



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

SZAKDOLGOZAT

Spin-relaxáció mérése elektron spin rezonancia módszerrel alkáli atommal dópolt grafitban

Iván Dávid

Témavezető: Simon Ferenc
Egyetemi tanár
BME Fizika Tanszék

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

2013.

Tartalomjegyzék

A szakdolgozat kiírása	1
Önállósági nyilatkozat	2
Köszönetnyilvánítás	3
1. Bevezetés, motiváció	4
2. Elméleti alapok	7
2.1. A grafén	7
2.2. A grafit és interkalált vegyületei	10
2.3. Elektronspin-rezonancia	13
2.3.1. Bloch-egyenletek	13
2.3.2. A Zeeman-fölhasadás	15
2.4. Spin-relaxáció fémekben	17
2.4.1. A spin-pálya kölcsönhatás	17
2.4.2. Az Elliott-Yafet mechanizmus	18
3. Mintakészítés és kísérleti módszerek	21
3.1. A felhasznált anyagok	21
3.2. Gőzfázisú dópolás	22
3.3. Li dópolás olvadt fémbe merítéssel	26
3.4. Az ESR spektrométer	28
4. Eredmények és értelmezésük	30
4.1. Az alkáli atom dópolás optimalása	30
4.1.1. A Li interkalált grafit	30
4.1.2. K, Rb és Cs interkalált grafit	33
4.2. Hőmérséklet és szögfüggő ESR mérések	34
4.2.1. Szögfüggő mérések másodrendű(stage-II) mintákban	34
4.2.2. Hőmérsékletfüggő mérések	45

4.3. A spin relaxációs mérési eredmények értelmezése	51
5. Összefoglalás	56
A. A mintatartó tégely méretei	57
B. Az elektron mágneses momentuma kváziklasszikus tárgyalásban	58
Irodalomjegyzék	59

A szakdolgozat kiírása

A spintronika egy új tudományos paradigma, ami nem kisebb ambícióval rendelkezik mint, hogy leváltsa a hagyományos, az elektron momentumán alapuló elektronikát az elektron spinje mint információ hordozó egység használatával. A területen jelenleg intenzív alapkutatás zajlik, elsősorban a spin-relaxációs folyamatok elméleti leírása és a spin-relaxáció mérése új anyagokon témaköreiben. A nemrégiben felfedezett grafén ideálisnak tűnik spintronika számára, azonban mind a kísérleti szituáció, mind az elméleti leírás igen vitatott a nemzetközi tudomány szintjén, amely diszkusszióban mi is aktívan részt veszünk. A jelentkező az elektron spin rezonancia (ESR) laboratóriumban folyó kísérleti munkába kapcsolódna bele, amely során alkáli atomokkal interkalált (dópolt) grafitot állítana elő és végezne rajta ESR méréseket. A jelentkezővel szemben elvárás a szorgalmas és precíz munkavégzés illetve a stabil elméleti alapok az elektrodinamika, kvantummechanika, és szilárdtestfizika tárgyakban. A jelentkező feladatai: 1) Mintaelőállítás, a vákuum stand és glove-box használatának elsajátítása, 2) Li, K, Rb, és Cs-mal különböző szinten interkalált grafit előállítása mind por mind HOPG mintákra, 3) szobahőmérsékletű és hőmérsékletfüggő ESR mérések elvégzése ezen mintákon, 4) a kapott eredmények értelmezése a spin-relaxáció elméletének keretein belül.

Önállósági nyilatkozat

Alulírott Iván Dávid, a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem fizika BSc szakos hallgatója kijelentem, hogy ezt a szakdolgozatot meg nem engedett segédeszközök nélkül, saját magam készítettem, és csak a megadott forrásokat használtam fel. Minden olyan szövegrészt, ábrát, adatot, amelyet azonos értelemben, vagy szó szerint idézve más forrásból vettem át, egyértelműen, a forrás megadásával megjelöltem.

Budapest, 2013. május 30.

Iván Dávid

Köszönetnyilvánítás

Hálás vagyok szüleimnek, akik megtanítottak a kétkezi munka becsületére, és a tanulás szeretetére. Testvéreimnek(Jona, Evó és Balázs) köszönöm a biztatásukat.

Köszönöm témavezetőmnek, Dr. Simon Ferencnek a lelkesítést, és a sok segítséget, amit a kutatások során tőle kaptam, továbbá, hogy sokat segített e dolgozat elkészítésében. Köszönöm Szirmai Péternek, hogy a mintakészítésnél, a LaTeX kezelésében, és még sok egyéb módon, segítette előrehaladásomat. Szolnoki Lénárdnak köszönöm az elméleti kérdésekben, Fábián Gábornak pedig a mintakészítésben való segítséget.

Köszönettel tartozom Prof. Forró Lászlónak, hogy a nyári gyakorlatokat Lausanne-ban lehetővé tette.

Financial support by the European Research Council Grant Nr. ERC-259374-Sylo is acknowledged.

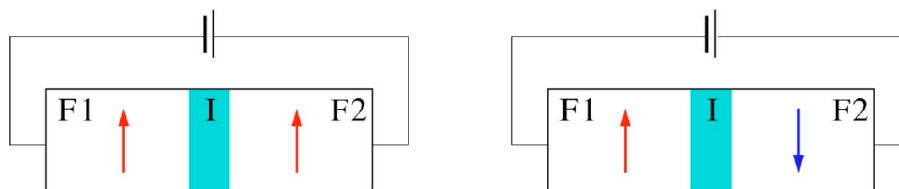
1. fejezet

Bevezetés, motiváció

A grafén fölfedezése hatalmas érdeklődést váltott ki, elsősorban annak lehetséges technológiai alkalmazásai miatt.[1] Az egyik lehetséges alkalmazás a spintronika. Itt az információt nem az elektron momentuma hordozza, hanem annak spinje. A spintronikai használhatóságot jellemző alapvető mennyiség az ún. *spin relaxációs idő*, τ_s . Ahhoz, hogy megvalósíthassuk a spintronikát, a spin relaxációs időnek nagyobbnak kell lennie, mint 10 – 100 ns.

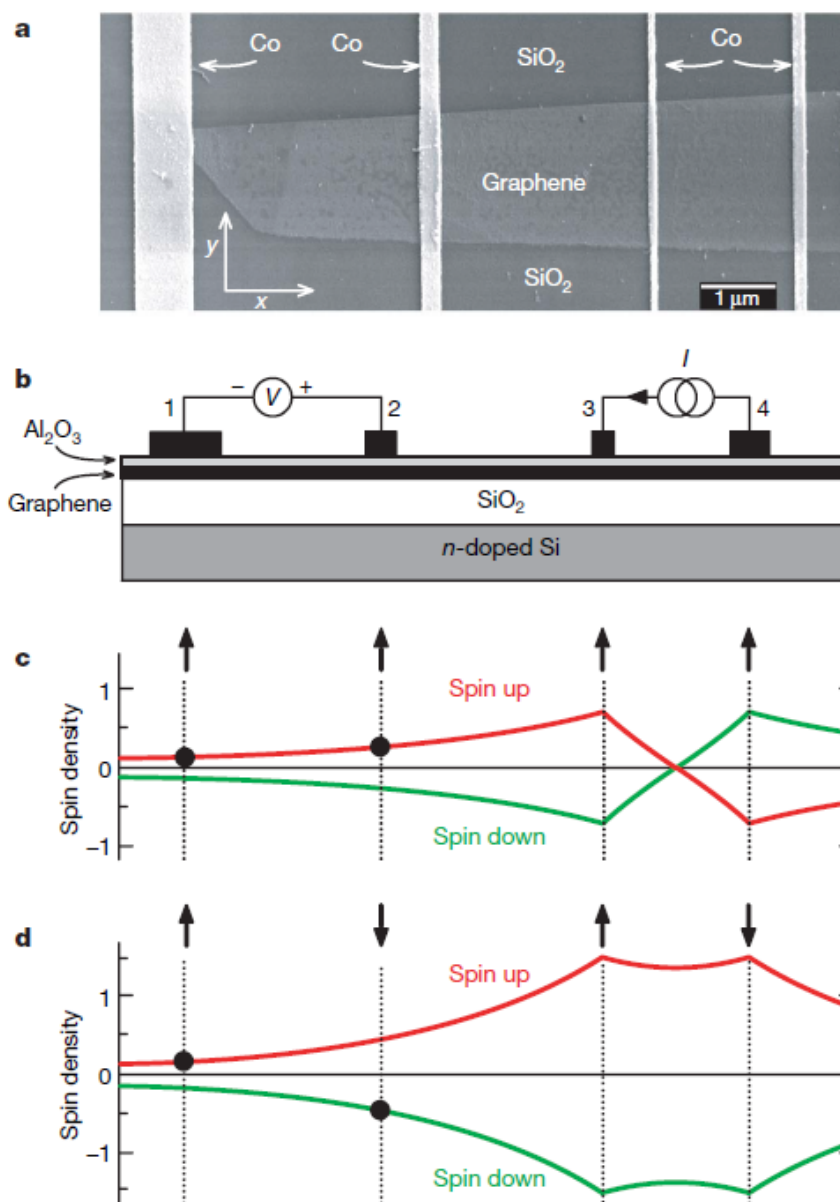
Az első spin transzport tanulmányok nagyon rövid, $\tau_s \approx 100$ ps spin relaxációs időt adtak[2], amivel lehetetlen megvalósítani a spintronikát. Későbbi kísérleteknél már hosszabb időt mértek kétrétegű graféneken, $\tau_s \approx 2 - 6$ ns-ot[3, 4], ami már majdnem eléri azt a határt, hogy spintronikai célra használni lehessen.

Az alábbi ábrán látható spin-szelep működése is az elektron momentumán alapul. Ferromágnes-szigelelő-ferromágnes átmenetet valósítottak meg[5]. Ha a két ferromágnes mágnesezettsége azonos irányba mutat, akkor kis ellenállást tapasztaltak, míg ellenkező beállásnál nagy ellenállást mértek.



1.1. ábra. Spin-szelep. Kis ellenállás, ha a mágnesezettség iránya megegyezik, nagy ellenállás ellenkező esetben[5]

A nem-lokális ellenállásmérés megvalósítását láthatjuk az alábbi ábrán egy spin-szelep készülékben. Jobb oldali részen injektáljuk a spineket, így a spin-populáció nem lesz egyensúlyi állapotban. A hosszú relaxációs idő teszi lehetővé, hogy a bal oldali részen is mérhetünk feszültséget.[2]



1.2. ábra. Spin transzport négy-érintkezős spin-szelep (*spin valve*) készülékben[2]

τ_s kísérleti értéke tehát tisztázatlan, továbbá az elméleti leírása is vita tárgyát képezi. Az elektronspin-rezonancia(ESR) módszerrel spektroszkópiai úton mérhetjük a spin relaxációs időt, és ezt grafénban szeretnénk ellenőrizni. Ehhez viszonylag sok anyag kell, tehát grafénon közvetlenül nem tudunk mérni. Fotoemissziós tanulmányok azonban

megmutatták, hogy az alkálival dópolt grafit jól modellezi az előfeszített grafént[6, 7], így ez az anyag lehetőséget ad arra, hogy ellenőrizhessük a spin relaxációs időt grafénban.

A kutatómunkát az irodalombeli bizonytalanságok motiválták, hogy alkálival dópolt grafiton, mint a grafén modellrendszerén a spin-relaxációs időt spektroszkópai úton meghatározzuk.

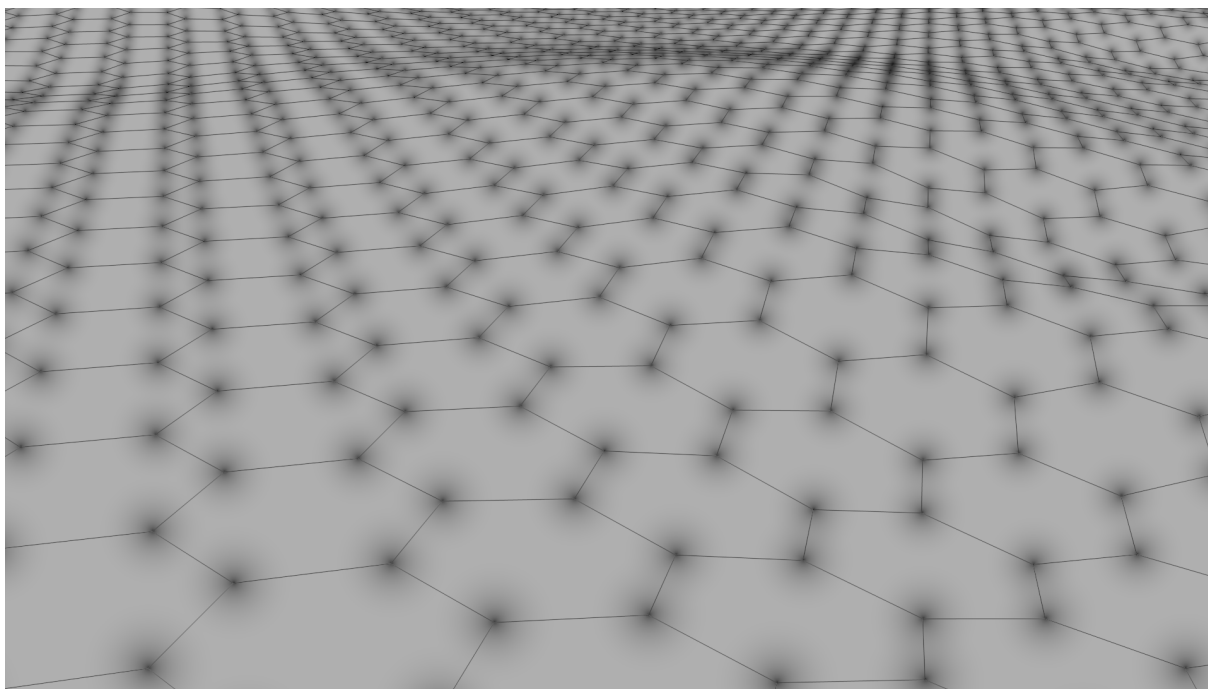
Jelen dolgozatomban ismertetem különböző alkálival(Li, K, Rb, Cs) adalékolt grafitmintákon végzett, szögfüggő és hőmérsékletfüggő ESR mérések eredményeit. A vonalszélességből meghatározom τ_s értékét, majd összehasonlítom a spin-transzportból kapott eredményekkel.

2. fejezet

Elméleti alapok

2.1. A grafén

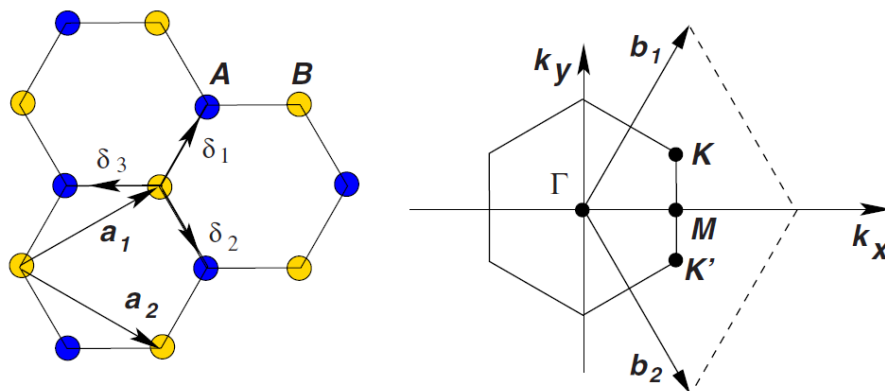
A grafén a szénnek olyan módosulata, ami egyetlen atomsíkot tartalmaz, melyben a szénatomok méhsejt alakzatban rendeződnek.



2.1. ábra. A grafén szerkezete

Korai elméletek azt jósolták[8], hogy a 2D grafén nem lehet stabil, mert véges hőmérsékleten a fluktuációk szétvernék a hosszútávú rendet. Ezzel szemben 2004-ben Konstantin Novoselovnak és Andre Geimnek sikerült előállítaniuk stabil állapotban

grafént, amiért 2010-ben fizikai Nobel-díjat kaptak. A grafén ígéretesnek tűnik arra, hogy leváltsa a mai szilícium alapú elektronikát. Az alábbi ábrán látható a grafén szerkezete. Ez egy háromszögrács, kétatomos bázissal.



2.2. ábra. A grafén szerkezete a valós térben, illetve a reciprok térben[9]

A rácsvektorok az alábbi alakban írhatóak:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}) \quad (2.1)$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad (2.2)$$

A reciprokrács vektorai:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}) \quad (2.3)$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \quad (2.4)$$

A Brillouin-zóna csúcspontjait Dirac-pontoknak nevezzük[9]. Az ábrán a K és a K' pontok ilyenek, melyek koordinátái:

$$\mathbf{K} = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \quad (2.5)$$

$$\mathbf{K}' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \quad (2.6)$$

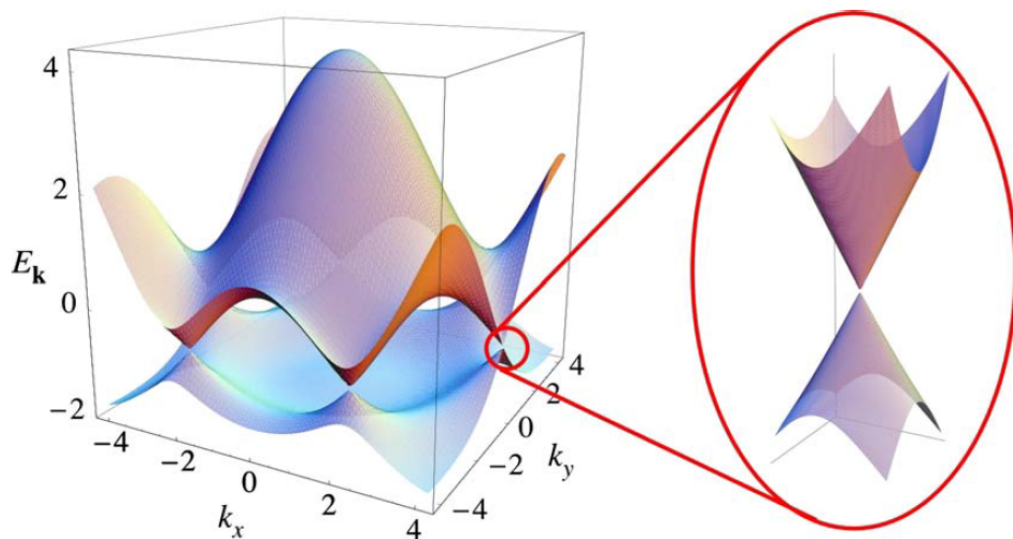
Az energia diszperziós relációja az alábbi alakot ölti:

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t \sqrt{3 + f(\mathbf{k})} - t' f(\mathbf{k}) \quad (2.7)$$

ahol t az első-szomszéd átfedési integrál, míg t' a másod-szomszéd átfedési integrál, továbbá

$$f(\mathbf{k}) = 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right) \quad (2.8)$$

A pozitív előjel a felső, a negatív az alsó sávnak felel meg. Az alábbi ábrán az egyik Dirac-pontnál kinagyítva láthatjuk, hogy a diszperziós reláció lineárisan indul. Ennek következménye a nulla tömegű kvázirészecskék létezése a grafénben, amit Dirac-részecskéknek hívnak[9].



2.3. ábra. A grafén diszperziós relációja[9]

2.2. A grafit és interkalált vegyületei

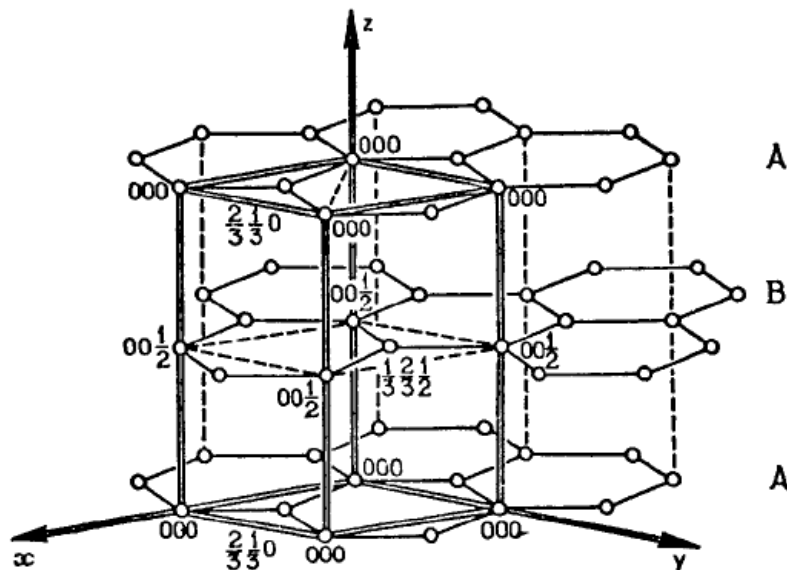


2.4. ábra. A grafit[10]



2.5. ábra. A grafit egyik legelterjedtebb alkalmazása a ceruza.[11]

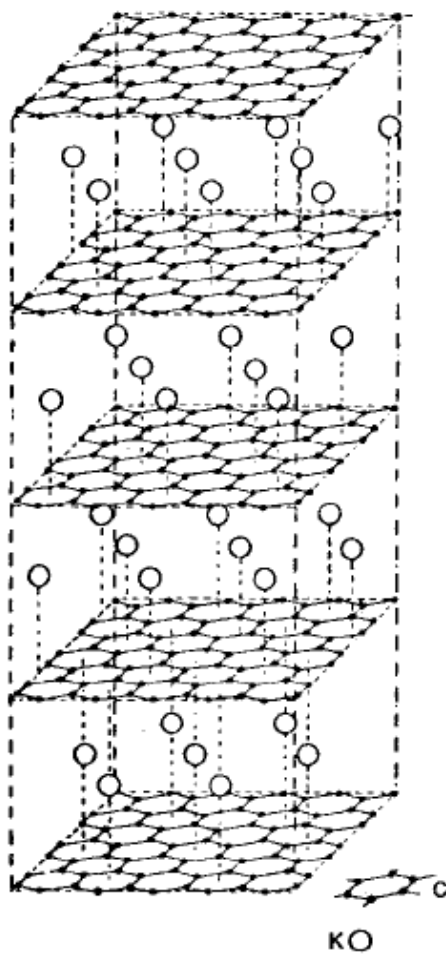
A grafit a szén egy háromdimenziós módosulata. Tulajdonképpen nem más, mint egymástól 0,335 nm távolságra lévő grafénsíkok, egymáshoz képest eltolva, amint az alábbi ábrán is látható.



2.6. ábra. A grafit szerkezete[12]. A síkok ABABAB... szerint rendeződnek

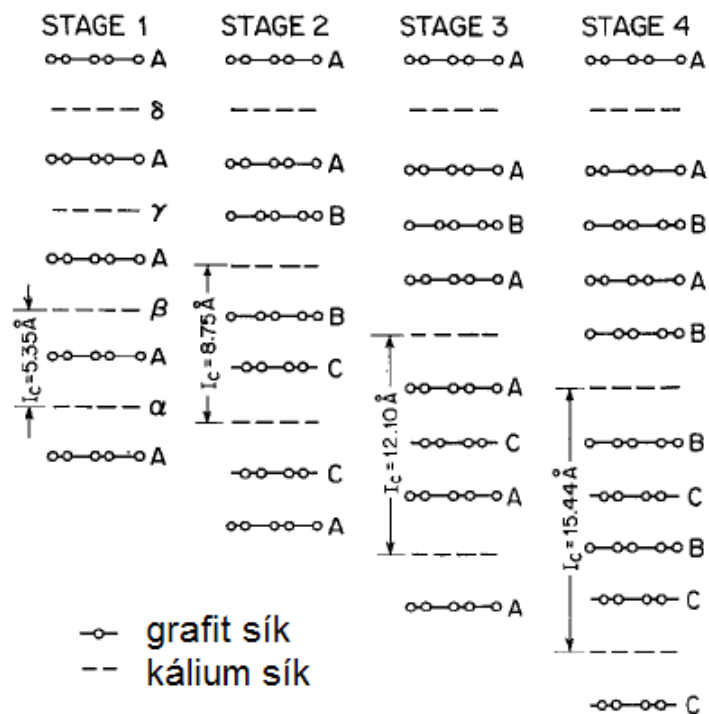
Az egyes rétegek lazán kapcsolódnak egymáshoz, ezért alkalmas például írásra, továbbá kenőanyagként is használják.

A grafit interkalált vegyülete a szénsíkok között lévő adott típusú, nem szén(általában alkáli) atomsíkok által alkotott anyag. Ezek osztályozása az ún. *rend* (angol irodalomban *stage*) alapján történik. Ez azt adja meg, hogy két szomszédos interkalált réteg hány szénréteget fog közre. Ez alapján tehát az $n = 1$ rendű káliummal adalékolt grafit(KC_8) fölváltva tartalmaz szén- és káliumsíkokat, amint az alábbi ábrán is látható.



2.7. ábra. KC_8 modellje. A szén és az adalékolt rétegek $A\alpha A\beta A\gamma A\delta$ formában ismétlődnek, ahol A a szénsíkot, a görög betűk pedig az alkáli atom síkokat jelölik.[12]

A következő ábrán láthatjuk, hogy a különböző rendű adalékolt grafitban hogyan helyezkednek el az alkáli atomsíkok.



2.8. ábra. Különböző rendű, káliummal adalékolt grafit sémája[12]

Az elsőrendű interkalált grafitminták arany színűek, míg a másodrendűek kékesek. Az alábbi táblázatban a sztöchiometriát láthatjuk a különböző alkáli atomoknál és rendeknél[12].

rend	Li	K	Rb	Cs
I	LiC_6	KC_8	RbC_8	CsC_8
II	LiC_{12}	KC_{24}	RbC_{24}	CsC_{24}

2.3. Elektronspin-rezonancia

Az elektronspin-rezonancia jelenségét a kvantummechanika keretein belül lehet pontosan leírni. Születtek azonban klasszikus magyarázatok, a legelterjedtebb az ún. *Bloch-egyenletek*.

2.3.1. Bloch-egyenletek

Tekintsünk egy térben rögzített $\mathbf{M}$ mágnesezettségvektort, és egy $\mathbf{B}||z$ külső mágneses teret. Ha a relaxációt exponenciális karakterisztikus időkkal vesszük figyelembe, akkor a következő differenciálegyenleteket írhatjuk föl[13]:

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = \gamma_e[\mathbf{M} \times \mathbf{B}]_z + \frac{M_0 - M_z(t)}{T_1} \quad (2.9)$$

$$\frac{dM_x(t)}{dt} = \gamma_e[\mathbf{M} \times \mathbf{B}]_x - \frac{M_x(t)}{T_2} \quad (2.10)$$

$$\frac{dM_y(t)}{dt} = \gamma_e[\mathbf{M} \times \mathbf{B}]_y - \frac{M_y(t)}{T_2} \quad (2.11)$$

Ezeket hívjuk Bloch-egyenleteknek. T_1 és T_2 jelölik a fenomenológikus relaxációs időket. $\mathbf{M}_0$ az egyensúlyi mágnesezettség vektorát jelöli. x és y irányokban a mágnesezettség exponenciálisan lecseng, míg $\mathbf{B}||z$ irányban az egyensúlyi érték felé tart. Tekintsünk egy állandó $\mathbf{B}_0$ és egy kicsi, váltakozó, $\mathbf{B}_1(\omega)$ összetevőkből álló mágneses teret: $\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1(\omega)$, és oldjuk meg a fenti Bloch-egyenleteket[14, 13]. A térrel együtt forgó koordinátarendszerben:

$$M'_x = \frac{\chi_0 \omega_0 T_2}{\mu_0} \cdot \frac{(\omega_0 - \omega) T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2} B_1 \quad (2.12)$$

$$M'_y = \frac{\chi_0 \omega_0 T_2}{\mu_0} \cdot \frac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2} B_1 \quad (2.13)$$

Itt ' -vel jelöltük a forgó rendszerbeli mennyiségeket. Az átmenet frekvenciája $\omega_0 = \gamma B_0$, az egyensúlyi mágnesezettség pedig $M_0 = \frac{\chi_0 B_0}{\mu_0}$, a χ_0 statikus spinsuszeptibilitás függvénye.

Visszatérve az álló rendszerbe, írhatjuk, hogy

$$M_x(t) = M'_x \cos(\omega t) + M'_y \sin(\omega t) = (\chi' \cos(\omega t) + \chi'' \sin(\omega t)) B_{x_0} = \chi B_x(t) \quad (2.14)$$

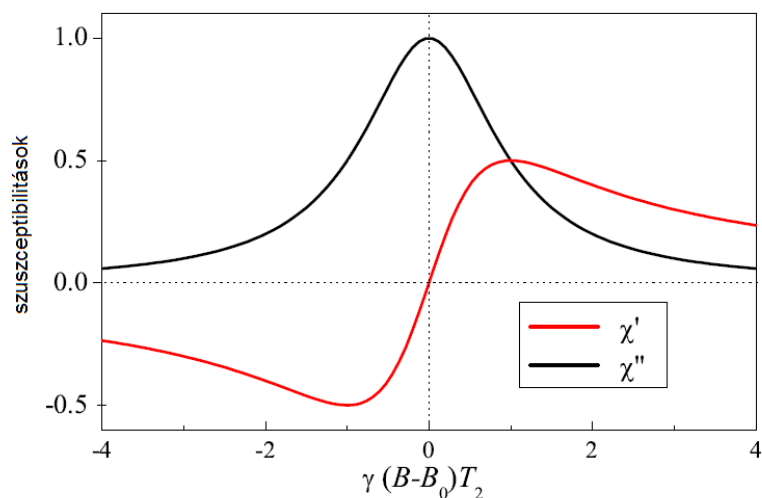
Ahol bevezettük az ún. *dinamikus szuszeptibilitást*:

$$\chi = \chi' - i\chi'' \quad (2.15)$$

Az átmenetet egy cirkulárisan polarizált tér okozza[14]. Mivel az alkalmazott B_x lineárisan polarizált, ami fölírható két cirkulárisan polarizált szuperpozíciójaként, ezért csak az egyik összetevő okoz átmenetet. A szuszeptibilitás valós és képzetes része a rendszer rugalmas, illetve disszipatív válaszát adja meg. Ezeket nevezik diszperzív és abszorpciós válaszoknak is. E két mennyiséget a Kramers–Kronig-reláció köti össze, és értékük:

$$\chi'(\omega) = \frac{\chi_0}{2} \omega_0 T_2 \frac{(\omega_0 - \omega) T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} \quad (2.16)$$

$$\chi''(\omega) = \frac{\chi_0}{2} \omega_0 T_2 \frac{1}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} \quad (2.17)$$



2.9. ábra. A dinamikus szuszeptibilitás valós(rugalmas) és képzetes(disszipatív) részei[13]

Az ESR-nél a külső mágneses teret változtatjuk, míg a gerjesztési frekvenciát állandó értéken tartjuk. Ezzel az abszorpció deriváltját fogjuk mérni[13]. :

$$f(B) = I \cdot \frac{dL(B)}{dB} = I \frac{1}{\pi} \cdot \frac{-2w(B - B_0)}{(w^2 + (B - B_0)^2)^2} \quad (2.18)$$

Ahol I a normált L Lorentz függvény intenzitása, w pedig a vonalszélessége[15].

$$L(x) = \frac{1}{\pi} \frac{w}{(x - x_0)^2 + w^2} \quad (2.19)$$

Az intenzitás(ami nem más, mint a rezonancia Lorentz-görbéje alatti terület) és a statikus szuszceptibilitás közti kapcsolat:

$$I = \frac{\pi}{2} B_0 \chi_0 \quad (2.20)$$

A vonalszélesség fordítottan arányos a T_2 transzverzális relaxációs idővel:

$$w = \frac{1}{\gamma T_2} \quad (2.21)$$

A g-faktort a rezonanciából számíthatjuk. Az a B_{loc} helyi mágneses tér, ami a mintában lévő párosítatlan elektronokkal hat kölcsön, nem más, mint a külső B_0 , továbbá az elektronok és protonok együttes hatásaként előálló mágneses mező. Ezt egyfajta látszólagos rezonancia térként mérjük, és nem azt kapjuk, amit a szabad elektronoktól várnánk. Ezt a hatást tehát $g = g_e \xi$ alakban vesszük figyelembe, ahol $g_e = 2.0023$ a szabad elektronok g-faktora[13]:

$$\hbar\omega = \Delta E = g_e \mu_B B_{loc} = g_e \mu_B (B_0 \xi) = (g_e \xi) \mu_B B_0 = g \mu_B B_0 \quad (2.22)$$

2.3.2. A Zeeman-fölhasadás

A klasszikus elektrodinamika szerint egy töltött részecske mágneses momentuma és perdülete egymással arányosak. A kvantummechanikában ez továbbra is igaz az őket leíró operátorokra[13]:

$$\mathbf{m} = \gamma \hbar \mathbf{L} \quad (2.23)$$

ahol $\gamma = \frac{q}{2m}$ a giromágneses tényező. Elemi töltésre a mágneses momentumot a μ_B Bohr-magneton kvantálja:

$$m_z = \mu_B l_z \quad (2.24)$$

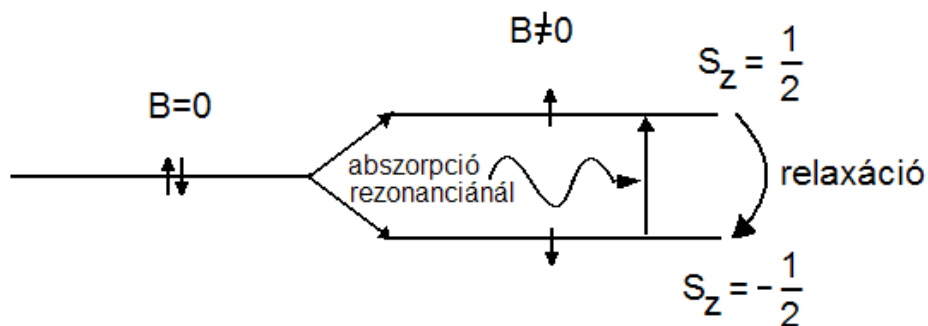
Az elektron spinjéből fakadó mágneses momentum:

$$\mathbf{m} = \gamma_e \mathbf{S} = -g_e \mu_B \mathbf{S} \quad (2.25)$$

ahol $\mathbf{S}$ a spin operátor, és γ_e a szabad elektron giromágneses tényezője:

$$\gamma_e = g_e \frac{e}{2m_e} = \frac{g_e \mu_B}{\hbar} \quad (2.26)$$

Itt g_e a szabad elektron g-faktora, m_e annak tömege, és e az elemi töltés. $g_e = 2.0023$, ezzel $\frac{\gamma_e}{2\pi} \approx 28 \frac{\text{GHz}}{\text{T}}$. A Pauli-elv alapján egy energianívót két elektron, ellentétes spinnel foglalhat el. Ezen kétszeresen degenerált spin-rendszer energiája külső mágneses térben fölhasad, ezt nevezzük *Zeeman-fölhasadásnak*. Ennek oka, hogy a spin kétféleképpen állhat be, energetikailag kedvezőbb ($\mu\mathbf{B} > 0$) és kedvezőtlenebb ($\mu\mathbf{B} < 0$) helyzetbe.



2.10. ábra. Elektron Zeeman-fölhasadása külső mágneses térenél

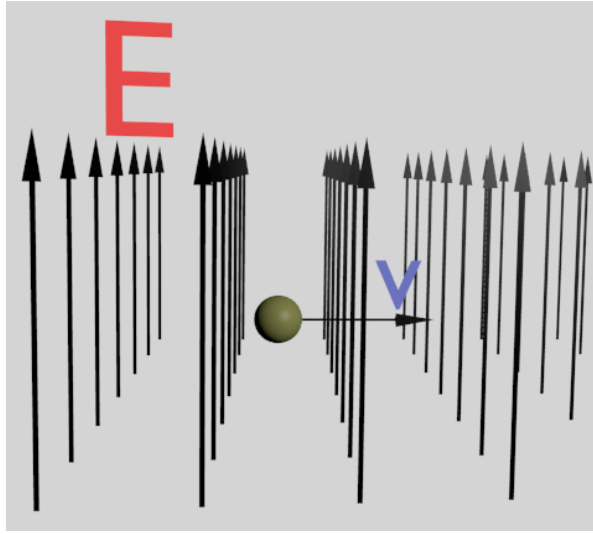
A fölhasadás mértéke:

$$\Delta E = \hbar\omega = g_e\mu_B B_z \quad (2.27)$$

2.4. Spin-relaxáció fémekben

2.4.1. A spin-pálya kölcsönhatás

A relativisztikus kvantummechanika alapegyenlete, a Dirac egyenlet, nem relativisztikus irányba történő sorfejtése tartalmaz egy tagot a Pauli egyenlethez képest, amit az ún. *spin-pálya kölcsönhatás* névvel illetünk. Ezt a kölcsönhatást az alábbiakban bemutatott kváziklasszikus levezetésből is megkaphatjuk, egy kettes faktorialaival való eltérés erejéig.



2.11. ábra. Töltött részecske mozgása homogén elektromos térben

Statikus, homogén elektromos térben egy mozgó töltés a következő mágneses teret érzeti (relativisztikus hatás, $\frac{v^2}{c^2}$ -ben elsőrend):

$$\mathbf{B} = -\frac{\mathbf{v} \times \mathbf{E}}{c^2} \quad (2.28)$$

Ez kölcsönhat a részecske saját mágneses momentumával, mely az alábbi alakban írható:

$$\hat{\mu} = -\frac{e}{2m} g \hat{\mathbf{S}} \quad (2.29)$$

Kifejtve a $\mathbf{v} \times \mathbf{E}$ keresztszorzatot egy centrális atomi Coulomb-potenciálra:

$$-\mathbf{v} \times \mathbf{E} = \mathbf{v} \times \nabla \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r} = \mathbf{v} \times \frac{\mathbf{r}}{r} \frac{d}{dr} \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{1}{m} \hat{\mathbf{L}} \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (2.30)$$

ahol Z az atom rendszáma.

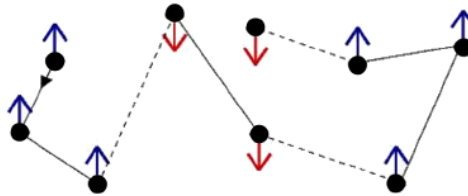
Ebből kapjuk a spin-pálya csatolás Hamilton-operátorát:

$$\hat{H}_{SO} = -\hat{\mu}\mathbf{B} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2m^2c^2} \frac{\hat{\mathbf{S}}\hat{\mathbf{L}}}{r^3} \quad (2.31)$$

Ez kétszerese a kvantummechanikából kapott eredménynek, ott a nevezőben $4m^2c^2$ szerepel. Látható, hogy megjelenik $\hat{\mathbf{S}}$ és $\hat{\mathbf{L}}$ operátorok skaláris szorzata. Emiatt nevezzük ezt a kölcsönhatást spin-pálya kölcsönhatásnak.

2.4.2. Az Elliott-Yafet mechanizmus

A fémekbeli vezetési elektronok spin-relaxációjának vizsgálatakor empirikusan megállapították, hogy a vonalszélesség és az ellenállás az esetek nagy részében arányosak egymással. Az ezt leíró, a kísérletekkel jó egyezést adó elmélet az ún. *Elliott-Yafet* leírás, amit alább ismertetünk.



2.12. ábra. az elektronspin fejlődése transzport közben[16].

A spin-pálya csatolás hatásának vizsgálatához tekintsük annak operátorát[17, 18, 13]:

$$H_{SO} = \frac{\hbar}{4m^2c^2} (\nabla V \times \mathbf{p})\mathbf{S} \quad (2.32)$$

ahol m a szabad elektron tömege, V a spin-független skalárpotenciál, $\mathbf{p}$ az impulzusoperátor, $\mathbf{S}$ pedig a spin operátor. A fenti Hamilton operátort perturbációként kezelve, a különböző spinű Bloch-állapotok keverékét kapjuk, $\mathbf{k}$ hullámszámvektorral:

$$\psi_{\mathbf{k},\uparrow} = (a_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) |\uparrow\rangle + b_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) |\downarrow\rangle) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (2.33)$$

$$\psi_{\mathbf{k},\downarrow} = (a_{-\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) |\downarrow\rangle + b_{-\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) |\uparrow\rangle) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (2.34)$$

ahol $a_{\mathbf{k}}$ és $b_{\mathbf{k}}$ rácperiodikus együttthatók, és a szilárdtest szimmetriatulajdonságait tükrözik.

A perturbációk eredményeképpen

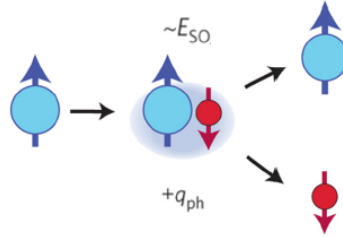
$$|a| \approx 1 \quad (2.35)$$

$$|b| \approx \frac{\lambda}{\Delta E} \quad (2.36)$$

itt λ egy mátrix elemet jelöl, ΔE pedig a sávok közti energiakülönbséget. A g-faktor eltolódásra az alábbi alak adódik:

$$\Delta g = g - g_e = \alpha_1 \frac{|b_{\mathbf{k}}|}{|a_{\mathbf{k}}|} = \alpha_1 \frac{\lambda}{\Delta E} \quad (2.37)$$

ahol $g_e = 2,0023$ a szabad elektron g-faktora, α_1 pedig a sávszerkezettől függő állandó.



2.13. ábra. A spin szóródás folyamata. A spin-pálya kölcsönhatás a spinállapotok keveredését eredményezi, ami pedig spin átforduláshoz vezet[19].

$w(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}')$ -vel jelölve azt a valószínűséget, hogy egy elektron a $\mathbf{k}$ állapotból a $\mathbf{k}'$ állapotba szóródik, a relaxációs idő[20]:

$$\frac{1}{\tau} \propto \int w(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}')(1 - \cos \theta) d(\cos \theta) \quad (2.38)$$

ahol θ a $\mathbf{k}$ és $\mathbf{k}'$ vektorok által bezárt szög. Fermi aranyszabályát használva a kevert spinállapotú Bloch-típusú hullámfüggvényekre, a momentum relaxációs időre az alábbi alakot kapjuk:

$$\frac{1}{\tau} \propto \left| \int a_{\mathbf{k}'}^* H_{int} a_{\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}} dt \right|^2 \quad (2.39)$$

a spin-relaxációs időre pedig a következő összefüggést nyerjük:

$$\frac{1}{\tau_s} \propto \left| \int (a_{-\mathbf{k}'} H_{int} b_{\mathbf{k}} - b_{-\mathbf{k}'} H_{int} a_{\mathbf{k}}) e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}} dt \right|^2 \quad (2.40)$$

Ez a relaxációs idők alábbi összefüggéséhez vezet:

$$\frac{1}{\tau_s} = \alpha_2 \frac{|b_{\mathbf{k}}|}{|a_{\mathbf{k}}|} = \alpha_2 \left(\frac{\lambda}{\Delta E} \right)^2 \frac{1}{\tau} \quad (2.41)$$

ahol α_2 egy egységnyi nagyságrendű, a sávszerkezettől függő állandó. Az ESR vonalszélességre az alábbi arányosságot kapjuk:

$$w \propto \frac{1}{\tau_s} \propto \rho \quad (2.42)$$

hiszen

$$\rho \propto \frac{1}{\tau} \quad (2.43)$$

Nem egyértelmű viszont, hogy a hőmérséklet függvényében is igazak-e az arányosságok. $\frac{1}{\tau_s}(T)$ és $\rho(T)$ arányosságát Yafet egyértelműen bebizonyította[18]:

$$\frac{1}{\tau_s}(T) \propto \langle b \rangle^2 \rho(T) \quad (2.44)$$

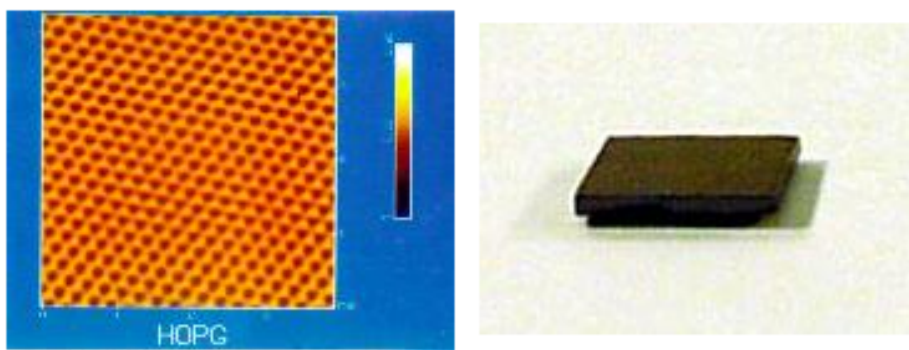
Ezt hívjuk Yafet-összefüggésnek.

3. fejezet

Mintakészítés és kísérleti módszerek

3.1. A felhasznált anyagok

A HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite) olyan grafitminta, amiben a szénsíkok a merőleges c irányban rendezettek, viszont a síkok ab irányai rendezetlenek. Ilyen mintákat, amikkel mi is dolgoztunk, az SPI Supplies Inc. cég gyárt, többféle minőségben. A HOPG lemez (HOPG disc) 3mm átmérőjű, $50 - 70\mu\text{m}$ vastagságú korong[21], míg az SPI grafit sokkal nagyobb, négyzet alapú hasáb.



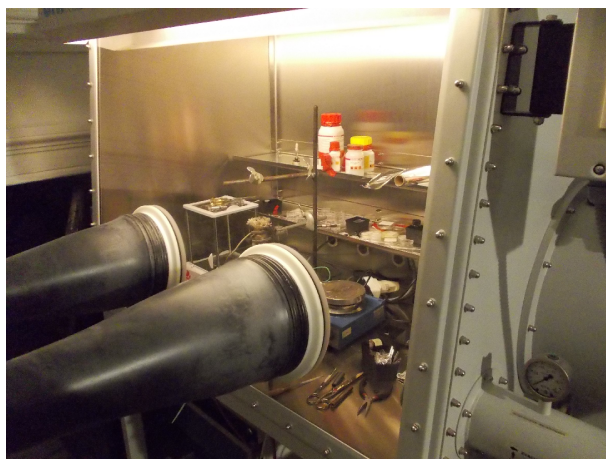
3.1. ábra. HOPG pásztázószondás mikroszkóp alatt, illetve a teljes minta[21]

Az SPI-1 típus a legjobb minőségű, a szénsíkok egymással bezárt szöge $0,4^\circ \pm 0,1^\circ$. Egyben ez a legdrágább is. Az SPI-2 egy fokkal gyengébb minőségű, itt $0,8^\circ \pm 0,2^\circ$ a bezárt szög, míg az SPI-3 mintánál $3,5^\circ \pm 1,5^\circ$. [21].

Mind az SPI-1, SPI-2 és SPI-3 minták sűrűsége $2,27 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Ezeket úgy használtuk, hogy több kisebb részre vágtuk őket, hiszen egy egész minta bele sem férne a kvarccsőbe. Így egyetlen nagy SPI grafitból kaptunk 8-10 kisebb mintát.

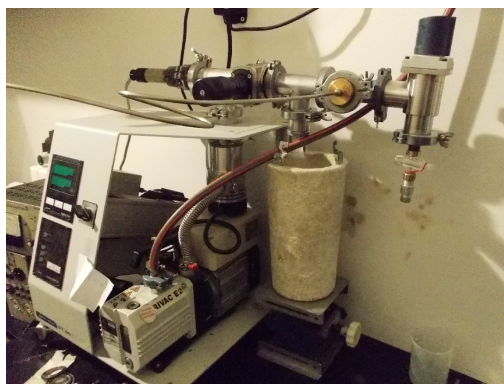
3.2. Gőzfázisú dőpolás

A gőzfázisú dőpolás lényege, hogy a HOPG minta magasabb hőmérsékleten (T_g) legyen, mint az alkáli atom (T_i), amely elpárologva belemegy a mintába [12]. Az adalékolt grafit tőnkremegy, ha levegővel érintkezik, ezért vákuum alatt kell tartani, illetve argongázzal tőltött fűlkében lehet dolgozni vele.



3.2. ábra. argongázzal tőltött fűlke

A mintakészítés menete: egy kvarccsőbe belehelyezzük a HOPG mintát, majd gázlánggal beszűkítjük a csövet. Erre azért van szükség, hogy az alkáli atom ne kerüljön közvetlenül a HOPG mellé. A vákuumszivattyú segítségével a csőben lévő levegőt leszívjuk, majd dinamikus vákuum alatt ≈ 30 percig 200°C -on kifűtjük, hogy a szennyeződések, illetve a megmaradt levegő távozzon. Az alábbi ábrán látható a vákuumrendszer.



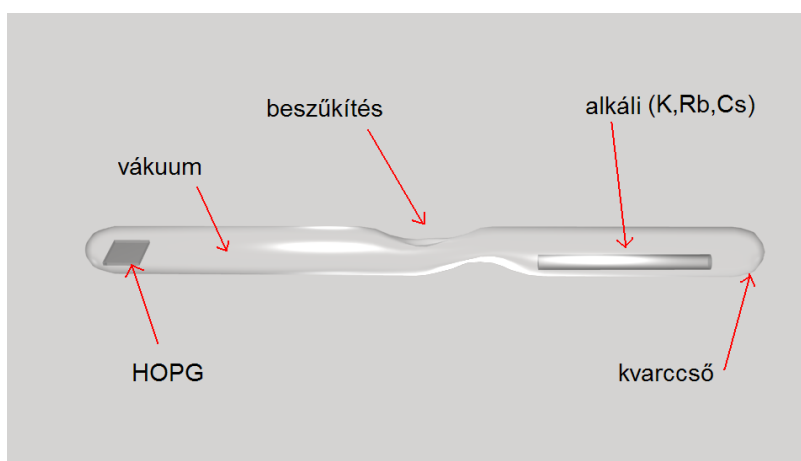
3.3. ábra. Vákuumszivattyú

A mintát a csappal lezárt tartóban bevisszük az argongázzal töltött fülkébe, a kis zsilipen keresztül.



3.4. ábra. A fülke zsiliprendszere

Ott fölmelegítjük az alkáli atomokat, majd vékony hajszálcsővel felszívunk néhány mg-nyi mennyiséget, és belehelyezzük a kvarccsőbe. Kivesszük a fülkéből, persze úgy, hogy ne kapjon levegőt. Leszívjuk az argongázt, majd gázlánggal leválasztjuk magát a kvarccsövet. Így az alábbi ábrán látható, dópolásra készen álló terméket kapjuk. Ez tehát egy lezárt csőben lévő HOPG és alkáli, egymástól elválasztva.

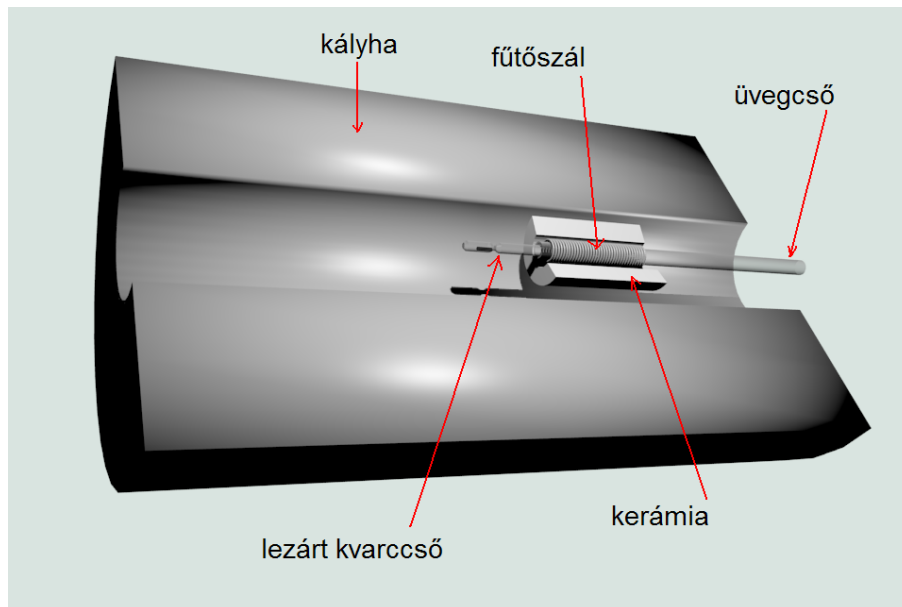


3.5. ábra. Lezárt csőben a HOPG és az alkáli. Ezt rakjuk be a kályhába dópolni.

Az adalékolt grafit rendjét a $T_g - T_i$ hőmérsékletkülönbség szabályozza. Ezért szükséges az, hogy a HOPG és az alkáli atomok ne legyenek közvetlenül egymás mellett, hiszen megvalósíthatatlan lenne a dópolás. Minél magasabb rendűt szeretnénk elérni, annál nagyobb hőmérsékletkülönbséget kell létrehoznunk. Ezt külön fűtőszállal biztosítottuk. Az alábbi táblázat tartalmazza azokat a hőmérsékleteket, amik a különböző rendű fázisok előállításához szükségesek[12]. T_i az alkáli atomok környezetében, T_g a HOPG-nél uralkodó hőmérséklet. Látható, hogy T_i értéke adott alkáli atomnál állandó, arra jellemző érték, T_g pedig különböző.

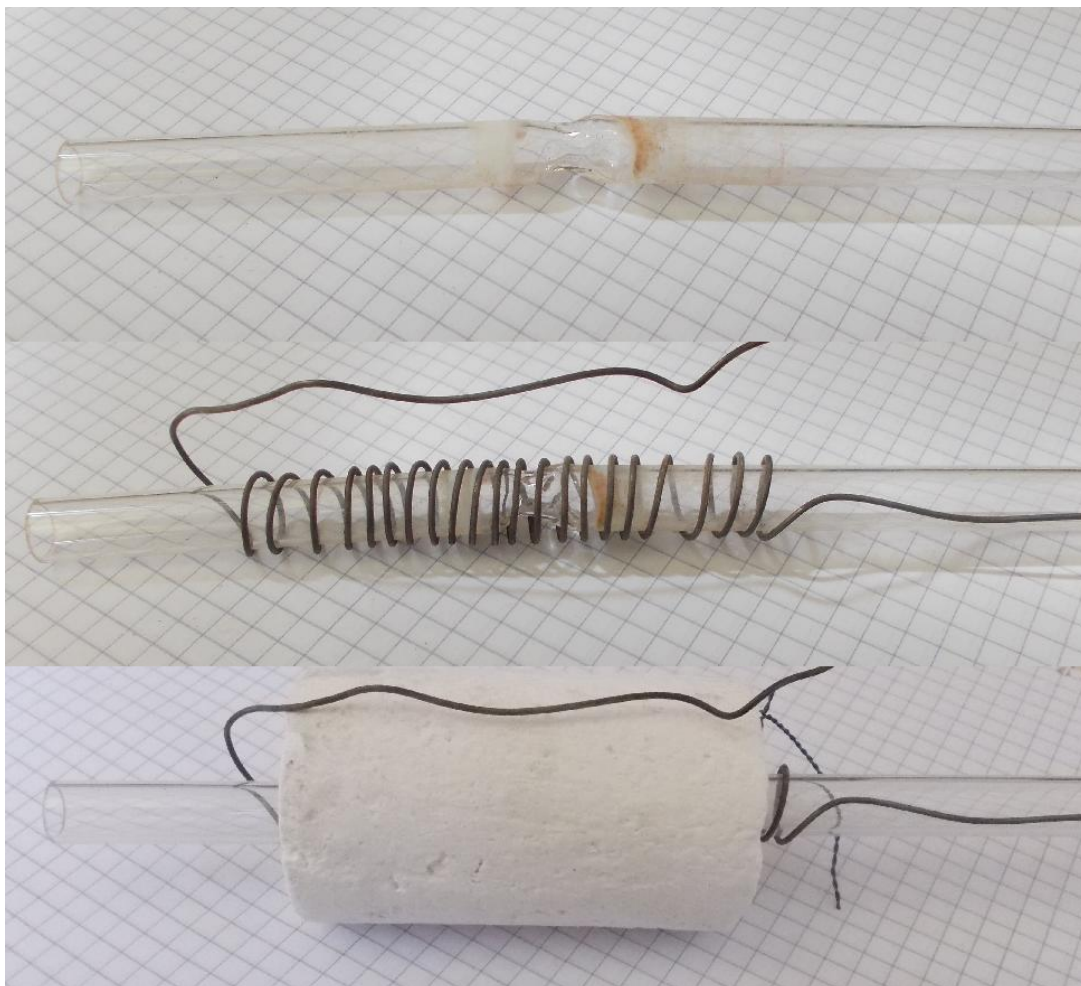
	K	Rb	Cs
T_i	250°C	208°C	194°C
rend	T_g	T_g	T_g
I	225 – 320°C	215 – 330°C	200 – 425°C
II	350 – 400°C	375 – 430°C	475 – 530°C
III	450 – 480°C	450 – 480°C	550°C

Ezen a metszeten látszik, hogy külön fűtőszállal hoztuk létre a hőmérsékletkülönbséget az alkáli atom, és a HOPG között. Az alkáli kívül van, a kisebb hőmérsékleten, míg a HOPG benn, a fűtőszálak takarásában.



3.6. ábra. Hőmérsékletkülönbség létrehozása a kályhában, metszet.

Az alábbi ábra felső részén látható az üvegcső egymagában, középen a fűtőszál helyzete az üvegcsövön, míg az alsó részen a kerámia is rajta van, hőszigetelés céljából.



3.7. ábra. Az üvegcső és tartozékai.

A T_i hőmérsékletet a kályha előlapján állítottuk be. A fűtőszálra kapcsolt feszültséggel állítottuk T_g értékét. Két külön hőmérővel is ellenőriztük a beállításokat. Mielőtt magárahagytuk a rendszert, legalább fél órát vártunk, hogy álljon be az egyensúlyi helyzet, és ha a hőmérsékleteket rendben találtuk, akkor magára lehetett hagyni az elrendezést. Ez azért volt fontos, mert T_g értékét feszültség alapján tudtuk állítani, ellentétben T_i -vel.

A gőzfázisú dópoláshoz legalább nyolc óra szükséges, de nem árt, ha ennél jóval több. Akár egy egész hétvégre is benn lehet hagyni, viszont akkor nagyon körültekintően kell magára hagyni a rendszert. Továbbá nem árt, ha legalább egy órát várunk, és ellenőrizzük, hogy jók-e a beállított, és beállt hőmérsékletek.

3.3. Li dópolás olvadt fémbe merítéssel

Gőzfázisú dópolással csak elsőrendű mintát lehet létrehozni, továbbá magasabb hőmérsékleten Li_2C_2 képződik. Ez egy karbid, aminek semmi köze a grafithez. Ha ez kialakul, akkor irreverzibilis lesz a reakció, így ez egy nem kívánt anyag. Ezért más módszerre van szükség.

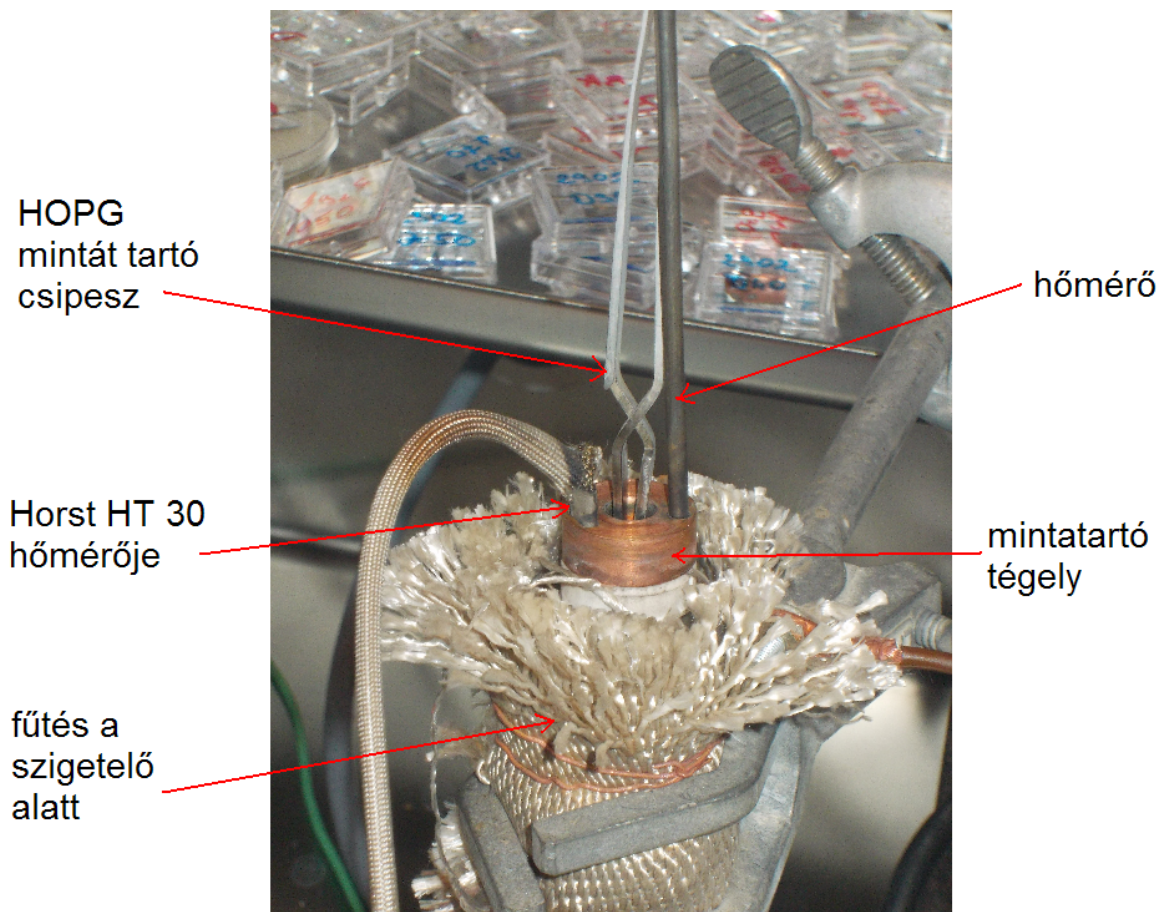
Elsőrendű mintához (LiC_6) a HOPG-t 350°C -os tiszta lítiumban kell hagyni, körülbelül nyolc órán át[20]. Másodrendűhöz (LiC_{12}) pedig 350°C -os, 96% Na és 4% Li (m/m) keverékben szintén nagyjából nyolc órán át kell benne hagyni a HOPG mintát. Amint azt látni fogjuk, ezt kissé módosítani kellett, hogy tényleg stage-II Li-ot kapjunk. A 350°C elég alacsony ahhoz, hogy ne keletkezzen Li_2C_2 . A dópoláshoz egy vörösrézből készült mintatartó tégelyt használtunk. A középső mélyedésbe (7mm átmérőjű, 2,5cm mély) megy a HOPG, a Li, illetve Na. A szélső vályatokba mennek a hőmérők érzékelői. Adott hőmérsékleten tartást egy Horst HT 30 típusú fűtőegységgel biztosítottuk.



3.8. ábra. Mintatartó tégely vörösrézről. Méreteit lásd a függelékben.

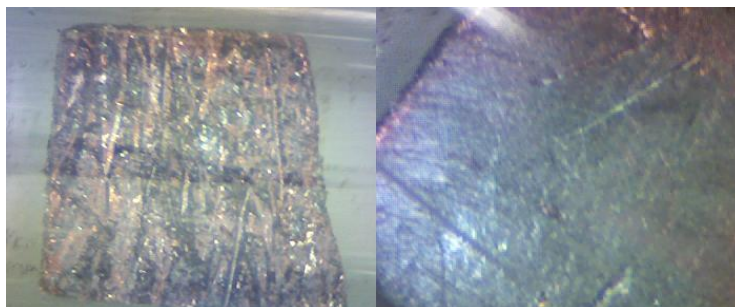
A mintakészítés menete: A HOPG mintát beletesszük egy kvarccsőbe, majd vákuum alatt kifűtjük ≈ 30 percig 200°C -on. Bevisszük a kis zsilipen keresztül az argongázzal töltött fülkébe. Ott kimérjük a megfelelő mennyiségű lítiumot, illetve nátriumot, és beletesszük a vörösréz tégelybe. Elsőrendű dópolásnál $\approx 100 - 200\text{mg}$ tiszta lítiumot teszünk bele. Beállítjuk a fűtést, a csipesszel – ami tart, ha nem fogjuk, és elenged, ha összenyomjuk – megragadjuk a HOPG-t, és behelyezzük az olvadékba.

Alább láthatjuk, hogy a mintatartó tégelyhez hogyan csatlakoznak a különböző egységek. A hőmérő ellenőrzés miatt kell.



3.9. ábra. A tégely, és a tartozékok. Az argongázzal töltött fülke belsejében.

Így hagyjuk dópolódni körülbelül nyolc órán át. Amint végeztünk, lekapcsoljuk a fűtőegységet, és a HOPG-t tartó csipeszt óvatosan, egy másik eszközzel kivesszük. Nagyon fontos, hogy a forró tárgyakat ne fogjuk meg a kesztyűvel, hiszen ha kilyukad, akkor levegő szökik a fülkébe. A HOPG felületéről eltávolítjuk a lítiumot. Ez a legnehezebb rész. A leghatékonyabb módszernek az adódott, hogy a mintát egy ragasztószalagra rögzítjük, amit fogunk, és a szabad felszínt dörzspapírral tisztítjuk. Majd ha lejött a lítium, akkor egy másik szalaggal letépünk egy vékony szeletet a felületéről, ettől lesz az szép sima. Az alábbi ábrán jól látszik a különbség a csak dörzspapíros és a ragasztószalagos felülettisztítás között.



3.10. ábra. A hopg_li_1012 másodrendű(stage-II) minta felülete. A bal oldali képen még csak dörzspapírt alkalmaztunk, a jobb oldalin már ragasztószalaggal is téptünk a felületéből, ettől lett az szép sima.

Meg kell próbálni minden oldaláról eltávolítani a rátapadt lítiumot. Ez után kivisszük a mintát csappal lezárt csőben, leszívjuk belőle az argont, és leválasztjuk gázlánggal.

3.4. Az ESR spektrométer

A mintákat X-sávú(9GHz) ESR spektrométeren mértük. A hőmérsékletfüggő méréseket (4K - 250K) Bruker Eleksys E500 típusú berendezésen hajtottuk végre Prof. Forró László laboratóriumában, a lausanne-i EPFL egyetemen.

Az ESR-ben mikrohullámú forrás biztosítja az elektromágneses gerjesztést. Ez három részre van osztva. Egyik ág a frekvenciaszámlálóhoz, másik az üreghez, míg a harmadik egy attenuátoron és egy fázisszabályozón keresztül a detektorra jut, ezt nevezzük referenciaágnak[13].

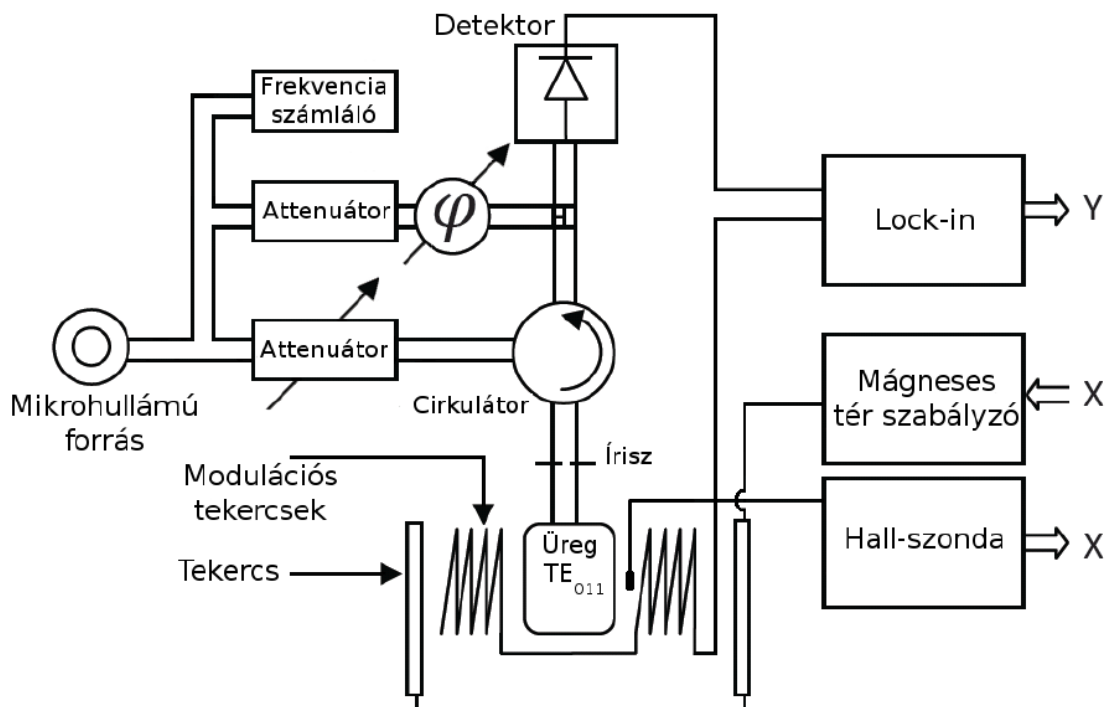
Az üregben TE_{011} módusú állóhullámok alakulnak ki. A rá jutó teljesítmény attenuátorral állítható. A bejövő, és az üregről visszavert hullámot egy cirkulátor választja el egymástól. Ez biztosítja, hogy a visszavert hullám a detektorra menjen.

A bemenő és visszavert fotonok mennyiségét az írisszel lehet beállítani. A jó beállításnál nincs visszavert jel rezonancián, ezt hívjuk kritikus csatolásnak.

A referenciaágon áthaladó és az üregről visszaverődő jeleket összegzi az ún. *mágikus té* eszköz, és továbbítja a detektorra. A referenciaág fázisát úgy kell beállítani, hogy a lehető legnagyobb konstruktív interferenciát kapjuk. A referenciajel nincs hatással a visszavert hullámra, ez csak egy konstans járulékot ad a detektor teljesítményéhez[13].

Vízhűtéses elektromágnes biztosítja a Zeeman-felhasadást. Amint láttuk, elektron spin rezonancia akkor lép föl, amikor a mikrohullámú fotonok energiája egyenlő a külső mágneses tér által meghatározott felhasadás mértékével. Ekkor kicsit megnő a

mikrohullám elnyelése az üregben. A mikrohullámú gerjesztést stabilan tartva, a külső mágneses teret változtatjuk.



3.11. ábra. Az ESR spektrométer sematikus elrendezése[22]

Ahhoz, hogy a zajból ki lehessen venni a jelet, az ún. *lock-in* módszerhez folyamodunk. Lényege, hogy a külső teret nagyfrekvencián moduláljuk kis jellel, és ugyanezen a frekvencián detektálunk. A modulációs tekercs hozza létre azt a váltakozó jelet, ami a lock-in-ből kapja a referenciát.

A moduláció következtében derivált jelalakot kapunk. Ez a mikrohullámú tér nem hatol be teljesen a mintába, behatolása a skin mélység (δ) nagyságrendjébe esik. Továbbá a vezetési elektronok T_D idő alatt, diffúzióval kikerülnek abból a térrészből, ahol a gerjesztést még érzik. Ezek következtében ún. *Dyson* jelalakot kapunk[23]. Megmutatható[24], hogy ha $T_D > \tau_s$, vagyis az elektronok lassan diffundálnak el a mikrohullámok által elérhető térrészből, akkor a Dyson jelalakot fázisos Lorentz-cel lehet közelíteni.

4. fejezet

Eredmények és értelmezésük

4.1. Az alkáli atom dópolás optimalítása

Az előző fejezetben ismertetett módon, a HOPG lítium interkalációja olvadt lítiumba történő bemerítéssel történik.

Mielőtt a munkálatokat elkezdtem a laboratóriumban, lítiumos mintát egyáltalán nem, a nehezebb alkáli atomokból pedig másodrendű mintákat nem tudtak előállítani, így ezek előállítását nekem kellett optimalizálni.

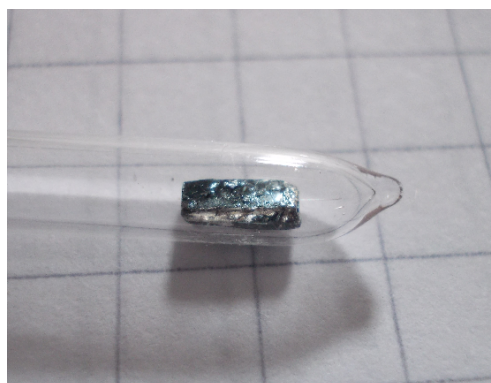
4.1.1. A Li interkalált grafit

Az alábbi táblázat tartalmazza azon mintákat, melyeket másodrendűnek szántam, illetve hogy sikerült-e az adott minta, vagy sem. Az adatokból látszik, hogy az interkaláció ideje kevésbé befolyásolja az eredményt, a jó lítium-nátrium arány pedig 0,8% – 1,4% körüli, ellentétben a 4%-kal, amit az irodalom mond[20]. A minták minőségét jellemezendő, az irodalomban elterjedt módon, elsődleges indikátorunk a minta színe[12]: az elsőrendű(stage-I) minták színe arany, a másodrendűeké kék. Létezik egy metastabil, köztes fázis–ami kevésbé ismert és vizsgált–, ez általában vörös színű.

név	HOPG grade	m_{Li} (mg)	m_{Na} (mg)	T (°C)	Li/Na $m/m\%$	t (óra)	szín	siker?
hopg_li_1004	1	15	350	350	4,1	3	arany	nem jó (stage-I)
hopg_li_1005	1	14	350	350	3,8	8	arany	nem jó (stage-I)
hopg_li_1012	1	9	347	350	2,5	8	sötétkék	kérdéses (talán stage-II)
hopg_li_1026	1	12,8	348	350	3,5	7,5	vegyes	nem jó (stage I-II keverék)
hopg_li_1102	1	13	355	350	3,5	7	vöröses	nem jó (stage I-II keverék)
hopg_li_1116	3	8	350	350	2,2	10	halvány piros	nem jó (stage I-II keverék)
hopg_li_1124	3	3	354	350	0,8	6	kék	jó (stage-II)
hopg_li_1207	3	5,1	348	350	1,4	20	kék	jó (stage-II)
hopg_li_0328	1	7,1	356	350	2,0	17	rézvörös	nem jó (stage I-II keverék)



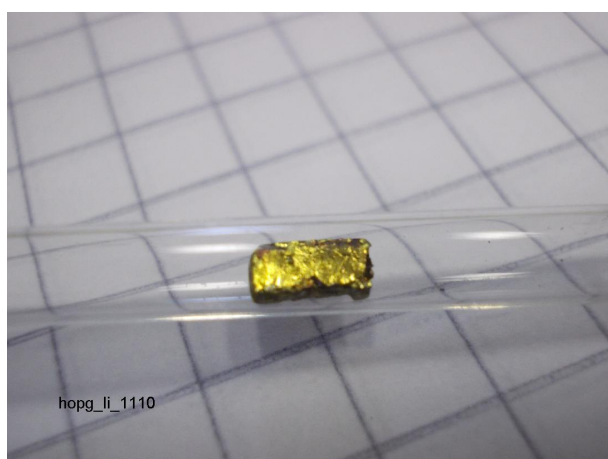
4.1. ábra. A hopg_li_1207 másodrendű (stage-II) minta.



4.2. ábra. A hopg_li_1124 másodrendű (stage-II) minta.

A következő táblázat az elsőrendűnek szánt mintákat tartalmazza. Itt nyilván kevesebb próbálkozásból több jó mintát kaptunk, hiszen tiszta lítiumban kellett legyen a HOPG, nem volt tehát bizonytalanság abban, hogy mennyi nátriumot adunk hozzá. Amint látható, az interkalációs idő hossza kevésbé fontos, de azért érdemes pár órát dópolódjon, hogy az egész mintánk homogén lehessen.

név	HOPG	t[óra]	szín	siker?
hopg_li_0927	SPI-1	5	arany	jó
hopg_li_1110	SPI-3	15	arany	jó
hopg_li_0207	SPI-3	22	arany	jó
hopg_li_0208	SPI-3	7,5	arany	jó



4.3. ábra. A hopg_li_1110 elsőrendű(stage-I) minta. Későbbi átrakásnál levegőt kapott, és tönkrement.

4.1.2. K, Rb és Cs interkalált grafit

A káliumos gőzfázisú dőpolásnál a HOPG-nél uralkodó hőmérséklet $(225 - 320)^{\circ}\text{C}$ kell legyen az elsőrendű mintához, $(350 - 400)^{\circ}\text{C}$ a másodrendűhöz, míg 250°C az alkáli atomnál, rendtől függetlenül[12].

Kisméretű, félbevágott HOPG korongokkal végeztem a mintagyártást, az utolsó, hopg_k_0920 kivételével. Annál nagyobb darabot, SPI-1-et használtam.

név	HOPG	T_i ($^{\circ}\text{C}$)	T_{HOPG} ($^{\circ}\text{C}$)	t[óra]	szín	rend	siker?
hopg_k_0608	korong(disc)	255	418	?	-	?	nem jó
hopg_k_0618	korong(disc)	255	404	21	kék	II	jó
hopg_k_0622	korong(disc)	245	311	23	-	?	nem jó
hopg_k_0626	korong(disc)	260	411	19,5	kék	II	jó
hopg_k_0920	SPI-1	249	255	65	arany	I	jó

A hopg_k_0626 mintánál $T_i = 260^{\circ}\text{C}$, és $T_{HOPG} = 411^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleteket mértem dőpolás közben. Ez a minta jól sikerült, később ismertetem a rajta végzett méréseket, és kiértékelésüket.

A rubídiumos gőzfázisú dőpolásnál a HOPG-nél uralkodó hőmérséklet $(215 - 330)^{\circ}\text{C}$ kell legyen elsőrendű mintához, $(375 - 430)^{\circ}\text{C}$ másodrendűhöz, míg a rubídiumnál 208°C [12] kell legyen, rendtől függetlenül. Az alábbi táblázatban a rubídiumos mintákat összegzem.

név	HOPG	T_i ($^{\circ}\text{C}$)	T_{HOPG} ($^{\circ}\text{C}$)	t[óra]	szín	rend	siker?
hopg_rb_0510	korong(disc)	215	375	20	arany	I	jó
hopg_rb_0606	korong(disc)	226	440	16	kékes	II	jó
hopg_rb_0611	korong(disc)	221	445	24	-	-	nem jó
hopg_rb_0612	korong(disc)	220	490	20	kék	II	jó
hopg_rb_0613	korong(disc)	220	490	20	kék	II	jó
hopg_rb_0620	korong(disc)	207	440	22	kék	II	jó
hopg_rb_0627	korong(disc)	209	260	21,5	arany	I	jó
hopg_rb_0629	korong(disc)	216	390	20	-	-	nem jó

A hopg_rb_0629 mintánál a rubídium nem jött ki a vékony csőből, valószínű, hogy a beszűkítés túl kicsi rést hagyott.

A céziumos gőzfázisú dőpolásnál a HOPG-nél uralkodó hőmérséklet elsőrendűhöz $(200 - 425)^\circ\text{C}$, másodrendűhöz $(475 - 530)^\circ\text{C}$ kell legyen, míg a céziumnál 194°C [12]. Az alábbi táblázatban ezen mintákat összegzem.

név	HOPG	T_i ($^\circ\text{C}$)	T_{HOPG} ($^\circ\text{C}$)	t[óra]	szín	rend	siker?
hopg_cs_0329	korong(disc)	194	535	17	kék	II	jó
hopg_cs_0401	korong(disc)	194	505	67	arany, kék	?	nem jó
hopg_cs_0630	korong(disc)	193	243	12,5	arany	I	jó
hopg_cs_0701	korong(disc)	205	500	?	kék	II	jó
hopg_cs_0917	SPI-1	215	515	80	kék	II	jó
hopg_cs_0926	SPI-1	200	497	144	kékes	II	jó

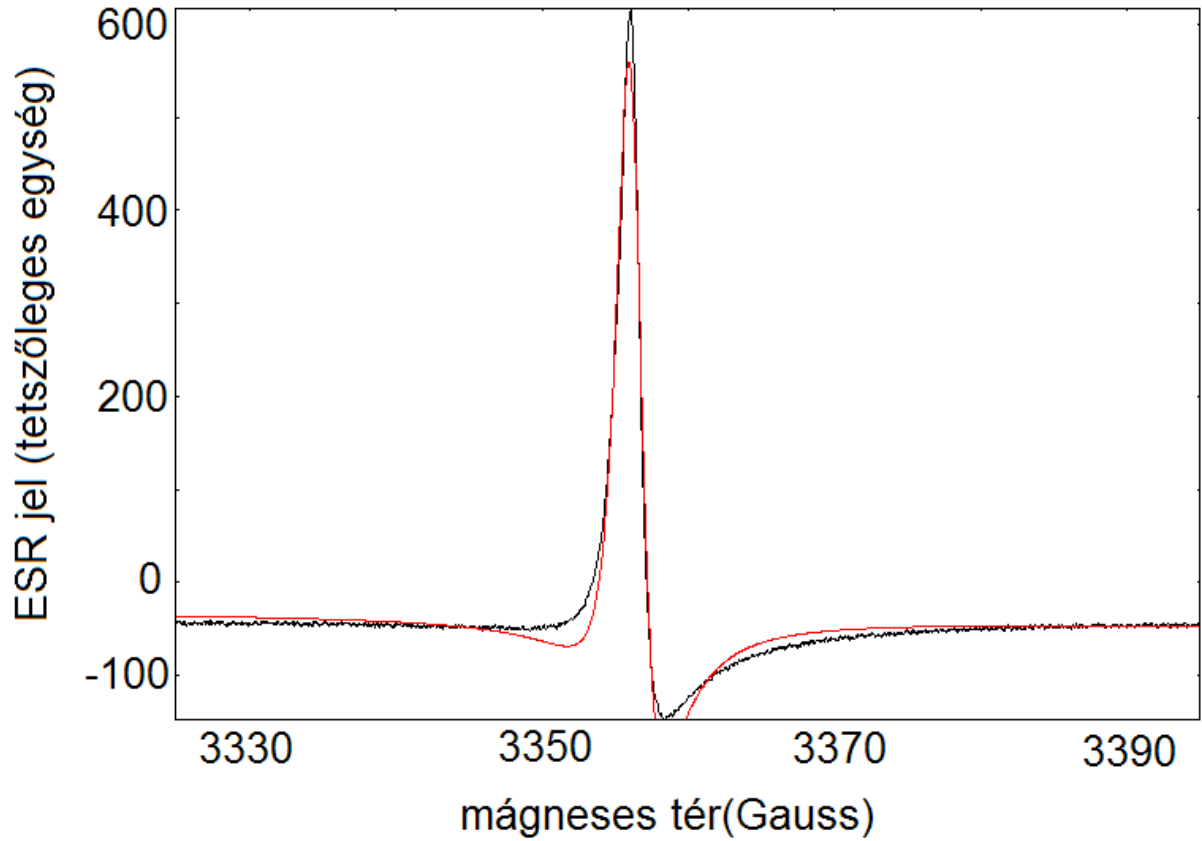
4.2. Hőmérséklet és szögfüggő ESR mérések

A hőmérséklet- és szögfüggő ESR méréseket Lausanne-ban, az EPFL-nél, Prof. Forró László laboratóriumában végeztünk. A hőmérséklet beállítását beépített PID irányítóval valósítottuk meg. A hűtés folyékony héliummal történt. A mérés célja az volt, hogy két ESR paraméter, a vonalszélesség és a g-faktor hőmérséklet, illetve szögfüggését tanulmányozzuk.

4.2.1. Szögfüggő mérések másodrendű(stage-II) mintákban

A szögfüggéshez külön eszközünk volt(ún. *goniométer*), amivel negyed fokos pontossággal tudtuk beállítani a szöget. A $\theta = 0^\circ$ a $B//c$ beállást jelenti. A forgatást a c tengelyre merőlegesen végeztük, azaz θ értéke változott.

A hopg_li_1207 másodrendű mintán mért eredményeket közöljük. A következő képen a minta egy jellegzetes spektruma látható. A jel/zaj arány nagyon jó. 10° -onként mértünk 0° és 360° között. Az illesztett fázisos Lorentz görbék nem illeszkedtek tökéletesen, mégis, a kapott vonalszélesség a szög függvényében jól mutatja a periodicitást.

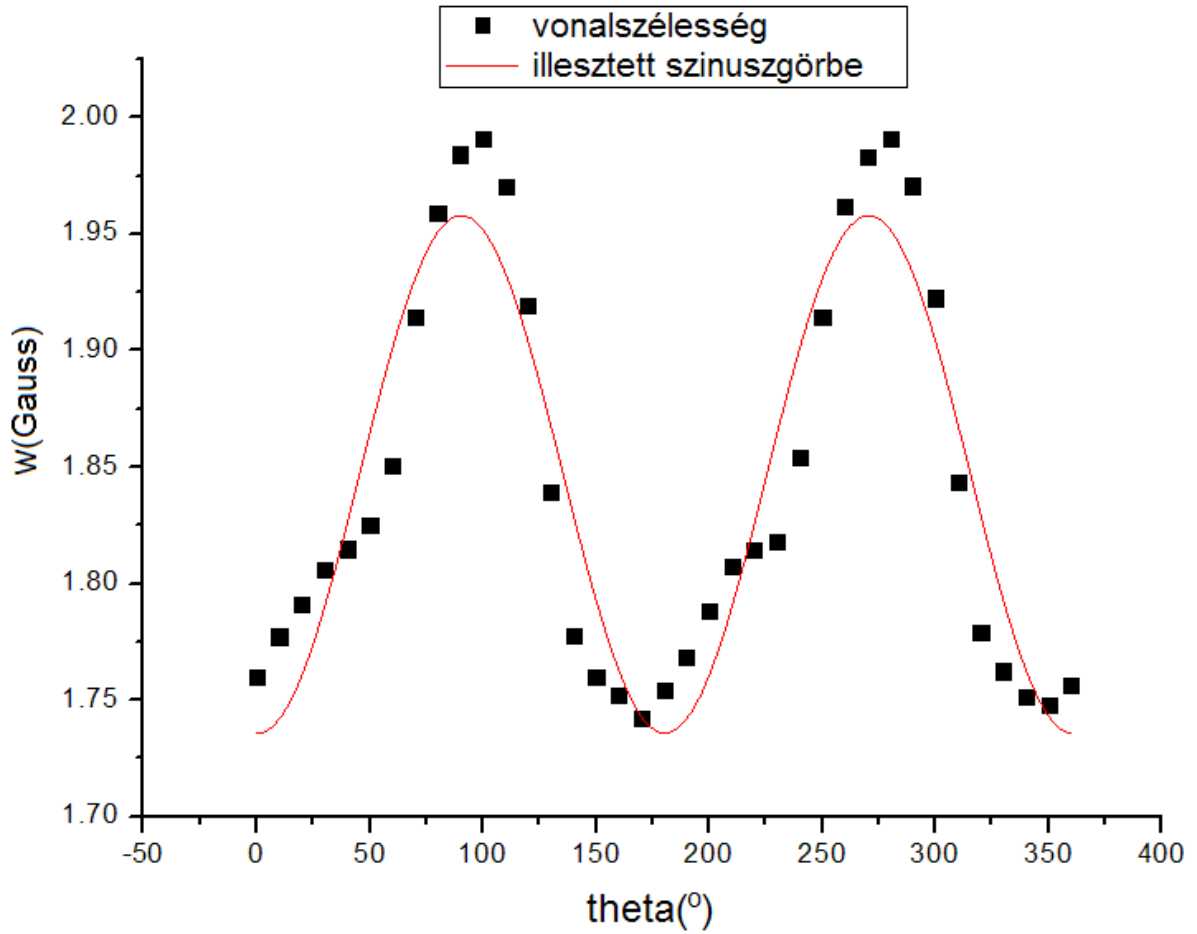


4.4. ábra. A hopg_li_1207 másodrendű(stage-II) minta egy jellegzetes spektruma(fekete) és illesztése derivált Lorentz-cel(piros). Vegyük észre, hogy a vonal alakja nem derivált Lorentz, hanem asszimmetrikus Dyson görbe.

A következő képen láthatjuk a vonalszélességet a θ szög függvényében, és az illesztett szinuszfüggvényt, ami

$$w(\theta) = w_0 + \Delta w \cdot \sin\left(\frac{\pi}{90}(\theta - \phi)\right) \quad (4.1)$$

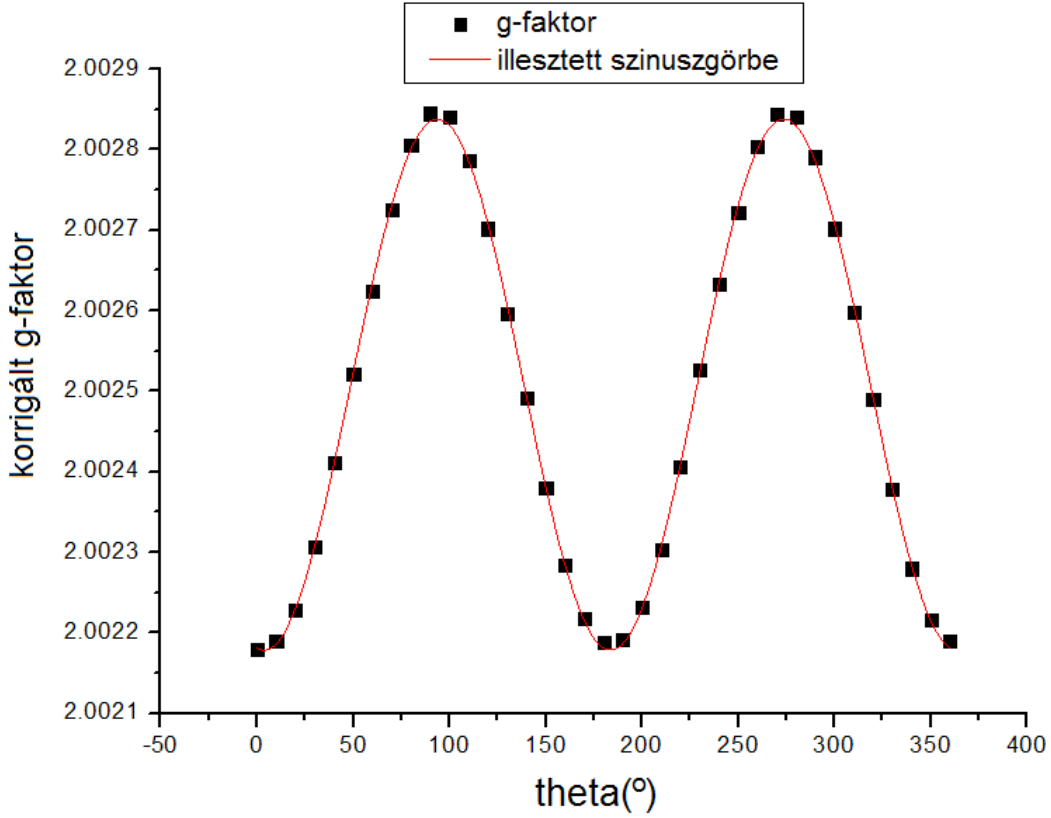
alakú, ahol $w_0 = (1.847 \pm 0.005)\text{G}$, $\Delta w = (0.111 \pm 0.007)\text{G}$, $\phi = 45.5 \pm 1.9$.



4.5. ábra. A hopg_li_1207 másodrendű(stage-II) minta vonalszélessége szobahőmérsékleten, a θ szög függvényében, és a rá illesztett szinuszgörbe.

Az mondható el, hogy ez az egyszerű szinusz függvényes fit elfogadhatóan illeszti a kísérleti adatokat még akkor is, ha nem tökéletes az illeszkedés. A fő hibaforrás egyrészt az, hogy fázisos Lorentz-cel illesztettük a mért spektrumokat, továbbá a dópolt minta billeghetett a kvarccsőben. Utóbbit sikerült úgy csökkenteni néhány esetben, hogy magát a kvarccső végét olyan alakúra alakítottam – még a mintakészítés során –, amiben megáll a HOPG. A g-faktort a rezonanciából tudjuk számolni, hiszen $h\nu = g\mu_B B$, ahonnan $g = \frac{h}{\mu_B} \frac{\nu}{B}$, és az üreg rezonanciafrekvenciáját frekvenciaszámlálóval nagy pontossággal meg tudtuk mérni. Itt $\frac{h}{\mu_B} = 7,144773 \cdot 10^{-11} T s$.

Viszont kalibrálni kellett g értékét, mivel a minta nem pont abban a mágneses térben van, amit a mágnes tápegysége alapján várnánk. Ezt az ún. *DPPH* (DiPhenylPicrylHydrazyl) porral végeztük, mert ennek ismert a g -faktora[25], $g_{DPPH} = 2,0036$. Az alábbi ábrán láthatjuk az eredményt.



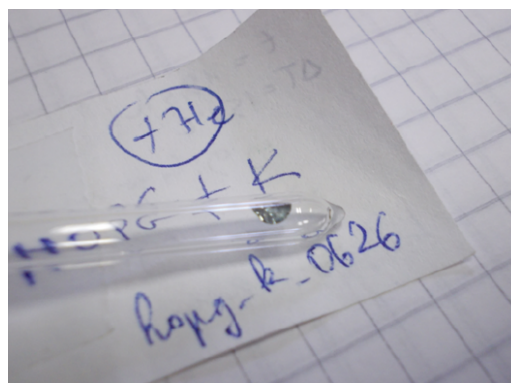
4.6. ábra. A hopg_li_1207 minta g -faktora szobahőmérsékleten, a szög függvényében, és a rá illesztett szinuszgörbe.

Az illesztett szinuszgörbe

$$g(\theta) = g_0 + \Delta g \cdot \sin\left(\frac{\pi}{90}(\theta - \phi)\right) \quad (4.2)$$

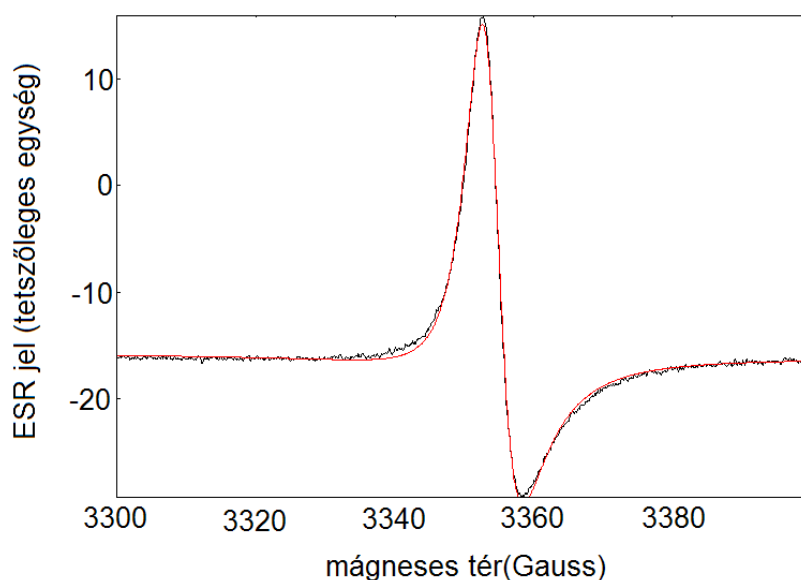
alakú, ahol $g_0 = 2.00251 \pm 10^{-6}$, $\Delta g = 3,30 \cdot 10^{-4} \pm 10^{-6}$, $\phi = 48.6 \pm 0.1$. Itt sokkal jobban illeszkedik a szinuszgörbe. Az alapvonal a szabad elektron 2,0023-as értékéhez képest kicsit följebb helyezkedik el.

A hopg_k_0626 másodrendű káliumos minta, ami kis félbevágott HOPG korongból készült. Az alábbi képen a külső felületén kevésbé látszik a kék szín, ez talán azért van, mert a kép jóval a minta elkészítése után készült. Természetesen vákuum alatt sem maradnak nagyon sokáig szép színesek, pár hónap alatt a felületük elszíntelenedik. Ha nagyobb HOPG-ből készült a minta, akkor a belseje jó eséllyel még hosszú ideig dópolt marad, de a kis korongból készületek valószínűleg belül is hamarabb dedópolódnak.



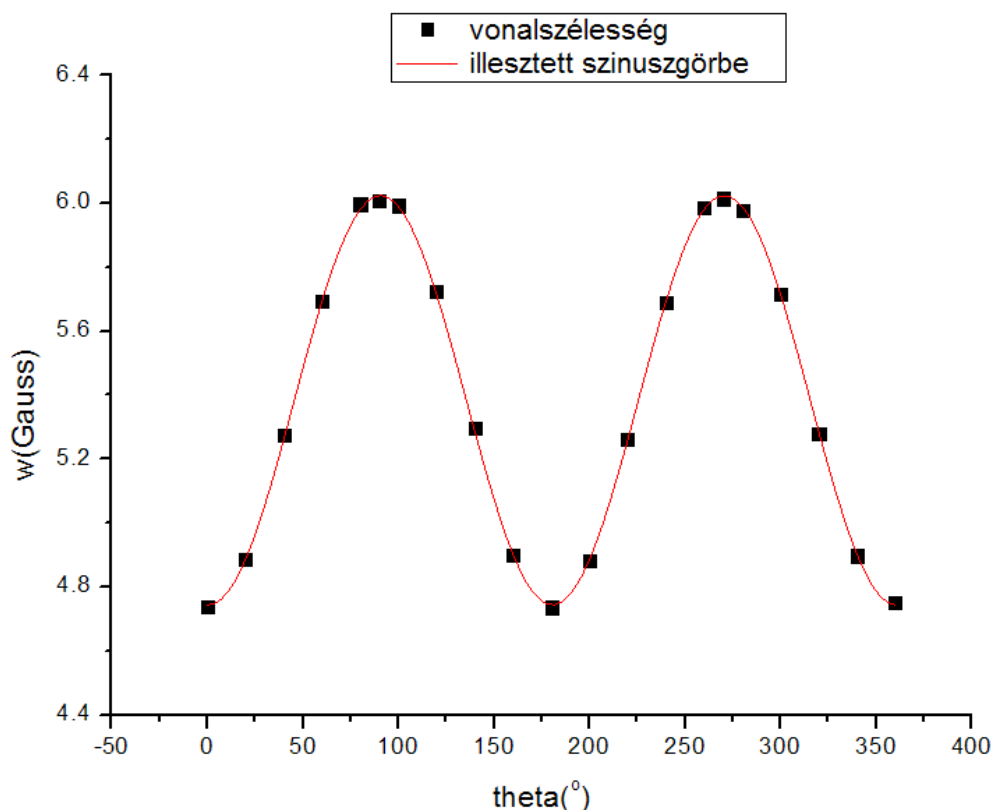
4.7. ábra. A hopg_k_0626 minta.

A következő képen ezen minta egy jellegzetes spektruma látható. Ennél is elég jó a jel/zaj arány, ami kicsit meglepő, hiszen kis korongból készült.



4.8. ábra. A hopg_k_0626 másodrendű minta egy jellegzetes spektruma(fekete), és illesztése derivált Lorentz-cel(piros).

A szögfüggő mérést 0° és 360° között végeztük el, 20° -onként. 90° és 270° -nál is mértünk. Alább láthatjuk a vonalszélességet, és a rá illesztett szinuszgörbét, ami nagyon szépen ráillik a mért pontokra. Itt a minta szépen föl tudott tapadni a kvarccső falára, ami azt eredményezte, hogy nem billegett. A kis korongoknál ez volt az egyetlen megoldás, hogy szögfüggő méréseket tudjunk rajtuk végezni, hiszen túl kicsik ahhoz, hogy a kvarccső alján is függőlegesen álljanak.



4.9. ábra. A hopg_k_0626 másodrendű minta vonalszélessége szobahőmérsékleten, a szög függvényében, és a rá illesztett szinuszgörbe.

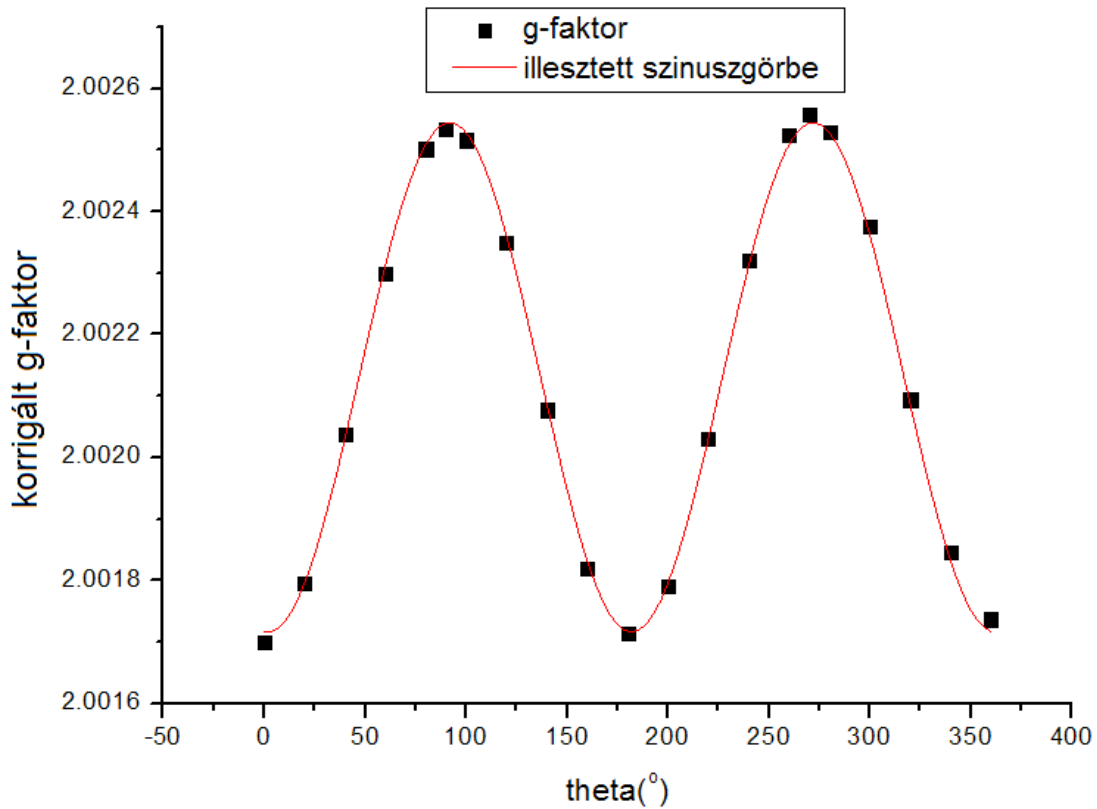
Az illesztett szinuszgörbe

$$w(\theta) = w_0 + \Delta w \cdot \sin\left(\frac{\pi}{90}(\theta - \phi)\right) \quad (4.3)$$

alakú, ahol $w_0 = (5.384 \pm 0.002)\text{G}$, $\Delta w = (0.640 \pm 0.003)\text{G}$, $\phi = 45.5 \pm 0.1$. A g-faktort BDPA(1,3-bisdiphenylene-2-phenylallyl) referenciamintával mértük. Ennek g-faktora ismert[26], 2,0025. Teflonszalaggal rögzítettünk kis mennyiséget a kvarccső alján. Ennek az anyagnak nagyon nagy volt a jele, több próbálkozás után még mindig elnyomta a másik jelet.

Ezért azt a módszert választottuk, hogy egy kevés BDPA mintát alkoholban föloldottunk, és ebből csöppentettünk kis mennyiséget egy teflonszalagra, amit aztán a kvarccső alá erősítettünk. Viszont a teflonszalag miatt nem láttuk, hogy pontosan hol is helyezkedik el a mintánk a kvarccsőben, így először 30°-onként vettük föl a spektrumokat 0° és 180° között, ami alapján a kívánt beállítás közelében 5°-onként újra mérve már elég pontosan be tudtuk állítani a szöget.

A kalibrált g-faktor szögfüggése:



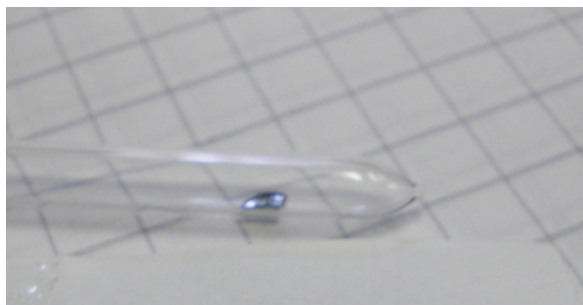
4.10. ábra. A hopg_k_0626 másodrendű minta g-faktora szobahőmérsékleten, a szög függvényében, és a rá illesztett szinuszgörbe.

Az illesztett szinuszgörbe

$$g(\theta) = g_0 + \Delta g \cdot \sin\left(\frac{\pi}{90}(\theta - \phi)\right) \quad (4.4)$$

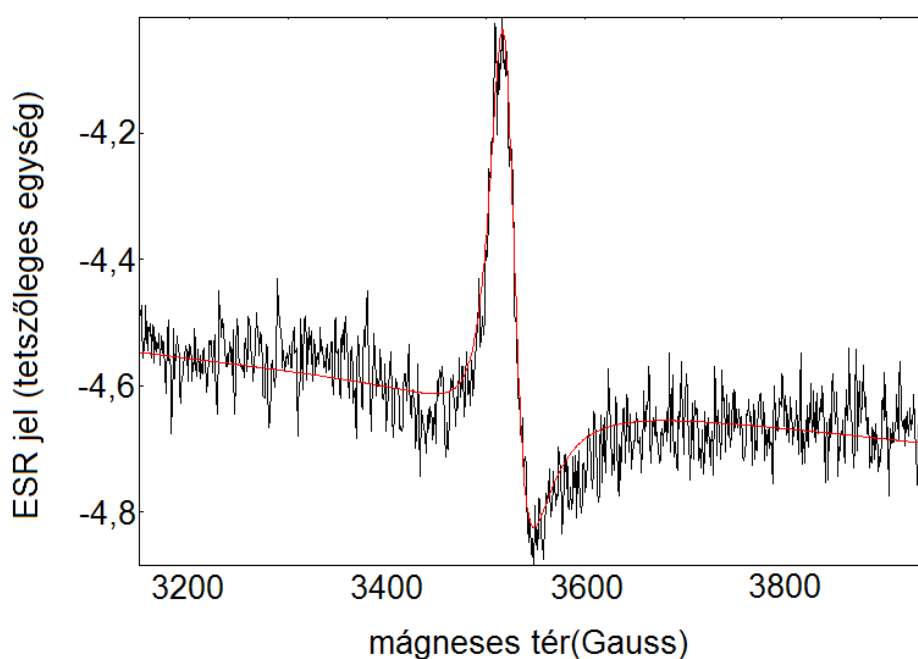
alakú, ahol $g_0 = 2.00213 \pm 2.7 \cdot 10^{-6}$, $\Delta g = 4,14 \cdot 10^{-4} \pm 3,5 \cdot 10^{-6}$, $\phi = 46,9 \pm 0.3$.

A hopg_rb_0620 másodrendű minta látható a következő ábrán. Ez is félbevágott kis HOPG korongból készült.



4.11. ábra. A hopg_rb_0620 másodrendű(stage-II) minta.

Ennek a mintának egy jellegzetes spektruma:

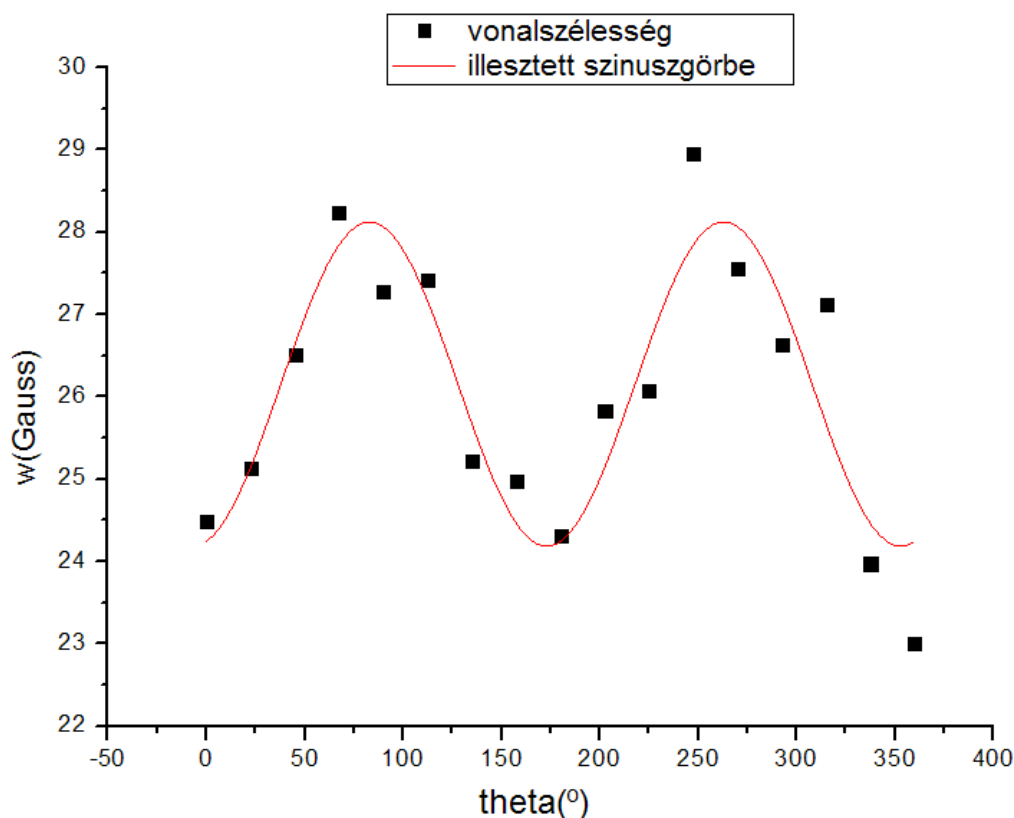


4.12. ábra. A hopg_rb_0620 másodrendű(stage-II) minta egy jellegzetes spektruma(fekete), és illesztése derivált Lorentz-cel(piros).

A kis félbevágott korong nehezen tapadt meg a kvarcső falán, pöcögtetéssel értük el, hogy megmaradjon rajta. Ez annyit jelent, hogy addig rázogattuk, pöcögtettük a kvarcsövet, amíg rá nem tapadt a mintánk annak falára.

A rubídium nagyobb vonalszélességhez vezet, ezért aránylag rosszabb a jel/zaj viszony. Ismert, hogy az ESR jel jel/zaj aránya a vonalszélesség négyzetével romlik, amit a moduláció növelésével lehet kismértékben javítani. Ez azonban gyakran zajt okozott, így kénytelenek voltunk kisebb modulációval fölvenni egy-egy spektrumot. Előfordult az is, hogy leesett a minta a kvarccső faláról forgatás közben. Ha szerencsénk volt, még időben észrevettük, de volt, hogy csak a teljes mérés végén szembesültünk vele. Ilyenkor ki kellett venni a kvarccsövet, és a már említett pöcögtetési módszerrel újból föl kellett tapasztani annak falára. Ezzel elég sok idő ment el.

Megillesztettük a kapott spektrumokat. A következő képen láthatjuk is a vonalszélességet, amiben észrevehető a periodicitás, de igen nagy a zaj a szinuszhoz képest.



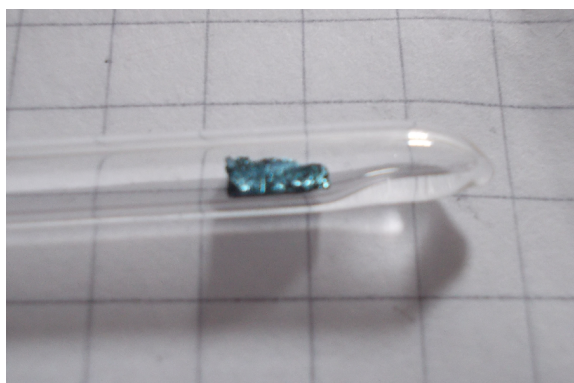
4.13. ábra. A hopg_rb_0620 másodrendű minta vonalszélessége(fekete) a szög függvényében, szobahőmérsékleten, és a rá illesztett szinuszgörbe(piros).

Az illesztett szinuszgörbe

$$w(\theta) = w_0 + \Delta w \cdot \sin\left(\frac{\pi}{90}(\theta - \phi)\right) \quad (4.5)$$

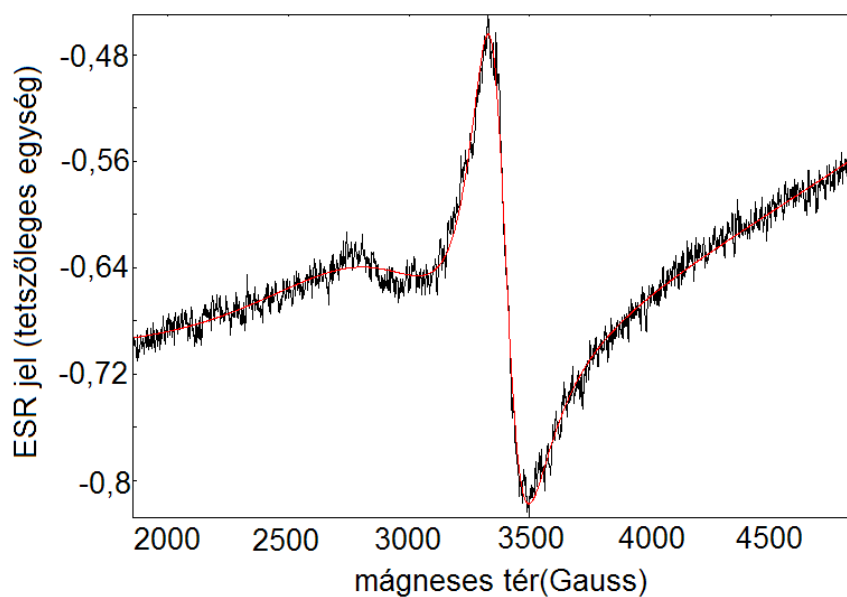
alakú, ahol $w_0 = (26.2 \pm 0.2)\text{G}$, $\Delta w = (1.97 \pm 0.25)\text{G}$, $\phi = 37.9 \pm 3.8$.

A következő képen a hopg_cs_0329 mintát láthatjuk. Szép kék színe utal arra, hogy másodrendű. A kvarccső végén megfigyelhetjük, hogy kicsit be van szűkítve annak érdekében, hogy a mintánk a kvarccső alján lehetőleg "függőlegesen" álljon.



4.14. ábra. A hopg_cs_0329 minta.

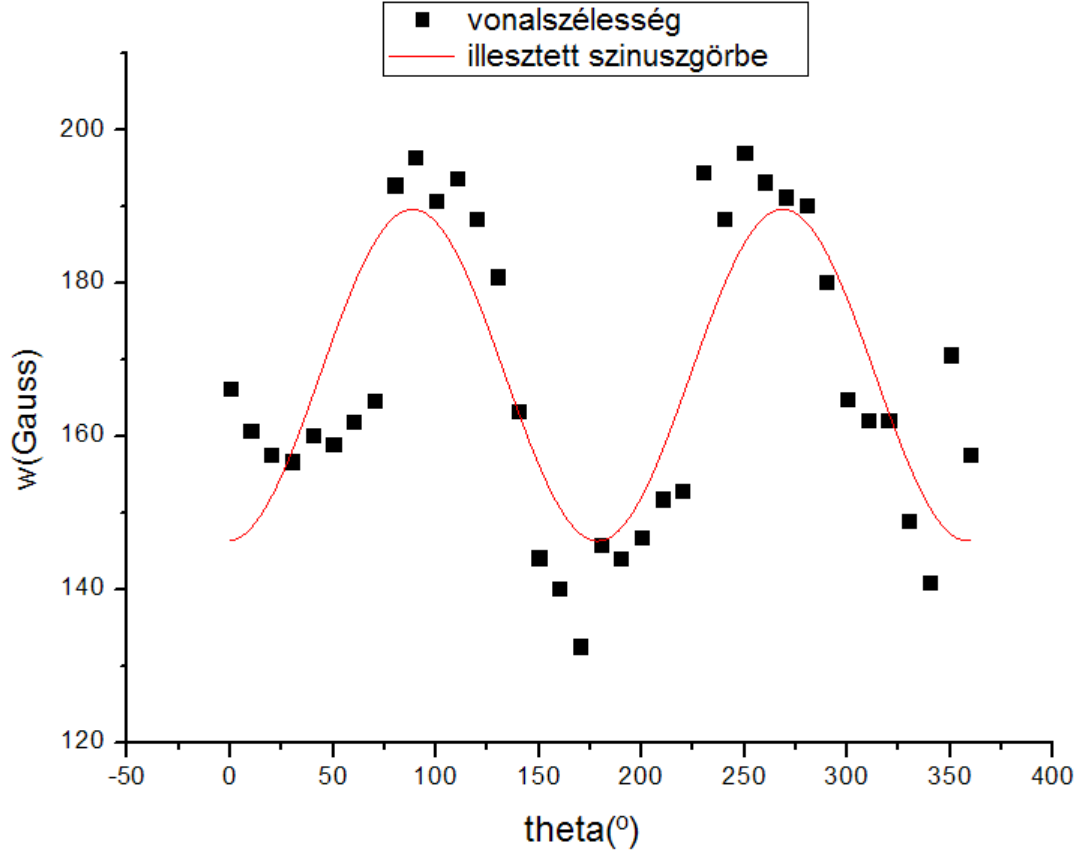
Egy jellegzetes spektrum:



4.15. ábra. A hopg_cs_0329 másodrendű(stage-II) minta egy jellegzetes spektruma(fekete), és illesztése két derivált Lorentz-cel(piros).

A jel/zaj viszony nem olyan rossz. Látható azonban, hogy ezt nem elég egyetlen derivált Lorentz-cel illeszteni, hanem kettővel érdemes.

A vonalszélesség szögfüggését a következő ábrán láthatjuk.



4.16. ábra. A hopg_cs_0329 másodrendű minta vonalszélességének szögfüggése szobahőmérsékleten, és a rá illesztett szinuszgörbe.

Az illesztett szinuszgörbe

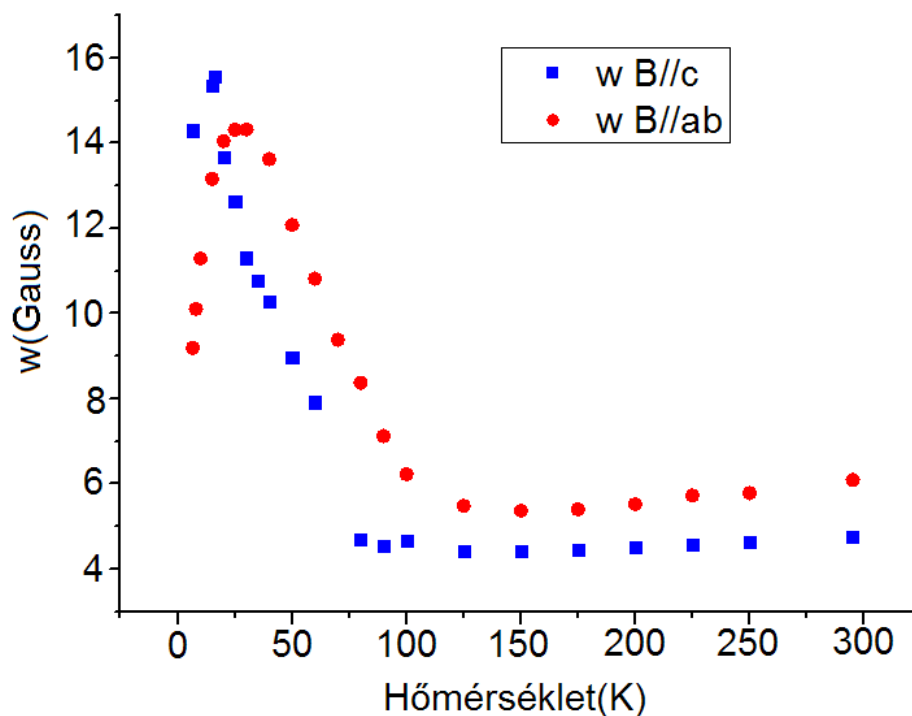
$$w(\theta) = w_0 + \Delta w \cdot \sin\left(\frac{\pi}{90}(\theta - \phi)\right) \quad (4.6)$$

alakú, ahol $w_0 = (168.0 \pm 1.9)\text{G}$, $\Delta w = (21.7 \pm 2.6)\text{G}$, $\phi = 43.6 \pm 3.6$. Ennél a legnagyobb a szórás az illesztett szinuszgörbéhez képest.

4.2.2. Hőmérsékletfüggő mérések

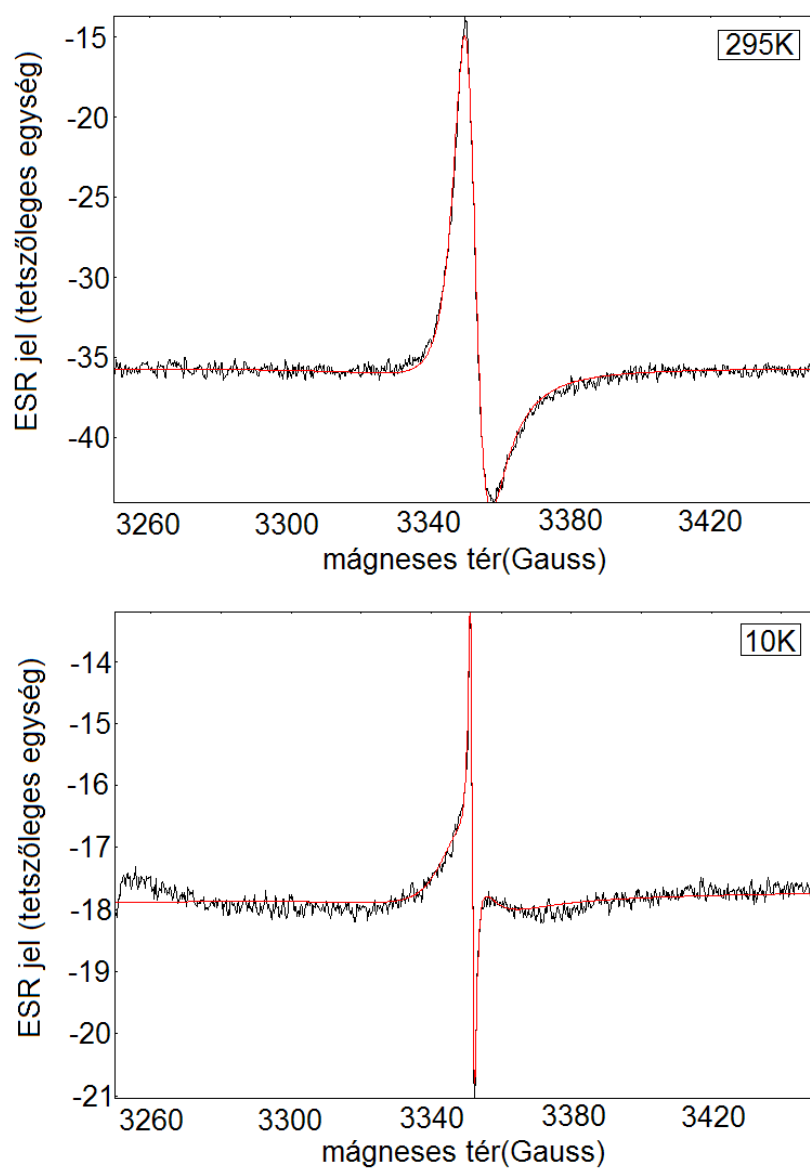
A mintákat, amiken hőmérsékletfüggő méréseket végeztem, 20mbar nyomású héliummal lezárt kvarccsőbe raktam át, így lehetett ugyanis lehűteni őket.

A hopg_k_0626 másodrendű káliumos mintát $B//ab$ és $B//c$ irányokban mértük a hőmérséklet függvényében. Az alábbi ábrán láthatjuk a vonalszélességek változását.



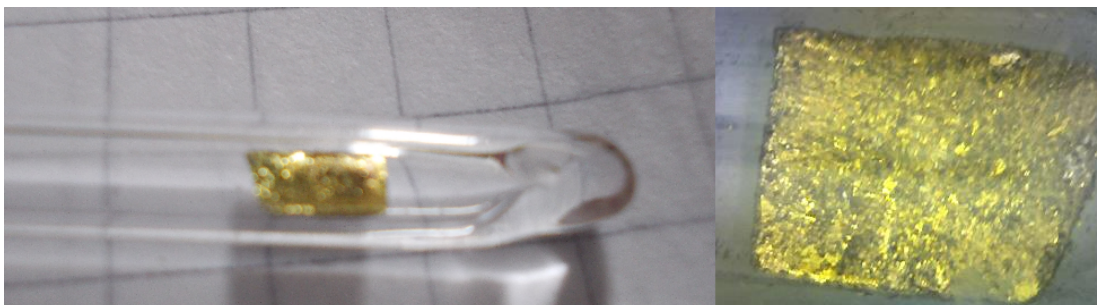
4.17. ábra. A hopg_k_0626 minta vonalszélessége a hőmérséklet függvényében $B//ab$ és $B//c$ helyzetekben.

Sajnos 30K alatt a Curie-féle szuszceptibilitásokból származó jelek fölerősödtek, amik megghamisíthatták az illesztést. Az alábbi ábrán két spektrumot láthatunk. A fönti 295K-en, az alsó pedig 10K-en mért jelalak. 10K-en már két derivált Lorentz függvénnyel kellett illeszteni a fölerősödő Curie jelek miatt.



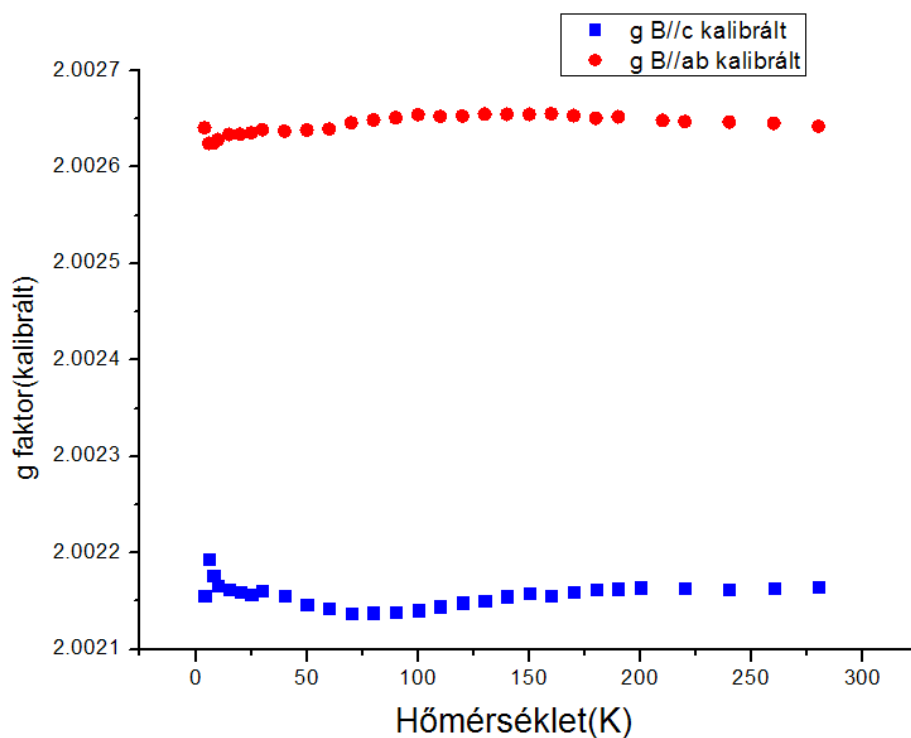
4.18. ábra. A hopg_k_0626 minta ESR jelei(fekete) 295K-en(fönti), és 10K-en(alsó). Ezek illesztése derivált Lorentz-cel(piros): 295K-en egy, 10K-en két derivált jelalakkal.

A hopg_li_1004 egy elsőrendű minta, amin sikerült hőmérsékletfüggő mérést végezni mindkét($B//c$ és $B//ab$) beállásnál. A mért eredményeket közöljük alább.



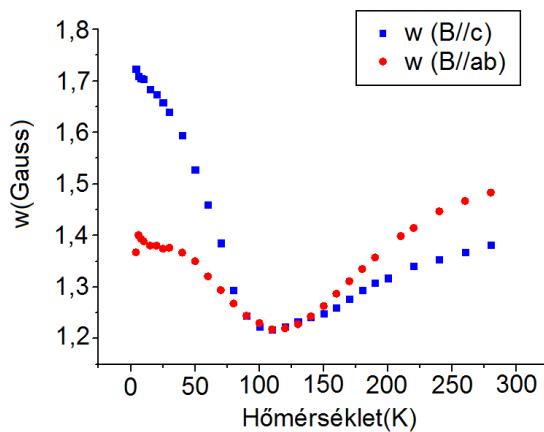
4.19. ábra. A hopg_li_1004 elsőrendű(stage-I) minta.

$B//ab$ és $B//c$ irányokban mértünk. A következő képen a kalibrált g-faktorokat láthatjuk. Megállapíthatjuk, hogy mindkét irányban hőmérsékletfüggetlen.

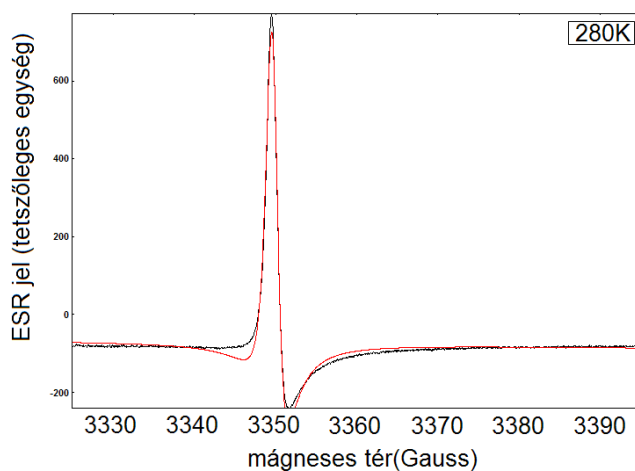


4.20. ábra. A hopg_li_1004 minta g-faktora a hőmérséklet függvényében.

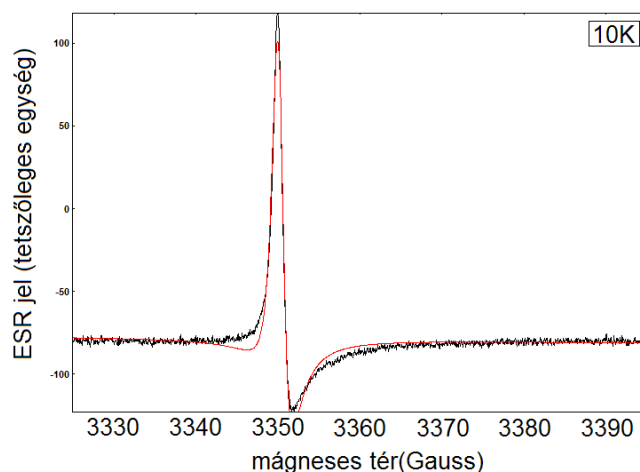
Itt láthatjuk a vonalszélességet. Megfigyelhetjük, hogy 100K-nél megfordul az anizotrópia, azonban ennek okát nem ismerjük.



4.21. ábra. A hopg_li_1004 másodrendű minta vonalszélessége a hőmérséklet függvényében, kétféle állásnál.

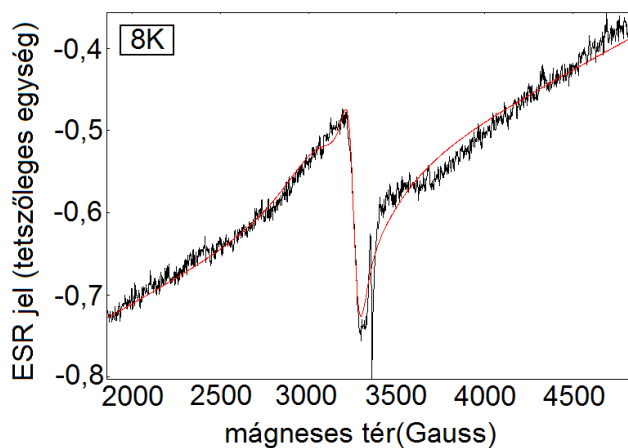


4.22. ábra. A hopg_li_1004 elsőrendű(stage-I) minta ESR jele(fekete) 280K-en, és ennek illesztése derivált Lorentz-cel(piros).

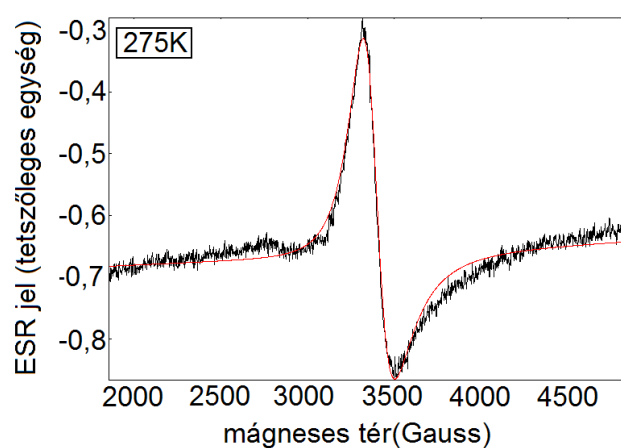


4.23. ábra. A hopg_li_1004 elsőrendű(stage-I) minta ESR jele(fekete) 10K-en, és ennek illesztése derivált Lorentz-cel(piros).

A hopg_cs_0329 másodrendű céziumos minta jeleit láthatjuk alacsony(8K), illetve magasabb(275K) hőmérsékleteken. Alacsony hőmérsékleten itt is fölerősödtek a Curie-féle szuszceptibilitásból adódó jelek, amik az illesztésnél meghamisíthatták kicsit a vonalszélességet. Ez Csak 20K alatt jelentős.

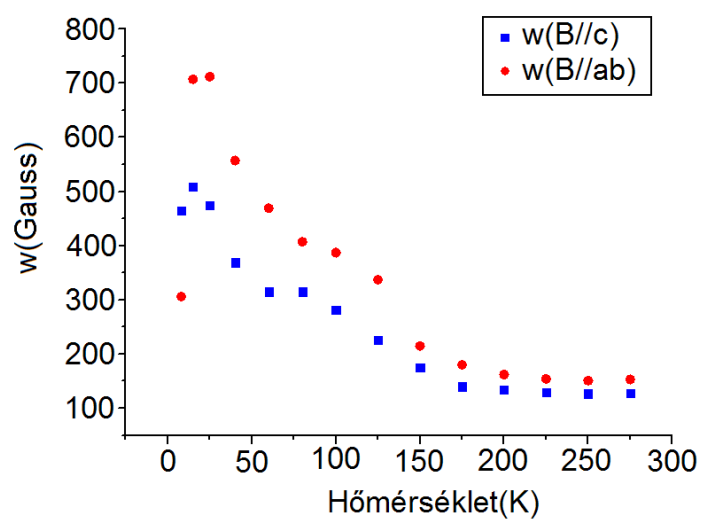


4.24. ábra. A hopg_cs_0329 másodrendű minta ESR jele(fekete) 8K hőmérsékleten, és illesztése két derivált Lorentz függvénnyel(piros).



4.25. ábra. A hopg_cs_0329 másodrendű minta ESR jele(fekete) 275K hőmérsékleten, és illesztése egy derivált Lorentz függvényvel(piros).

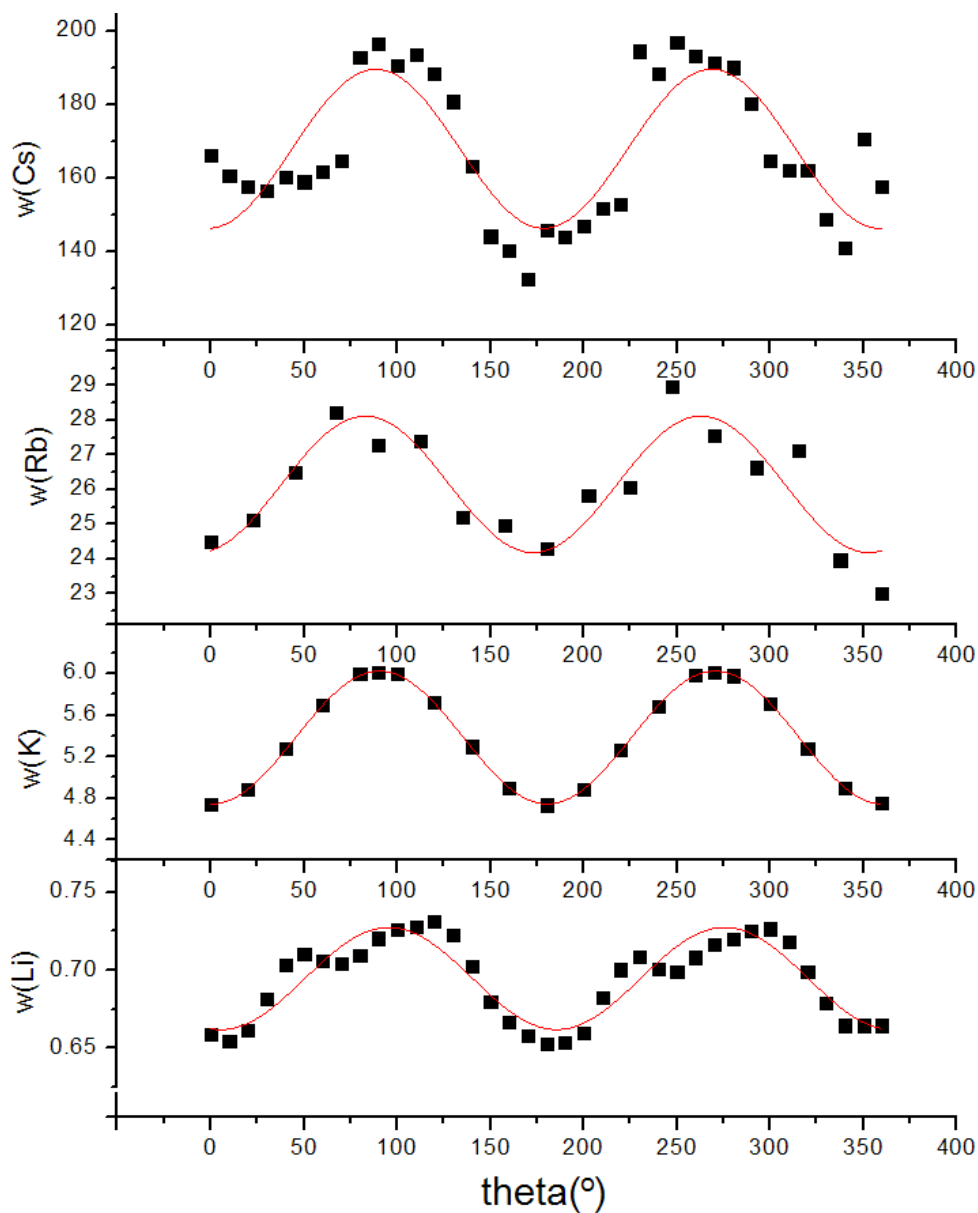
Alább a vonalszélességet láthatjuk a hőmérséklet függvényében, kétféle állás($B//c$ és $B//ab$) esetén.



4.26. ábra. A hopg_cs_0329 minta vonalszélessége a hőmérséklet függvényében.

4.3. A spin relaxációs mérési eredmények értelmezése

Az alábbi ábrán a vonalszélességeket láthatjuk a különböző alkáli atommal dópolt másodrendű mintáknál, szobahőmérsékleten, a szög függvényében.

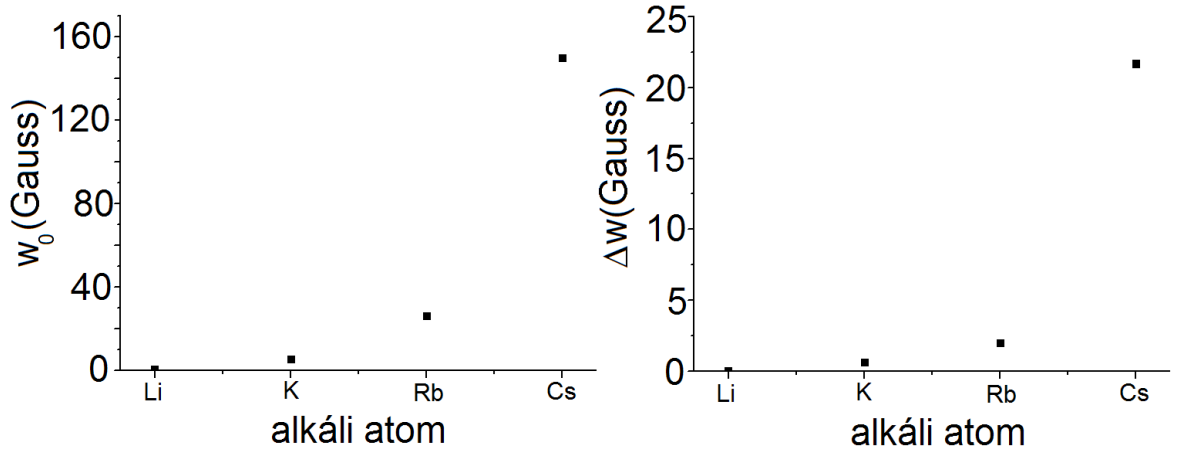


4.27. ábra. A másodrendű fázisú minták vonalszélességének szögfüggésének összehasonlítása.

A következő táblázatban összefoglalom a vonalszélességeket, és a belőlük számolt relaxációs időket. $\tau_{s,ab}$ illetve $\tau_{s,c}$ a síkkal párhuzamos, illetve arra merőleges relaxációs időket jelölik.

alkáli atom	$w_0(\text{G})$	$\Delta w(\text{G})$	$\tau_{s,ab}(\text{ns})$	$\tau_{s,c}(\text{ns})$
Li	$0,695 \pm 0,002$	$0,033 \pm 0,002$	$78,1 \pm 0,4$	$85,85 \pm 0,55$
K	$5,38 \pm 0,002$	$0,640 \pm 0,003$	$9,44 \pm 0,01$	$11,99 \pm 0,01$
Rb	$26,15 \pm 0,18$	$1,97 \pm 0,25$	$2,02 \pm 0,03$	$2,35 \pm 0,04$
Cs	$168,0 \pm 1,9$	$21,7 \pm 2,6$	$0,3 \pm 0,01$	$0,39 \pm 0,01$

A relaxációs idő a lítiumos mintánál beleesik abba a tartományba, amiben használni lehet a spintronikát. Az alábbi ábrán a vonalszélesség alapvonalának(a szinuszos illesztésnél w_0 értéke), illetve Δw összehasonlítását láthatjuk a különböző alkáli atomokra.

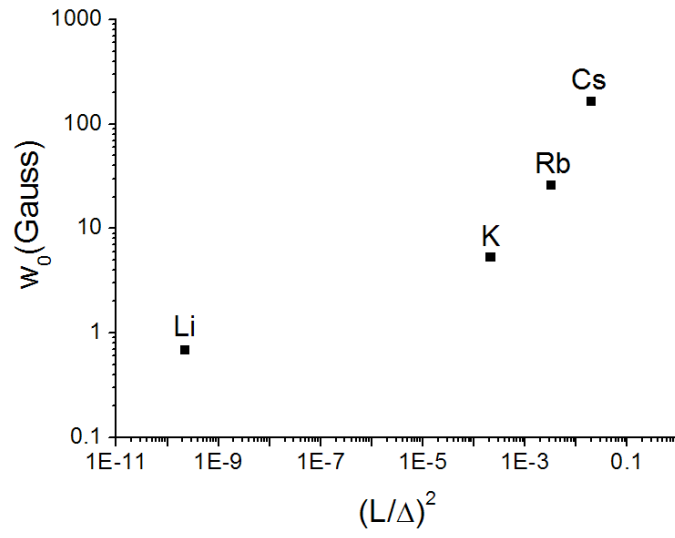


4.28. ábra. A másodrendű(stage-II) minták vonalszélességének alapvonalának(w_0) és amplitúdójának(Δw) összehasonlítása.

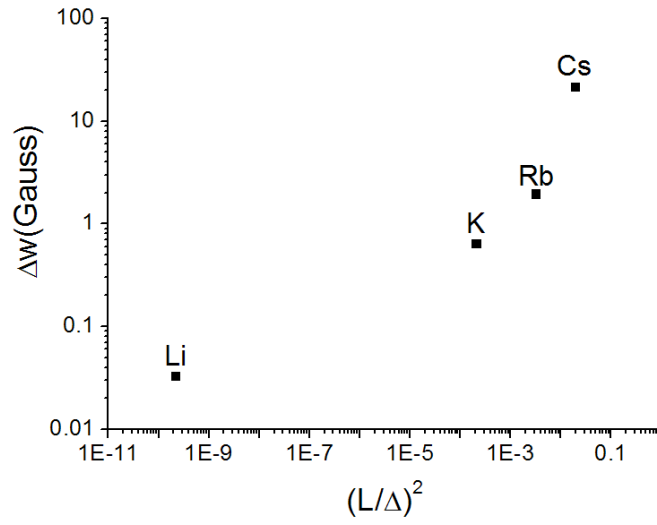
Az Elliott-Yafet mechanizmusnál láttuk, hogy

$$\frac{1}{\tau_s} = \alpha_2 \left(\frac{\lambda}{\Delta E} \right)^2 \frac{1}{\tau} \quad (4.7)$$

ahol τ_s a spin-relaxációs idő, $\frac{\lambda}{\Delta E} \equiv \frac{L}{\Delta}$ pedig az ún. *keveredési paraméter*, mert ennek mértéke adja meg a fel-le spinű Bloch állapotok keveredését[27]. Az alábbi ábrákon a különböző alkáli atomokra ismert $\left(\frac{L}{\Delta}\right)^2$ függvényében ábrázoltam w_0 és Δw értékeit.



4.29. ábra. w_0 a különböző alkáli atomokra, $(L/\Delta)^2$ függvényében(logaritmikus skála).



4.30. ábra. Δw a különböző alkáli atomokra, $(L/\Delta)^2$ függvényében(logaritmikus skála).

A vonalszélesség alapvonala(w_0) az alkáli atom hatása miatt növekszik. Hasonló jelenség ismert volt már a grafit elsőrendűen interkalált anyagaiban[12], illetve például alkáli atommal dópolt A_3C_{60} fullerid sókban is (itt A az alkáli atomot jelöli)[28]. Ez annyit jelent, hogy az interkalált grafit vezetési elektronjai a spinélettartamuk alatt az alkáli atom elektromos terét érzékelik, ami spin-pálya kölcsönhatáshoz vezet. Az eredményünkben az a meglepő, hogy a vonalszélesség anizotróp járuléka – Δw – is függ az alkáli atomoktól. A naiv várakozásunk ugyanis az, hogy az interkalált grafitban az anizotrópia forrása csupán a grafén síkok lehetnek.

Annak ellenére, hogy erre nincs valódi mikroszkópikus modellünk, megkísérelhetjük, hogy fölírunk egy effektív spin-pálya Hamiltont, ami esetleg ezt a megfigyelést megmagyarázhatja.

$$H = H_{Zeeman} + H_{SO,izotrop} + H_{SO,anizotrop} \quad (4.8)$$

alakban írjuk föl, ahol az utolsó két tag a spin-pálya operátorának izotróp, illetve anizotróp járuléka. Ezeket az alábbi alakban írjuk föl:

$$H_{SO,izotrop} = \xi_{iso} \cdot \mathbf{LS} \quad (4.9)$$

$$H_{SO,anizotrop} = \xi_{aniso} \cdot L_z S_z \quad (4.10)$$

ahol a z tengelyt a grafitsík c tengelye határozza meg. Az itt föltételezett anizotróp spin-pálya Hamilton operátorhoz hasonlót javasoltak az egyrétegű grafén spin-relaxációjának leírására[29]. Ezért a 4.9 és a 4.10. egyenleteket úgy értelmezhetjük, hogy az izotróp járulék származik az alkáli atomokból, míg az anizotrópia oka legvalószínűbben a másodrendű fázisú grafitban lévő, egymástól aránylag jól elszigetelt grafén kettősrétegek. B//c esetben

$$H_{SO} = H_{Zeeman} + L_z S_z (\xi_{iso} + \xi_{aniso}) + \xi_{iso} (L_x S_x + L_y S_y) \quad (4.11)$$

ahol a második tag felel az anizotrópiáért, a harmadik tag pedig a relaxációt írja le. B//ab esetben pedig

$$H_{SO} = H_{Zeeman} + \xi_{iso} L_z S_z + (\xi_{iso} L_y S_y + (\xi_{iso} + \xi_{aniso}) L_x S_x) \quad (4.12)$$

ennél is a második tag hordozza az anizotrópiát, a harmadik, zárójelben lévő kifejezés pedig a relaxációt.

Az Elliott–Yafet-elmélet szerint $w(B//c) \propto (\xi_{iso} + \xi_{aniso})^2$, és $w(B//ab) \propto \xi_{iso}^2$, az arányossági tényezők megegyeznek. Ezzel

$$w(B//c) - w(B//ab) \propto \xi_{aniso}^2 + 2\xi_{iso}\xi_{aniso} \quad (4.13)$$

A végeredmény azt mutatja, hogy az anizotróp vonalszélességnek akkor is lesz az alkáli atomtól való függése, amennyiben az anizotróp spin Hamilton az alkáli atomtól független, konstans érték. Ez mindenesetre megengedi azt – még ha nem is bizonyítja –, hogy az anizotrópia oka valóban a grafén kettősréteg. Ez egyben azt is jelentené, hogy az itt mért anizotróp vonalszélesség közvetlenül a kétrétegű grafénra jellemző érték. A pontos mikroszkopikus modell kidolgozása azonban további vizsgálatokat igényel.

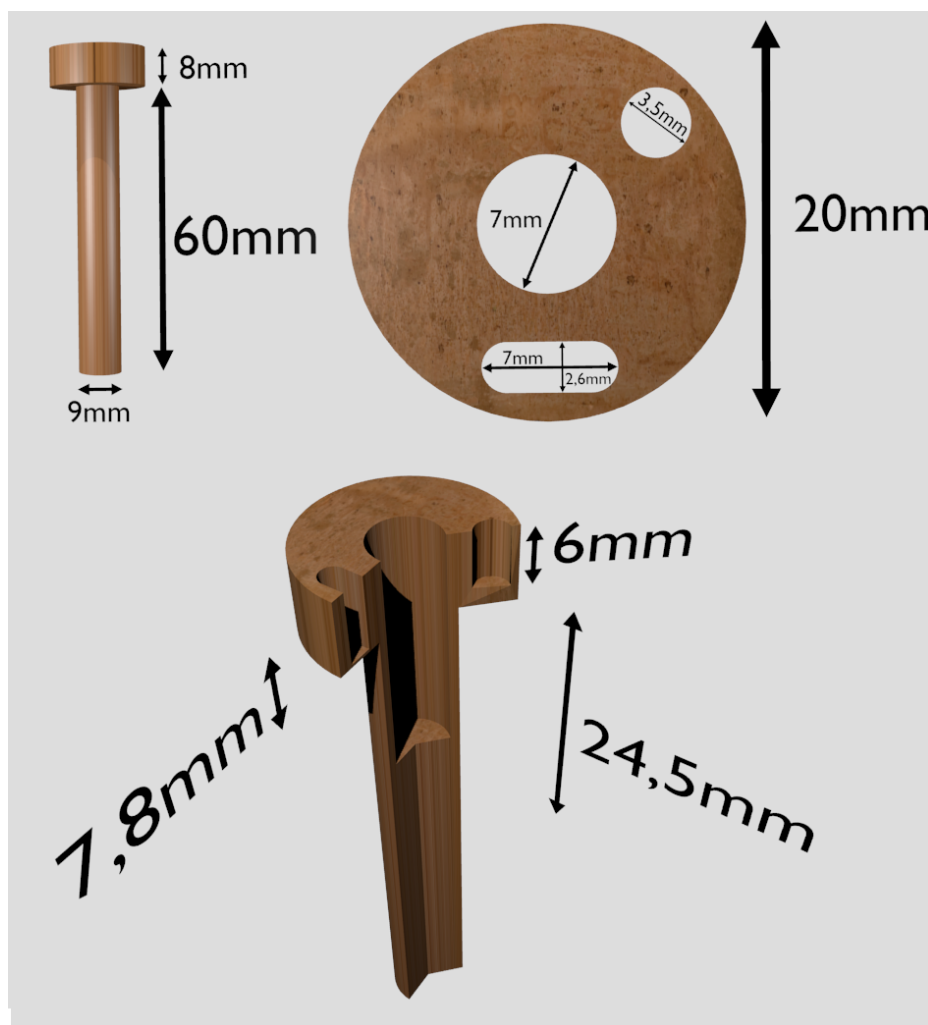
5. fejezet

Összefoglalás

Jelen dolgozatomban áttekintettem a szükséges elméleti ismereteket a grafénról, a grafitról és interkalált vegyületeiről. Bemutattam az elektronspin-rezonancia és a spin-relaxáció elméleti hátterét is. Ismertettem, hogy hogyan kell a különböző rendű adalékolt grafitmintákat létrehozni, és a szintézist optimáltam lítiummal történő interkalációra illetve a nehezebb alkáli atomok másodrendű fázisaira. Láthattuk a szögfüggő méréseket másodrendű mintákon szobahőmérsékleten, és a hőmérsékletfüggő méréseket is közöltem. Meghatároztam a relaxációs időket az ESR vonalszélességből, és azt találtam, hogy a lítiumos mintánál –amit közvetlenül a grafén modellrendszereként kezelhetünk– a relaxációs idő a spintronikai használhatóság feltételének eleget tesz.

A. függelék

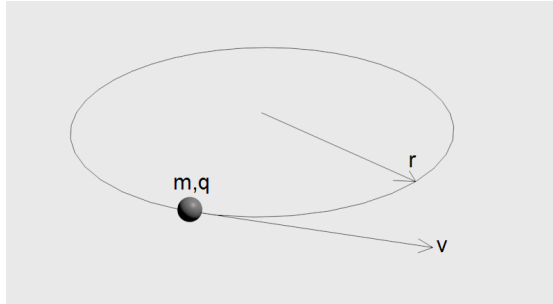
A mintatartó tégely méretei



A.1. ábra. A mintatartó tégely méretei. Bal felsőnél oldalról, mellette fölülnézetből, míg az alsó ábrán egy metszetet láthatunk.

B. függelék

Az elektron mágneses momentuma kváziklasszikus tárgyalásban



B.1. ábra. Töltött részecske mozgása körpályán.

A klasszikus értelmezés alapján az elektronok billiárdgolyókként keringenek az atomban a mag körül (Bohr-modell). Legyen egy m tömegű, q töltésű részecskénk, ami az r sugarú körpályán v sebességgel halad. Ekkor a Biot–Savart-törvény értelmében mágneses teret hoz létre maga körül. A mágneseszettség:

$$m = A \cdot I = r^2 \pi \cdot \frac{qv}{2\pi r} = \frac{rqv}{2} = \frac{(mvr)q}{2m} = \frac{\hbar q}{2m} L \quad (\text{B.1})$$

Az utolsó átalakításnál az impulzusmomentum $\hbar \cdot L$ kvantáltságát használtuk ki, ahol L az impulzusmomentum kvantumszáma. Azt látjuk tehát, hogy a mágneseszettség arányos a részecske perdületével, az arányossági tényező az ún. *Bohr-magneton*:

$$\mu_B = \frac{\hbar e}{2m} \quad (\text{B.2})$$

Irodalomjegyzék

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [2] P. M. J. H. T. v. W. B. J. Tombros Nikolaos, Jozsa Csaba. Electronic spin transport and spin precession in single graphene layers at room temperature. *Nature*, 448, 2007.
- [3] W. Han and R. K. Kawakami. Spin relaxation in single-layer and bilayer graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 107:047207, Jul 2011.
- [4] T.-Y. Yang, J. Balakrishnan, F. Volmer, A. Avsar, M. Jaiswal, J. Samm, S. R. Ali, A. Pachoud, M. Zeng, M. Popinciuc, G. Güntherodt, B. Beschoten, and B. Özyilmaz. Observation of long spin-relaxation times in bilayer graphene at room temperature. *Phys. Rev. Lett.*, 107:047206, Jul 2011.
- [5] I. Žutić, J. Fabian, and S. D. Sarma. Spintronics: Fundamentals and applications. *Rev. Mod. Phys.*, 76:323–410, 2004.
- [6] A. Grüneis, C. Attaccalite, A. Rubio, D. V. Vyalikh, S. L. Molodtsov, J. Fink, R. Follath, W. Eberhardt, B. Büchner, and T. Pichler. Angle-resolved photoemission study of the graphite intercalation compound kc_8 : A key to graphene. *Phys. Rev. B*, 80:075431, Aug 2009.
- [7] A. Grüneis, C. Attaccalite, A. Rubio, D. V. Vyalikh, S. L. Molodtsov, J. Fink, R. Follath, W. Eberhardt, B. Büchner, and T. Pichler. Electronic structure and electron-phonon coupling of doped graphene layers in kc_8 . *Phys. Rev. B*, 79:205106, May 2009.
- [8] M. H. Rummeli, C. G. Rocha, F. Ortman, I. Ibrahim, H. Sevincli, F. Börrnert, J. Kunstmann, A. Bachmatiuk, M. Pötschke, M. Shiraishi, M. Meyyappan,

- B. Büchner, S. Roche, and G. Cuniberti. Graphene: Piecing it together. *Advanced Materials*, 23(39):4471–4490, 2011.
- [9] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1):109–162, JAN-MAR 2009.
- [10] <http://www.vilaglex.hu/kemia/html/grafit.htm>.
- [11] <http://www.panton.hu>.
- [12] G. M.S.Dresselhaus. Intercalation compounds of graphite. *Advances in Physics*, 51, 2002.
- [13] G. Fábián. *Electron Spin Resonance Spectroscopy on Graphite Intercalation Compounds, Master's thesis*. BME, Budapest, Hungary, 2011.
- [14] C. P. Slichter. *Principles of Magnetic Resonance*. Springer-Verlag, New York, 3rd ed. 1996 edition, 1989.
- [15] <http://mathworld.wolfram.com/lorentzianfunction.html>.
- [16] S. J.Fabian. Spin relaxation of conduction electrons. *J.Vac.Sci.Technol. B*, 17(4), 1999.
- [17] R. J. Elliott. Theory of the Effect of Spin-Orbit Coupling on Magnetic Resonance in Some Semiconductors. *Physical Review*, 96:266?279, 1954.
- [18] Y.Yafet. g factors and spin-lattice relaxation of conduction electrons. *Advances in Research and Applications*, 14, 1963.
- [19] M.G.Munzenberg. Magnetization dynamics: Ferromagnets stirred up. *Nature Materials*, 9, 2010.
- [20] S. BASU, C. ZELLER, P. FLANDERS, C. FUERST, W. JOHNSON, and J. FISCHER. Synthesis and properties of lithium-graphite intercalation compounds. *Materials Science and Engineering*, 1979.
- [21] <http://www.2spi.com/catalog/new/hopgsub.php>.
- [22] P. Szirmai. *Elektronspin-rezonancia alkáli atommal dópolt szén nanocsöveken*. BME, Budapest, Hungary, 2011.

- [23] G. Fábrián, B. Dóra, A. Antal, L. Szolnoki, L. Korecz, A. Rockenbauer, N. M. Nemes, L. Forró, and F. Simon. Testing the elliott-yafet spin-relaxation mechanism in kc_8 : A model system of biased graphene. *Phys. Rev. B*, 85:235405, Jun 2012.
- [24] L. Walmsley. Translating conduction-electron spin-resonance lines into lorentzian lines. *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, 122(2):209 – 213, 1996.
- [25] <http://en.wikipedia.org/wiki/dpph>.
- [26] N. Groll, S. Bertaina, M. Pati, N. Dalal, and I. Chiorescu. Entrapment of magnetic microcrystals for on-chip electron spin resonance studies. 2009.
- [27] L. Szolnoki, L. Forró, and F. Simon. The empirical monod-beuneu relation revisited for elemental metals. 2013.
- [28] B. Dóra and F. Simon. Electron-spin dynamics in strongly correlated metals. *Phys. Rev. Lett.*, 102:137001, Apr 2009.
- [29] D. Huertas-Hernando, F. Guinea, and A. Brataas. Spin-orbit coupling in curved graphene, fullerenes, nanotubes, and nanotube caps. *Phys. Rev.*, 2006.