

Néhány kolosszális mágneses  
ellenállást mutató anyagcsalád  
szerkezetvizsgálata  
Mössbauer-spektroszkópiával és  
mágneses módszerekkel

Németh Zoltán

Doktori értekezés tézisei

ELTE TTK Kémia Doktori Iskola

Iskolavezető: Dr. Inzelt György, a kémiai tudományok doktora

Elméleti és fizikai kémia, anyagszerkezet-kutatás program

Programvezető: Dr. Surján Péter, a fizikai tudományok doktora

Témavezető:

Dr. Vértés Attila, az MTA rendes tagja

Konzulens:

Dr. Klencsár Zoltán, PhD

ELTE TTK Kémiai Intézet  
Budapest, 2008.

## 1 Bevezetés

Az összetett átmenetifém-vegyületek különleges elektromos és mágneses viselkedésük miatt régóta kiemelt tárgyai a tudományos kutatásnak. Számos újonnan előállított átmenetifém-vegyület rendelkezik olyan eddig még nem tapasztalt tulajdonságokkal (pl. szupravezetés, nagy mágneses ellenállás stb.), melyek új lehetőségeket nyitnak a gyakorlati felhasználás számára. Ezen új vegyületek szerkezetének és fizikai–kémiai tulajdonságainak megismerése nem csupán a fizikai és kémiai törvényszerűségek mélyebb megértését segítik, hanem az új ismeretek és az új anyagok felhasználása által mindennapjainkat segítő eszközök válnak ki-, illetve továbbfejleszthetővé.

Erre szolgálnak például a különlegesen nagy mágneses ellenállást mutató anyagok, melyek amellet, hogy vizsgálatuk során számos új tudományos ismerettel bővült a szilárdtestfizika és szilárdtestkémia (pl. vékonyrétegek közti alagúteffektus, nanométer méretű mágneses szerveződések (klaszterek) kialakulása és viselkedése stb.), lehetővé tették például azt, hogy napjaink számítógépeiben gyors, és akár több száz gigabájt kapacitású adattárolókat használhassunk.

Annak érdekében, hogy mélyebben megismerhessük azokat a fizikai–kémiai folyamatokat és összefüggéseket, amelyek hatására bizonyos anyagcsaládok különlegesen nagy mágneses ellenállást mutatnak, három különböző kristályszerkezetű és összetételű anyagcsalád néhány tagjának lokális és tömbi tulajdonságait vizsgáltam meg, és hasonlítottam össze.

## 2 Háttér

Az 1990-es évek elején Kusters és munkatársai, majd von Helmlolt és munkatársai is találtak az addig ismert legnagyobb MR effektust is jóval meghaladó (több mint –60%-os), a mágneses rendeződési hőmérséklet környékén jelentkező kolosszális mágneses ellenállást (CMR), melyeket rendre  $\text{Nd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{MnO}_3$  illetve  $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{MnO}_3$  perovszkitokból készült vékonyrétegekkel mérték. Jin és munkatársai 1994-ben majd Xiang és munkatársai által 1995-ben publikált eredmények szerint  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$  vékonyrétegek 77 K-en –99,9%-ot is meghaladó negatív MR-t (az elektromos ellenállás kevesebb mint ezredrészére csökkent) mutatnak, míg  $\text{Nd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  filmek ellenállása mágneses tér hatására már hat nagyságrenddel csökkent (innen a „kolosszális” jelző, melyet azonban később minden, a Curie-hőmérséklet környékén fellépő mágneses ellenállásra vonatkozóan használnak, függetlenül az effektus nagyságától). Ez a hatalmas effektus rendkívül jelentős lehet a

mágneses ellenállást használó eszközök (pl. adattárolók, szenzorok) továbbfejlesztésére, a gyakorlatban azonban (főleg kis méretekben) a CMR effektust mutató anyagok még nehezen használhatóak a nagy mágneses terek szükségessége, és az effektus erős hőmérsékletfüggése miatt. Az ipari célok megvalósítása éppen ezért még sok kutatómunkát igényel.

További vizsgálatok azt mutatták, hogy a manganát perovszkitok mellett az analóg szerkezetű  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{CoO}_3$  összegképletű kobalt alapú perovszkitok is mutatnak kolosszális mágneses ellenállást. Míg azonban a CMR csúcs ezeknél az anyagoknál általában kisebb (tipikusan kb.  $-10\%$ ), mint a manganátok esetében, az  $y < 0,2$  stroncium tartalmú kobalt perovszkitok alacsony hőmérsékleteken fellépő mágneses ellenállása jelentősen meghaladja a manganátok esetében tapasztalható hasonló effektust. Amennyiben az eredeti  $\text{ABO}_3$  perovszkit struktúrát úgy módosítjuk, hogy a ritkaföldfém helyettesítése mellett az átmeneti fémet is részben helyettesítjük egy másik átmeneti fémmel, fizikai tulajdonságaik (pl. elektromos vezetőképesség, mágneses rendeződési hőmérséklet stb.) s így mágneses ellenállásuk is jelentősen megváltozik. Barman és társai pl. úgy találták, hogy a  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $0,025 \leq x \leq 0,3$ ) összetételű anyagok nem csupán alacsony hőmérsékleten (kb. 50 K alatt) mutattak nagymértékű ( $-99\%$ -nál nagyobb) MR-t, de méréseik szerint ezen anyagok mágneses ellenállása kb. 150 K-tól egészen szobahőmérsékletig a hőmérséklettel folyamatosan nőtt, 300 K-en  $x = 0,025$  esetében MR értéke elérte a  $-90\%$ -ot. Ezen perovszkitok szobahőmérsékleti mágneses ellenállását azonban a későbbiekben nem sikerült reprodukálni. A vegyületcsalád mágneses ellenállásának megértéséhez szükséges volt megállapítani mind az átmenetifémek mindaddig kétséges vegyérték- és spinállapotát, mind a vashelyettesítésnek az elektromos és mágneses tulajdonságokra gyakorolt hatását.

A mágneses ellenállás gyakorlati felhasználásának szempontjából ígéretesnek tűnnek az  $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$  összegképletű dupla perovszkitok (ahol A egy alkáliföldfém vagy ritkaföldfém, pl. stroncium; B átmeneti fém, pl. Fe, Mo, Re, W stb.) és kismértékben helyettesített  $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''_{1-x}\text{B}'''_x\text{O}_6$  változataik is, hiszen mágneses rendeződési hőmérsékletük általában jóval szobahőmérséklet felett van (pl.  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  esetében  $T_C = 415$  K). Emiatt ezek a vegyületek már szobahőmérsékleten is jelentős mágneses ellenállást mutatnak (pl. a  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  mágneses ellenállása 300 K-en  $\text{MR} = -9\%$ , a  $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0,3}\text{W}_{0,7}\text{O}_6$  mágneses ellenállása 5 K-en  $\text{MR} = -47\%$ ). Tisztázatlan maradt viszont ezen anyagok mágneses ellenállásának eredete, illetve az, hogy hogyan befolyásolja a megjelenő MR-t az idegenion-helyettesítés vagy éppen az itt oly jellemző kationrendezetlenség mértékének változása.

A CMR effektus azonban nem csak az átmenetifémeket tartalmazó perovszkitok sajátossága. A mágneses rendeződési hőmérséklet körüli ellenálláscsúcsot, illetve annak külső

mágneses tér hatására való lecsökkenését több, a perovszkitokétól jelentősen eltérő szerkezetű akceptor vagy donor jellegű hibahelyekkel rendelkező ferromágneses és antiferromágneses vezetónél és félvezetónél is megfigyelték. Erre tipikus példa az eredetileg ferromágneses szigetelő EuS, EuSe vagy CdCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, melyek kismértékű helyettesítés hatására szintén kolosszális mágneses ellenállást mutatnak. A hasonló, spinell szerkezetű FeCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> kalkogenidnél illetve ennek rézzel helyettesített Fe<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> módosulatainál is figyelemre méltó CMR effektust találtak a kutatók. A perovszkitokra jellemző kettős kicserélődés effektus hiánya azonban arra utal, hogy a kolosszális mágneses ellenállás kialakulásában más jelenségeknek is jelentős szerepe lehet.

### **3 Kutatási célok**

Munkámhoz három olyan, egymástól különböző kristályszerkezetű és kémiai összetételű anyagcsaládot választottam, amelyeknek közös tulajdonsága a mágneses ellenállás. Vizsgálataim során megpróbáltam felderíteni a La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>Fe<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub> (0 ≤ x ≤ 0,3) perovszkitok, Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> dupla perovszkit, illetve Fe<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 0,5) összetételű spinellek elektromos és mágneses tulajdonságait annak érdekében, hogy ezáltal jobban megismerjük az általuk mutatott mágneses ellenállás kiváltó okait.

A kutatás során a következő fő kérdésekre kerestem a választ:

1. Hogyan befolyásolja a vasbevitel, a kationrendezetlenség és a rézbevitel a rendre La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>Fe<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub> (0 ≤ x ≤ 0,3), Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>, illetve Fe<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 0,5) vegyületek lokális és tömbi elektromos és mágneses tulajdonságait?
2. Van-e összefüggés a vizsgált vegyületekben található vasionok – Mössbauer-spektroszkópia segítségével felderíthető – lokális elektromos- és mágneses állapota, illetve a vegyületek makroszkopikus vezetési és mágneses tulajdonságai között?
3. Van-e olyan közös jellemvonása a különböző vizsgált mágneses ellenállást mutató vegyületeknek, ami összefüggésbe hozható a mágneses ellenállás megjelenésével?

### **4 Vizsgálati módszerek**

A Mössbauer-spektroszkópia a kis energiájú (jellemzően néhány 10 keV-os) γ-fotonok atommagok által való visszalökődés-mentes rezonanciaabszorpcióján alapszik. A módszer jellegéből adódóan egyedülálló információkkal tud szolgálni a vizsgált anyagok lokális elektromos, mágneses és rezgési tulajdonságairól. Vizsgálataim során a Mössbauer-spektroszkópiát mind transzmissziós, mind emissziós elrendezésben alkalmaztam. Utóbbi

esetében a minta tartalmazza a  $^{57}\text{Co}$  izotópot, míg az abszorber szerepét egy standard anyag tölti be. Ennek előnye, hogy a szülőelemnek megfelelő krisztallográfiai helyek kémiai környezetéről is nyerhető információ.

Szilárd minták kristályszerkezetének meghatározására illetve ellenőrzésére kiválóan alkalmazható technika a *röntgendiffrakció*. A kristályt felépítő atomok által szórt monokromatikus röntgenhullámok akkor erősítik egymást (pozitív interferencia), ha teljesül a Bragg-szabály. Porminta esetében a véletlenszerűen orientálódó mikroszkopikus krisztallitok egydimenziós diffraktogramot adnak, amely kitűnően alkalmazható például adott minta kristályszerkezetének ismert kristályrácsok alapján való azonosítására (ujjlenyomat módszer).

A *transzmissziós elektronmikroszkóp* (TEM) elvi felépítése sokban hasonlít a hagyományos optikai mikroszkópéhoz. Mivel az elektronok alkalmazott hullámhossza a szilárd anyagok atomi távolságainak 0,1–100%-a, a módszer segítségével a kristályos anyagok atomi szerkezetét le lehet képezni. A transzmissziós elektronmikroszkópban az elektrondiffrakció (SAED) és a képalkotás összekapcsolható. A TEM egy másik csatolt technikája az energiadiszipatív röntgen analízis (EDX), melynek segítségével a vizsgált minta elemösszetétele állapítható meg. A röntgensugár kb. 0,5–2  $\mu\text{m}$  mélységből, illetve a TEM rendszer felbontásától függő nagyságú területről ad információt.

Napjaink modern (3. generációs) szinkrotronjaival olyan nagy fényességű (és nem utolsósorban kollimáltságú és polarizáltságú) röntgensugárzást lehet előállítani, ami lehetővé teszi számos szerkezetvizsgáló módszer (egykristály-röntgendiffrakció, röntgenfluoreszcenciás spektroszkópiák, atommaggerjesztési spektroszkópiák stb.) felbontásának és érzékenységének nagymértékű javítását. Az alkalmazott technikák egyik képviselője a röntgensugárzásnak a jellemzően átmenetifém-atomok belső elektronjain történő rugalmatlan szóródását kihasználó *abszorpciós és emissziós technikák* csoportja. Az abszorpciós mérés során a röntgensugárzással a standard műszeres analitikából jól ismert abszorpciós élek környékét extrém nagy felbontással lehet megmérni. Az él előtti terület a betöltetlen elektronpályák miatt mutat összetett szerkezetet, ennek megfelelően az előél szerkezete pl. Co esetében a különböző 3d pályák betöltöttségéről, így pl. a spinállapotról nyújt információt. Amennyiben nem a gerjesztő röntgenfotonok energiáját változtatjuk, hanem a fluoreszcens röntgensugarat pásztázzuk, az úgynevezett emissziós spektrumot kapjuk meg, mely szintén erősen függ a vizsgált atom spinjétől.

Egy szilárd minta tömbi mágneses tulajdonságai jól karakterizálhatóak *mágneses szuszceptibilitásának* ( $\chi$ ) hőmérsékletfüggésével. Például a hőmérséklet függvényében mért  $\chi$  egy ferromágneses átalakulásnál a Curie–Weiss törvénynek megfelelően nő egy telítődési

értékig, spinüveg állapot megjelenésénél viszont egy éles csúcsot mutat. Amennyiben a mágneses válaszjelet különböző frekvenciájú váltóárammal keltett mágneses térben rögzítjük, a spinrendszer állapotának dinamikájáról is információt nyerhetünk. Így míg egy ferromágneses anyag váltóáramú mágneses szuszceptibilitása nem függ jelentősen az alkalmazott mágneses tér oszcillációjának frekvenciájától, a spinüvegek mágneses szuszceptibilitása frekvenciafüggő.

Amennyiben megmérjük egy anyag *elektromos ellenállását* külső mágneses tér nélkül (az alkalmazott mágneses terekhez képest a Föld statikus mágneses tere elhanyagolható) illetve egy adott  $H$  mágneses térben, a vizsgált minta vezetőképességének megismerése mellett a két érték különbségéből megkapjuk a *mágneses ellenállását* is. Vizsgálataim során megmértem mindkét paraméter hőmérsékletfüggését.

## 5 **Eredmények összefoglalása, tézisek**

I. A  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,3$ ) összetételű perovszkitok szerkezetvizsgálata alapján a következő megállapításokat tettem:

- a. Szinkrotron röntgenszóródás spektrumai alapján az  $x = 0,025$  helyettesítő vasat tartalmazó minta kobaltionjai szobahőmérsékleten mért spinjének átlaga  $0 < S < 2$  közötti érték.
- b. A vizsgált  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  minták  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálata alapján megmutattam, hogy, a vasionok a  $0 < x \leq 0,3$  helyettesítési tartományon belül kizárólag nagyspinű hármas oxidációs állapotban vannak jelen ezekben a vegyületekben.
- c. Felvázoltam a vizsgált  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  perovszkitok mágneses fázisdiagramját a vastartalom és a hőmérséklet függvényében  $0 < x \leq 0,3$  illetve  $4 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$  határok között. Ezen perovszkitok szobahőmérsékleten paramágneses viselkedést mutatnak, ám míg  $x \leq 0,1$  esetekben a hőmérséklet csökkenésével két mágneses átmenet látható,  $x \geq 0,15$  esetekben csak egy. Előbbieknél a két átmeneti hőmérséklet között egyidejűleg paramágneses és ferromágneses fázis is jelen van, míg az alacsonyabb hőmérsékletű átmenet alatt spinklaszter-üveg állapot lép fel. Az  $x \geq 0,15$  vastartalmú minták a mágneses átmeneti hőmérséklet alatt spinüveg jellegűek.
- d. A  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 < x \leq 0,025$ ) perovszkitokban a mágneses fűrtök kialakulásával együtt elektromos fázisszeperáció jön létre. A Mössbauer-

spektrumok egyértelműen mutatják a két fázis együttes jelenlétét, melyek elektronsűrűségben és mágneses rendezettségben különböznek.

- e. A vastartalom növelése  $0 < x \leq 0,15$  tartományban csökkenti a Curie-hőmérsékletet és a magasabb hőmérsékletű váltóáramú mágneses szuszceptibilitás csúcsok amplitúdóját. Rámutattam, hogy ez összhangban van a Mössbauer-spektrumok azon változásával, mely szerint a ferromágnesesen rendezett részekhez tartozó szextetteknek a dublettekhez viszonyított aránya csökken  $x$  növelésével ebben a helyettesítési tartományban.
- f. A  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_{3-\delta}$  minta  $^{57}\text{Co}$  emissziós Mössbauer-spektroszkópai vizsgálata alapján megmutattam, hogy az oxigénelvonás csökkenti a ferromágneses klaszterek részarányát.
- g. Megmutattam, hogy míg az alacsony hőmérsékletű MR mértéke  $x = 0,025$  vastartalomnál nagyobb, mint az analóg vasmentes perovszkit esetében, a vashelyettesítés további növelésével MR értéke minden mért hőmérsékleten csökken. Ez azzal magyarázható, hogy a vashelyettesítés a ferromágneses részek méretcsökkenéséhez vezet.

II. A  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  dupla perovszkit esetében a megnövelt kationrendezetlenség hatásának vizsgálata alapján a következő megállapításokat tettem:

- a. A Mössbauer-spektrumok megmutatták, hogy a kationrendezetlenség a vasionok 3d elektronsűrűségét csökkenti oly módon, hogy gátolja a molibdénionok  $4d^1$  elektronjainak delokalizációját a vasionok irányába.
- b. Megmutattam, hogy a vizsgált  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  mintában 4,2 K felett megjelenő hiperfinom mágneses téreloszlás úgy magyarázható, hogy a hőmérséklet növekedésével a spinüveg állapot fokozatosan megszűnik, ami növekvő mértékben teszi lehetővé a molibdénionok  $4d^1$  elektronjainak delokalizációját a kationrendezetlen tartományokban is.

III. A  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,75$ ) összetételű spinellek esetében a rézhelyettesítés hatását vizsgáltam, mely alapján a következő megállapításokat tettem:

- a. A vizsgált minták Mössbauer-spektrumai alapján megállapítottam, hogy a rézhelyettesítés hatására a  $\text{Fe}^{2+}$  ionok mellett  $\text{Fe}^{3+}$  ionok is megjelennek, a  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  aránya az adott helyettesítési tartományban  $x$ -szel nő. A mérések arra utalnak, hogy a  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  spinell vegyületbe a vasat helyettesítő rézionok 1+ oxidációs állapotban épülnek be egészen addig, amíg az összes  $\text{Fe}^{2+}$  iont  $\text{Fe}^{3+}$  ionná oxidálják. További rézionok feltételezhetően 2+ oxidációs állapotban

épülnek be, mivel jelentős mennyiségű kénvakanciára utaló jeleket a nagyobb réztartalmú ( $x = 0,75$ ) minta esetében sem tapasztaltunk.

- b. A  $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Cr}_2\text{S}_4$  esetében, ahol a vas mindkét ( $2+$  és  $3+$ ) oxidációs állapotában jelen van, megállapítottam, hogy a  $\text{Fe}^{3+}$  ionok Mössbauer–Lamb-faktora szobahőmérsékleten jelentősen nagyobb, mint a  $\text{Fe}^{2+}$  ionoké. Ez arra utal, hogy az eltérő oxidációs állapotú vasionok rezgési állapota különbözik, mégpedig a  $\text{Fe}^{2+}$  ionok kitérésnégyzetének átlaga jelentősen nagyobb, mint a  $\text{Fe}^{3+}$  ionok hasonló paramétere.
- c. A  $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  mintán végzett mérések alapján megállapítható, hogy a mágneses rendezett területek a Curie-hőmérséklet körül, vagyis kb.  $330\text{ K}$ – $335\text{ K}$  hőmérséklettartományban különböző méretű, nanométer nagyságrendű klaszterekre esnek szét, melyek szuperparamágneses jellegű relaxációt mutatnak.

IV. A különböző kristályszerkezetű és összetételű  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,3$ ) és  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  perovszkitok illetve  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,75$ ) spinell minták esetében is megállapítható volt, hogy adott hőmérséklet- és összetétel-tartományban mágneses rendezettség szempontjából nanométeres skálán fázisszétválás következik be. A bemutatott vizsgálatok alátámasztják azt a feltételezést, mely szerint mind az alacsony hőmérsékleten megjelenő negatív mágneses ellenállás, mind a CMR effektus megjelenésében jelentős szerepet játszik ez a fázisszétválás.

## 6 Az értekezés alapjául szolgáló saját közlemények

- [S1] Z. Homonnay, Z. Klencsár, E. Kuzmann, Z. Németh, P. Rajczy, K. Kellner, G. Gritzner, A. Vértes: Study of  $(\text{Ln},\text{Sr})(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_{3-d}$  type CMR materials by  $57\text{Co}$  emission Mössbauer spectroscopy, *Solid State Phen.* **90-91** 165–170. (2003)
- [S2] Z. Klencsár, Z. Németh, E. Kuzmann, Z. Homonnay, A. Vértes, G. Gritzner, M. Kühberger: Mössbauer studies of  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  chalcogenids with properties of colossal magnetoresistance, *J. Nucl. Radiochem. Sci.* **4** 21–24. (2003)
- [S3] Z. Klencsár, A. Vértes, Z. Németh, E. Kuzmann, Z. Homonnay, I. Kotsis, M. Nagy, K. Vad, S. Mészáros, A. Simopoulos, E. Devlin, G. Kallias: Mössbauer Study of Materials Displaying Colossal Magnetic Resistivity, *Hyp. Int.* **148-149** 117–127 (2003)
- [S4] Z. Klencsár, Z. Németh, Z. Homonnay, E. Kuzmann, G. Gritzner, Á. Cziráki, I. Kotsis, M. Nagy, A. Vértes: Colossal Magnetoresistance in Focus: Studies of Different CMR Materials by Mössbauer Spectroscopy, *J. Nucl. Radiochem. Sci.* **5(1)** R1–R8 (2004)
- [S5] Z. Klencsár, Z. Németh, A. Vértes, I. Kotsis, M. Nagy, Á. Cziráki, C. Ulhaq-Bouillet, V. Pierron-Bohnes, K. Vad, S. Mészáros, J. Hakl: The effect of cation disorder on the structure of  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  double perovskite, *J. Magn. Magn. Mat.* **281(1)** 115–123. (2004)



- [S6] J. Hakl, S. Mészáros, K. Vad, L. Kerekes, P.F. de Chatel, Z. Németh, Z. Homonnay, A. Vértes, Z. Klencsár, E. Kuzmann, G. Gritzner: Magnetic and electronic properties of  $\text{Eu}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ , Czech. J. Phys. **54** Suppl. A A1 (2004)
- [S7] Z. Homonnay, E. Kuzmann, Z. Németh, Z. Klencsár, S.I. Nagy, A. Vértes: Characterization of transition metal-containing oxide systems by Mössbauer spectroscopy, Cer.-Silikáty **48** 197–205 (2004)
- [S8] Z. Klencsár, E. Kuzmann, Z. Homonnay, Z. Németh, I. Virág, M. Kühberger, G. Gritzner, A. Vértes: Mössbauer study of Cr-based chalcogenide spinels  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ , Physica B **358** 93–102 (2005)
- [S9] Z. Németh, Z. Klencsár, E. Kuzmann, Z. Homonnay, A. Vértes, J.M. Greneche, B. Lackner, K. Kellner, G. Gritzner, J. Hakl, K. Vad, S. Mészáros, L. Kerekes: The effect of iron doping in  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite, Eur. Phys. J. B **43** 297–303 (2005)
- [S10] Gy. Vankó, J.P. Rueff, A. Mattila, Z. Németh, A. Shukla: Temperature- and pressure-induced spin-state transitions in  $\text{LaCoO}_3$ , Phys. Rev. B **73** 024424 (2006)
- [S11] Z. Németh, Z. Homonnay, F. Árva, Z. Klencsár, E. Kuzmann, J. Hakl, K. Vad, S. Mészáros, K. Kellner, G. Gritzner, A. Vértes: Mössbauer and magnetic studies of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  CMR perovskite, J. Radioanal. Nucl. Chem. **271(1)** 11–17 (2007)
- [S12] Z. Németh, Z. Homonnay, F. Árva, Z. Klencsár, E. Kuzmann, A. Vértes, J. Hakl, S. Mészáros, K. Vad, P.F. de Châtel, G. Gritzner, Y. Aoki, H. Konno, J.M. Greneche: Response of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  to perturbations on the  $\text{CoO}_3$  sublattice, European Physical Journal B **57** 257–263. (2007)
- [S13] Klencsár Z, Németh Z, Kuzmann E, Homonnay Z, Vértes A, Hakl J, Vad K, Mészáros S, Simopoulos A, Devlin E, Kallias G, Greneche JM, Cziráki Á, De SK: The role of iron in the formation of the magnetic structure and related properties of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.15, 0.2, 0.3$ ), Journal of Magnetism and Magnetic Materials **320** 49–59 (2008)

## 7 Egyéb saját közlemények

- [E1] A. Vértes, Gy. Vankó, Z. Németh, Z. Klencsár, E. Kuzmann, Z. Homonnay, F.H. Kármán, E. Szócs, E. Kálmán: Nanostructure of Vapor-Deposited  $^{57}\text{Fe}$  Thin Films, Langmuir **18(4)** 1206–1210. (2002)
- [E2] I. Csetneki, M. Kabai Faix, A. Szilágyi, A.L. Kovács, Z. Németh, M. Zrínyi: Preparation of Magnetic Polystyrene Latex via the Miniemulsion Polymerization Technique, J. Poly. Sci. A: Poly. Chem. **42**: 4802–4808 (2004)
- [E3] Z. May, L.I. Simándi, Z. Németh: A novel iron-enhanced pathway for base-catalyzed catechol oxidation by dioxygen, Reaction Kinetics and Catalysis Letters **89(2)** 349–358 (2006)
- [E4] Z. Németh, E. Kuzmann, A. Vértes, Z. Homonnay, Z. Klencsár, J.M. Greneche, J. Hakl, K. Vad, S. Mészáros, B. Lackner, K. Kellner, G. Gritzner:  $^{57}\text{Fe}$  and  $^{151}\text{Eu}$  Mössbauer studies of magnetoresistive europium based cobalt perovskites, Hyp. Int. **169(1–3)** 1241–1246 (2006)
- [E5] Cs Jr. Várhelyi, A. Kovács, D. Nemesóok, Z. Németh, E. Kuzmann, A. Vértes, K. Vékey, Cs. Várhelyi, Gy. Pokol: Spectroscopic and thermal studies of  $[\text{Fe}(\text{dioximato})(2)(\text{amine})(2)]$  mixed chelates, J. Coord. Chem. **60(4)** 379–392 (2007)
- [E6] Vértes A, Németh Z: MES Measurements at the Mössbauer Laboratory of Loránd Eötvös University in Budapest, Mössbauer Effect Reference and Data Journal **30(5)** 117–119 (2007)