



Ph.D. Tézisfüzet

Spektroszkópia magnetoelektromos és spirális antiferromágnesekben

Tóth Boglárka

Témavezető:

Dr. Bordács Sándor

Fizikai Intézet

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Budapest
2025

A kutatások előzménye

Napjainkban az elektronika és az informatika további gyors fejlődését számos kihívás nehezíti. A Moore-törvény, amely a tranzisztorok méretének csökkenését, és ezáltal az információ sűrűségének növekedését jósolta, egyre kevésbé állja meg a helyét. A mai tranzisztorok olyan kis méretűek (néhány nanométeresek), hogy ez a miniaturizálási ütem nem tartható fenn. A sűrűn integrált alkatrészek által termelt hő, valamint az ilyen kis hosszúságúakon nem elhanyagolható kvantummechanikai hatások, például az alagutazás, korlátozza az alkatrészek további sűrítését. Gyártási és tervezési trükkök sokaságát kell alkalmazni ahhoz, hogy a karakterisztikus méreteket a néhány nm-es tartományba szorítsák, miközben a CPU órajelek sebessége a 2000-es évek közepe óta a GHz-es tartományban stagnál. Ráadásul a mesterséges intelligencia, a gépi tanulás és a dolgok internetének (Internet of Things – IoT) fejlődése egyre adatigényesebb, így hatékonyabb és szorosabban integrált számítási és memóriaeszközöket igényel. Mivel egyre több tevékenységhez van szükség számítógépekre, az ezek működtetéséhez és a bennük lévő elemek hűtéséhez szükséges energia folyamatosan növekszik [1]. Ahhoz, hogy lépést tudjunk tartani a emberiség ezen gyorsan növekvő igényeivel, gyökeresen új technológiákra van szükség.

A szilárdtestfizika újabb felfedezései megoldást nyújthatnak ezen problémákra. A spintronika az elektromos töltés mellett az elektron spinjének adattárolásra és számításra történő felhasználását tűzte ki célul [2]. A spintronikai jelenségeket, mint például a GMR (óriás mágneses ellenállás) és a TMR (alagút mágneses ellenállás), már sikerrel alkalmazták többek között mágneses szenzorokban és mágneses véletlen hozzáférésű memóriákban (magnetic random access memory – MRAM) [3]. A közelmúltban a spintronika fókusza az antiferromágnesek felé mozdult [4, 5], ami új lendületet adott az antiferromágneses (AFM) anyagok tanulmányozásának. Az ilyen anyagok alkalmazása jelentős előnyökkel járhat, mivel (1) az AFM rendek változatossága új lehetőségeket kínál az információ kódolására, (2) THz dinamikájuk nagy sebességet ígér, és (3) a makroszkopikus mágnesezettség hiánya robusztussá teszi őket a szórt mágneses terekkel szemben. A mágnesezettség hiánya miatt azonban az AFM-rendek detektálása és manipulálása komoly kihívást jelent, továbbá nem egyértelmű, hogy az AFM-rendek melyik formája a legalkalmasabb a fenti alkalmazásokhoz.

A magnetoelektromos (ME) effektus alternatív megközelítést nyújthat a mágneses rend kimutatására és szabályozására. Ezekben az anyagokban az elektromos polarizáció és a mágnesség egymáshoz csatolt, ami lehetővé teszi a mágneses rend hatékony, elektromos térrel történő befolyásolását. Bár a ferroelektromosság és a mágnesség általában kizárják egymást [6], P. Curie már a

19. század végén megjósolta [7] a ME anyagok létezését, melyekben a mágneses tér elektromos polarizációt, az elektromos tér pedig mágnesezettséget indukál. A lineáris ME effektust először az 1960-as években figyelték meg, nem sokkal azután, hogy L. D. Landau és E. M. Lifsic úttörő elméleti munkájukban megjósolták azt. Azonban ám ezt a hatást túl gyengének tartották a gyakorlati alkalmazásokhoz. A 2000-es évek elején azonban nagyságrendekkel erősebb ME csatolásról számoltak be olyan multiferroikus anyagokban, amelyekben ferroelektromos és mágneses rendek egyidejűleg léteznek. Ez a felfedezés indította el az ME effektus kutatásának újraéledését [8], amelyet a hatékony memória és logikai eszközökben való alkalmazások lehetősége motivált [9]. A magnetorezisztív rendszerekkel és az áramvezérelt spintronikai eszközökkel ellentétben a multiferroikus anyagok alkalmazásával az információ írása és olvasása számottevő Joule-hő fejlődése nélkül történhetne. Többek közt kutatócsoportom javasolta, hogy a multiferroikus anyagokat optikai egyenirányítóként is lehetne használni, mivel az elektromágneses hullámok elnyelése jelentősen különbözik az ellentétes irányban terjedő nyalábok esetében [10].

A technológiai fejlődés szempontjából kulcsfontosságú a potenciálisan alkalmazható anyagok fizikai tulajdonságainak mélyebb megértése. Dolgozatom célja, hogy a nem konvencionális antiferromágnesek tanulmányozásával hozzájáruljak ehhez az ismeretanyaghoz, amely új utakat nyithat az alkalmazások előtt. Továbbá a nem triviális keresztcsatolási effektus és a topologikus AFM spintextúrák megjelenése az alapkutatás szempontjából is érdekes kérdéseket vet fel, melyek szintén motiválták a kutatásaimat. A következő kristályos anyagokat vizsgáltam: a LiCoPO_4 -t, ami egy kollineáris antiferromágnes nagy magnetoelektromos csatolással, a MnSc_2S_4 -t, melyben kialakulhatnak AFM skyrmionok, és a BiFeO_3 -t, amely több modulált AFM állapottal és erős ME kapcsolással is rendelkezik. Az alábbiakban röviden összefoglalom a különböző anyagokhoz tartozó legfontosabb kutatási kérdéseket és célkitűzéseimet.

Célkitűzések

Írányfüggő abszorpció antiferromágneses LiCoPO_4 -ban

Az antiferromágneses rend és doménjeinek detektálása az antiferromágnesek felfedezése óta komoly kihívást jelent [11]. A mágneses szerkezet kompenzált jellege miatt ezek az anyagok ellenállóak a szórt mágneses terekkel szemben, ugyanakkor optikai módszerekkel vagy mágneses momentumokon keresztül nehezen detektálhatók. Léteznek azonban olyan technikák, amelyek térbeli információval szolgálhatnak az AFM-ekről [12, 13], mint például a másodharmonikus keltés (second harmonic generation – SHG), spin-

polarizált pásztázó alagútmikroszkópia (spin-polarized scanning tunneling microscopy – SP-STM), mágneseserő-mikroszkópia (magnetic force microscopy – MFM), röntgensugaras mágneses lineáris dikroizmus fotoemissziós elektronmikroszkópia (X-ray magnetic linear dichroism with photo-emission electron microscopy – XMLD-PEEM), nitrogén-vakancia (NV) gyémánt alapú pásztázó szondás mikroszkópia, illetve a Lorentz transzmissziós elektronmikroszkópia (Lorentz transmission electron microscopy – L-TEM), mely hosszú hullámhosszú modulált struktúrákra érzékeny. A fenti módszerek többsége azonban nagy berendezéseket igényel.

Amikor az AFM rend egyidejűleg megtöri az időtükrözési és az inverziós szimmetriát, megengedetté válik a ME effektus, ami új lehetőségeket kínál a mágneses rend kimutatására. A ME szuszceptibilitás tenzor χ_{ij}^{me} mérése információt ad az **L** AFM rendparaméter orientációjáról, valamint **L** előjeléről, ahogyan azt például az elsőként felfedezett ME vegyület, a Cr_2O_3 [14, 15] esetében kimutatták. A sztatikus válasz mérésén túlmenően az optikai jelenségek további lehetőségeket nyithatnak az AFM rendeződés kimutatására. Például az irányfüggő dikroizmus (nonreciprocal directional dichroism – NDD), az ellenkező irányban terjedő nyalábok abszorpciós különbsége, felhasználható domének leképezésére, ha a megfelelő mágneses állapotokat az időtükrözés egymásba transzformálja.

A LiCoPO_4 -t a vegyészek széles körben tanulmányozzák, mint a nagyfeszültségű lítiumion-akkumulátorok katódanyagát [16], de egyben egy antiferromágnes is, amelyben kétféle kollineáris domén jöhet létre. Mivel az AFM rend megtöri az inverziós szimmetriát, a LiCoPO_4 a Néel-hőmérséklet alatt magnetoelektromossá válik, az egyik legnagyobb lineáris ME szuszceptibilitást mutatva [17]. Látható és közeli infravörös tartományban végzett spektroszkópiai kísérleteimben nagy abszorpciós különbséget találtam a LiCoPO_4 két AFM doménje között (NDD). Ezután ezt a különbséget felhasználtam a domének leképezésére egy általam épített egyszerű, alacsony hőmérsékletű transzmissziós pásztázó mikroszkópiás elrendezéssel.

BiFeO_3 mágneses fázisai és azok spingerjesztései szobahőmérsékleten és afölött

Az egyik legtöbbet vizsgált magnetoelektromos multiferroikus anyag a BiFeO_3 . Ez a kivételes érdeklődés annak köszönhető, hogy már szobahőmérsékleten is multiferroikus tulajdonságokkal rendelkezik, ami ígéretessé teszi az alkalmazások számára. A BiFeO_3 -n végzett jelentős mennyiségű kutatás ellenére viszonylag egyszerű mágneses fázisdiagramját nemrégiben bővítették ki szobahőmérséklet körül [18]. Egy új, magas hőmérsékletű, tér indukálta transzverz kúpos mágneses fázist fedeztek fel, amely szokat-

lanul nagy magnetoelektromos csatolást mutat. Ahhoz azonban, hogy kihasználjuk az e fázisban rejlő lehetőségeket, meg kell ismerni és meg kell érteni annak jellemzőit.

Szobahőmérsékleten és afelett végeztem kísérleteket, hogy tanulmányozzam az újonnan felfedezett mágneses fázist. Kiszögű neutronszórás segítségével tanulmányoztam a mágneses rendet és a fázisátmeneteket, és THz abszorpciós spektroszkópiával vizsgáltam a nemrég felfedezett transzverz kúpos fázis spinhullám gerjesztéseit a BiFeO_3 -ban.

Szélessávú mikrohullámú spektroszkópiai mérések MnSc_2S_4 -on

A MnSc_2S_4 a mágnesesen frusztrált anyagok egy kiemelkedő példája, és ennek következtében érdekes jelenségeket mutat. Bár a Mn^{2+} ionok a bipartit gyémántrácson helyezkednek el, a mágneses rend csak $T_N = 2,3$ K alatt, a Curie-Weiss hőmérsékletnél egy nagyságrenddel kisebb hőmérsékleten jelenik meg [19]. A Mn spinek közötti kicserélődési kölcsönhatások versengése spin-spirál állapotok sokaságához vezet. T_N alatt egy komplex mágneses fázisdiagramot azonosítottak spirális renddel és egy multi- $\mathbf{q}$ állapotot, amely egy AFM skyrmionrácshoz tartozik [20]. A multi- $\mathbf{q}$ állapotok fölött további gerjesztések jelenhetnek meg a konvencionális AFM gerjesztési spektrumhoz képest. Analitikus számítások és numerikus szimulációk egy fazon-módust és optikai magnonok sorozatát jelezték előre szintetikus antiferromágneseken [21, 22]. Ezen megfontolások, melyek kollektív gerjesztéseket valószínűsítene a mikrohullámú tartományban, motiváltak, hogy tanulmányoztam a MnSc_2S_4 -ben lévő spingerjesztéseket, és hogy megfigyeljem az AFM skyrmionok kollektív módusait.

Új tudományos eredmények

T1 THz abszorpciós spektroszkópia segítségével megvizsgáltam a BiFeO_3 -ban magas hőmérsékleten nemrégiben felfedezett, mágneses tér indukált transzverz kúpos fázis spinhullám gerjesztéseit. Meghatároztam a cikloidális, kúpos és kihajló antiferromágneses fázisokban a módusfrekvenciák mágneses térfüggését, és részben leírtam a módusok kiválasztási szabályait is. Elemeztem és összehasonlítottam a rezonanciaenergiák mágneses térfüggését az elméleti kollégák (Rózsa L., Udvardi L. és Szunyogh L.) által kidolgozott spindinamikai szimuláció eredményeivel. A transzverz kúpos fázisban a spin-hullám módusokra irányfüggő dikroizmust figyeltem meg. Megbecsültem hozzájárulásukat a sztatikus lineáris magnetoelektromos effektushoz, és arra

a következtetésre jutottam, hogy a nagy DC válaszhoz kis mértékben járulnak hozzá [P1].

T2 Mikrohullámú és THz spektroszkópiával vizsgáltam a MnSc_2S_4 mágneses rezonanciáit alacsony hőmérsékleten (szub-Kelvines tartományban), a mágnesesen modulált fázisokban. Szélessávú mikrohullámú spektroszkópiával 50 GHz-ig nem figyeltem meg rezonanciákat, míg a mágneses térfüggő THz abszorpciós spektrumok egyetlen, a térrel lineárisan eltolódó rezonanciát mutattak ki. A térfüggésből meghatároztam a g -faktort, $g = 1,96$. E két eredményt kombinálva arra a következtetésre jutottam, hogy a MnSc_2S_4 anizotrópiája kicsi, és az anizotrópia gap a mikrohullámú spektroszkópiai mérések felső határát jelentő 50 GHz és a THz abszorpciós spektroszkópiai mérések alsó határát jelentő 100 GHz között nyílhat [P2].

T3 A magnetoelektromos kollineáris antiferromágnes LiCoPO_4 -ban mértem a két antiferromágneses domén abszorpciós spektrumát a látható és a közeli infravörös tartományban. Egyetlen domén kiválasztásához az úgynevezett magnetoelektromos poling eljárást alkalmaztam. A LiCoPO_4 AFM doménjei között 1597 nm-en $\Delta\alpha/\alpha_0 = 34\%$ -os abszorpciókülönbséget találtam, ami még a 1550 nm-es távközlési hullámhosszon is hasonlóan jelentős. Ez az abszorpciós kontraszt az irányfüggő dikroizmus (nonreciprocal directional dichroism–NDD) megnyilvánulása, mivel az időtükrözés az egyik domént a másikba viszi. A megfigyelt rezonanciákat a Co^{2+} ionok elektronállapotai közötti gerjesztéseknek tulajdonítottam, amelyeket a lokális kristályterek hasítanak fel [P3].

T4 Egy egyszerű, alacsony hőmérsékletű transzmissziós pásztázó mikroszkópiás elrendezést építettem, amellyel megfigyeltem a zérus térben, mágneses rendeződési hőmérsékleten (T_N) keresztül történő hűlés során kialakuló AFM doméneket LiCoPO_4 -ban. A lézernyaláb foltmérete $4\text{ }\mu\text{m}$ -ben határozta meg a térbeli felbontást, közel a diffrakciós limithez. A doméneket az eltérő abszorpciójuk alapján azonosítottam, ami az NDD következménye. Meghatároztam, hogy a minta karakterisztikus doménmérete a néhány tíz μm -es nagyságrendbe esik. Részleges doménstabilizációt értem el azzal, hogy a mintát T_N -en keresztül csak mágneses térben hűtöttem [P3].

Publikációk

- [P1] B. Tóth, D. G. Farkas, K. Amelin, T. Rőöm, U. Nagel, L. Udvardi, L. Szunyogh, L. Rózsa, T. Ito, and S. Bordács, “Terahertz spin-wave excitations in the transverse conical phase of BiFeO_3 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 109, p. 144424, Apr 2024. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.109.144424>
- [P2] B. Tóth, K. Amelin, T. Rőöm, U. Nagel, A. Bauernfeind, V. Tsurkan, L. Prodan, H.-A. Krug von Nidda, M. Scheffler, I. Kézsmárki, and S. Bordács, “Broadband magnetic resonance spectroscopy in MnSc_2S_4 ,” *Scientific Reports*, vol. 13, no. 1, p. 11069, Jul 2023. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/s41598-023-37911-6>
- [P3] B. Tóth, V. Kocsis, Y. Tokunaga, Y. Taguchi, Y. Tokura, and S. Bordács, “Imaging antiferromagnetic domains in LiCoPO_4 via the optical magnetoelectric effect,” *Phys. Rev. B*, vol. 110, p. L100405, Sep 2024. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.110.L100405>

További, tézispontokhoz nem köthető publikációk:

1. B. Molnár, G. Tolnai, B. Tóth, D. Légrády, A. Horváth "A GUARDYAN GPU alapú reaktorkinetikai Monte Carlo-kód" *Nukleon* XII., 1, 218, 2019. Elérhető: https://nuklearis.hu/sites/default/files/nukleon/12_2_218_Molnar_3.pdf
2. M. Winkler, K. Geirhos, T. Tyborowski, B. Tóth, D. G. Farkas, J. S. White, T. Ito, S. Krohns, P. Lukenheimer, S. Bordács, and I. Kézsmárki "Anisotropic magnetocapacitance of antiferromagnetic cycloids in BiFeO_3 " *Applied Physics Letters* vol. 125, no. 25, p. 252902, 2024. Elérhető: <https://doi.org/10.1063/5.0237659>

References

- [1] M. Horowitz, “1.1 Computing’s energy problem (and what we can do about it),” in *2014 IEEE International Solid-State Circuits Conference Digest of Technical Papers (ISSCC)*. IEEE, Feb. 2014.
- [2] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger, “Spintronics: a spin-based

- electronics vision for the future,” *Science*, vol. 294, no. 5546, pp. 1488–1495, Nov. 2001.
- [3] A. D. Kent and D. C. Worledge, “A new spin on magnetic memories,” *Nature Nanotechnology*, vol. 10, no. 3, pp. 187–191, Mar 2015. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.24>
 - [4] T. Jungwirth, X. Marti, P. Wadley, and J. Wunderlich, “Antiferromagnetic spintronics,” *Nature Nanotechnology*, vol. 11, no. 3, pp. 231–241, Mar 2016. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/nnano.2016.18>
 - [5] V. Baltz, A. Manchon, M. Tsoi, T. Moriyama, T. Ono, and Y. Tserkovnyak, “Antiferromagnetic spintronics,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 90, p. 015005, Feb 2018. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.90.015005>
 - [6] N. A. Hill, “Why are there so few magnetic ferroelectrics?” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, no. 29, pp. 6694–6709, Jun. 2000. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/jp000114x>
 - [7] P. Curie, “Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d’un champ électrique et d’un champ magnétique,” *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, vol. 3, no. 1, pp. 393–415, 1894. [Online]. Available: <http://www.edpsciences.org/10.1051/jphysap:018940030039300>
 - [8] M. Fiebig, “Revival of the magnetoelectric effect,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 38, no. 8, p. R123, apr 2005. [Online]. Available: <https://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/38/8/R01>
 - [9] S. Manipatruni, D. E. Nikonov, C.-C. Lin, T. A. Gosavi, H. Liu, B. Prasad, Y.-L. Huang, E. Bonturim, R. Ramesh, and I. A. Young, “Scalable energy-efficient magnetoelectric spin–orbit logic,” *Nature*, vol. 565, no. 7737, pp. 35–42, Jan 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0770-2>
 - [10] I. Kézsmárki, U. Nagel, S. Bordács, R. S. Fishman, J. H. Lee, H. T. Yi, S.-W. Cheong, and T. Rőöm, “Optical diode effect at spin-wave excitations of the room-temperature multiferroic BiFeO₃,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 115, p. 127203, Sep 2015. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.115.127203>
 - [11] C. G. Shull, “Nobel Lecture,” www.NobelPrize.org, Nobel Foundation, Dec. 1994.
 - [12] P. Němec, M. Fiebig, T. Kampfrath, and A. V. Kimel, “Antiferromagnetic opto-spintronics,” *Nature Physics*, vol. 14, no. 3, pp. 229–241, Mar 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/s41567-018-0051-x>
 - [13] S.-W. Cheong, M. Fiebig, W. Wu, L. Chapon, and V. Kiryukhin, “Seeing is believing: visualization of antiferromagnetic domains,” *npj Quantum Materials*, vol. 5, no. 1, p. 3, Jan 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/s41535-019-0204-x>

- [14] D. Astrov, “Magnetoelectric effect in chromium oxide,” *Sov. Phys. JETP*, vol. 13, no. 4, pp. 729–733, 1961. [Online]. Available: http://jetp.ras.ru/cgi-bin/dn/e_013_04_0729.pdf
- [15] G. T. Rado and V. J. Folen, “Observation of the magnetically induced magnetoelectric effect and evidence for antiferromagnetic domains,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 7, pp. 310–311, Oct 1961. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.7.310>
- [16] M. Hu, X. Pang, and Z. Zhou, “Review recent progress in high-voltage lithium ion batteries,” 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.024>
- [17] J.-P. Rivera, “The linear magnetoelectric effect in LiCoPO_4 revisited,” *Ferroelectrics*, vol. 161, no. 1, pp. 147–164, 1994. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1080/00150199408213364>
- [18] S. Kawachi, A. Miyake, T. Ito, S. E. Dissanayake, M. Matsuda, W. Ratcliff, Z. Xu, Y. Zhao, S. Miyahara, N. Furukawa, and M. Tokunaga, “Successive field-induced transitions in BiFeO_3 around room temperature,” *Phys. Rev. Materials*, vol. 1, p. 024408, Jul 2017. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevMaterials.1.024408>
- [19] V. Fritsch, J. Hemberger, N. Büttgen, E. W. Scheldt, H. A. K. V. Nidda, A. Loidl, and V. Tsurkan, “Spin and orbital frustration in MnSc_2S_4 and FeSc_2S_4 ,” *Physical Review Letters*, vol. 92, 3 2004.
- [20] S. Gao, H. D. Rosales, F. A. G. Albarracín, V. Tsurkan, G. Kaur, T. Fennell, P. Steffens, M. Boehm, P. Čermák, A. Schneidewind, E. Ressouche, D. C. Cabra, C. Rüegg, and O. Zaharko, “Fractional antiferromagnetic skyrmion lattice induced by anisotropic couplings,” *Nature*, vol. 586, pp. 37–41, 10 2020.
- [21] L. Xing, D. Hua, and W. Wang, “Magnetic excitations of skyrmions in antiferromagnetic-exchange coupled disks,” *Journal of Applied Physics*, vol. 124, no. 12, p. 123904, Sep 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.5042794>
- [22] X.-G. Wang, L. Chotorlishvili, G. Tatara, A. Dyrdal, G. hua Guo, V. K. Dugaev, J. Barnaś, S. Parkin, and A. Ernst, “Skyrmion lattice hosted in synthetic antiferromagnets and helix modes,” *Physical Review B*, vol. 106, no. 10, Sep. 2022. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/physrevb.106.104424>