Joonis 3), välja tugevus on x-teljel.

Magneetuvus ristisuunalisel mõõtmisel (joonisel punane) käitub ootuspäraselt. Nooled mis on ristisuunalise tähistusega illustreerivad spinnide seisundit magnetvälja kasvamise vältel. Minimaalse energiaseisundi saavutamiseks on spinnidel kasulik ennast keerata aeglaselt magnetvälja suunas ja seda nad teevadki lineaarse kasvuga.

Kergmagneetuva telje sihilist käitumist (roheline) illustreerib teine paar nooli. Madalas väljas (1) on spinnid mõlemad veel magnetvälja sihis, sest niimoodi on kõige stabiilsem. Magnetvälja kasvamisel tekib järsk ja lühike väljavahemik (2), kus hakkab toimuma spinnide pööramine, sest selleks hetkeks on kõige stabiilsem hakata põõrama ennast rohkem välja suunas. Kergtelje sihilise komponendi käitumist on tuletise abil lähemalt uuritud joonisel 15. Kui defineerida mingi vahemik, kus spinn flopp toimub, siis VSM andmetelt võiks selle alguseks lugeda umbes 5.4 T ja lõpuks umbes 6.2 T. Magneetuvuse lineaarne kasv (3) jätkub umbes 7 T juures. Kõige suurema tõusuga punktid on 5.8 T juures, mistõttu selle võib lugeda spinn flopp välja B_{SF} väärtuseks.

Joonis 15: Esimest järku tuletis magneetuvusest.

4.1.2 VSM+Oven: Magnetiline vastuvõtlikkus laias temperatuurivahemikus

Rakendatud analüüs Standard tegevus magnetiliste materjalide uurimisel on nende vastuvõtlikkuse kirjeldamine Curie-Weissi lähenduse abil, kus uuritakse Curie konstandi C ja Curie-Weissi temperatuuri θ_{CW} väärtusi. Käesolevas analüüsis on jälgitud artikli [12] juhiseid (sissejuhatav artikkel magnetilise vastuvõtlikkuse tulemuste analüüsiks).

Magnetiline vastuvõtlikkus arvutatakse läbi mõõdetud magnetmomendi, molaarne magnetiline vastuvõtlikkus on arvutatud vastavalt valemile [12]

$$\chi_{mol} = \frac{\mu M_{mol}}{Hmn} \left[cgs \right] \tag{23}$$

kus μ on magnetimoment, M_{mol} on ühendi molaarmass, m proovi mass, H rakendatud väli ja n magnetiliste ioonide arv keemilise valemi kohta (Cr₂O₃ puhul siis n = 2 sest hapnikud ei ole magnetilised).

Mõõtmisandmed on laiast temperatuurivahemikust 5-900 K ja proovile rakendatud magnetväli mõõtmiste jooksul oli 0.01 T. Magnetilise vastuvõtlikkuse kõrgema temperatuuri sõltuvust (+400 K) sai mõõdetud natukene teistsuguse proovi peal, kui madalama temperatuuri vahemikku. Põhjuseks on asjaolu, et proovide hulk ei ole lõputu ja kvaliteetseid kristalle ei ole igaltpoolt võtta. Kuna temperatuuri vahemik on päris suur (antud juhul kuni 900 K), siis on oht kahjustada kristalli kõrgemate temperatuuridega ja seetõttu tehti otsus, et kristalli peal nii kõrgeid temperatuure ei rakenda, et saaks seda rohkem uurida. Teise proovi sisaldus oli tibakene erinev, Cr_2AlO_3 , mille alumiiniumi sisaldus oli umbes 2-4 %.

Joonis 16: Molaarse magnetilise vastuvõtlikkuse temperatuurisõltuvus.

Edaspidi $Cr_2O_3 =$ ühend 1 (kristall), $Cr_2AlO_3 =$ ühend 2 (lisandiga pressitud pulber). Ühendi 2 kõrgema temperatuuri mõõtmised olid väikeses nihkes sama ühendi alumise temperatuuri tulemustega. Seda saab selgitada asjaoluga, et VSM Oven mõõtmisel on rohkem elemente, mis võivad anda taustasignaali. Tavaline VSM mõõtmine kasutas kvartsist poolsilindrilist proovihoidjat, mille taustsignaal on väga ühtlane (seetähendab, et proovi signaal on selgelt eristatav). Oveni puhul on juures veel eelnevalt mainitud hoideplaat ja vasest ümbris ning seetõttu lahutatasime ühendi 2 kõrgtemperatuursest vastuvõtlikkusest ära vahe, mis on sama ühendi madalama temperatuurse osaga (umbes 100 K kattuvus joonisel, 300-400 K) ehk sisuliselt võib madaltemperatuurse osa lugeda õigemaks. See nihutab kõrgtemperatuurse osa kohakuti madaltemperatuurset tulemustega.

Järgmise sammuna on rakendatud Curie-Weissi lähendust ühendi 2 vastuvõtlikuse pöördväärtusele. Pöördväärtus seetõttu, et lähendamise käigus kasutusel olev vähimruutude meetod kaaluks tavalise madalama temperatuuri vastuvõtlikuse väärtusi kõrgemalt (siin on mõeldud ühendi 2 300-900 K vahemiku vastuvõtlikuse väärtusi ja selle madalama temperatuuri osa ehk paramagneetilist regiooni), aga kus on vastuvõtlikuse käitumine kõige halvema kooskõlaga Curie-Weissi seadusele (kõrgematel temperatuuridel on materjal rohkem paramagneetiline, sest süsteemis on rohkem termilist energiat).

Joonis 17: Ühendi 2 magnetiline vastuvõtlikkus

Graafikult saab Curie-Weissi lähenduse abil leida Curie konstandi ja Weissi temperatuuri väärtused. Curie konstandist saab arvutada efektiivse magnetmomendi valemi 3 põhjal ja teoreetilise magnetmomendi valemi 4 põhjal. Tulemused on koondatud tabelisse 1, kus momendid on näidatud Bohri magnetoni μ_B suhtes

Parameeter	T_N	$\theta_{CW}\left(K\right)$	С	$\mu_{cal}\left(\mu_B\right)$	$\mu_{eff}\left(\mu_B\right)$
Juhend artikkel [12]	-	-	1.88	3.88	3.7-3.9
Blundell [9]	307	-485	-	-	-
C.D. Graham [21]	307	-1070	-	-	-
Ühend 1 (Cr_2O_3 kristall)	307.7	-	-	3.88	-
Ühend 2 (LFZ774 pulber)	300	-537	1.76	3.88	3.75

Tabel 1: Koondtabel analüüsi parameetritest. Tabeli parameetrid on cgs ühikutes.

on näha, et Curie konstandist tulnud efektiivne moment jääb artikli väärtuste vahemikku. Weissi temperatuuriga on natuke keerulisem lugu kuna kaks leitud väärtust selle jaoks erinevad omavahel juba märkimisväärselt, -485 [9] ja -1070 K [21]. Vähemalt meie mõõtmiste kohaselt võiks õelda, et Blundelli õpikust leitud väärtus jääb meie katseliselt määratud väärtusele lähemale ning Blundelli antud Weissi temperatuuri õigemaks lugeda.

4.2 ⁵³Cr tuumamagnetresonants Cr₂O₃ kristallis

4.2.1 Kergmagneetuva telje määramine

TMRiga tahame lisamagnetvälja rakendada täpselt kergmagneetuva telje sihis, et uurida spinn-flopp üleminekut mikroskoopiliselt. Selleks tuleb kristalli kergmagneetuv telg joondada

võimalikult hästi rakendatava magnetvälja suunaga. Cr_2O_3 kristalli (ühend 1) kergmagneetuva telje määramine õnnestus sooritada TMR ennast kasutava metoodikaga. Valem (17) ütleb, et Larmori sagedusel otsest nurgasõltuvust ei ole, küll aga muutub lokaalne magnetväli vastavalt sellele, milline on selle orientatsioon rakendatud välja suhtes. Kui väli on rakendatud kergmagneetuva telje sihis, siis on paralleelsete ja antiparalleelsete spinnide lokaalne väli ekstreemne (ehk juurde liidetud/lahutatud komponent lokaalsele väljale on maksimaalne). Seega kristalli magnetvälja suhtes kergmagneetuva suunaga risti oleva telje ümber pöörates saab otsida kas miinimumi või maksimumi spektrijoone sageduses. Miinimum tähendab, et vaatluse all on antiparalleelsed spinnid (M_-), aga maksimumi puhul paralleelsed spinnid (M_+) Kui liita paralleelse spinnid (M_+) lokaalsele väljale rakendatud väli juurde, siis vastavalt valemile (17) ω_L kasvab ja antiparalleelsete spinnide (M_-)puhul väheneb).

Joonis 18: Spektrijoonte sagedus vs nurk rakendatud magnetväljaga (4 T) antiparalleelsete spinnide (M_{-}) (sageduse miinimumi) puhul. Joonisel alustasime tegelikult juba 0° pealt ja seejärel liikusime nurgaga positiivsete väärtuste poole. Sageduse kasvades on ilmne, et me olime juba madalamas punktis ja tuli tagasi liikuda, et 0° punktis veenduda.

Käesoleval juhul (joonis 18) määrasime kergmagneetuvat telge TMR sageduse miinimumi otsides. Ei oma tähtsust kas otsida maksimumi või miinimumi, pigem sõltub valik sellest, kuhu sagedusvahemikku masin parasjagu häälestatud on. Kristalli proov on goniomeetri küljes (joonis 13), mida käsitsi keerates nupust (1 täisring (360°) vastab kristalli pöördele 6°), mõõdeti spektrijoonte nurgasõltuvust. Pärast telje määramist tuli jälgida, et kristalliga mingeid nihkeid ei toimuks selle liigutamisel.

4.2.2 TMR tulemused

Joonisel 19 on näidatud Cr_2O_3 ⁵³Cr TMR spekter nullväljas ja 5 K temperatuuri juures. On näha, et spektrikuju käitumine on selline nagu teooria osas arutatud sai. Esimest järku kvadrupool interaktsiooni tõttu energianivood nihkuvad ja tekkib kaks satelliit joont. Satelliidid on keskmisest spektrijoonest ehk siis tõelisest resonantssagedusest võrdsel kaugusel nagu esimest järku interaktsioonile omaks. Spektrijoonte vahekaugus annab aimu sellest, kui tugev on kvadrupool interaktsioon ja käesoleval juhul on spektrijoonte vahekauguseks 264 kHz.

Joonis 19: ⁵³Cr TMR spekter ilma välise magnetväljata 5 K juures.

Keskmise ülemineku sageduse f_L abil saab arvutada (valem (18)), milline on sisemine väli mida kogeb Cr aatomituum sellistes tingimustes. ⁵³Cr (ca 10% kõigist Cr aatomitest) güromagneetiline suhe ⁵³ $\gamma = 2.40664$ MHZ/T ning selle põhjal tuleb sisemiseks magnetväljaks B_S = 29.18 T. f_L 'st lähtudes saab lähendada ka sirge, mida mõõda mõlema alamvõre resonantssagedus peaks liikuma välise magnetvälja mõjul ja see on skitseeritud joonisel 20.

Kolmiku hargnemist kõrgemate ja madalamate sageduste poole välise magnetvälja rakendamisel kergmagneetuvuse telje sihis selgitab asjaolu, et on nö. kaks komplekti kroomi aatomituumasid. Üks komplekt, mis kogeb lokaalse momendi/välja suunalist lisa-magnetvälja, teine komplekt mis kogeb telje vastassuunalist lisa-välja. Kui rakendatud välja väärtust tõsta, siis hakkab mõlema paari lokaalne summaarne väli vastavalt muutuma ja tekibki kolmiku hargnemine. 1 T peal sooritatud mõõtmisel olid spektrid nii lähestikku koos, et neid mõõdeti koos. Muidu jäi peatükis 3.1 mainitud ülekande sagedusvahemik takistuseks, et mõlemat spektripoolt korraga mõõta.

TMR jooniselt on näha, et esialgu järgivad mõlemad alamvõred lineaarset lähendust nullvälja resonantssagedusele. Seejärel väljaväärtusel 5.4 T hakkab antiparalleelne alamvõre (M_-) ennast välja suunas flopima. Paralleelsihis alamvõre (M_+) püsib natuke kauem kergmagneetuva telje sihis seni kuni 6 T peal flopib ka see ära. Seejärel põõravad alamvõred ennast üha enam ja enam samas suunas kuniks 14.1 T peal (viimane mõõtmispunkt, samuti ka magneti võimekuse piir) saavutavad alamvõred võrdse nurga kergmagneetuva telje suhtes. Sealt edasi peaks toimuma lineaarne kasv seni kuni mõlemad alamvõred on pööratud enda küllastunud olekusse, aga selle magnetvälja määramise võimekus meil puudub. Põhjus miks antiparalleelne alamvõre (M_i) ennast varem ära pöörab ei ole teada.

Joonis 20: TMR wingplot

Põhjus miks spinn flopp vahemikus on vähe mõõtmispunkte on järgmine: Spinn flopp välja vahemik on väga ebastabiilne, seetähendab iga väiksemgi häiritus võib otsustada, mis asendis spinnid on. Seetõttu on laia resonantssageduse vahemikuga spinne, mis ei tekita selgesti eristatavaid asukohti spektrijoontele spektrianalüüsis ning on raske määrata nende kindlat asukohta.

4.2.3 Spontaanne magneetuvus vs temperatuur

Spontaanse magneetuvuse all on mõeldud siin magnetvälja, mida kroomi aatomituumad nullväljas kogevad (joonise 19 andmete põhjal arvutatud magnetväli) ja selle sisemise välja B_S sõltuvus temperatuurist on skitseeritud joonisel 21.

Joonis 21: TMR mõõdetud magneetuvuse temperatuurisõltuvus. Paremal y-teljel on TMR mõõdetud resonantssagedus eri temperatuuridel (sinised punktid) ning vasakul y-teljel sellele vastav madalale temperatuurile normeeritud sisemise magnetvälja väärtust. Punane joon on võrdluseks neutronhajumise andmed aastast 1969 [15].

Sisemise välja käitumist temperatuuri kasvades kirjeldab asjaolu, et alamvõred saavad pidevalt termilist energiat juurde, mistõttu nende termiline liikumine kasvab ja sellest omakorda summaarne lokaalneväli keskmistub väiksemaks. Hetk kui väli jõuab 0 väärtuseni viitab sellele, et antiferromagneetiline struktuur on täielikult kadunud ja nüüd keskmistavad spinnide momendid ennast kõik nulliks ja on üle mindud paramagneetilisse olekusse.

Tulemusi on võrreldud neutronite hajumise katse [15] tulemustega. Mitte-elastse neutronhajumise lühike ülevaade on järgmine: Tulistatakse teatud energiaga neutroneid vastu proovi, kuna neutronitel on samuti spinn, siis need interakteeruvad materjali magneetilise keskkonnaga. Mitte-elastne hajumine tähendab seda, et toimub energia ülekanne neutronilt materjali magnetkeskkonda ja sealt kaotab neutron energiat. Samuti kallutab keskkond neutroni trajektoori esialgse suhtes. Mõõdetakse neutroni kaotatud energiat ja kallutatud trajektoori, millest saab arvutada materjalile iseloomulikke magneetilisi parameetreid.

5 VSM ja TMR tulemuste arutelu

VSM ja TMR põhiline vahe on see, et VSM mõõdab magneetilisi omadusi makroskoopilisel tasandil ja TMR mikroskoopilisel tasandil. VSM mõõdab kogu proovi poolt tekitatud magnetmomenti, kaasa arvatud tahtmatud lisandid ja ebaühtlused proovihoidjas. TMR-il seda probleemi ei ole kuna TMR võlu ongi selles, et kui tabatakse valitud tuumade õiget resonantssagedust, siis sellest mõõdetav signaal tuleb täpselt huvialustest aatomituumadest ja miski muu ei anna ebavajalikku mõõdetavat signaali. Seega on TMR oluline abikäsi VSM-ile, kuid peab tõdema, et VSM on palju kiirem ja lihtsam moodus esmaseks materjali magneetiliste omaduste hindamiseks.

VSM andmetelt oli natuke umbmäärane otsustada, millal täpsemalt algab ja lõppeb spinn flopp faas, tuletise abil uurimine aitas küll natuke selgemalt välja tuua, millal punktide vahelised tõusud muutusid märgatavalt, aga lõplike väärtuste määramine oli lõpuks ikka pigem visuaalne. Selles osas andis TMR täpsema ülevaate. VSM mõõtmistulemuste täpsemaks võrdluseks TMRiga on mõlemad mõõtmistulemusd kombineeritud ühele joonisele 22.

Joonis 22: TMR ja VSM tulemusi kokku võttev joonis. VSM andmed rohelise joonena skitseeritud parempoolse y-telje peal, TMR andmed lillade punktidena vasakpoolsel y-teljel.

VSM andmetelt määratud spinn flopp väli (ülemineku keskpunkt) B_{SF} osutus olema 5.8 T, mis on hästi võrreldav ühe kirjandusest leitava väärtusega [22], milleks on samuti 5.8 T. VSM andmetelt võis arvata, et kuna materjal ei ole perfektselt homogeenne igalpool, siis äkki mõndades piirkondades toimus spinn flopp varem, kui enamikus materjalides ja seetõttu väike aeglane magneetuvuse kasv spinn flopp välja piirkonna alguses. TMR andmed andsid spinn flopp käitumise osas konkreetsema vastuse. On selgelt näha, et antiparalleelse alamvõre spinnid põõravad ennast varem ära, mis on huvitav tulemus. Seni teadaolevast kirjandusest pole leitud ühtegi viidet sellisele käitumisele ja saab õelda, et see on unikaalne tulemus. Ilmselt saab võrede käitumist selgitada järgnevalt:

- 1. Esialgses seisundis, kui rakendatud välja ei ole, on võred enda stabiilses vastassuunalises (ehk siis antiferromagneetilises) olekus.
- 2. Kui hakata rakendama välja kergmagneetuva telje sihis, siis väljaga samas suunas olev alamvõre on ikka enda stabiilses olekus, sest väli lihtsalt kasvab, aga ei taha kallutada seda kuhugi.
- 3. Rakendatud väljaga vastassuunaline alamvõre satub aina ebastabiilsemasse olekusse, kuna rakendatud väli tahab kasvades seda üha enam ja enam ümber pöörata.
- 4. Väljaväärtusel 5.4 T on vastassuunalisel alamvõrel väljaga samas sihis liiga ebastabiilne olla ning võre flopib ennast 90° rakendatud välja suunas ja hakkab tugevamalt välja suunalist alamvõre mõjutama.
- 5. Selleks hetkeks on väljasuunalisel alamvõrel veel väike vahemik kus on stabiilsem olla välja suunas (ehk spinn flopp vahemik) kuni varasemalt floppinud alamvõre on piisavalt pööratud 6.0 T juures, et ka väljasuunalisel alamvõre on liiga ebastabiilne ning ka see flopib ära, aga välises välja suunast eemale.
- 6. Siit edasi on alamvõred natuke erineva nurga all välise välja suhtes kuni 14.1 T juures see nurk saab võrdseks ja jätkub lineaarne kasv teadmata küllastumisväärtuseni.

Kõrvalmärkus Sai ka proovitud teha esmast alamvõrede nurgasõltuvuse analüüsi, aga ajanappuse tõttu ei jõutud tulemusi lõpuni viia, et käesolevasse töösse neid lisada.

KOKKUVÕTE

Põhiline töö eesmärk oli uurida lähemalt, kuidas näeb välja spinn flopp üleminek Cr_2O_3 monokristallis ja seda uuriti VSM ja TMR meetodite abil. VSM tulemused andsid aimu, et spinn flopp toimub umbes 5.4 - 6.2 T vahemikus, aga ei andnud aimu selle kohta, kuidas alamvõred täpsemalt käituvad. Alamvõrede täpsema käitumise paljastasid TMR eksperimendi tulemused, mis näitasid, et rakendatud väljale vastassuunaline alamvõre pöörab ennast 5.4 T peal varem ära ning 6.0 T peal pöörab ka rakendatud välja suunaline alamvõre ennast ära. Tulemused, mis kirjeldavad Cr_2O_3 spinn floppi sellisel viisil, on meie teadmiste järgi unikaalsed.

Sai uuritud ka Cr_2O_3 magneetilist vastuvõtlikust VSM abil ja spontaanset magneetuvust TMR abil. Magneetilise vastuvõtlikuse analüüsist leitud Curie konstant C ühtis hästi kirjandusest leitud väärtustega, aga sama ei saa Curie-Weissi temperatuuri θ_{CW} kohta õelda. Curie-Weissi temperatuuri osas jäi küsimus õhku, et mis on see õige väärtus, kuna kirjandusest leitud väärtused, Blundelli ja Grahami õpikust, erinesid omavahel juba märgatavalt ja ei olnud infot selle kohta, kust väärtused pärit on. Meie eksperimendi tulemustest ilmunud Curie-Weissi temperatuur osutus -537 K peale, mis ühtis paremini Blundelli õpiku θ_{CW} väärtusega, milleks oli -485 K. Selle põhjal saaks õelda, et Blundelli õpiku väärtus paistab õigem, aga vajaks põhjalikkuma kinnitust. Selle segaduse klaarimise huvides oleks asjalik tulevikus mõõta ka ühend 1 peal kõrgtemperatuurset vahemikku, et saada selgust selles osas. Seda saaks teha, kui on jõutud otsuseni, et kõik soovitud madaltemperatuursed mõõtmised on tehtud ja võib riskida kristalli kahjustamisega.

TMR abil mõõdetud spontaanne magneetuvus sobitus hästi neutron-hajumise katsetest mõõdetud tulemustega, kuid selle käitumist täielikult lõpuni ei saanud mõõta, sest spektrijoonte korrektne mõõtmine kõrgemates temperatuurides oli keeruline ja väga ajamahukas. Põhjalikumat analüüsi vajaks ka arutelu peatüki lõpus põgusalt mainitud alamvõrede nurgasõltuvuse analüüs, et modelleerida täpsemalt nende käitumist spinn flopi jooksul.

TÄNUAVALDUSED

Selles töös soovin tänada esmalt enda juhendajaid Raivo Sterni ja Joosep Linki, et selle ettevõtmise minuga siin läbi tegid. Suur aitäh ka Alex Boldinile, kes on KBFI-s mu kolleeg ja aitas kaasa TMR andmete analüüsiga. Samuti sooviks tänada ka Tanmoy Chakrabartyt ja Ivo Heinmaad, kes abistasid teemakohaste küsimustega töö kirjutamisel.

KASUTATUD KIRJANDUS

- Latest Thinking ja S. Parkin, "How Can Spintronic Devices Be Built to Improve Computing Capacity?", *Latest Thinking*, 2017, ISSN: 25105183. DOI: 10.21036/LTPUB10342. address: https://lt.org/publication/how-can-spintronic-devices-be-builtimprove-computing-capacity (vaadatud 18.05.2024).
- [2] V. Baltz, A. Manchon, M. Tsoi, T. Moriyama, T. Ono ja Y. Tserkovnyak, "Antiferromagnetic spintronics", *Reviews of Modern Physics*, köide 90, nr 1, lk. 015005, veebruar 2018. DOI: 10.1103/RevModPhys.90.015005. aadress: https://link.aps.org/doi/ 10.1103/RevModPhys.90.015005 (vaadatud 25.03.2024).
- S. M. Yakout, "Spintronics: Future Technology for New Data Storage and Communication Devices", en, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, köide 33, nr 9, september 2020, ISSN: 1557-1947. DOI: 10.1007/s10948-020-05545-8. aadress: https://doi.org/10.1007/s10948-020-05545-8 (vaadatud 19.05.2024).
- D. Xiong, Y. Jiang, K. Shi *et al.*, "Antiferromagnetic spintronics: An overview and outlook", *Fundamental Research*, köide 2, nr 4, lk. 522-534, juuli 2022, ISSN: 2667-3258. DOI: 10.1016/j.fmre.2022.03.016. aadress: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2667325822001443 (vaadatud 19.05.2024).
- [5] I. E. Dzyaloshinskii, "On the magneto-electrical effect in antiferromagnets", J. Exptl. Theoret. Phys. (U.S.S.R.), köide 37, lk. 881–882, september 1959.
- [6] D. N. Astrov, "The magnetoelectric effect in antiferromagnetics", J. Exptl. Theoret. Phys. (U.S.S.R.), köide 37, lk. 881–882, september 1959.
- S. Seki, T. Ideue, M. Kubota *et al.*, "Thermal Generation of Spin Current in an Antiferromagnet", en, *Physical Review Letters*, köide 115, nr 26, lk. 266 601, detsember 2015, ISSN: 0031-9007, 1079-7114. DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.266601. aadress: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.115.266601 (vaadatud 19.05.2024).
- T. Kosub, M. Kopte, R. Hühne *et al.*, "Purely antiferromagnetic magnetoelectric random access memory", en, *Nature Communications*, köide 8, nr 1, lk. 13985, jaanuar 2017, Publisher: Nature Publishing Group, ISSN: 2041-1723. DOI: 10.1038/ncomms13985. aadress: https://www.nature.com/articles/ncomms13985 (vaadatud 19.05.2024).
- [9] S. Blundell, *Magnetism in condensed matter* (Oxford master series in condensed matter physics). Oxford ; New York: Oxford University Press, 2001, ISBN: 978-0-19-850592-1.
- B. N. Brockhouse, "Antiferromagnetic Structure in Cr2O3", en, *The Journal of Chemical Physics*, köide 21, nr 5, lk. 961–962, mai 1953, ISSN: 0021-9606, 1089-7690. DOI: 10. 1063/1.1699098. aadress: https://pubs.aip.org/jcp/article/21/5/961/203548/ Antiferromagnetic-Structure-in-Cr2O3 (vaadatud 05.05.2024).
- T. R. McGuire, E. J. Scott ja F. H. Grannis, "Antiferromagnetism in a Cr₂O₃ Crystal", *Physical Review*, köide 102, nr 4, lk. 1000–1003, mai 1956, Publisher: American Physical Society. DOI: 10.1103/PhysRev.102.1000. aadress: https://link.aps.org/doi/10. 1103/PhysRev.102.1000 (vaadatud 21.04.2024).
- [12] S. Mugiraneza ja A. M. Hallas, "Tutorial: a beginner's guide to interpreting magnetic susceptibility data with the Curie-Weiss law", en, *Communications Physics*, köide 5, nr 1, lk. 95, aprill 2022, ISSN: 2399-3650. DOI: 10.1038/s42005-022-00853-y. aadress: https://www.nature.com/articles/s42005-022-00853-y (vaadatud 01.05.2024).
- [13] D. J. Griffiths, Introduction to quantum mechanics, Second edition [2017 edition]. Cambridge: Cambridge University Press, 2017, ISBN: 978-1-107-17986-8.

- R. C. Powell, Symmetry, group theory, and the physical properties of crystals (Lecture notes in physics 824). New York: Springer, 2010, OCLC: ocn701112601, ISBN: 978-1-4419-7597-3 978-1-4419-7598-0.
- E. J. Samuelsen, "Temperature effects on spin waves in Cr2O3 studied by means of inelastic neutron scattering", *Physica*, köide 45, nr 1, lk. 12–28, november 1969, ISSN: 0031-8914. DOI: 10.1016/0031-8914(69)90059-7. aadress: https://www.sciencedirect. com/science/article/pii/0031891469900597 (vaadatud 15.05.2024).
- [16] Quantum Design North America Products Physical Property Measurement System -Quantum Design PPMS®. aadress: https://www.qdusa.com/products/ppms.html (vaadatud 25.03.2024).
- [17] Vibrating Sample Magnetometer (VSM) Option User's Manual, 2011.
- C. Lacroix ja Europäische Wissenschaftsstiftung, toim., Introduction to frustrated magnetism: materials, experiments, theory: [summer school which was held in Trieste in summer 2007 as an activity of the ESF network: within the context of the European Network on Highly Frustrated Magnetism] (Springer series in solid-state sciences 164), eng. Berlin Heidelberg: Springer, 2011, ISBN: 978-3-642-10588-3. DOI: 10.1007/978-3-642-10-589-0.
- [19] R. E. Wasylishen, S. E. Ashbrook ja S. Wimperis, toim., NMR of quadrupolar nuclei in solid materials. Hoboken, NJ: Wiley, 2012, ISBN: 978-0-470-97398-1.
- [20] FbrG, *File:Spin Echo diagram.svg*, jaanuar 2021. aadress: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Spin_Echo_diagram.svg (vaadatud 19.05.2024).
- B. D. Cullity ja C. D. Graham, Introduction to Magnetic Materials, en, 1. väljaanne. Wiley, november 2008, ISBN: 978-0-471-47741-9 978-0-470-38632-3. DOI: 10.1002/9780470386323. aadress: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9780470386323 (vaadatud 16.05.2024).
- [22] M. Fiebig, D. Fröhlich ja H. .-. Thiele, "Determination of spin direction in the spin-flop phase of Cr₂O₃", en, *Physical Review B*, köide 54, nr 18, R12681–R12684, november 1996, ISSN: 0163-1829, 1095-3795. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.R12681. aadress: https: //link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.R12681 (vaadatud 17.05.2024).

LISAD

LISA	1.	Parameetrite	tabel

Parameeter	Väärtus/valem	Sisu	
⁵³ Cr güromagneetiline suhe	$\gamma = 2.400664 \frac{MHz}{T}$	Osakese magneetilise momen- di ja impulsimomendi suhte parameeter	
Lande g tegur	$g_J = 2$	Korrektsiooni tegur elektroni- dele, millel on nii orbitaalne kui spinn komponent	
Bohri magneton	$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} [SI]$ $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c} [CGS]$	Elementaarne elektroni mag- netmoment	
Tuuma magneton	$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} [SI]$ $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_p c} [CGS]$	Elementaarne aatomituu- ma(prootoni) magnetmoment	

Tabel 2: Koondtabel erinevate asjakohaste parameetritega $\rm Cr_2O_3$ jaoks ja ka teiste füüsikaliste suurustega