



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ  
FAKULTA**  
Univerzita Karlova

## **DIPLOMOVÁ PRÁCE**

Martin Adamec

**Jaderná magnetická rezonance  
v perovskitech  $\text{Pb}_{(x)}\text{Ba}_{(1-x)}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$**

Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Vojtěch Chlan, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Fyzika kondenzovaných soustav a materiálů

Praha 2018

Touto cestou by som sa chcel v prvom rade poďakovať RNDr. Vojtěchovi Chlanovi, Ph.D. za odborné pripomienky, ktoré zlepšili kvalitu tejto práce, časovú flexibilitu a za konzultácie vedeckého i súkromného charakteru. Ďalej by som sa rád poďakoval prof. RNDr. Helene Štěpánkovej, CSc za neobmedzený prístup do laboratórií za účelom experimentov potrebných k tejto práci a za vedeckú a študijnú spoluprácu. Ešte by som sa rád poďakoval RNDr. Petrovi Krišťanovi, Ph.D. za predovšetkým technické konzultácie.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne 16.7.2018

Martin Adamec

Název práce: **Jaderná magnetická rezonance v perovskitech**  
 **$\text{Pb}_{(x)}\text{Ba}_{(1-x)}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$**

Autor: Martin Adamec

Katedra / Ústav: Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Vojtěch Chlan, Ph.D., Katedra fyziky nízkých teplot

Abstrakt: V rámci této práce byly změřeny teplotní závislosti spekter jaderné magnetické rezonance izotopů  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{137}\text{Ba}$  a  $^{93}\text{Nb}$  v polykrystalických vzorcích  $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$ , kde  $x = 0$  (BFN), 0.5 (PBFN), 1 (PFN) a v monokrystalickém vzorku  $\text{Pb}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$  (PFN SC). Naměřená spektra jsou v práci analyzována. Teplotní závislosti spekter jaderné magnetické rezonance vykazovaly silné rozšiřování s klesající teplotou. Některé teplotní závislosti nesplňovaly předpokládanou charakteristiku. Možné hypotézy pro interpretaci takového chování jsou v práci diskutovány. Pravděpodobné rozložení kationtů Fe a Nb ve fázích PFN a BFN je odvozeno a na základě těchto rozdílů je zdůvodněný rozdíl v Néelových teplotách těchto fází.

Klíčová slova: jaderná magnetická rezonance, perovskity, kationtové uspořádání

Title: **Nuclear magnetic resonance of  $\text{Pb}_{(x)}\text{Ba}_{(1-x)}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$  perovskites**

Author: Martin Adamec

Department: Department of Low Temperature Physics

Supervisor: RNDr. Vojtěch Chlan, Ph.D., Department of Low Temperature Physics

Abstract: Temperature dependences of nuclear magnetic resonance spectra of isotopes  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{137}\text{Ba}$ , and  $^{93}\text{Nb}$  in polycrystalline samples of  $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$ , with  $x = 0$  (BFN), 0.5 (PBFN), 1 (PFN) and in  $\text{Pb}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$  single crystal (PFN SC) were acquired. Measured nuclear magnetic resonance spectra are analyzed in this work. The temperature dependence of the spectra show strong broadening with decreasing temperature. Part of the temperature dependences of nuclear magnetic resonance spectra did not comply with expected characteristics. Possible hypotheses for interpretation of such behavior are discussed in the text. Probable arrangement of Fe and Nb cations in PFN and BFN phases is deduced and, based on these differences, the contrast in Néel temperatures of these phases is explained.

Keywords: nuclear magnetic resonance, perovskites, cation distribution

Názov práce: **Jadrová magnetická rezonancia v perovskitoch**  
 **$\text{Pb}_{(x)}\text{Ba}_{(1-x)}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$**

Autor: Martin Adamec

Katedra / Ústav: Katedra fyziky nízkých teplot

Vedúci diplomovej práce: RNDr. Vojtěch Chlan, Ph.D., Katedra fyziky nízkých teplot

Abstrakt: V rámci tejto práce boli zmerané teplotné závislosti spektier jadrovej magnetickej rezonancie izotopov  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{137}\text{Ba}$  a  $^{93}\text{Nb}$  v polykryštalických vzorkoch  $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$ , kde  $x = 0$  (BFN), 0.5 (PBFN), 1 (PFN) a v monokryštalickom vzorku  $\text{Pb}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$  (PFN SC). Namerané spektrá sú v práci analyzované. Teplotné závislosti spektier jadrovej magnetickej rezonancie vykazovali silné rozširovanie s klesajúcou teplotou. Niektoré teplotné závislosti nespĺňali predpokladanú charakteristiku. Možné hypotézy pre interpretáciu takéhoto správania sú v práci diskutované. Pravdepodobné rozloženie kationtov Fe a Nb vo fázach PFN a BFN je odvodené a na základe týchto rozdielov je zdôvodnený rozdiel v Néelových teplotách týchto fáz.

Kľúčové slová: jadrová magnetická rezonancia, perovskity, kationtové usporiadanie

# Obsah

<b>1 Úvod</b> .....	<b>6</b>
1.1 Motivácia.....	6
1.2 Cieľ práce.....	7
1.3 Členenie práce.....	7
<b>2 Perovskity</b> .....	<b>8</b>
<b>3 Jadrová magnetická rezonancia</b> .....	<b>10</b>
3.1 Úvod do jadrovej magnetickej rezonancie.....	10
3.2 Jadro v externom magnetickom poli.....	11
3.3 Výberové pravidlá rezonančných prechodov.....	16
3.4 Systém slabo interagujúcich jadier, jadrový magnetizmus.....	18
3.5 Pulzné experimenty NMR.....	19
3.6 Interakcie jadier s lokálnym okolím a aplikácia na (para)magnetické látky....	20
3.7 Experimentálna aparatúra spektroskopie NMR.....	24
<b>4 Jadrová magnetická rezonancia v perovskitoch <math>Pb_xBa_{1-x}(FeNb)_{0.5}O_3</math></b> .....	<b>26</b>
4.1 Pôvod a charakterizácia vzorkov.....	26
4.2 Kvalitatívny popis spektier $Pb_xBa_{1-x}(FeNb)_{0.5}O_3$ .....	31
4.2.1 Teplotná závislosť NMR spektier $^{207}Pb$ .....	32
4.2.2 Teplotná závislosť NMR spektier $^{137}Ba$ .....	40
4.2.3 Teplotná závislosť NMR spektier $^{93}Nb$ .....	45
4.2.4 Širokofrekvenčné NMR spektrum vzorku BFN.....	53
4.3 Kvantitatívny popis NMR spektier $Pb_xBa_{1-x}(FeNb)_{0.5}O_3$ .....	56
4.3.1 Kvantitatívne charakteristiky teplotnej závislosti NMR spektier $^{207}Pb$ ....	61
4.3.2 Kvantitatívne charakteristiky teplotnej závislosti NMR spektier $^{137}Ba$ ....	70
4.3.3 Kvantitatívne charakteristiky teplotnej závislosti NMR spektier $^{93}Nb$ .....	79
4.3.4 Kvantitatívna charakteristika širokofrekvenčného NMR spektrum vzorku BFN.....	89
4.3.5 Zhrnutie.....	92
<b>5 Doslov</b> .....	<b>95</b>

# 1 Úvod

## 1.1 Motivácia

Materiály perovskitovej štruktúry typu  $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$  vykazujú zaujímavé správanie. Nakoľko je makroskopické kryštalografické usporiadanie týchto látok viac menej experimentálne určené, mikroskopické usporiadanie predovšetkým atómov Fe a Nb zatiaľ zostáva záhadou; nakoľko je táto otázka výzvou experimentálnej fyziky. Experimentálne je zatiaľ zistené, že Néelova teplota, čo je teplota prechodu medzi paramagnetickou a antiferomagnetickou fázou, sa podstatne líši v sérii týchto vzorkov v závislosti na pomere koncentrácií Pb a Ba atómov. Táto odlišnosť nebola doteraz vysvetlená, avšak sa predpokladá, že za ňu môže rozdielne mikroskopické lokálne usporiadanie atómov Fe a Nb, čo však ešte nebolo dokázané. Nakoľko experimentálnou metódou jadrovej magnetickej rezonancie pevných látok sa zaoberá len málo svetových pracovísk a je ideálnou metódou pre skúmanie lokálnej mikroskopickej štruktúry, nakoľko sme si ju vybrali ako metódu pre skúmanie týchto materiálov. Veríme, že sa nám pomocou tejto metódy a tiež v nasledujúcom výskume spoločne v koordinácii s ďalšími experimentálnymi metódami, prevádzanými ako na Matematicko-fyzikálnej fakulte Univerzity Karlovej (Mössbauerova spektroskopia) tak mimo nej (neutrónová difrakcia), a vytvorením príslušných modelov, podarí dostatočne objasniť súvislosť medzi lokálnym usporiadaním atómov v perovskitovej štruktúre uvedenej série vzorkov a odlišnosťami v Néelovej teplote. V takomto prípade by bolo po ukončení primárneho fyzikálneho výskumu prácou chemikov vytvorenie ďalších zlúčenín s ešte vyššou Néelovou teplotou podobnej štruktúry, čo by mohlo byť užitočné pre praktické využitie týchto materiálov alebo im podobných predovšetkým vo výpočetnej technike. Dôležitým faktom je, že skúmanie paramagnetických materiálov pomocou jadrovej magnetickej rezonancie je zložitú hlavne na interpretáciu, preto je vhodné na interpretáciu výsledkov experimentov jadrovej magnetickej rezonancie uvedených v tejto práci nahliadať ako na predbežné.



## **1.2 Cieľ práce**

Cieľom tejto práce je prehĺbenie znalostí experimentálnej metódy jadrovej magnetickej rezonancie s aplikáciou na látky s magnetickým a paramagnetickým usporiadaním, zoznámiť čitateľov s perovskitovou štruktúrou, uvedenie nami nameraných teplotných závislostí spektier jadrovej magnetickej rezonancie na vybraných vzorkoch série  $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$  a ich predbežná interpretácia a tiež zrovnanie s niektorými modelovými situáciami.

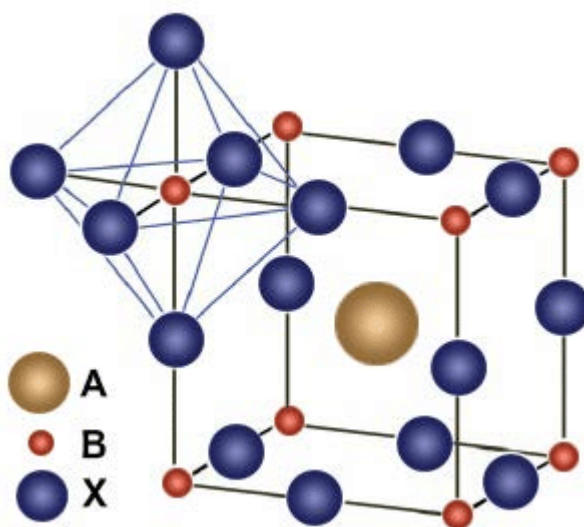
## **1.3 Členenie práce**

V kapitole 2 sa nachádzajú stručné informácie o látkach s názvom perovskity a o perovskitovej kryštalografickej štruktúre. V kapitole 3 sa nachádza popis experimentálnej metódy jadrovej magnetickej rezonancie a aplikácie tejto metódy na (para)magnetické látky.

Vlastný výskum začína kapitolou 4, kde rozoberáme použité jadrovej magnetickej rezonancie na perovskitové vzorky zloženia  $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$ . Najprv kvalitatívne popisujeme namerané teplotné závislosti spektier jadrovej magnetickej rezonancie. V ďalšej časti kapitoly 4 experimentálne data analyzujeme kvantitatívne a výsledky interpretujeme.

## 2 Perovskity

Názvom perovskit sa označuje akýkoľvek materiál s rovnakou tzv. perovskitovou štruktúrou ako rovnomenný minerál chemického zloženia  $\text{CaTiO}_3$  [1], objavený Gustavom Roseom (1839) v Uralských horách a pomenovaný po ruskom mineralógovi L. A. Perovskom. Pomerne málo perovskitov je prírodných, no veľké množstvo odlišných materiálov perovskitovej štruktúry je možné vytvárať umelo [2]. Prírodne sa vyskytujú len minerály: perovskit, loparit a kremičitý perovskit bridgmanit. Všeobecný chemický vzorec týchto látok je  $\text{ABO}_3$ , kde A a B sú katióny obvykle veľmi odlišných veľkostí, konkrétne atómy A sú väčšie. V ideálnom prípade majú tieto látky kubickú symetriu, pričom atómy A sú miestnené v centrálnej pozícii  $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$  s 12-násobnou kuboktahedrálnou koordináciou, atómy B v rohových pozíciách  $(0,0,0)$  s 6-násobnou oktaédrickou koordináciou odpovedajúcou kyslíkovým aniónom. Pre lepšiu predstavu sa ideálna perovskitová štruktúra nachádza na obr. 1



Obr. 1: Perovskitová štruktúra (atóm X odpovedá kyslíku)

(Zdroj: [https://www.researchgate.net/figure/Figure-S1-ABX3-perovskite-structure-where-in-the-present-work-A-represent-the-Cs-B\\_fig2\\_311679710](https://www.researchgate.net/figure/Figure-S1-ABX3-perovskite-structure-where-in-the-present-work-A-represent-the-Cs-B_fig2_311679710).)

Nakoľko je možné umelo vytvoriť množstvo rôznych materiálov perovskitovej štruktúry, natoľko vykazujú mnohé z nich rôzne zaujímavé fyzikálne vlastnosti ako sú napríklad kolosálna magnetorezistencia, multiferocita [11],

supravodivosť (vysokoteplotná), nábojové usporiadanie, spinovo závislý transport, vysoká termosila... Na základe týchto rôznych vlastností majú aj rôzne obory použita napríklad ako solárne články, lasery, svetlo emitujúce diódy, supravodivé aplikácie, spintronové aplikácie...

## 3 Jadrová magnetická rezonancia

### 3.1. Úvod do jadrovej magnetickej reoznancie

Už z názvu spektroskopie jadrovej magnetickej rezonancie (NMR) je možné vyvodiť, že je to experimentálna metóda, ktorá je jadrová – látky skúma prostredníctvom atómových jadier (takže jadro v tejto metóde funguje ako istá lokálna sonda, pomocou ktorej skúmame jeho okolie), magnetická – skúma správanie jadier atómov v magnetickom poli (externom alebo internom, prípadne kombinovanom), rezonančná – za splnenia rezonančnej podmienky dostávame veľkú odozvu na malý podnet, spektroskopická – výsledkom experimentu je spektrum NMR (závislosť intenzity signálu na frekvencií budiaceho magnetického poľa) vo frekvenčnom rozsahu rádovo MHz-GHz. Keďže pomocou metódy NMR skúmame jadrá v magnetickom poli, musia tieto jadrá s magnetickým poľom interagovať, čiže nie je možné skúmať pomocou NMR všetky jadrá, ale len tie, ktoré spĺňajú základnú podmienku: nenulovosť jadrového spinu skúmaného jadra, ktorý označujeme  $\vec{I}$  (zhodne s literatúrou). Vektoru jadrového spinu  $\vec{I}$  je rovný celkový vektorový súčet orbitálnych a spinových momentov nukleónov nachádzajúcich sa v tomto atómovom jadre. Veľkosť vektoru jadrového spinu je určená kvantovým číslom  $I$  podľa rovnice (1) :

$$|\vec{I}| = \sqrt{I(I+1)}\hbar, \quad (1)$$

kde  $\hbar$  je redukovaná Planckova konštanta. Zároveň hodnota  $I$  odpovedá vlastným hodnotám operátora jadrového spinu  $\hat{I}$ . Tieto hodnoty sú kladným celočíselným násobkom  $\frac{1}{2}$  vrátane 0. Pre jednotlivé izotopy prvkov sú tieto hodnoty určené experimentálne a sú uvedené v tabuľkách. Z-tová komponenta vektoru jadrového spinu  $I_z$  je daná magnetickým kvantovým číslom jadrového spinu  $m_I$ , ktorého hodnoty sú  $I, I-1, \dots, -I$ , podľa rovnice (2):

$$I_z = m_I \hbar. \quad (2)$$

V tomto okamžiku si uveďme ešte niekoľko všeobecne platných systematických vlastností spájajúcich nukleónové číslo  $A$  (udávajúce celkový počet nukleónov v jadre), počet protónov  $Z$  s vlastnou hodnotou jadrového spinu daného jadra: Ak je  $A$  nepárne, potom je spin jadra poločíselný; ak je  $A$  párne a  $Z$  párne, potom je spin

jadra nulový (tieto jadrá sú teda podľa vyššie uvedeného v metóde NMR nemerateľné); ak je  $A$  párne a  $Z$  nepárne, potom je jadrový spin celočíselný. Z tabuľkových hodnôt jadrového spinu jednotlivých prvkov je možné zistiť, že skoro každý prvok má stabilný izotop s nenulovým spinom a je teda metódou NMR teoreticky (prakticky je ešte nutné do úvahy zahrnúť percentuálne zastúpenie NMR merateľných izotopov, pretože pri nízkom zastúpení sa meraný signál „stratí“ v šume) merateľný (výnimkou je Ce). V tejto chvíli je vhodné uviesť vzťah medzi vektorom (prípadne operátorom) magnetického dipólového momentu a vektorom jadrového spinu, ktorý udáva rovnica (3):

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I}, \quad (3)$$

kde  $\gamma$  sa nazýva jadrový gyromagnetický pomer. Jeho hodnoty sú pre jednotlivé izotopy opäť určované experimentálne a sú tabelované (hodnoty gyromagnetického pomeru môžu byť ako kladné, tak záporné). Na koniec tejto podkapitoly by sme ešte radi uviedli, že hodnoty jadrového spinu sa líšia pre jadro v excitovanom a základnom stave, avšak ďalej sa budeme zaoberať len základným jadrovým stavom, nakoľko iba tento stav je pre experimenty NMR dôležitý.

### 3.2 Jadro v externom magnetickom poli

Pod pojmom jadro budeme ďalej rozumieť jadro s nenulovou vlastnou hodnotou jadrového spinu (jadrá NMR merateľné). V tejto kapitole rozoberieme dve interakcie jadra s vonkajším magnetickým poľom dôležité pre NMR, a to interakciu so statickým externým magnetickým poľom a interakciu s časovo premenným externým rádiovfrekvenčným (RF) magnetickým poľom.

Začnime interakciou so statickým externým magnetickým poľom. Túto interakciu budeme najprv popisovať pomocou tzv. semikvantovej teórie, kde budeme popisovať veličiny jadra pomocou vektorových operátorov a magnetické pole budeme popisovať klasicky. Predpokladajme, že osu kvantovania jadrového spinu daného jadra budeme mať v smere osi  $z$  a v rovnakom smere budeme mať orientované statické externé pole  $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$ . Operátor hamiltoniánu interakcie jadra s magnetickým dipólovým momentom  $\hat{\mu}$ , so statickým externým magnetickým poľom  $\vec{B}_0$  teda bude (4):

$$\hat{H} = -\hat{\mu} \cdot \vec{B}_0, \quad (4)$$

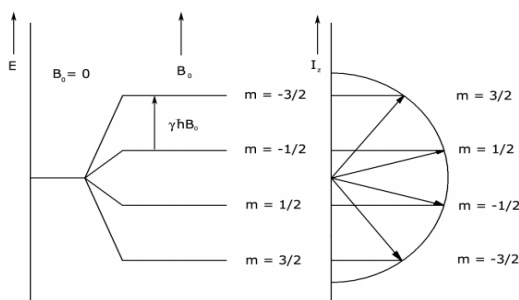
úpravou a za použitia rovnice (3) dostávame (5) :

$$\hat{H} = -\gamma \hat{I}_z B_0. \quad (5)$$

Aby sme správne pochopili vplyv tejto interakcie popísanej hamiltoniánom (5), je nutné si pripomenúť aspoň jednu zo základných vlastností operátorov jadrových spinov (ostatné je možné nájsť napríklad v [3]). Predpokladajme jadro v kvantovomechanickom stave odpovedajúcom spoločnému vlastnému stavu operátorov  $\hat{I}^2, \hat{I}_z$  tvaru  $|I, m_I\rangle$ . Potom platí (6):

$$\hat{I}_z |I, m_I\rangle = \hbar m_I |I, m_I\rangle. \quad (6)$$

Použitím hamiltoniánu (5) na stav jadra  $|I, m_I\rangle$  pomocou rovnice (6) zistíme, že pôvodne jedna degenerovaná energetická hladina základného stavu jadra charakterizovaná vlastnou hodnotou jadrového spinu  $I$  sa v statickom externom magnetickom poli rozštepí podľa  $m_I$  na  $2I+1$  ekvidistantne vzdialených energetických hladín, vzdialených  $\Delta E = \gamma \hbar B_0$ . Takéto štiepenie sa nazýva jadrovým Zeemanovým štiepením a systém rozštiepených hladín jadrovým Zeemanovým multipletom. Súčin  $\gamma B_0$  sa označuje  $\omega_0$  a nazýva rezonančnou alebo Larmorovou frekvenciou. Na obrázku č. 2 sa nachádza (ilustračne) Zeemanove štiepenie pre gyromagnetickú časticu s hodnotou jadrového spinu  $I = \frac{3}{2}$  a kladným gyromagnetickým pomerom.



Obr. 2: K Zeemanovému štiepeniu

(Zdroj: [4])

V tomto momente pre popis časového vývoja vektoru magnetického dipólového momentu jadra v externom magnetickom poli využijeme klasickú teóriu, pričom zdôvodnenie oprávnenia použitia klasickej teórie namiesto semikvantovej je možné nájsť napríklad v [4], kde je ukázané, že klasická pohybová rovnica má rovnaký tvar

ako pohybová rovnica kvantovomechanických stredných hodnôt magnetického momentu. Pohybovú rovnicu pre klasický vektor dipólového magnetického momentu jadrového spinu  $\vec{\mu}$  dostaneme z druhej impulzovej vety klasickej mechaniky, kde vieme, že sila pôsobiaca na magnetický dipól v magnetickom poli je daná vektorovým súčinom  $\vec{\mu} \times \vec{B}$ . Pohybová rovnica má teda tvar (7):

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma(\vec{\mu} \times \vec{B}). \quad (7)$$

Riešenie tejto diferenciálnej rovnice získame pomocou transformácie z inerciálnej vzťažnej sústavy  $S = (\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$  do rotujúcej vzťažnej sústavy  $S' = (\vec{i}', \vec{j}', \vec{k}')$ , ktorá bude okolo  $S$  rotovať konštantnou uhlovou rýchlosťou  $\vec{\Omega}$ . Obecne medzi časovou deriváciou vektoru  $\vec{a}$  v systéme  $S$  a  $S'$  bude platiť vzťah (tento vzťah je možné nájsť v každej učebnici mechaniky) (8):

$$\frac{d\vec{a}}{dt} = \frac{\delta\vec{a}}{\delta t} + \vec{\Omega} \times \vec{a}. \quad (8)$$

Použitím vzťahu (8) na vektor dipólového magnetického momentu a následným dosadením do (7) dostaneme pohybovú rovnicu v rotujúcom systéme  $S'$ :

$$\frac{\delta\vec{\mu}}{\delta t} = \vec{\mu} \times (\gamma\vec{B} + \vec{\Omega}). \quad (9)$$

Z rovnice (9) vidíme, že ak nahradíme pole  $\vec{B}$ , resp. definujeme efektívne pole  $\vec{B}_{eff} = \vec{B} + \frac{\vec{\Omega}}{\gamma}$ , potom budú mať pohybové rovnice pre magnetický moment jadrového spinu v súradnicových sústavách  $S$  a  $S'$  rovnaký tvar. Ak by sme si zvolili súradnicovú sústavu  $S'$  špeciálne takú, že  $\vec{\Omega} = (0, 0, -\gamma B_0)$ , potom bude časová derivácia vektoru magnetického dipólového momentu v  $S'$  nulová, a teda bude tento vektor v sústave  $S'$  časovo konštantný. V sústave  $S$  bude tento vektor rotovať spoločne so sústavou  $S'$  okolo osi  $z$  uhlovou rýchlosťou  $\vec{\Omega}$ , ktorej veľkosť sa v tomto prípade podľa vyššie uvedeného bude rovnať Larmorovej frekvencii. Je očividné, že smer rotácie závisí na znamienku  $\gamma$ . Takýto rotačný pohyb vektoru  $\vec{\mu}$  nazývame voľnou alebo Larmorovou precesiou.

Asi najdôležitejšou súčasťou každého experimentu NMR je pôsobenie časovo premenného rádiofrekvenčného magnetického poľa na vzorok. Takéto pole sa spravidla vytvára pomocou tzv. rádiofrekvenčnej cievky, ktorá je buď súčasťou

komerčne dodávaného experimentálneho aparátu NMR alebo (predovšetkým v experimentoch NMR na magnetických pevných látkach) sa vyrába ručne experimentátorom na každý vzorok zvlášť, z dôvodu širokého rozsahu rezonančných frekvencií (naš prípad). Pri výrobe cievky je dôležité aby magnetické pole vnútri cievky (v ktorej sa nachádza meraný vzorok) bolo čo najhomogénnejšie v priestore. V tomto momente si teda rozoberme interakciu jadra s RF časovo premenným magnetickým poľom za stáleho pôsobenia statického externého magnetického poľa  $\vec{B}_0$ . RF magnetické pole je spravidla kolmé na statické magnetické pole, je oveľa slabšie ako pole statické, a je lineárne polarizované. Pre matematický popis sa však uvažuje namiesto lineárne polarizovaného poľa, pole polarizované kruhovo, ktoré má konkrétne tvar (10):

$$\vec{B}_1 = (2B_1, 0, 0) = \vec{B}_{1a} + \vec{B}_{1b} = B_1(\vec{i} \cos \omega t + \vec{j} \sin \omega t) + B_1(\vec{i} \cos \omega t - \vec{j} \sin \omega t), \quad (10)$$

kde  $\omega$  volíme kladné. V závislosti na znamienku gyromagnetického pomeru uvažovanej častice, je očividné, že v sústave  $S$  rotuje jedno z polí  $\vec{B}_{1a}, \vec{B}_{1b}$  rovnakým smerom ako vektor magnetického dipólového momentu v statickom magnetickom poli, preto teraz vyberieme také RF pole, aby bolo zhodné s týmto smerom rotácie a teda dostávame  $\vec{B}_1 = B_1(\vec{i} \cos \omega_2 t + \vec{j} \sin \omega_2 t) = B_1 \vec{i}' = \vec{B}_{1a}$ , kde sme zaviedli  $\omega_2$  vrátane znamienka. Ide ukázať, že vplyv  $\vec{B}_{1b}$  je možné zanedbať, pretože rotuje opačne ako vektor magnetického dipólového momentu. V takomto prípade by sme v systéme  $S$  potrebovali riešiť pohybovú rovnicu tvaru (11):

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \times [\vec{B}_0 + \vec{B}_1(t)]. \quad (11)$$

Pre zjednodušenie výpočtu prejdeme opäť do rotujúceho súradného systému  $S'$ , tentokrát však takého, aby sme v ňom vylúčili časovú závislosť poľa  $\vec{B}_1$ . Takýto systém bude zrejme rotovať voči systému  $S$  uhlovou rýchlosťou  $\vec{\Omega} = (0, 0, \omega_2)$ . Za použitia rovnice (11), rovnice (8) a potrebných úprav dostaneme pohybovú rovnicu vektoru magnetického dipólového momentu jadrového spinu v systéme  $S'$  v tvare:

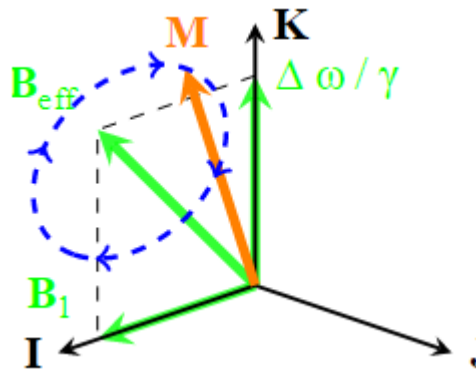
$$\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta t} = \gamma \vec{\mu} \times [\vec{B}_0 + \vec{B}_1(t) + \frac{\vec{\Omega}}{\gamma}]. \quad (12)$$



Zavedením efektívneho magnetického poľa, tentokrát tvaru  $\vec{B}_{eff} = (B_1, 0, B_0 + \frac{\omega_z}{\gamma})$  (v sústave  $S'$ ), úpravou rovnice (12) a dosadením vyššie uvedeného dostaneme pohybovú rovnicu pre vektor  $\vec{\mu}$  v systéme  $S'$  (13):

$$\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta t} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{B}_{eff}, \quad (13)$$

čo je rovnica zhodného tvaru s predošlým. Na základe vyššie uvedeného je teda možné vidieť, že v takomto prípade bude v systéme  $S'$  vektor  $\vec{\mu}$  konať voľnú precesiu, nie však okolo osi  $z$  ako v predošlom prípade, ale okolo osi danej smerom  $\vec{B}_{eff}$ . Na obr. 3 nachádza grafické znázornenie voľnej precesie vektoru  $\vec{M}$  okolo poľa  $\vec{B}_{eff}$  v systéme  $S'$ .



Obr. 3: Larmorova precesia magnetizácie ( $\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i$ ) okolo efektívneho magnetického poľa  $\vec{B}_{eff}$

(Zdroj: <http://bigwww.epfl.ch/guerquin/thesis/thesis006.html>)

Zo zavedenia efektívneho magnetického poľa  $\vec{B}_{eff} = (B_1, 0, B_0 + \frac{\omega_z}{\gamma})$  vychádza, že ak je špeciálne veľkosť frekvencie rádiovfrekvenčného poľa rovná Larmorovej frekvencii, potom platí:  $\vec{B}_{eff} = \vec{i}' B_1$ ; takže v takomto špeciálnom prípade vektor  $\vec{\mu}$  preceduje okolo osi  $x'$  uhlovou rýchlosťou odpovedajúcej Larmorovej frekvencii. Za čas  $\tau$  sa teda smer vektoru  $\vec{\mu}$  otočí o uhol  $\theta = \gamma B_1 \tau$  okolo osi  $x'$ . Pre väčšinu

experimentov NMR sú dôležité hlavne dve špeciálne hodnoty uhlu  $\theta$  a to  $\frac{\pi}{2}$  a  $\pi$ , podľa hodnôt ktorých sú nazvané aj odpovedajúce RF pulzy, teda  $\frac{\pi}{2}$  a  $\pi$  RF pulz.

Pre zhrnutie tejto kapitoly si vysvetlíme, čo sa deje s vektorom  $\vec{\mu}$  v nasledujúcom jednoduchom experimente (resp. slede situácií): Predpokladajme, že na  $\vec{\mu}$  v čase  $t \in (0, t_1)$  pôsobí len pole externé statické magnetické  $\vec{B}_0$  v smere osi  $z$ , v čase  $t \in (t_1, t_2)$  pôsobí externé statické magnetické pole  $\vec{B}_0$  v smere osi  $z$  a časovo premenné rádiofrekvenčné kruhovo polarizované magnetické pole  $\vec{B}_1$  v rovine kolmej na osu  $z$  s frekvenciou odpovedajúcej Larmorovej frekvencií (v zhode s predošlým značením, nech platí  $t_2 - t_1 = \tau$ ), a v čase  $t > t_2$  pôsobí opäť len pole  $\vec{B}_0$ . Podľa vyššie uvedeného popisu interakcie jadra so statickým externým magnetickým poľom a časovo premenným rádiofrekvenčným magnetickým bude časový vývoj  $\vec{\mu}$  nasledovný: v prvom časovom intervale koná vektor  $\vec{\mu}$  voľnú precesiu okolo  $\vec{B}_0$  s Larmorovou frekvenciou, pričom uhol medzi týmito dvoma vektormi  $\theta_0$  je daný počiatočnými podmienkami; v druhom časovom intervale sa posôbením RF poľa zmení uhol medzi  $\vec{\mu}$  a  $\vec{B}_0$  o hodnotu  $\theta = \gamma B_1 \tau$ ; v poslednom časovom intervale bude konať vektor  $\vec{\mu}$  opäť voľnú precesiu okolo  $\vec{B}_0$  s Larmorovou frekvenciou, avšak teraz s novým uhlom medzi  $\vec{\mu}$  a  $\vec{B}_0$  a to  $\theta_2 = \theta_0 + \theta_1$ . Nakoľko v experimentoch NMR v súčasnej dobe slúži RF cievka aj ako excitačná tak aj akvizičná, natoľko by vo svojej podstate mohol takto jednoduchý experiment NMR pre izolované jadro, prípadne pre slabo interagujúce / neinteragujúce jadrá vyzeráť, pričom najvyšší signál by sme získali na frekvencií RF poľa odpovedajúceho Larmorovej frekvencií (mohli by sme týmto spôsobom hľadať Larmorove frekvencie jadier NMR merateľných, čistých prvkov).

### **3.3 Výberové pravidlá rezonančných prechodov**

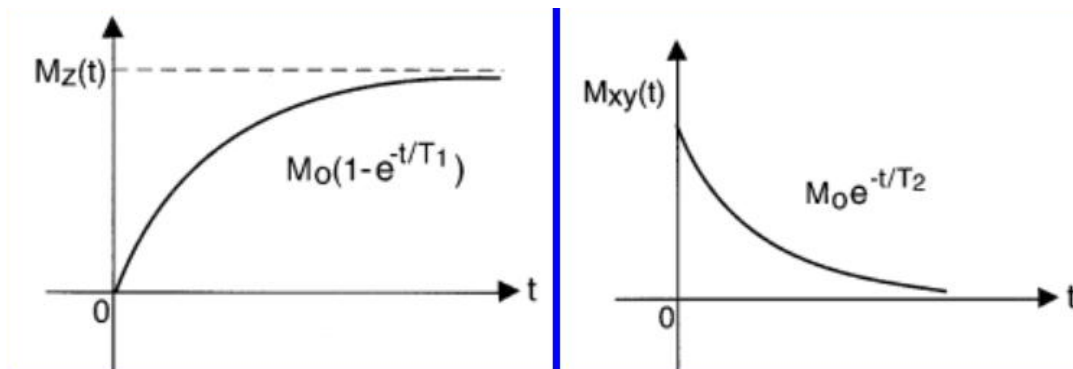
V predošlej časti sme ukázali, aký má vplyv RF magnetické pole na vektor magnetického dipólového momentu jadra a tiež sme spomenuli, že najväčší signál dostávame, ak frekvencia RF poľa odpovedá frekvencií Larmorovej. Teraz sa pozrieme na vplyv RF magnetického poľa na jadro z pohľadu energetických hladín.

Kedže v predošlej časti sme tiež ukázali, že rozdiel energetických hladín jadrového Zeemanovho multipletu je priamo úmerný práve Larmorovej frekvencii, je očividné, že RF magnetické pole, bude pôsobiť ako činiteľ experimentu NMR, pomocou ktorého prechody medzi jednotlivými hladinami jadrového Zeemanovho multipletu indukujeme. Z triviálnych fyzikálnych zákonitostí je jasné, že pomocou RF magnetického poľa excitujeme jadrá zo stavu s nižšou energiou jadrového Zeemanovho multipletu do stavu s energiou vyššou a následnou deexcitáciou týchto častíc do pôvodnej hladiny s nižšou energiou dostaneme signál NMR na RF cievke. Z doteraz uvedených vlastností a zákonitostí by sme však mohli uvažovať akékoľvek prechody medzi energetickými hladinami jadrového Zeemanovho multipletu. V skutočnosti sú však dovolené iba niektoré prechody vyplývajúce s výberových pravidiel rezonančných prechodov, ktoré v tejto kapitole v krátkosti uvedenie (komplexnejší popis je možné nájsť napríklad v [4]). Zo zákona zachovania energie plynie, že energia absorbovaného alebo emitovaného fotónu  $\hbar\omega_0$  musí byť rovná absolútnej hodnote rozdielu energií jednotlivých energetických hladín. Zo zákona zachovania momentu hybnosti plynie, že moment hybnosti interagujúceho fotónu  $\vec{l}$  musí byť rovný rozdielu jadrových spinov v počiatočnom a koncovom stave stacionárneho stavu jadra, a z kvantových pravidiel pre skladanie momentu hybnosti ešte platí, že rozdiel magnetických kvantových čísel jadrového spinu dvoch stacionárnych stavov jadra sa musí rovnať magnetickému kvantovému číslu interagujúceho fotónu s príslušným znamienkom (+ ak sa jedná o emisiu a – pre absorpciu). Zo zákona zachovania parity vyplýva, že podiel parít medzi dvoma stacionárnymi stavmi jadra musí odpovedať parite interagujúceho fotónu, pričom ide ukázať (napríklad v [5],[6]), že fotón reprezentovaný elektrickým multipólom rádu  $2^l$  má paritu  $\Pi = (-1)^l$  a fotón reprezentovaný magnetickým multipólom rádu  $2^l$  má paritu  $\Pi = (-1)^{l+1}$ . Je možné ukázať, že pravdepodobnosť prechodu rýchlo klesá s rastúcim kvantovým číslom  $l$ , takže prakticky vždy ide uvažovať len prechod s najnižším možným rádom multipólu. Z týchto uvedených zákonitostí je možné zistiť, že RF polom ide indukovať rezonančné prechody len medzi dvomi susednými energetickými hladinami jadrového Zeemanovho multipletu. Situácia je iná pri štepení základného stavu jadra za prítomnosti kvadrupólovej interakcie (o ktorej sa zmienime neskôr vid'. 3.6).

### 3.4 Systém slabo interagujúcich jadier, jadrový magnetizmus

Doteraz sme uvažovali len izolované jadro, avšak v reálnej látke sa nachádza celý súbor týchto jadier. Uvažujme teraz súbor týchto jadier za podmienky slabej interakcie medzi nimi. Zavedieme vektor jadrovej magnetizácie ako  $\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i$ . Ak je z nejakého dôvodu  $\vec{M} = 0$ , potom by nebolo možné indukovať prechody medzi hladinami jadrového Zeemanovho multipletu, pretože by boli rovnako populované. Takáto situácia ale v skutočnosti nenastáva, pretože treba zobrať do úvahy tepelnú rovnováhu jadier s okolím, a teda populácia energetických hladín jadrového Zeemanovho multipletu je daná Boltzmannovou štatistikou. Z pohľadu vektora  $\vec{M}$  je tento vektor v tepelnej rovnováhe rovnobežný so smerom externého statického magnetického poľa, tento jav sa nazýva jadrovým paramagnetizmom, ktorý vykazujú prakticky všetky látky (s výnimkou niektorých „exotických“ prípadov).

V systéme slabo interagujúcich jadier sa z dôvodu rôznych fluktuácií a snahy usporiadania systému do stavu s najnižšou energiou uplatnia tzv. relaxačné mechanizmy, ktoré sa podľa svojho pôvodu nazývajú spin-mriežkovou relaxáciou a spin-spinovou relaxáciou. Spin-mriežková relaxácia je zodpovedná za návrat vektora  $\vec{M}$  (po jeho sklopení RF poľom) do pôvodného smeru odpovedajúceho tepelnej rovnováhe; charakteristický relaxačný čas označujeme  $T_1$ . Spin-spinová relaxácia je spôsobená interakciami magnetických dipólových momentov s okolitými fluktuáciami, čo spôsobuje rozfázovanie zložiek magnetizácie kolmej na smer poľa  $\vec{B}_0$  (niektoré interakcie s fluktuáciami by sme mohli nazvať vratnými – aplikáciou vhodného pulzu RF poľa je možné časť týchto zložiek magnetizácie opäť sfázovať); charakteristický čas tejto relaxácie označujeme  $T_2$ . Na obrázku 4 sa nachádza charakteristický priebeh zložiek magnetizácie za pôsobenia relaxačných mechanizmov.



Obr.4: k vysvetleniu relaxačných mechanizmov ( $M_0$  odpovedá veľkosti magnetizácie v tepelnej rovnováhe)

(Zdroj:

[https://warwick.ac.uk/fac/sci/physics/research/condensedmatt/imr\\_cdt/students/stephen\\_day/relaxation/](https://warwick.ac.uk/fac/sci/physics/research/condensedmatt/imr_cdt/students/stephen_day/relaxation/))

Fenomenologické pohybové rovnice pre vektor magnetizácie vrátane relaxačných mechanizmov, ktoré sú výhodné pre skúmanie zmeny magnetizácie avšak nezahŕňujú interakcie jadier medzi sebou a okolím (tieto interakcie uvedieme v kapitole 3.6) sa nazývajú podľa ich autora Blochove rovnice (14), (15):

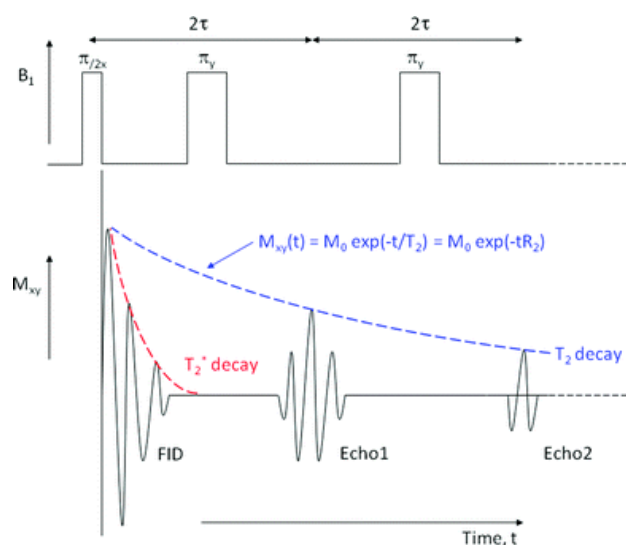
$$\frac{dM_z}{dt} = [\gamma \vec{M} \times \vec{B}_0]_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1}, \quad (14)$$

$$\frac{dM_{xy}}{dt} = [\gamma \vec{M} \times \vec{B}_0]_{xy} - \frac{M_{xy}}{T_2}. \quad (15)$$

### 3.5 Pulzné experimenty NMR

Vo svojej podstate existujú dva základné typy pulzných experimentov NMR pomenovaných podľa typu signálu a to signál voľnej precesie – FID (free induction decay) a signál spinového echa. Experiment FID je založený na aplikácii RF pulzu  $\frac{\pi}{2}$  na látku, kde je vektor magnetizácie v tepelnej rovnováhe. Po aplikácii tohto pulzu sa meria signál časového vývoja magnetizácie, ktorého Fourierovou transformáciou dostaneme spektrum NMR so signálmi na frekvenciách, ktoré odpovedajú precesiam zložiek magnetizácie (tieto frekvencie sa môžu líšiť od  $\gamma B_0$  z dôvodu interakcií v látke, a teda tieto odlišnosti tvoria zmysel spektroskopie NMR

– poukazujú na lokálne interakcie jadier s okolím). Pri experimentoch spinového echa sa po sklopení magnetizácie do osi kolmej k poľu  $\vec{B}_0$  RF pulzom  $\frac{\pi}{2}$  a rozfázovaní zložiek magnetizácie aplikuje jeden alebo séria RF pulzov  $\pi$ , ktoré majú za úlohu opätovné sfázovanie zložiek magnetizácie a následne sa zaznamenáva signál časového vývoja priečných zložiek magnetizácie, pričom spektrum NMR dostaneme podobne Fourierovou transformáciou singálu spinového echa. Obrázok multipulznej série CPMG (podľa autorov Carr-Purcell-Meiboom-Gill) spolu s charakteristickým signálom FID a spinového echa sa nachádza na obr. 5.



Obr. 5: Multipulzná sekvencia CPMG a výsledný signál NMR

(Zdroj: <http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleHtml/2012/AY/c2ay05420e>)

### **3.6 Interakcie jadier s lokálnym okolím a aplikácia na (para)magnetické látky**

Veľkosť interakcií jadra v látke so svojim okolím závisí predovšetkým na type tejto látky hlavne z magnetického hľadiska. Tieto interakcie, nazveme ich vnútornými je možné rozdeliť na dva typy a to na magnetické a elektrické.

Medzi vnútorné magnetické interakcie patrí priama dipól-dipólová magnetická interakcia jadier a magnetická interakcia jadra s elektrónovým okolím (elektróny vo vlastnom obale, chemických väzbách, vodivostné...). V prípade diamagnetických látok je vplyv magnetickej interakcie s elektrónmi slabý a je pre ňu možné použiť prvý resp. druhý rád poruchovej teórie čo vedie na tzv. chemický posuv rezonančných čiar a nepriamu magnetickú dipól-dipólovú jadrovú interakciu

sprostredkovnú elektrónovými obalmi. V prípade látok paramagnetických je magnetická inetrakcia väčšia a už sa ju ďalej nedá zanedbávať, ale je ju nutné uvažovať ako plnohodnotnú interakciu k dipól-dipólovej jadrovej magnetickej interakcií. V prípade látok so spontánnou magnetizáciou je vplyv magnetickej interakcie jadier s elektrónmi v podstate dominantným vplyvom, ktorý častokrát rádovo prevyšuje aj veľkosť externého magnetického statického poľa, ktoré potom pre samotné meranie spektra NMR nie je nutné, pretože jeho funkciu nahradzuje práve táto inetrakcia. V prípade paramagnetických látok a látok so spontánnym magnetickým usporiadaním sa táto interakcia (magnetická interakcia jadra s elektrónmi) nazýva hyperjemnou interakciou popísanou hamiltoniánom hyperjemnej magnetickej interakcie (16) (doplňujúca literatúra napríklad [7]):

$$\hat{H}_{hf} = \frac{\mu_0}{2\pi} \gamma_e \gamma \hbar^2 \hat{I} \cdot \left( \frac{\hat{l}_e}{r^3} + \frac{1}{r^3} \left( \frac{3\vec{r}(\hat{s} \cdot \vec{r})}{r^2} - \hat{s} \right) + \frac{8}{3} \pi \hat{s} \delta(r) \right), \quad (16)$$

kde  $\mu_0$  je permeabilita vákua,  $\gamma_e$  je elektrónový gyromagnetický pomer,  $\hat{l}_e$  je operátor orbitálneho momentu hybnosti elektrónu,  $\vec{r}$  je polohový vektor,  $\hat{s}$  je operátor spinu elektrónu a  $\delta$  je Diracova funkcia. Prvý člen hamiltoniánu (16) predstavuje orbitálny člen, druhú člen dipól-dipólovú interakciu magnetických momentov (spin elektrónu – jadrový spin), tretí člen Fermiho kontaktnú interakciu (pre elektróny s nenulovou pravdepodobnosťou výskytu v mieste jadra – tzn. s elektróny). Na základe rovnice (4) je očividné, že túto interakciu je možné popisovať ako interakciu jadra s hyperjemným magnetickým poľom (17):

$$\hat{B}_{hf} = -\frac{\mu_0}{2\pi} \gamma_e \hbar \left( \frac{\hat{l}_e}{r^3} + \frac{1}{r^3} \left( \frac{3\vec{r}(\hat{s} \cdot \vec{r})}{r^2} - \hat{s} \right) + \frac{8}{3} \pi \hat{s} \delta(r) \right). \quad (17)$$

Pre pochopenie elektrickej interakcie jadra s okolím (elektrickým poľom elektrónov a ostatných jadier) a jej účinkov na spektrum NMR je nutné urobiť nasledujúci hlbší rozbor ako len uviesť výsledné vzťahy a ich interpretáciu. Predpokladajme teda, že jadro (v tejto kapitole s nenulovou hodnotou jadrového spinu) sa nachádza z jeho pohľadu v istom vonkajšom elektrickom poli s elektrickým potenciálom  $\varphi(\vec{r})$ . Je známe, že jadro v stacionárnom stave s jadrovým spinom

$I = \frac{1}{2}$  má sférické roloženie elektrického náboja ale pre jadrá so spinom  $> \frac{1}{2}$  je rozloženie náboja iba osovo symetrické. Ďalej je známe, že elektrická energia v poli  $\varphi(\vec{r})$  je (18):

$$W = \int_{\text{jadro}} \rho_N(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) dV, \quad (18)$$

kde  $\rho_N(\vec{r})$  má význam hustoty elektrického náboja jadra. V tomto momente urobíme tzv. multipólový rozvoj potenciálu  $\varphi(\vec{r})$  v strede jadra so súradnicami  $\vec{r} = (0,0,0)$  (19):

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi(0) + \sum_i \left. \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \right|_{\vec{r}=\vec{0}} x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left. \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{\vec{r}=\vec{0}} x_i x_j + \dots \quad (19)$$

Pričom prvý člen v (19) má význam potenciálu bodového náboja, ktorý v energií (18) len posúva energetické hladiny, avšak nemení energetické vzdialenosti medzi nimi, takže sa v NMR neuplatní. Druhý člen má význam po dosadení do (18) energie elektrického dipólu, lenže nakoľko jadro má osovú (prípadne sférickú) symetriu, nakoľko bude tento člen v energií (18) identicky nulový. Tretí člen po dosadení do (18) má význam energie elektrického kvadrupólu a to je práve najnižší člen, ktorý sa uplatní v energií (18), pretože je nenulový a v energií  $W$  závisí na orientácii jadra voči potenciálu  $\varphi(\vec{r})$ . Ostatné členy je možné považovať za zanedbateľne malé. Na základe týchto skutočností je možné prepísať (18) do tvaru (20):

$$W_Q = \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij} \left( \int_{\text{jadro}} x_i x_j \rho_N(\vec{r}) dV \right), \quad (20)$$

kde sme zaviedli tenzor  $V_{ij} = \left. \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{\vec{r}=\vec{0}}$ . Zavedením parametra asymetrie

$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ , tenzorového operátoru kvadrupólového momentu

$$\hat{Q}_{ij} = e \sum_{k(\text{protony})} \left( 3 \frac{\hat{x}_i^{(k)} \hat{x}_j^{(k)} + \hat{x}_j^{(k)} \hat{x}_i^{(k)}}{2} - \delta_{ij} \hat{r}^{2(k)} \right) \quad (\text{diagonalizáciou a uváženia osovej})$$



symetrie dostaneme iba jeden nezávislý element, ktorý označíme  $Q$  a nazýva sa jednoducho kvadrupólovým momentom), tenzorového operátoru

$$\hat{S}_{ij} = 3 \frac{\hat{I}_i \hat{I}_j + \hat{I}_j \hat{I}_i}{2} - \delta_{ij} |\hat{I}|^2, \text{ použitím Wiegner-Eckartovej vety a následnej série úprav}$$

dostávame obecný hamiltonián elektrickej interakcie jadra s okolím (podľa svojho jediného pre NMR významného členu nazývanej elektrickou kvadrupólovou interakciou):

$$\hat{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2)). \quad (21)$$

Ešte musíme poznamenať, že hodnoty  $Q$  sú pre jednotlivé izotopy tabelované a pre jadrá s  $I \leq \frac{1}{2}$  sa táto interakcia neuplatní, čiže elektrická kvadrupólová interakcia sa

uplatní iba pre jadrá so spinom  $I > \frac{1}{2}$ . V prípade elektrického poľa na jadre s osovou symetriou je parameter asymetrie nulový a štepenie energetických hladín nastáva podľa  $m_I^2$  (zo vzťahu (21) a úpravou). V prípade elektrického poľa s kubickou symetriou je hamiltonián (21) nulový a teda sa elektrická kvadrupólová interakcia neuplatní. Ešte dôkladnejší rozbor tejto interakcie je možné nájsť napríklad v [4].

Podľa zastúpenia jednotlivých interakcií môžu teda v energetických hladinách jadrových spinov nastať rôzne situácie, či už ich posúvanie alebo štepenie. Z tohoto dôvodu je nutné premerať v spektroskopii NMR širšie frekvenčné okolie Larmorovej frekvencie a z výsledného spektra je možné na spomínané interakcie usudzovať.

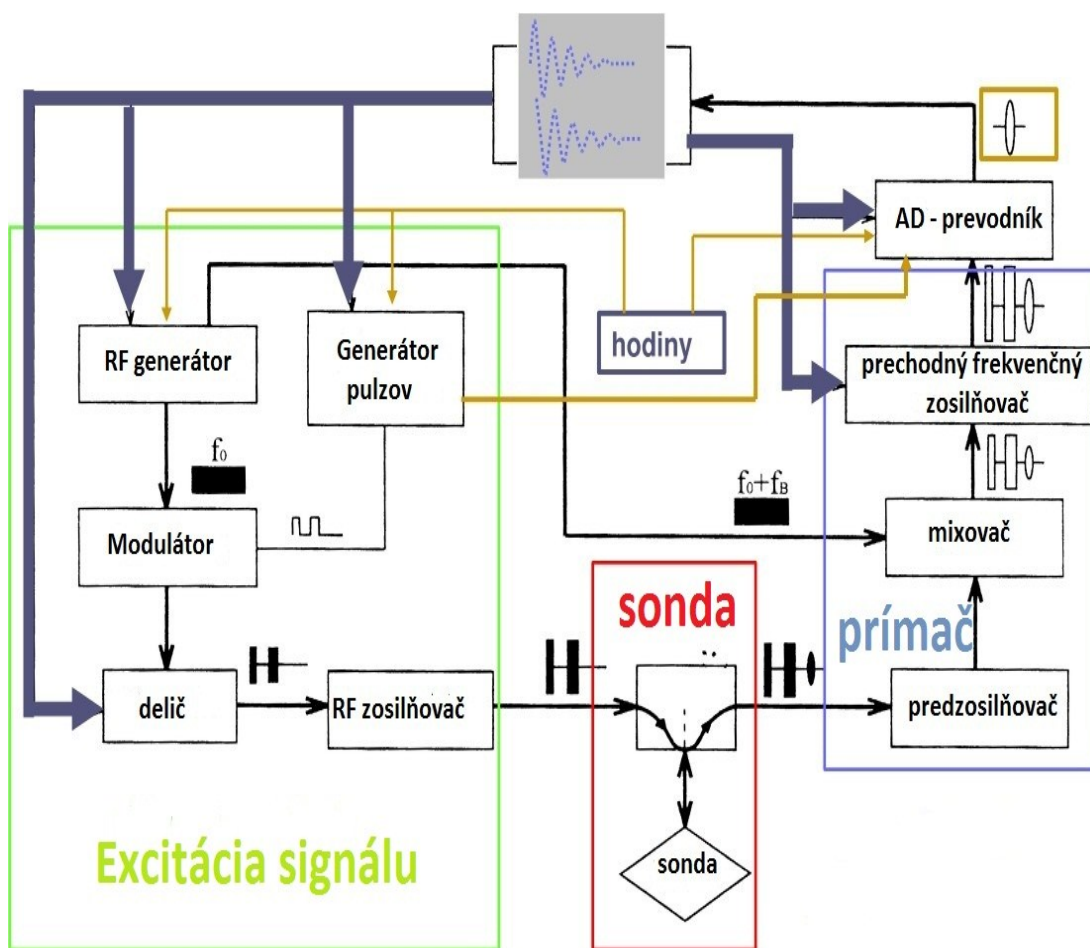
Novou vlastnosťou odlišujúcou NMR v magneticky usporiadaných látkach od látok magneticky neusporiadaných je zosilnenie rádiovfrekvenčného magnetického poľa – toto magnetické pole vyvoláva vo vzorku časovo premenné procesy magnetizácie, v dôsledku čoho sa menia magnetické momenty elektrónov, takže aj vektor efektívneho magnetického poľa mení svoj smer. V tomto prípade vzniká vysokofrekvenčná zložka lokálneho magnetického poľa a amplitúda celkového vysokofrekvenčného magnetického poľa pôsobiaceho na jadrá je oveľa väčšia ako externého magnetického poľa. Zavádzame zosilňovací faktor  $\eta$  vzorcom (22):

$$\eta = \frac{B_2}{B_{ext}}, \quad (22)$$

kde  $B_2$  je amplitúda vysokofrekvenčného poľa,  $B_{\text{ext}}$  je externé magnetické pole (ďalší popis sa nachádza napr. v [4]) .

### ***3.7 Experimentálna aparátúra spektroskopie NMR***

Experimentálne vybavenie v podstate každej aparátúry NMR sa v dnešnej dobe skladá zo spektrometra NMR obsahujúceho ako excitačnú tak akvizičnú trasu, NMR sondy, skúmaného vzorku a počítača na záznam a spracovanie dát. Do NMR sondy sa umiestňuje vzorok v RF cievke, ktorá je súčasťou RF obvodu slúžiaceho na prispôsobovanie a nastavenie požadovanej frekvencie RF poľa. Podľa typu merania sa sonda umiestňuje buď do supravodivého magnetu (pre merania v externom statickom magnetickom poli) prípadne so systémom chladenia (pre merania teplotných závislostí vo vonkajšom magnetickom poli), alebo sa umiestňuje do kryostatu s rôznymi funkciami nastavenia teploty a teplotného média. RF signál zo sondy vystupuje cez predzosilňovač do spektrometra NMR riadeného PC. Spektrometer pozostáva z rôznych integrálnych častí ako sú napríklad generátor pulzov, syntetizér, výkonový zosilňovač, zmiešavač, zosilňovač, synchronný detektor, analógovo digitálny prevodník.



Obr. 6: Schéma NMR spektrometra

(Zdroj: autor)

## 4 Jadrová magnetická rezonancia v perovskitoch

### $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$

#### 4.1 Pôvod a charakterizácia vzorkov

V čase vzniku tejto práce sme pre experimenty mali k dispozícii štyri vzorky perovskitovej série (štruktúra vid'. kapitola 2) vzorkov  $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$  a to tri polykryštalické od doktora Ploceka z Ústavu anorganickej chémie Akadémie Vied Českej republiky v Řeži a jeden monokryštalický vzorok od doktora Laguty (Fyzikální ústav Akadémie Vied). Pre lepší prehľad sme si označili všetky vzorky pracovnými názvami, ktoré budem ďalej používať – tabuľka číslo 1.

Tab. 1: Označenie meraných vzorkov

Vzorok	Pracovný názov
$\text{Pb}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$ (polykryštal)	PFN
$\text{Pb}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$ (monokryštal)	PFN SC
$\text{Ba}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$ (polykryštal)	BFN
$\text{Pb}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$ (polykryštal)	PBFN

Vzorok PFN bol pomocou experimentálnej metódy NMR nameraný a interpretovaný už v mojej bakalárskej práci [8], avšak z dôvodu porovnania NMR spektier jednotlivých vzorkov a vyplynutia nových skutočností v priebehu uplynulých dvoch rokov sa aj v tejto práci budú niektoré NMR spektrá PFN vzorku nachádzať.

Podľa dokumentácie od doktora Ploceka (interná korešpondencia) uvedených polykryštalických vzorkov z hľadiska prípravy a röntgenovej difrakčnej analýzy je možné usudzovať, že príprava vzorku uvedeného zloženia neobsahujúceho atómy olova je pomerne jednoduchá (prostým zlisovaním a následným žiňaním) a obsahuje čistú perovskitovú fázu narozdiel od vzorkov olovo obsahujúcich. V prípade polykryštalických vzorkov PFN a PBFN je príprava technicky náročnejšia (podrobne popísaná v mojej bakalárskej práci [8]) a tieto vzorky obsahujú okrem väčšinovej perovskitovej fáze aj fázu pyrochlórovú (jednotky molárných percent). Výhodou uvedených polykryštalických vzorkov sa pred samotnými experimentami NMR zdala

ich obohatenosť izotopu  $^{57}\text{Fe}$  na približne 20%, avšak počas experimentov sa ukázalo, že z hľadiska NMR nezohrala svoju prepokladanú úlohu. Túto vlastnosť, pre ďalšiu charakterizáciu by však využila experimentálna metóda Mössbauerovej spektroskopie. Dokumentáciu monokryštalického vzorku PFN SC sa nám nepodarilo získať, takže ohľadom čistoty tohto vzorku môžeme vychádzať len z článkov odborných periodík venovaných iným monokryštalickým vzorkom perovskitov v princípe podobného zloženia (napríklad [9]).

Pomocou experimentálnej metódy jadrovej magnetickej rezonancie je v princípe možné merať spektrá NMR na všetkých atómoch, ktoré naše vzorky obsahujú z dôvodu výskytu aspoň jedného izotopu s nenulovým jadrovým spinom (viď. kapitola 3). Konkrétne sa jedná o izotopy atómov uvedených v tabuľke číslo 2 vrátane prirodzeného percentuálneho zastúpenia a hodnôt jadrových spinov (zdroj: [10]).

Tab. 2: Prehľad NMR merateľných izotopov v našich vzorkoch vrátane prirodzeného percentuálneho zastúpenia a jadrového spinu

Izotop	Prirodzené zastúpenie (%)	Jadrový spin
$^{207}\text{Pb}$	22,1	$\frac{1}{2}$
$^{137}\text{Ba}$	11,23	$\frac{3}{2}$
$^{135}\text{Ba}$	6,59	$\frac{3}{2}$
$^{57}\text{Fe}$	2,12	$\frac{1}{2}$
$^{93}\text{Nb}$	100	$\frac{9}{2}$
$^{17}\text{O}$	0,04	$\frac{5}{2}$

V našich NMR experimentoch sme však merali len na niektorých vybraných izotopoch atómov z vyššie uvedených. Konkrétne sme nerobili experimenty z pohľadu  $^{17}\text{O}$ , z dôvodu malého percentuálneho zastúpenia tj. nemerateľného z pohľadu NMR (signál by bol na úrovni šumu), taktiež sme nerobili experimenty

z pohľadu  $^{135}\text{Ba}$ , z toho dôvodu, že by sme nedostali novú fyzikálnu informáciu, než tú, ktorú by sme mohli dostať (resp. sme dostali) z merania na izotope  $^{137}\text{Ba}$  (tieto dva izotopy by sa líšili na základe rovnakých jadrových spinov iba hodnotou Larmorovej frekvencie, prípadne meracích parametrov). Čo sa týka experimentov NMR na izotope železa  $^{57}\text{Fe}$ , tie sme urobili iba vo vzorkoch PFN a BFN v nulovom externom magnetickom poli pri teplote 4,2K v kvapalnom hélíu, pričom odpovedajúce NMR spektrum vzorku PFN bolo už opäť uvedené v mojej bakalárskej práci [8]. V tejto práci sa toto spektrum nenachádza z dôvodu vyplynutia nových fyzikálnych faktov, konkrétne sa nám krátko po obhájení bakalárskej práce podarilo získať (opäť od dr. Ploceka) vzorok čistej pyrochlórovej fáze, po premeraní ktorého na izotope železa  $^{57}\text{Fe}$  jadrovou magnetickou rezonanciou sa ukázalo, že namerané NMR spektrum bolo rovnaké ako pre vzorok PFN a tým pádom NMR signál nameraný vo vzorku PFN na izotope železa  $^{57}\text{Fe}$  pochádzal práve od tejto „nečistoty“. Podľa dokumentácie pyrochlórovú fázu obsahuje aj vzorok PBFN takže z rovnakého dôvodu bolo NMR meranie na uvedenom izotope železa bezpredmetné. Vzorok BFN by mal obsahovať čistú perovskitovú fázu (opäť podľa dokumentácie), takže sme merali tiež širokofrekvenčné spektrum NMR zahŕňajúce aj NMR spektrum  $^{57}\text{Fe}$ . Zo zjavných uvedených dôvodov sme pomocou experimentálnej metódy NMR merali všetky uvedené vzorky a teda podľa vyššie uvedeného konkrétne na izotopoch  $^{93}\text{Nb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{137}\text{Ba}$   $^{57}\text{Fe}$ ; pričom sme sa rozhodli zamerať na doplnenie fázového diagramu uvedených perovskitových vzorkov predovšetkým z magnetického pohľadu (neúplný fázový diagram z magnetického hľadiska je možné nájsť v [12]). Na týchto uvedených izotopoch uvedených vzorkov sme merali teplotnú závislosť NMR spektier (okrem  $^{57}\text{Fe}$ ) v externom magnetickom poli 9,4 T v teplotnom rozsahu od izbovej teploty po teplotu približne 12 K s teplotnou odchylkou určenou ohadom z kolísania teploty počas merania 1 K, teplotný krok odpovedal 50K, pričom v niektorých prípadoch sme sa rozhodli z dôvodu výskytu zvláštnych trendov spektier oproti predpokladaným niektoré teploty v uvedenom rozsahu doplniť.

Chladenie vzorku sme zabezpečili umiestnením vzorku v sonde do prietokového kryostatu umiestneného do uvedeného externého magnetického poľa tvoreného supravodivým magnetom. Chladiacou kvapalinou bolo tekuté hélium s bodom varu pri bežnom tlaku cca 4,2 K, ohrev na požadovanú teplotu bol

zabezpečený odporovým kúrením. Systém chladenia je opäť široko popísaný v bakalárskej práci [8].

Príprava vzorkov pred samotným NMR meraním na konkrétnom izotope spočívala v obalení vzorku do teflónovej pásky z dôvodu predovšetkým mechanického upevnenia a lepšej manipulácie; výrobe rádiofrekvenčnej cievky, ktorú sme vyrábali vlastnoručne pre meranie na každom izotope a vzorku zvlášť tzv. metódou pokus-omyl dovtedy, kým po naletovaní cievky so vzorkom do sondy budiace frekvencie neodpovedali predpokladanému rozsahu distribúcie rezonančných frekvencií.

Samotné NMR merania sme prevádzali pomocou (tzv. home-made) dvoj kondenzátorovej ladiacej sondy (okrem širokofrekvenčného NMR spektra vozru BFN v nulovom externom magnetickom poli). Ladenie tejto sondy na požadovanú frekvenciu sa nastavuje pomocou dvoch mechanických tiahel na príruby sondy. Elektrická schéma rozonančného obvodu sa nachádza opäť v mojej bakalárskej práci [8].

Výstupom našich experimentov ako aj všeobecných experimentov NMR sú predovšetkým spektrá NMR. Pred samotným meraním takýchto spektier je však nutné premeranie a nastavenie vhodných meracích parametrov, z ktorých vymenujeme a popíšeme tie najdôležitejšie. V prvom rade (pri pulzných experimentoch NMR – náš experiment) je nutné vybrané prípadne vytvorenie vhodnej pulznej sekvencie. V prípade NMR meraní na pevných látkach sa častokrát využíva tzv. CPMG sekvencia (pomenovaná podľa autorov Carr-Purcell-Meiboom-Gill) skladajúca sa z prvého  $90^\circ$  pulzu nasledovaná sériou  $180^\circ$  pulzov. Túto pulznú sekvenciu sme používali pre všetky naše merania. Po výbere pulznej sekvencie je nutné nastavenie dĺžky trvania jednotlivých pulzov (dve hodnoty: dĺžka trvania prvého pulzu a dĺžka trvania ostatných pulzov pre spomínanú CPMG pulznú sekvenciu) a vzdialenosti medzi pulzami v časovej škále. Parametre trvania pulzov sa nastavujú zo závislosti intenzity na frekvencii odpovedajúcej maximu spektrálnej čiary pre rôzne hodnoty týchto parametrov a následnom výbere najvhodnejších pre daný izotop a materiál. Časové parametre rozostupov medzi pulzami sa spravidla nastavujú tak, aby trvanie jednotlivých spinových ech neprekročilo tieto hodnoty a zároveň aby sa neakumulovali signály šumu po odoznení spinového echa. Dĺžky trvania pulzov a dĺžky rozostupov medzi nimi odpovedali rádovo jednotkám až desiatkám mikrosekúnd.

Ďalším dôležitým parametrom merania je tzv. budenie. Parameter budenia odpovedá "sile" (resp. útlmu z maximálneho výkonu zosilňovača) použitých pulzov. Jeho nastavenie odpovedá zmeraniu závislosti intenzity signálu na frekvenciách maxima spektrálnej čiary pre rôzne jeho hodnoty a výbere takej hodnoty parametra budenia, ktorý odpovedá maximálnemu signálu (hodnoty v našich experimentoch odpovedali približne 10 – 35 dB, pričom 0 dB odpovedá výkonu cca 500 W).

Ďalším parametrom je časový parameter úmerný spin-mriežkovej relaxačnej dobe. Tento parameter sa určuje opäť zmeraním intenzity spektrálnej čiary na frekvenciách odpovedajúcej jej maximu pre rôzne hodnoty tohto parametra. Táto charakteristika teoreticky pripomína rastúcu exponenciálu tvaru  $\sim 1 - e^{-\frac{t}{T_1}}$  a teda používaná hodnota sa vyberá tak, aby experiment netrval príliš dlho a tak aby bol systém dostatočne zrelaxovaný t.j. z časti, kde je možné túto funkciu aproximovať lineárnou funkciou. V našich experimentoch sa táto hodnota pohybovala rádovo v desiatkách až stovkách milisekúnd.

Posledným parametrom, ktorý bolo potrebné nastaviť je počet skenov. Je zrejmé, že čím je táto hodnota vyššia, tým je signál odpovedajúci vzorku väčší a zároveň sa potlačuje signál odpovedajúci náhodnému šumu (z dôvodu priemerovania), pomer signálu k šumu rastie s druhou odmocninou počtu skenov. Na druhú stranu použitie väčšieho počtu skenov výrazne predlžuje čas experimentu. Takže táto hodnota sa volí kompromisom medzi spomínanými argumentami. V našich experimentoch sa počet skenov výrazne líšil podľa meraného vzorku a izotopu v rozmedzí cca 2000 – 65 000 skenov. Takéto nastavenie správnych meracích parametrov trvalo niekoľko hodín/dní.

Po nastavení všetkých meracích parametrov sme merali spektrá NMR pre každý vyššie uvedený izotop a vzorok zvlášť z uvedených dôvodov. Pri meraní spektier pevných látok sú spektrálne čiary voči spektroskopii NMR vysokého rozlíšenia výrazne širšie a teda pre každý bod merania sme museli naladiť rezonančný obvod na požadovanú frekvenciu spôsobom, ktorý je uvedený vyššie. Spôsob spracovania nameraných spektier NMR sa nachádza v príslušných nasledujúcich podkapitolách. Meranie jedného NMR spektra trvalo približne 8-16 hodín.



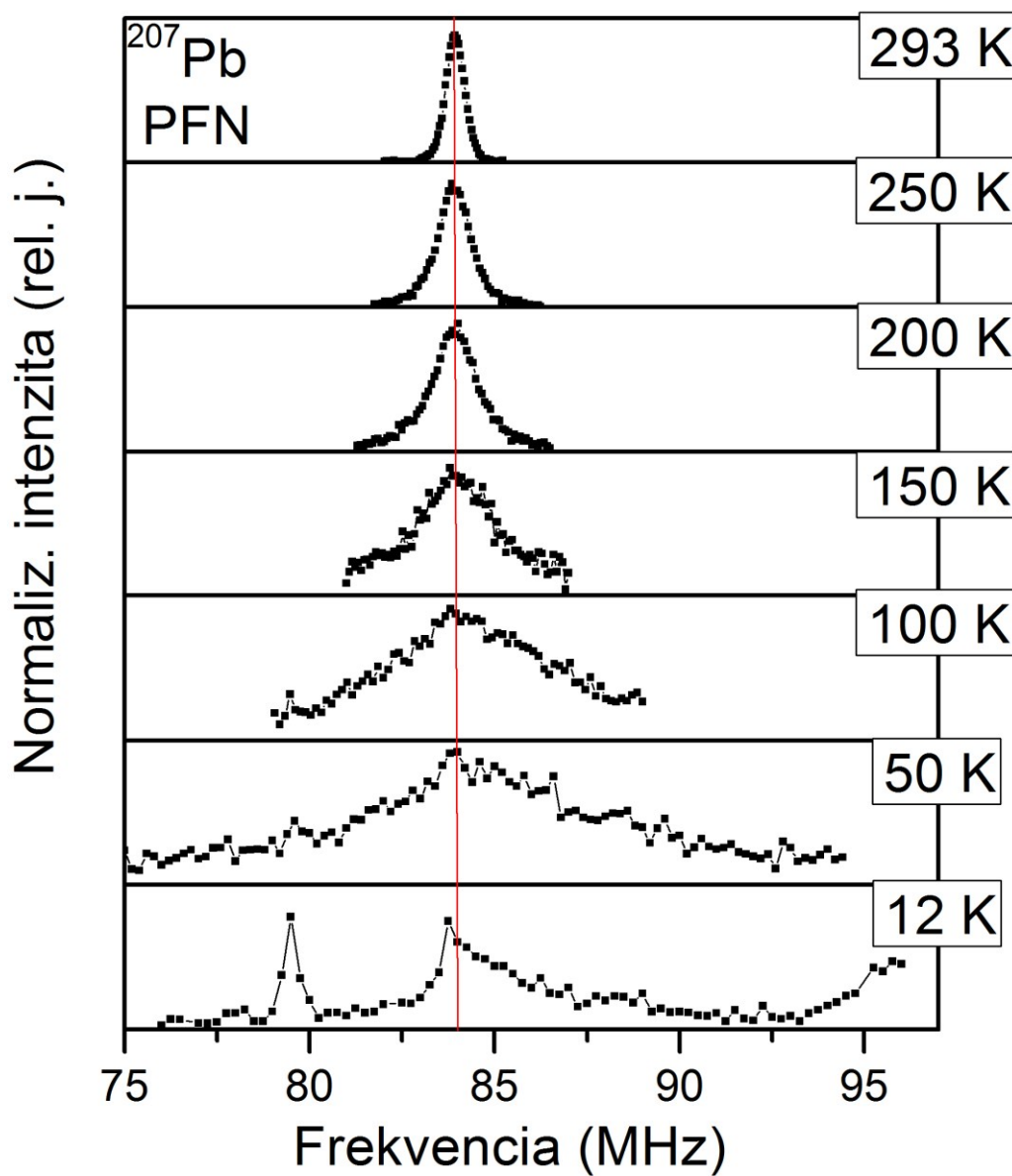
## 4.2 Kvalitatívny popis spektier $Pb_xBa_{1-x}(FeNb)_{0.5}O_3$

V tejto kapitole v krátkosti popíšeme ako sme spracovali jednotlivé NMR spektrá pre kvalitatívny popis teplotných závislostí NMR spektier, následne v jednotlivých podkapitolách uvedieme teplotné závislosti spektier rozdelené podľa izotopov vrátane ich popisu a prvotných možných interpretácií a nakoniec uvedieme a popíšeme namerané NMR širokofrekvenčné spektrum vzorku BFN merané v nulovom externom magnetickom poli pri teplote varu tekutého hélia (cca 4,2K) obsahujúce aj izotop  $^{57}Fe$ , v samostatnej podkapitole.

Jednotlivé spektrá NMR pre ich teplotnú závislosť sme najprv museli "poskladať" z viacerých častí z časových dôvodov a dôvodu občasných chyby spektrometra. Potom sme odstránili občasnú spektrálnu čiaru, ktoré odpovedali rádiokvencným poruchám predovšetkým rádiovému vysielaniu (na základe pozícií čiar, tvaru spinových ech atď.). Náš používaný program na prvotné vyhodnocovanie NMR spektier (vytvorený skupinou NMR oddelia MFF UK s názvom "NMR FILIP") umožňuje vyhodnotenie NMR spektier z rôznych parametrov; my sme si pre naše vyhodnotenie spektier NMR vybrali závislosť maximálnej relatívnej intenzity signálu po Fourierovej transformácii na excitačnej frekvencii. Teplotnú závislosť spektier NMR pre kvalitatívny popis sme vyhodnocovali z celkového počtu spinových ech z dôvodu lepšej prehľadnosti, aj keď pre rôzne teploty sa relevantný počet ech líšil z dôvodu zmeny spin-spinovej relaxačnej doby. Z dôvodu rozdielneho počtu skenov pre jednotlivé NMR spektrá sme všetky NMR spektrá normovali na 1 sken podelením nameraných relatívnych intenzít odpovedajúcim počtom skenov. Škálovanie normalizovaných intenzít teplotných závislostí NMR spektier pre ich kvalitatívny popis sme urobili tak, aby boli spektrá NMR v teplotných závislostiach prehľadné (t.j. škálovanie relatívnych intenzít v teplotných závislostiach spektier je rozdielne pre každú teplotu). Vyhodnotenie širokofrekvenčného NMR spektra vzorku BFN sme vyhodnotili mierne odlišným spôsobom predovšetkým z dôvodu šírky tohoto spektra a teda závislosti intenzity signálu na ďalších parametroch, ktoré sú v teplotných závislostiach spektier NMR irelevantné (resp. zanedbateľné). Spôsob spracovania širokofrekvenčného spektra NMR uvedieme v príslušnej podkapitole.

#### 4.2.1 Teplotná závislosť NMR spektier $^{207}\text{Pb}$

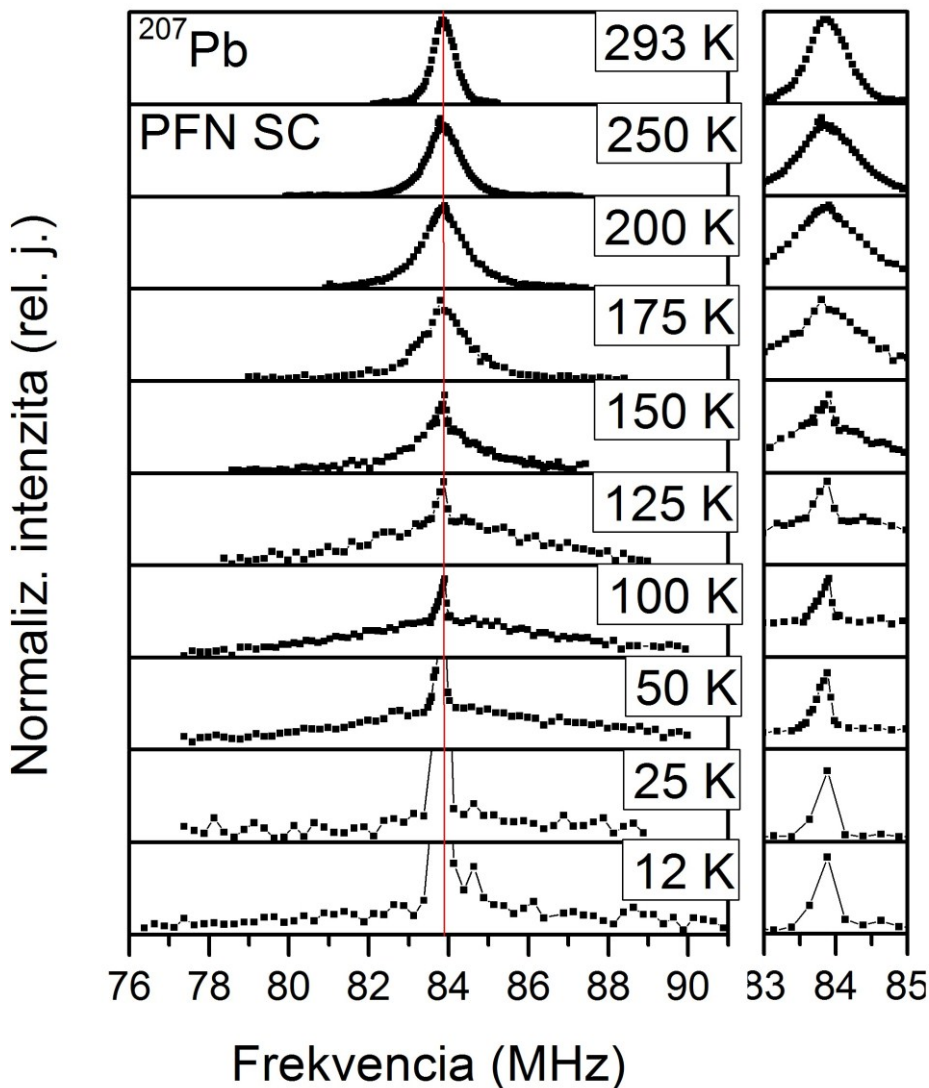
Teplotnú závislosť NMR spektier  $^{207}\text{Pb}$  sme merali vo vzorkoch PFN, PFN SC a PBFN.



Obr. 7: Teplotná závislosť spektier NMR izotopu  $^{207}\text{Pb}$  vzorku PFN v externom magnetickom poli 9,4 T

Z teplotnej závislosti NMR spektier na obrázku 7 je možné vidieť pre všetky teploty okrem 12K jednu pomerne širokú spektrálnu čiaru rozširujúcu sa

s klesajúcou teplotou. Jedna spektrálna čiara odpovedá jednej nožnej pozícii olovnatého atómu v perovskitovej kubickej štruktúre konkrétne v strede kocky tvorenej železnými a nióbovými atómami. Taktiež sa pre izotop  $^{207}\text{Pb}$  neuplatní kvadrupólová interakcia (s dôvodu jadrového spinu  $1/2$  viď kapitola 3.6) a šírku čiary teda nie je možné vysvetliť touto interakciou. Šírku čiary je možné v princípe vysvetliť na základe natransferovaného hyperjemného magnetického poľa od susedných atómov Fe a dipolárneho magnetického poľa pochádzajúceho od atómových momentov Fe, ktoré sa pričítajú k externému magnetickému poľu, alebo dipólovou magnetickou interakciou s ostatnými jadrami, pričom táto interakcia bude pravdepodobne malá voči ostatným interakciám (predpokladané bežné hodnoty dipolovej magnetickej inetrakcie jadro-jadro sú rádovo v jednotkách ppm), alebo distribúciou chemických posunov (tieto chemické posuny sú tiež malé viď kvantitatívna časť). Rozširovanie spektrálnej čiary s klesajúcou teplotou je možné vysvetliť na základe toho, že pri vysokej teplote je tepelný pohyb magnetických momentov Fe veľmi rýchly a teda príspevok k lokálnemu magnetickému poľu na olove sa viac streduje k nule ako pri nižších teplotách, pričom charakteristická NMR frekvencia zostáva nezmenená. Pod teplotou približne 150 K (Néelova teplota) vzorok PFN prechádza do antiferomagnetického usporiadania [13], čo na základe uvedenej teplotnej závislosti spektier NMR nemôžeme v tejto chvíli potvrdiť ani vyvrátiť. Rozširovanie spektrálnej čiary by však v oboch prípadoch pretrvávalo ďalej, nakoľko silné externé magnetické pole 9,4 T môže toto antiferomagnetické usporiadanie povedzme prekonať. Na teplote 12 K je vidieť pôvodnú širokú spektrálnu čiaru doplnenú o nové spektrálne čiary a to na frekvenciách približne 79 MHz, 83,5 MHz a začínajúcu čiaru v okolí 96 MHz. Poslednú z nich prisudzujeme začiatku spektra  $^{93}\text{Nb}$ . Ostatné dve čiary si zatiaľ nevieme vysvetliť ale môžu odpovedať prechodu vzorku do novej magnetickej fázy (niektoré vedecké články sa na tejto teplote zmieňujú o tzv. spinovom skle napríklad [14]).



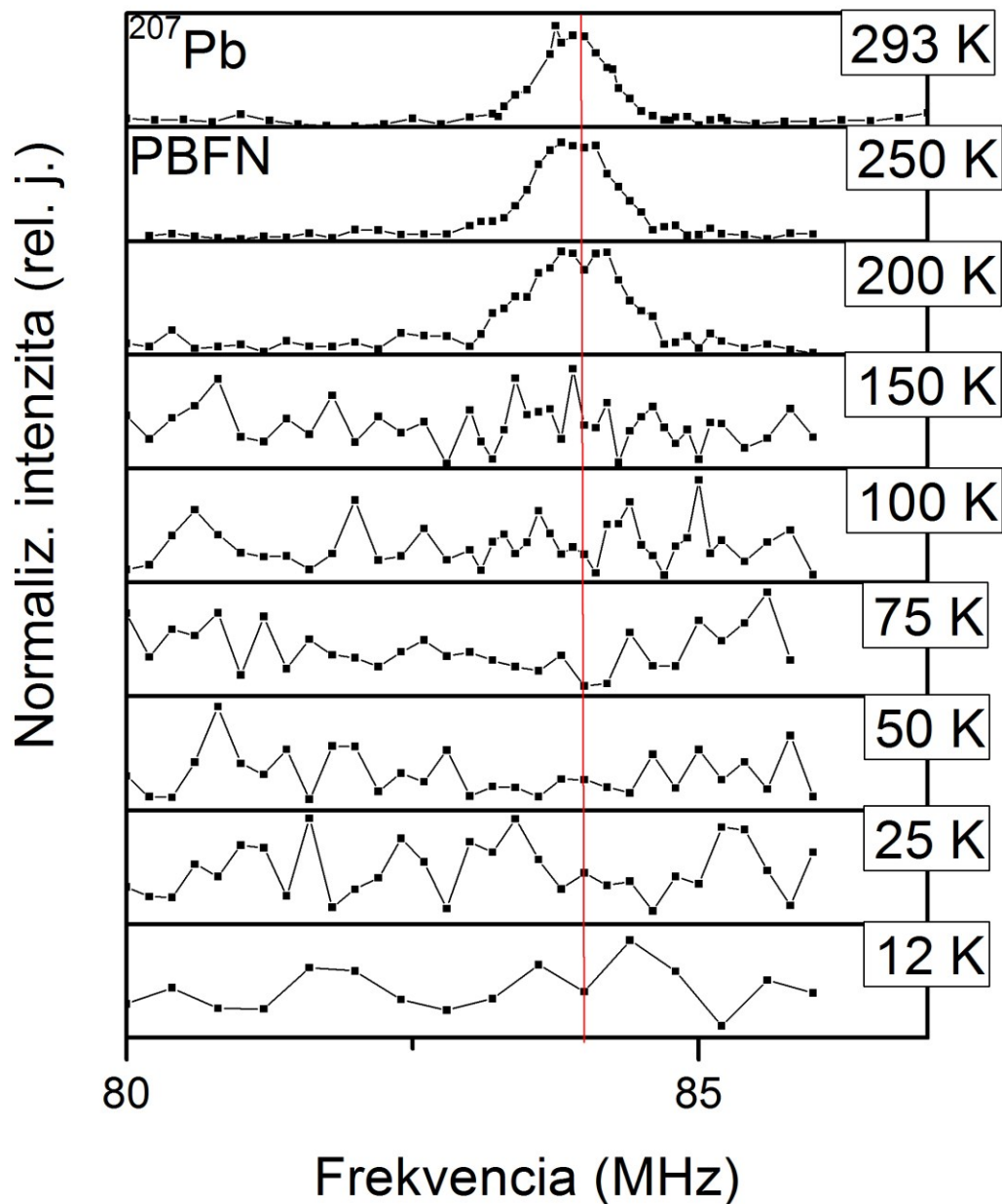
Obr. 8: Teplotná závislosť spektier NMR izotopu  $^{207}\text{Pb}$  vzorku PFN SC v externom magnetickom poli 9,4 T

Z obrázku číslo 8 je možné vidieť, že teplotná závislosť NMR spektier izotopu  $^{207}\text{Pb}$  sa na všetkých meraných teplotách skladá zo superpozície dvoch čiar a to z úzkej a širokej komponenty. Úzka komponenta sa z klesajúcou teplotou nerozširuje a ani sa nemení jej frekvenčná pozícia. Narozdiel od tejto komponenty, široká komponenta vykazuje rozširovanie s klesajúcou teplotou a prakticky identické správanie ako spektrálna čiara izotopu  $^{207}\text{Pb}$  v polykryštalickom vzorku PFN (okrem teploty 12 K). Širokú komponentu je teda možné interpretovať rovnako ako v polykryštalickom vzorku PFN s rovnakým mechanizmom rozširovania. Už

z obrázku 8 je možné odhadnúť, že integrálna intenzita úzkej komponenty bude oveľa menšia ako komponenty širokej, takže sme úzku komponentu prisúdili nečistote typu oxidu olova. Túto hypotézu sme nemohli vylúčiť na základe toho, že sme nemali k dispozícii inú charakteristiku alebo dokumentáciu tohto vzorku. Naopak viacero argumentov hovorí v prospech tejto hypotézy, konkrétne sú to odlišnosť spin-mriežkových relaxačných dôb (úzka komponenta mala túto hodnotu rádovo desiatky sekúnd, pričom široká komponenta len desiatky milisekúnd – rovnako ako spektrálne čiary ostatných izotopov a ostatných vzorkov), nemennosť s teplotou – úzka komponenta sa s klesajúcou teplotou nerozširuje, preto najpravdepodobnejšie pochádza od nemagnetického oxidu Pb, malá integrálna intenzita voči širokej komponente a vizuálna odlišnosť povrchu vzorku PFN SC voči ostatným vzorkom, pravdepodobne sa teda nečistota nachádza na povrchu vzorku. Správanie širokej komponenty na teplote 12 K zatiaľ nevieme interpretovať, resp. jej odlišnosť od jej správania sa v polykryštalickom vzorku PFN. Jednou z príčin by mohlo byť, že v monokryštalickom vzorku PFN SC nenastáva prechod do novej magnetickej fázy alebo je teplota tohto prechodu ešte nižšia.

Z teplotnej závislosti spektier NMR na obrázku 9 je možné vidieť opäť jednu spektrálnu čiaru rovnakej interpretácie ako v predošlých dvoch vzorkoch. Spektrálna čiara má do teploty 150 K rovnaký priebeh ako v predošlých vzorkoch, avšak pod teplotou sme stratili signál t.j. NMR spektrá izotopu  $^{207}\text{Pb}$  vo vzorku PBFN pod teplotou 150 K (vrátane) vykazujú len šum.

Iba na základe kvalitatívnych úvah si toto správanie v tejto chvíli nevieme vysvetliť; o interpretáciu a zdôvodnenie sa pokúšame v kvantitatívnej časti (viď 4.3). Každopádne už z kvalitatívneho vyhodnotenia je možné usudzovať, že “miešanie“ atómov Pb a Ba nebude na makroskopickej úrovni (mechanická zmes veľkých zrn), pretože by sme pre olovo mali vidieť podobné správanie ako pri vzorku PFN; je teda možné prehlásiť, že toto miešanie bude skôr na mikroskopickej (atomárnej) úrovni.



Obr. 9: Teplotná závislosť spektier NMR izotopu  $^{207}\text{Pb}$  vzorku PBFN v externom magnetickom poli 9,4 T

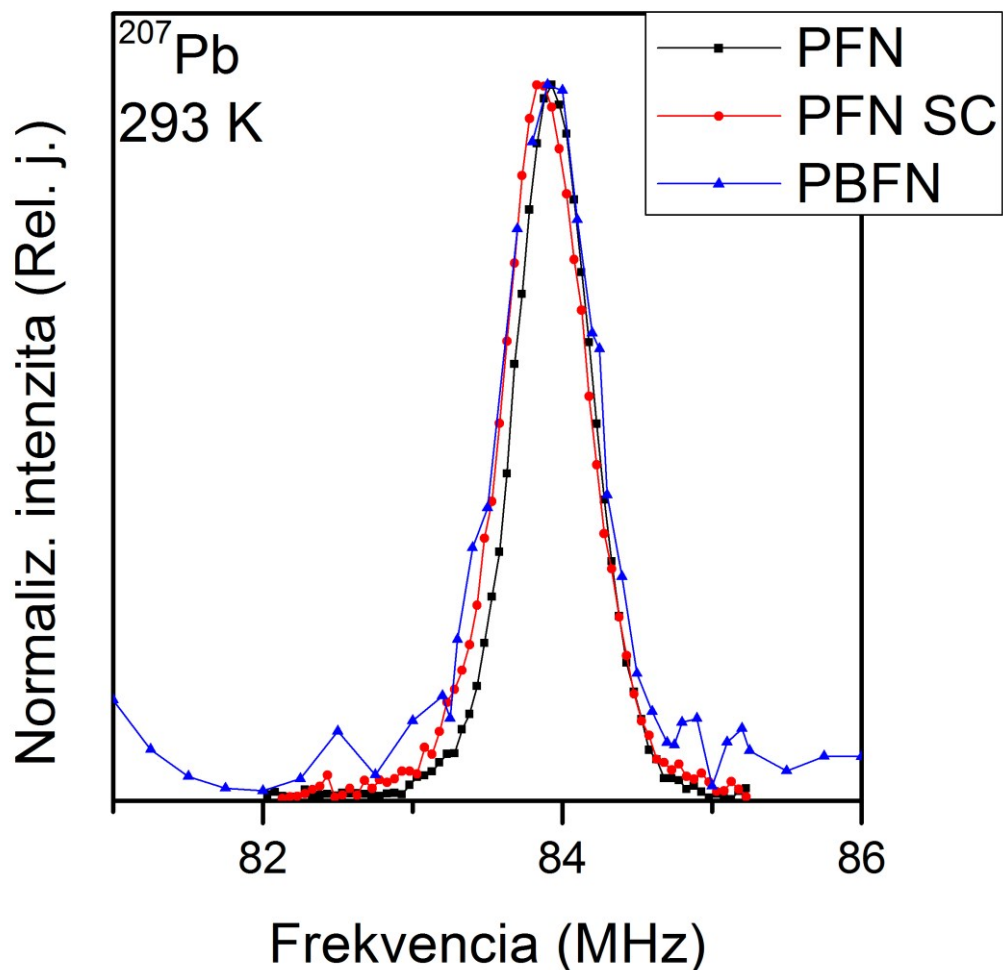
Dovoľujeme si ešte podotknúť niektoré zaujímavé fakty v súvislosti s týmto správaním: v okolí teploty 150 K sa nachádza Neélová teplota pre vzorok PFN (PFN SC) [13], z nášho experimentu nie je možné odlíšiť či sa signál pochádzajúci od  $^{207}\text{Pb}$  ztratil alebo je pod úrovňou šumu, z uvedenej teplotnej závislosti (resp. frekvenčného rozsahu) nie viditeľné, že by sa spektrálna čiara niekam významne

posúvala, vzorok PBFN voči vzorkom PFN a PFN SC má len polovičné množstvo atómov Pb, ale aj polovičné množstvo atómov Pb by sme dobre detekovali, a navyše sme skúšali široké obory NMR parametrov excitácií a relaxácií a vysoký počet skenov. NMR parametre a správanie jednotlivých NMR spektier na teplotách 200 K až 293 K nevykazujú žiadny trend ani inak nenaznačujú nejaké extrémne správanie. Ďalším zaujímavým faktorom je, že absencia signálu pod teplotou 150 K sa týka iba izotopu  $^{207}\text{Pb}$ , ostatné izotopy detektujeme normálne – vid' obrázky 14 a 20 v častiach 4.2.2 a 4.2.3.

V tejto časti sme sa rozhodli pre lepšiu prehľadnosť odlišností medzi jednotlivými vzorkami uviesť a popísať povedzme porovnávacie obrázky, teda NMR spektrá izotopu  $^{207}\text{Pb}$  pre vzorky PFN, PFN SC, PBFN pre dve vybrané teploty. Teploty sme vybrali ako najvyššiu a najnižšiu meranú teplotu, pre ktoré je možné urobiť porovnanie t.j. izbová teplota a teplota 50K (na 12K sa zmenil tvar NMR spektra izotopu  $^{207}\text{Pb}$  vo vzorku PFN a v okolí 25K je prechod do antiferomagnetickkej fáze vzorku BFN [13], pričom v okolí tejto teploty predpokladáme magnetický prechod aj vzorku PBFN [13]). Na obrázku 10 sa nachádza porovnanie NMR spektier izotopu  $^{207}\text{Pb}$  vo vzorkoch PFN, PFN SC, PBFN na izbovej teplote. Je zjavné, že intenzita spektier sa bude pre všetky vzorky líšiť, z dôvodu predovšetkým technických okolností ako je vyhodnotenie s rôzneho počtu ech pre lepšiu prehľadnosť, rôzne množstvá vzorkov, rôzne rádiových frekvencných cievky atď., preto sme sa rozhodli NMR spektrá v porovnávacích obrázkoch normovať na maximálne intenzity spektrálnych čiar (t.j. každému maximu spektrálnej čiary v porovnávacích obrázkoch bude odpovedať normalizovaná intenzita 1).

Z obrázku 10 je možné vidieť, že NMR spektrá izotopu  $^{207}\text{Pb}$  na izbovej teplote si svojim tvarom odpovedajú, avšak líšia sa mierne šírkou a vzorok PFN SC sa od vzorkov PFN a PBFN dokonca líši aj pozíciou maxima spektrálnej čiary. Mierne rozdielna poloha maxima vzorku PFN SC je pravdepodobne zapríčinená viacerými vplyvmi: rozdielna príprava vzorku a prípadne vplyv nečistoty už na izbovej teplote. Rozdielna šírka pre všetky vzorky je pravdepodobne zapríčinená rôznym vplyvom atómov Fe na centrálny atóm olova v perovskitovej štruktúre: rôzne hodnoty hyperjemného magnetického poľa od atómov Fe a rôzne hodnoty dipolárneho magnetického poľa od atómov Fe. Z dôvodu, že je to asi najdôležitejšia charakteristika, ktorá nám môže odpovedať na otázku lokálneho usporiadania

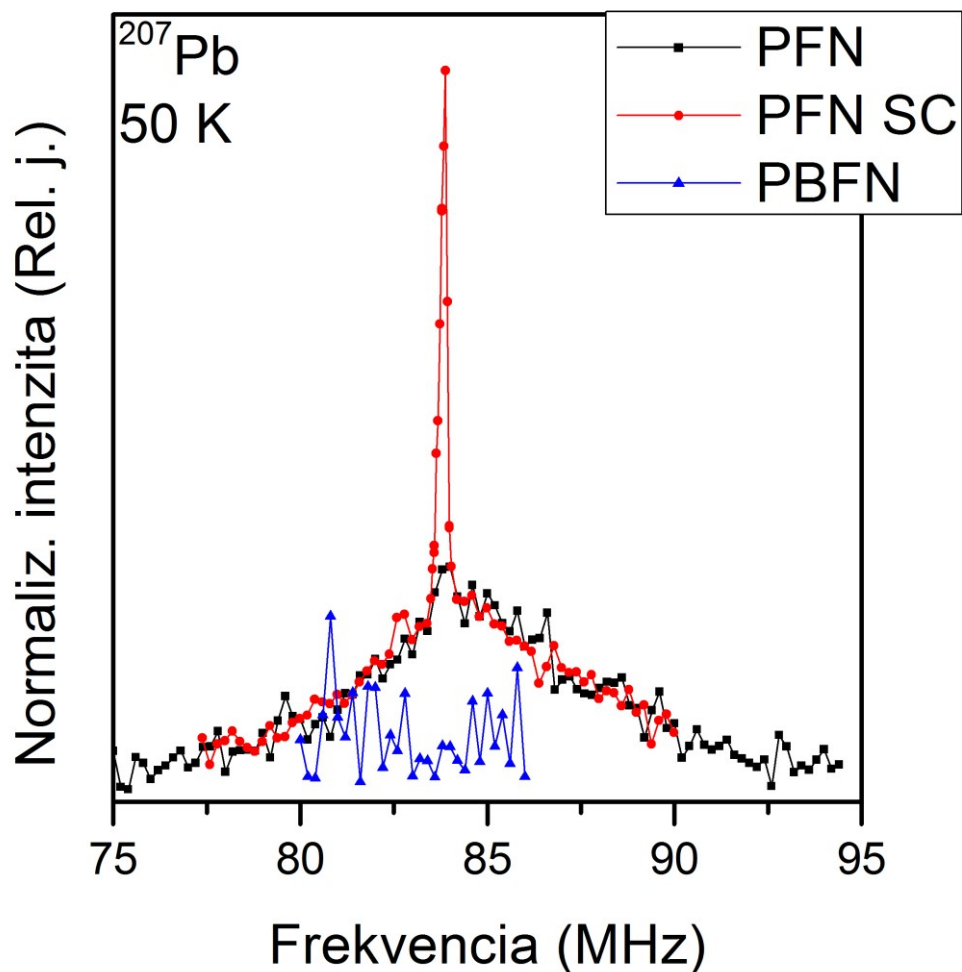
atómov Fe a Nb z pohľadu atómov Pb, sa k rozdielom medzi (polo)šírkami vrátíme v kvantitatívnej časti.



Obr. 10: Kvalitatívne porovnanie NMR spektier izotopu  $^{207}\text{Pb}$  vo vzorkoch PFN, PFN SC, PBFN na izbovej teplote (293 K)

Na obrázku číslo 11 sa nachádza porovnávací obrázok NMR spektier izotopu  $^{207}\text{Pb}$  vo vzorkoch PFN, PFN SC, PBFN na teplote 50K (PFN a PFN SC intenzitne normované na intenzitu odpovedajúcu frekvencií, kde je v NMR spektre vzorku PFN SC len široká komponenta - cca 84,8 MHz, PBFN intenzitne normované na maximálnu intenzitu).





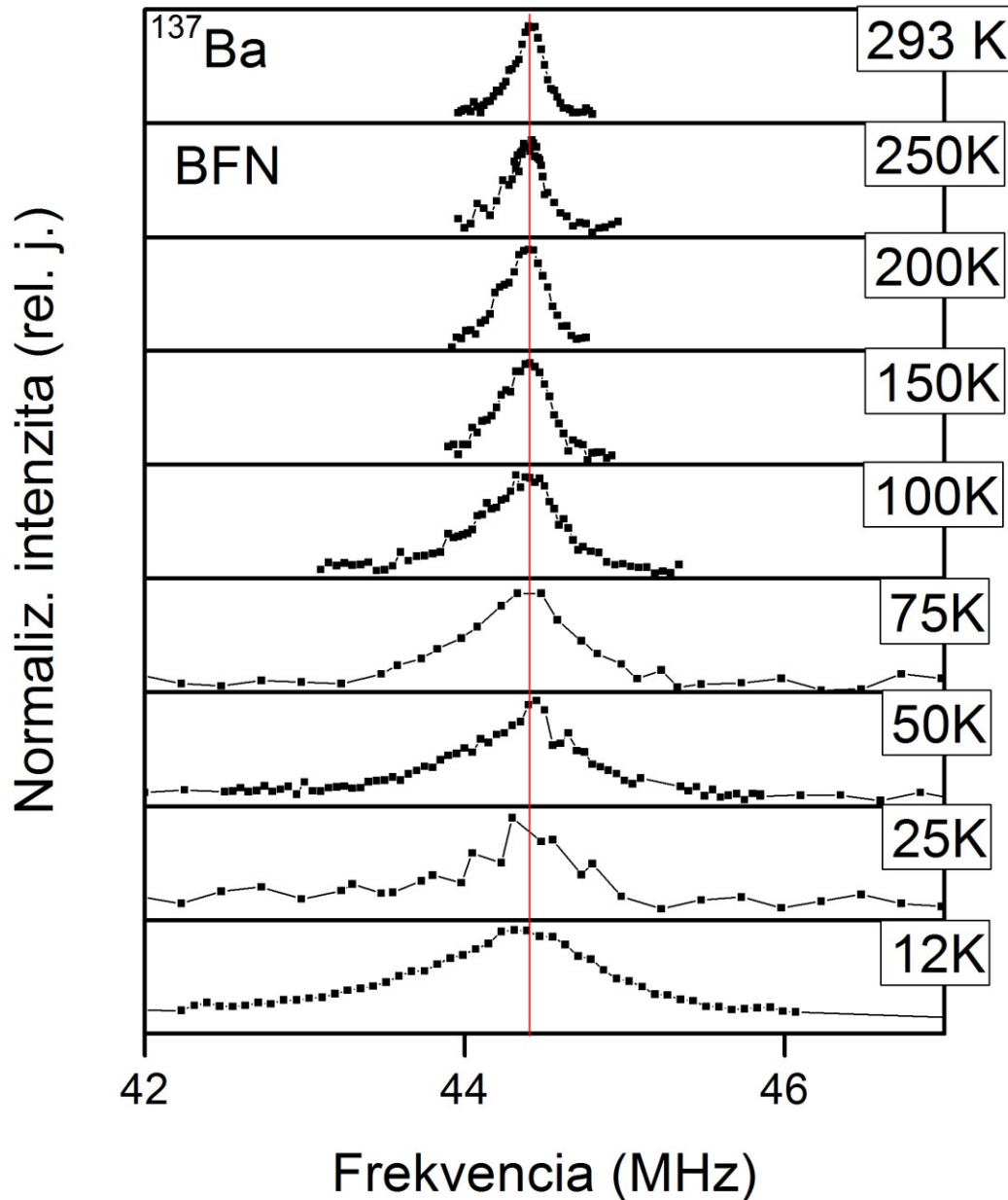
Obr. 11: Kvalitatívne porovnanie NMR spektier izotopu  $^{207}\text{Pb}$  vo vzorkoch PFN, PFN SC, PBFN na teplote 50K

Z obrázku 11 vidíme, že pod vplyvom zníženia teploty sa zmenil tvar NMR spektier pre všetky vzorky. Ako sme uviedli vyššie, pre vzorok PBFN zmizol NMR signál  $^{207}\text{Pb}$  už na teplote 150 K a teda spektrum NMR izotopu  $^{207}\text{Pb}$  na teplote 50K vzorku PBFN už nie je možné vo väčšej miere porovnať so vzorkami PFN a PFN SC. Na druhej strane je však vidieť, že na teplote 50 K sa silne prejavil vplyv nečistoty vo vzorku PFN SC, ktorého amplitúda relatívne narástla voči rozširujúcej sa čiare perovskitu, pričom tvar a šírka spektrálnej čiary  $^{207}\text{Pb}$  vzorku PFN a širokej komponenty spektra NMR  $^{207}\text{Pb}$  vzorku PFN SC na teplote 50 K si odpovedajú. Je teda možné usudzovať ze vyššie uvedené frekvenčné posunú a mierny rozdiel šíriek

NMR spektier  $^{207}\text{Pb}$  vzorku PFN SC voči vzorku PFN na izbovej teplote sú zapríčinené hlavne nečistotou vzorku PFN SC typu oxidu olova.

#### 4.2.2 Teplotná závislosť NMR spektier $^{137}\text{Ba}$

Teplotnú závislosť NMR spektier  $^{137}\text{Ba}$  sme merali vo vzorkoch BFN, PBFN.

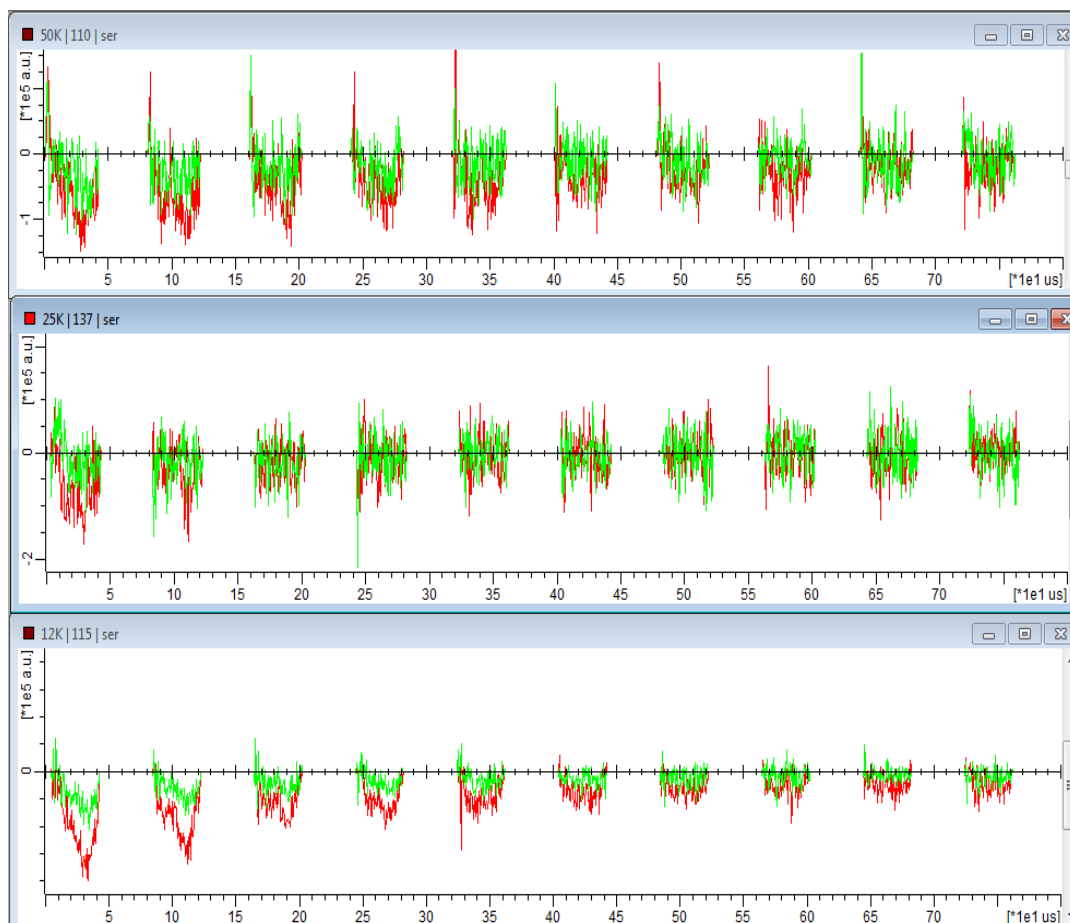


Obr. 12: Teplotná závislosť spektier NMR izotopu  $^{137}\text{Ba}$  vzorku BFN v externom magnetickom poli 9,4 T

Z obrázku 12 je možné vidieť, že teplotná závislosť NMR spektier izotopu  $^{137}\text{Ba}$  vzorku BFN sa na všetkých meraných teplotách skladá z jednej spektrálnej čiary rozširujúcej sa s teplotou. Nakoľko na vzorok BFN je vo svojej podstate z hľadiska umiestnenia atómu bária v perovskitovej štruktúre možné nahliadať ako na umiestnenie olova v perovskitovej štruktúre vzorku PFN, natoľko je možné túto jednu spektrálnu čiaru a jej rozširovanie s teplotou interpretovať rovnakým spôsobom ako čiaru pochádzajúcu od olova vo vzorkoch PFN a PFN SC; pretože je možné očakávať, že elektrická kvadrupólová interakcia pre izotop  $^{137}\text{Ba}$  nehrá významnú rolu: poloha Ba v čistej perovskitovej štruktúre má kubickú symetriu (bodová grupa  $m\bar{3}m$ ), ktorá ani v reálnom vzorku nebude nejak zásadne narušená. Navyše izotop  $^{137}\text{Ba}$  nemá extrémne veľkú hodnotu kvadrupólového momentu ( $Q = 245 \text{ milibarn}$ , zdroj [10]), ktorý by nízku hodnotu gradientu elektrického poľa prevážil.

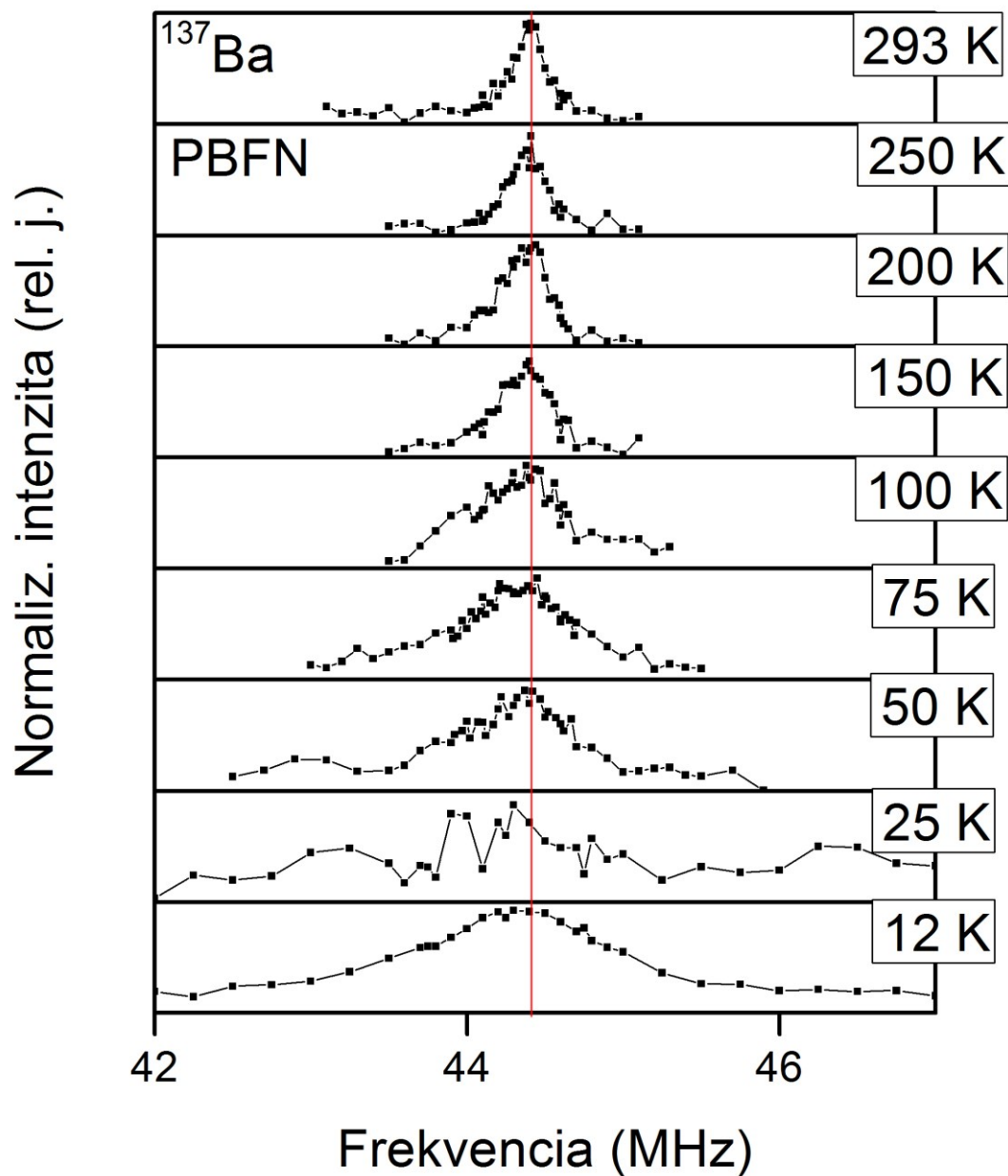
Už z uvedeného kvalitatívneho obrázku je možné vidieť, že na teplote 25 K signál od izotopu  $^{137}\text{Ba}$  výrazne klesol oproti ostatným teplotám. Správanie spektrálnej čiary na tejto teplote si vysvetľujeme tým, že v blízkosti magnetického prechodu cca 25 K [13] sa zmení rýchlosť fluktuácií magnetických momentov Fe v látke z veľmi rýchlych (nad Néelovou teplotou) na veľmi pomalé (pod Néelovou teplotou) voči Larmorovej frekvencií. Ak je frekvencia fluktuácií blízka Larmorovej, ide o účinný relaxačný mechanizmus, ktorý redukuje pozorovaný signál (viď napr. [15]). Túto hypotézu potvrdzuje silný pokles spin-spinovej relaxačnej doby  $^{137}\text{Ba}$  práve na teplote 25K, viditeľný v používanom programe na vyhodnotenie NMR spektier (NMR FILIP) viď obr. 13.

Na teplote 50 K a 12 K sa na základe obrázku 13 teda v NMR spektrách  $^{137}\text{Ba}$  vo vzorku BFN prejavajú prakticky všetky uvedené spinové echá (dlhá spin-spinová relaxačná doba), pričom na teplote 25 K je možné uvažovať maximálne prvé dve spinové echá (krátka spin-spinová relaxačná doba).

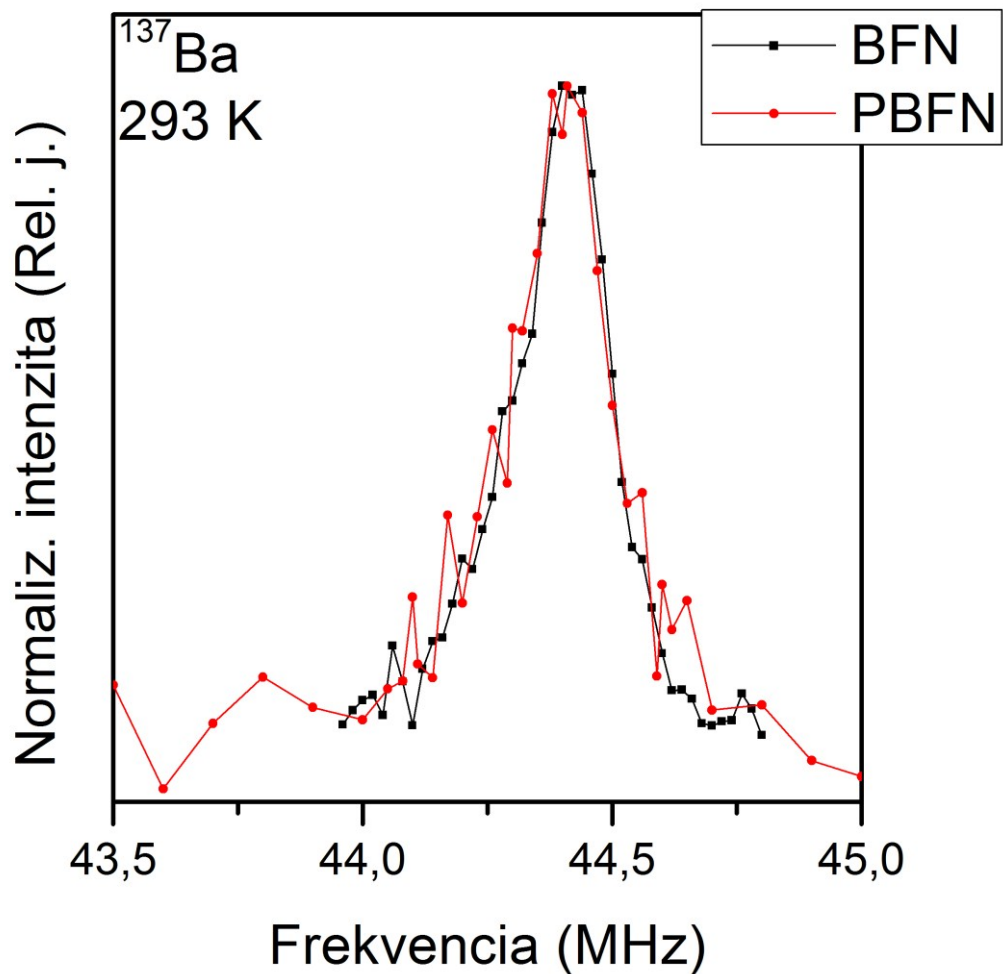


Obr. 13: Pokles spin-spinovej relaxačnej doby izotopu  $^{137}\text{Ba}$  na teplote 25 K voči 50 K a 12 K na frekvencií maxima spektrálnej čiary (obrázok z programu NMR FILIP)

Z obrázku číslo 14 je vidieť, že izotop  $^{137}\text{Ba}$  sa z pohľadu NMR správa vo vzorku PBFN prakticky identicky ako vo vzorku BFN, takže interpretácia teplotnej závislosti týchto NMR spektier je identická. Evidentnú podobnosť NMR spektier izotopu  $^{137}\text{Ba}$  vo vzorkoch BFN a PBFN je možné vysvetliť na základe toho, že vzorok PBFN sa z pohľadu NMR správa viac ako vzorok BFN než PFN (čo dokladuje aj správanie sa izotopu  $^{207}\text{Pb}$  vo vzorkoch PFN a PBFN). Pre lepšie kvalitatívne porovnanie spektrálnych čiar izotopu  $^{137}\text{Ba}$  vo vzorkoch BFN a PBFN prikkladáme opäť porovnávacie obrázky týchto NMR spektier na teplotách 50 K a 293 K. Na obrázku 15 sa nachádza porovnanie NMR spektier izotopu  $^{137}\text{Ba}$  vo vzorkoch BFN a PBFN na izbovej teplote (intenzitne normovaných na maximálnu intenzitu NMR spektrálnych čiar).



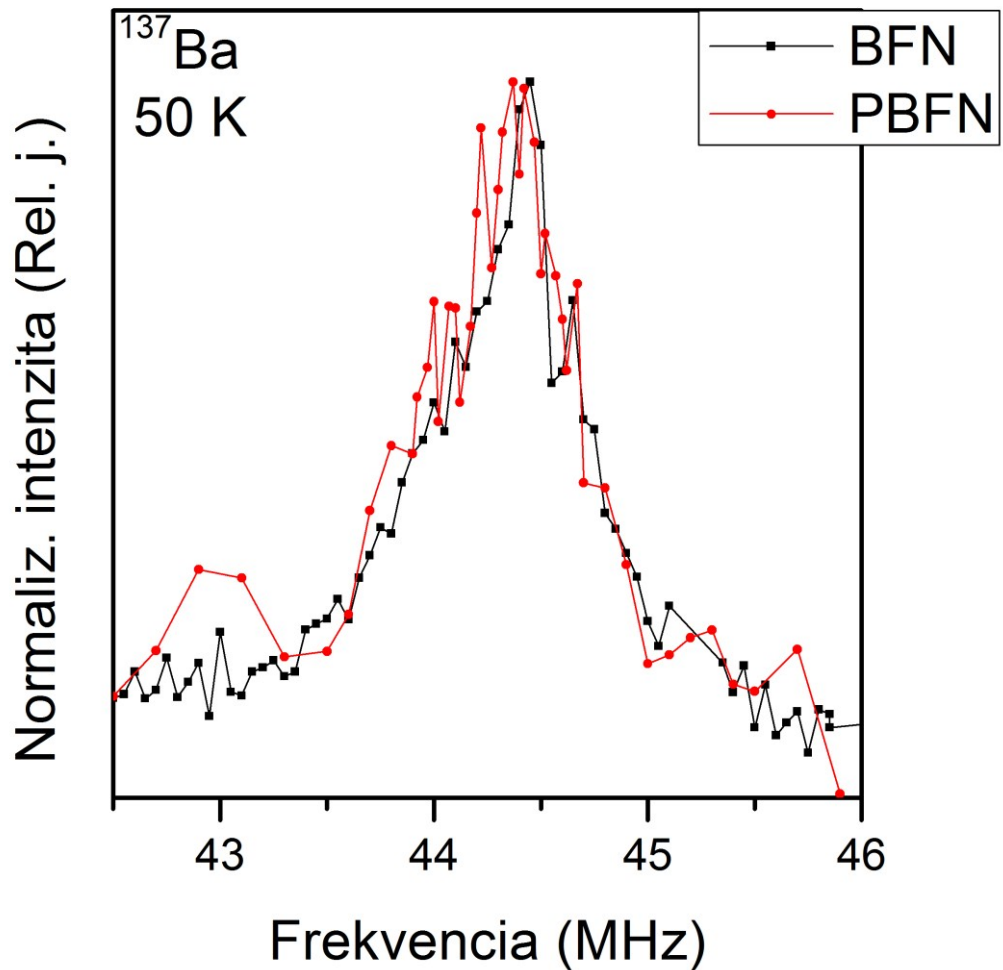
Obr. 14: Teplotná závislosť NMR spektier izotopu  $^{137}\text{Ba}$  vo vzorku PBFN v externom magnetickom poli 9,4 T



Obr. 15: Kvalitatívne porovnanie NMR spektier izotopu <sup>137</sup>Ba vo vzorkoch BFN, PBFN na izbovej teplote

Z obrázku číslo 15 je možné vidieť, že tvar NMR spektier izotopu <sup>137</sup>Ba vo vzorkoch BFN a PBFN na izbovej teplote si odpovedá vrátane frekvenčnej polohy maxima, intenzity a šírky.

Na obrázku číslo 16 sa nachádza porovnanie NMR spektier izotopu <sup>137</sup>Ba vo vzorkoch BFN a PBFN na teplote 50K (intenzitne normovaných na maximálnu intenzitu NMR spektrálnych čiar).

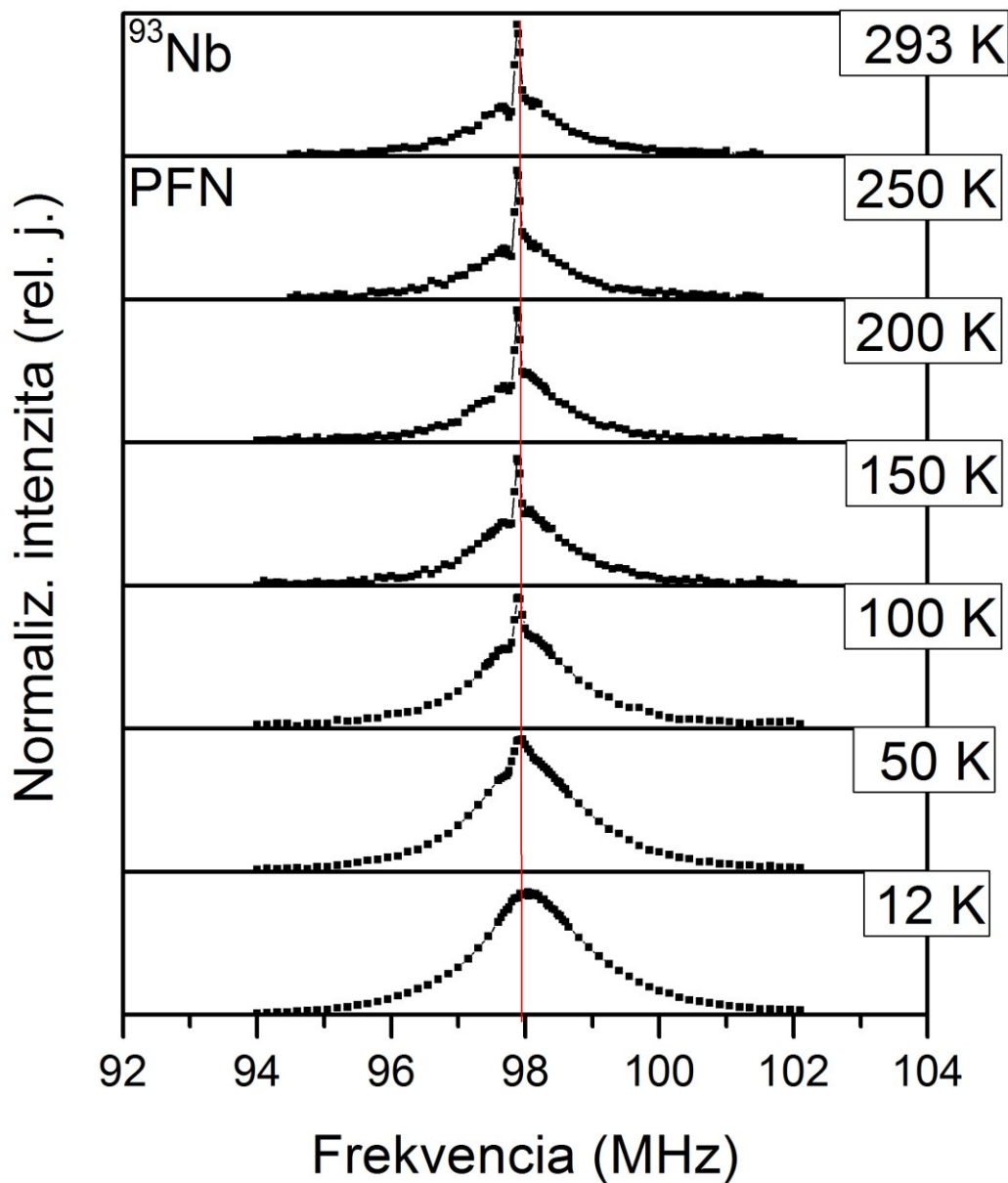


Obr. 16: Kvalitatívne porovnanie NMR spektier izotopu <sup>137</sup>Ba vo vzorkoch BFN a PBFN na teplote 50K

Z obrázku 16 je možné vidieť, že tvar NMR spektier <sup>137</sup>Ba vo vzorkoch BFN a PBFN si opäť odpovedá aj na teplote 50 K, vrátane frekvenčnej polohy maxima a šíriek spektrálnych čiar.

#### 4.2.3 Teplotná závislosť NMR spektier <sup>93</sup>Nb

Teplotnú závislosť NMR spektier izotopu <sup>93</sup>Nb sme merali vo vzorkoch PFN, PFN SC, BFN a PBFN (teda všetkých).



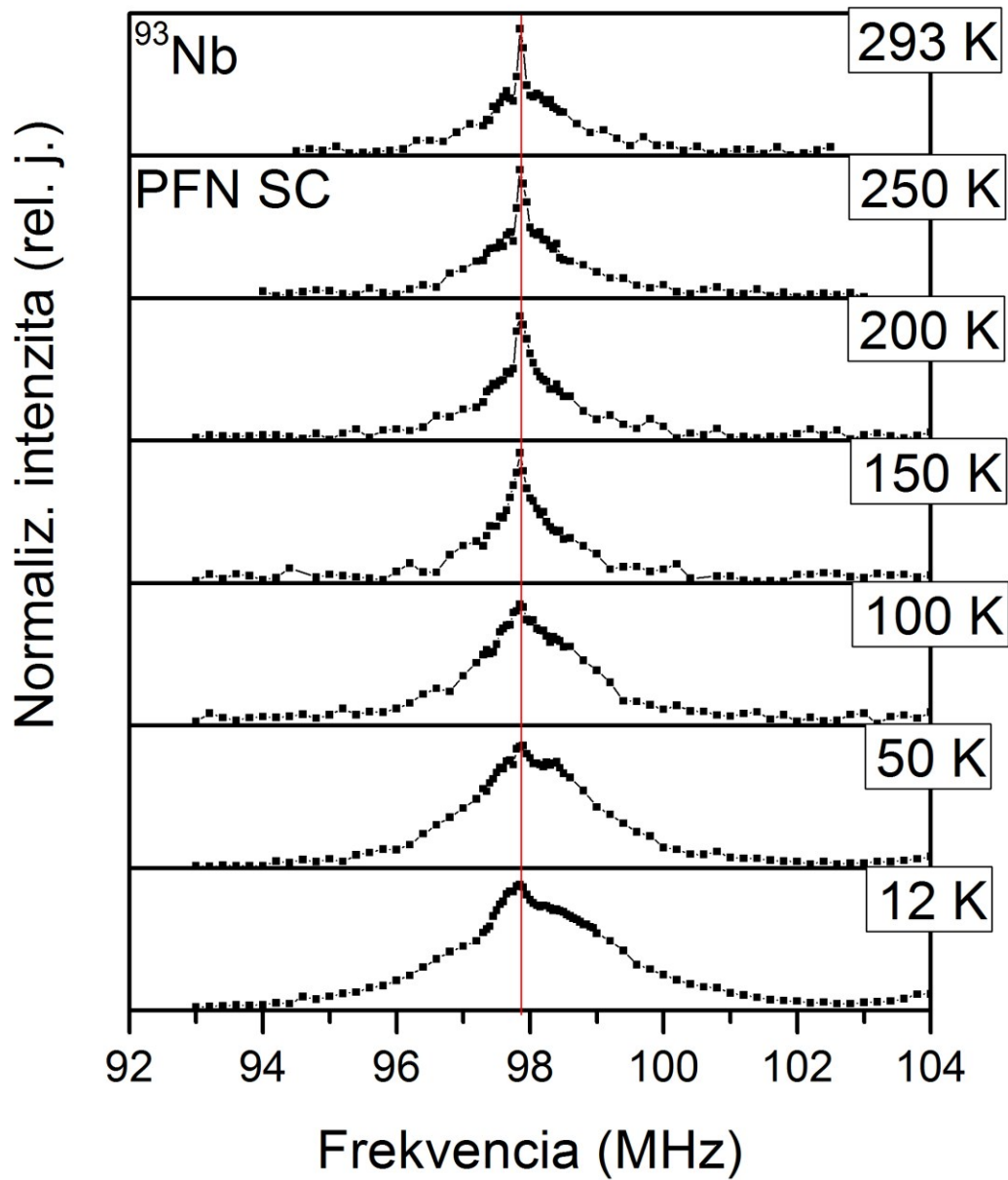
Obr. 17: Teplotná závislosť NMR spektier izotopu  $^{93}\text{Nb}$  vo vzorku PFN v externom magnetickom poli 9,4 T

Podľa obrázku 17 sa teplotná závislosť NMR spektier izotopu  $^{93}\text{Nb}$  vo vzorku PFN skladá okrem teploty 12K zo superpozície dvoch prekrývajúcich sa čiar, pričom sme si ich rozdelili na úzku a širokú komponentu podľa obrázku 17. Na teplote 12K je možné vidieť iba jednu širokú spektrálnu čiaru. Z tohto NMR spektra na teplote 12K nie je možné v kvalitatívnom vyhodnotení zistiť či sa úzka komponenta stratila

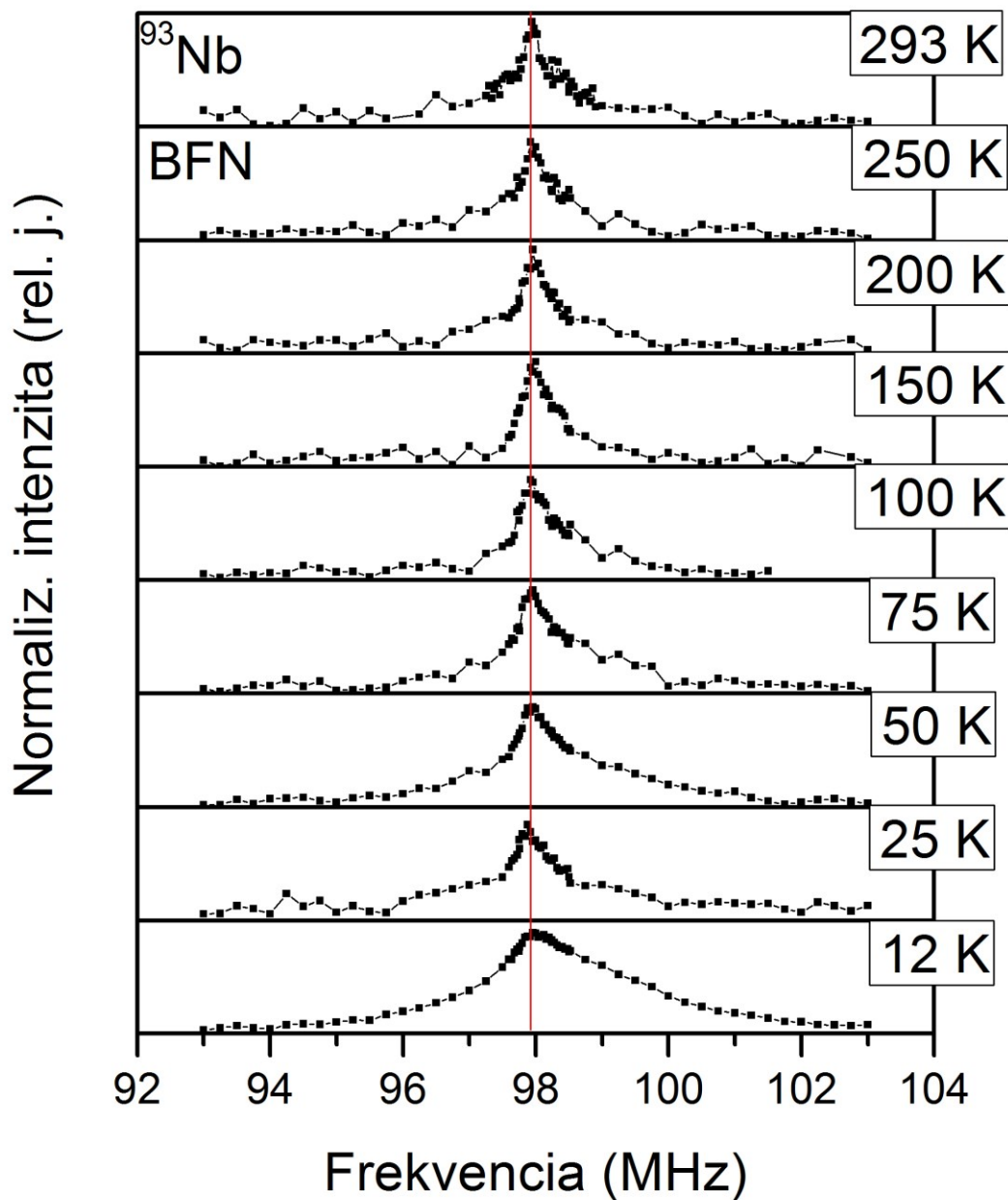


alebo jej príspevok k spektru je zanedbateľne malý alebo sa natoľko rošírila až sa stratila v komponente širokej. Toto správanie je možné vysvetliť dvomi spôsobmi: v oblasti 12K môže dochádzať k novému magnetickému usporiadaniu alebo sa silne prejaví mechanizmus rozširovania podobne ako pri olove a báriu. Ako sme uviedli, na ostatných teplotách sú viditeľné dve komponenty. Možných interpretácií takého tvaru NMR spektier je viacero: je možné, vzhľadom k tomu, že jadrá izotopu  $^{93}\text{Nb}$  majú jadrový spin  $9/2$  (čiže sa prejaví elektrická kvadrupólová interakcia), že úzka komponenta odpovedá centrálnemu prechodu jadrového multipletu a široká komponenta odpovedá ostatným prechodom. Ďalšou možnou variantou je, že úzka komponenta pochádza z oblastí, kde je lokálne pravidelné usporiadanie atómov železa a nióbu v perovskitovej štruktúre, zatiaľ čo široká komponenta odpovedá oblastiam, kde je toto lokálne usporiadanie narušené (tj. rozdielny počet najbližších susedov atómu Nb). Inou možnosťou je, že vo vzorku existujú dva typy regiónov s rozdielnou štruktúrou v železe a nióbe, ktoré môžeme nazvať región “bohatý“ na železo a región “chudobný“ na železo, a teda v tomto prípade úzka komponenta pochádza z regiónov “chudobných“ na železo a široká komponenta pochádza z regiónov “bohatých“ na železo, táto interpretácia bola spektrám prisúdená v [16],[17]; prítomnosť úzkej komponenty na základe istej nečistoty, ktorá by tejto komponente odpovedala, je možné vylúčiť z dôvodu, že sa o podobnej nečistote dokumentácia nezmieňuje a taktiež NMR parametre úzkej komponenty odpovedali parametrom širokej komponenty.

Z obrázku 18 je možné vidieť podobnú teplotnú závislosť spektier NMR izotopu  $^{93}\text{Nb}$  vo vzorku PFN SC ako vo vzorku PFN (tj. aj možné interpretácie sú identické). Možno jedinou viditeľnou odlišnosťou je stála prítomnosť úzkej komponenty aj na teplote 12 K. To odpovedá rozdielom  $^{207}\text{Pb}$  NMR spektier pri teplote 12 K v týchto vzorkoch.

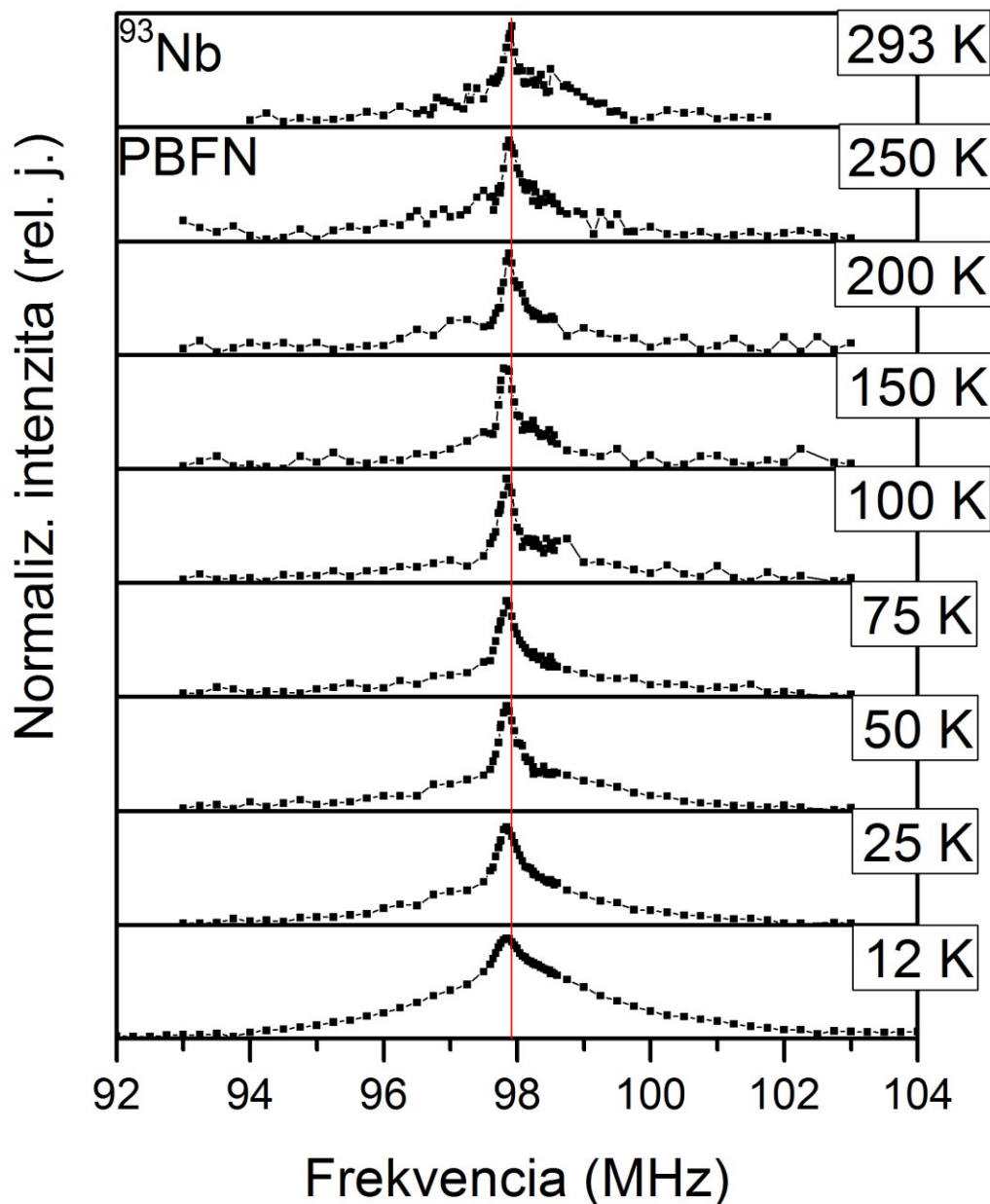


Obr. 18: Teplotná závislosť NMR spektier izotopu  $^{93}\text{Nb}$  vo vzorku PFN SC v externom magnetickom poli 9,4 T



Obr. 19: Teplotná závislosť NMR spektier izotopu  $^{93}\text{Nb}$  vo vzorku BFN v externom magnetickom poli 9,4 T

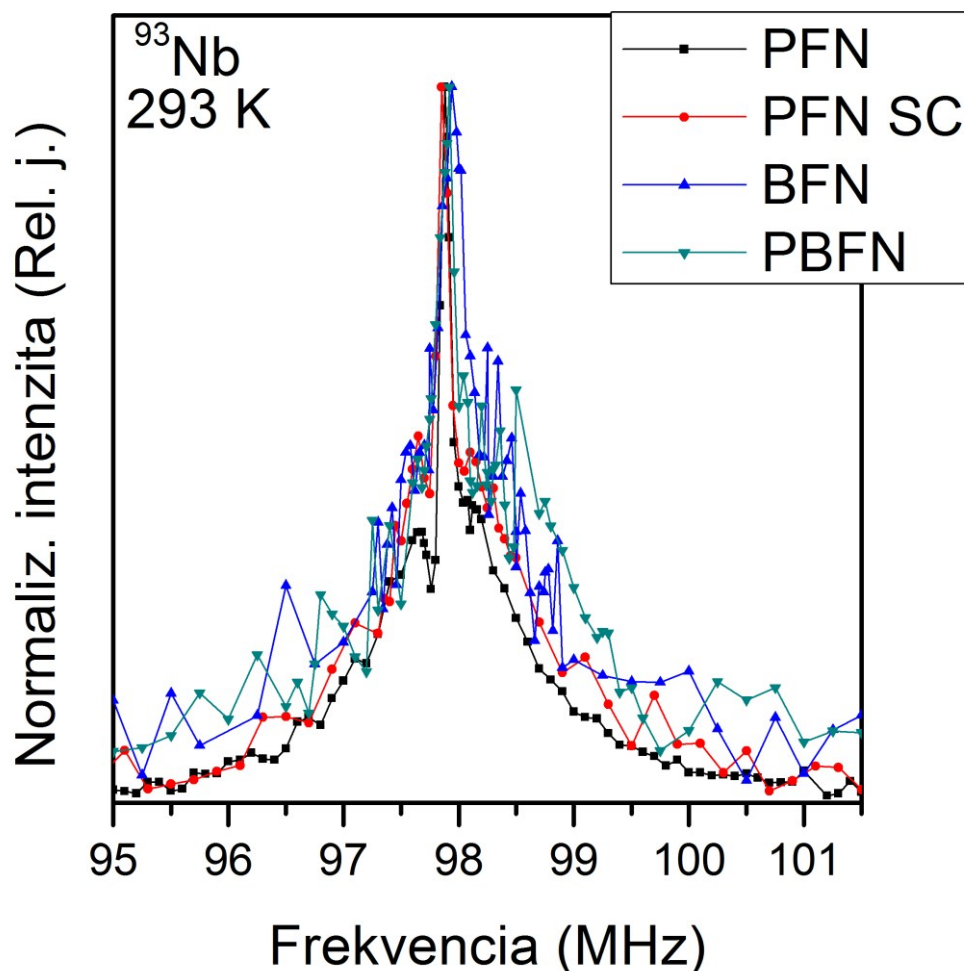
Teplotná závislosť spektier NMR izotopu  $^{93}\text{Nb}$  vo vzorku BFN (obr. 19) je analogická ako vo vzorku PFN, PFN SC, čiže aj možné interpretácie je možné považovať za podobné.



Obr. 20: Teplotná závislosť NMR spektier izotopu  $^{93}\text{Nb}$  vo vzorku PBFN v externom magnetickom poli 9,4 T

Teplotná závislosť spektier NMR izotopu  $^{93}\text{Nb}$  vo vzorku PBFN (obr. 20) je analogická ako vo vzorku PFN, PFN SC a BFN, čiže aj možné interpretácie sú podobné. Aj v tomto prípade prikladáme porovnávacie obrázky NMR spektier na vybraných teplotách. Na obrázku číslo 21 sa nachádza kvalitatívne porovnanie NMR

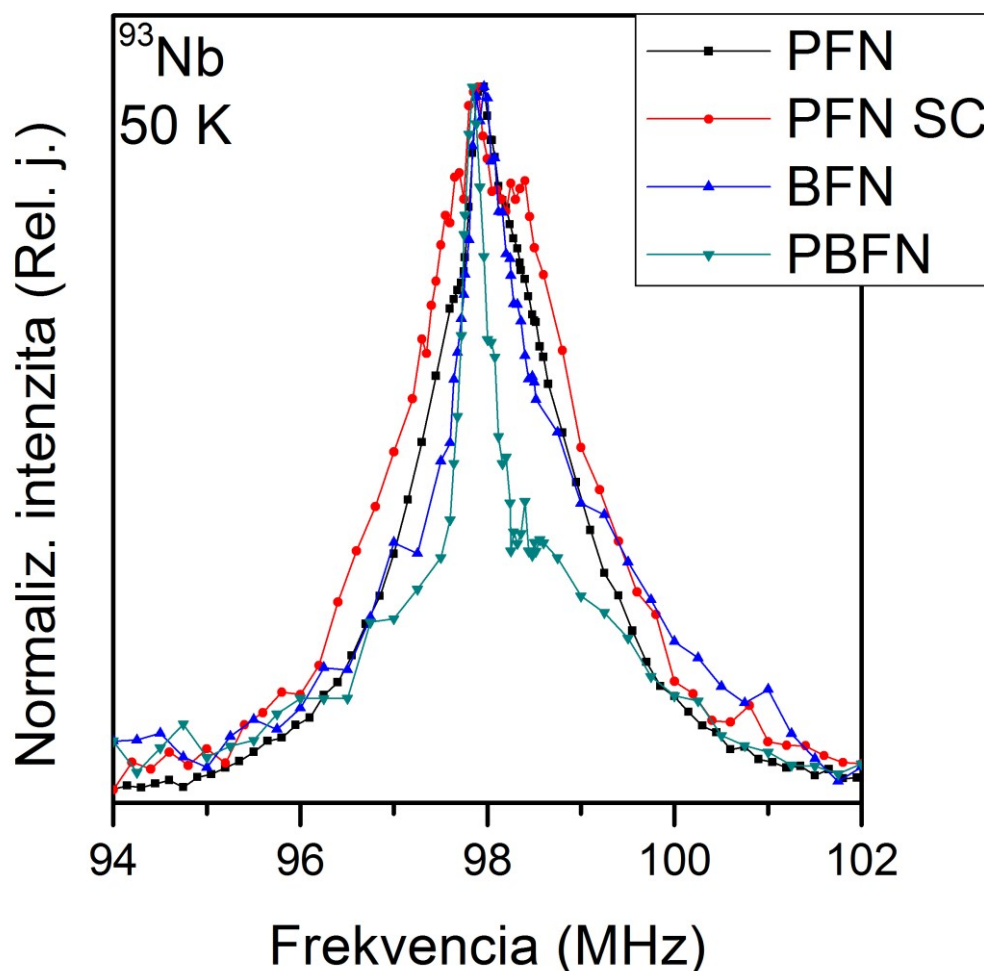
spektier izotopu  $^{93}\text{Nb}$  vo vzorkoch PFN, PFN SC, BFN a PBFN pri izbovej teplote (intenzitne normovaných na maximálnu intenzitu úzkej komponenty NMR spektrálnych čiar).



Obr. 21: Kvalitatívne porovnanie NMR spektier izotopu  $^{93}\text{Nb}$  vo vzorkoch PFN, PFN SC, BFN a PBFN na izbovej teplote

Z obrázku číslo 21 je možné vidieť, že tvar NMR spektier izotopu  $^{93}\text{Nb}$  na izbovej teplote si vo svojej podstate opäť odpovedá vo všetkých vzorkoch. Nie je viditeľné výrazné frekvenčné posunutie maxima spektrálnych čiar medzi jednotlivými vzorkami. Čo si vysvetľujeme tak, že vznik oboch komponent pre všetky vzorky je daný rovnakým mechanizmom. Viditeľný rozdiel medzi šírkami NMR uvedených spektier je pravdepodobne spôsobený inými hodnotami natransferovaného lokálneho magnetického pola od atómov Fe.

Na obrázku číslo 22 sa nachádza kvalitatívne porovnanie NMR spektier izotopu  $^{93}\text{Nb}$  vo vzorkoch PFN, PFN SC, BFN a PBFN pri teplote 50 K (intenzitne normovaných na maximálnu intenzitu úzkej komponenty NMR spektrálnych čiar).



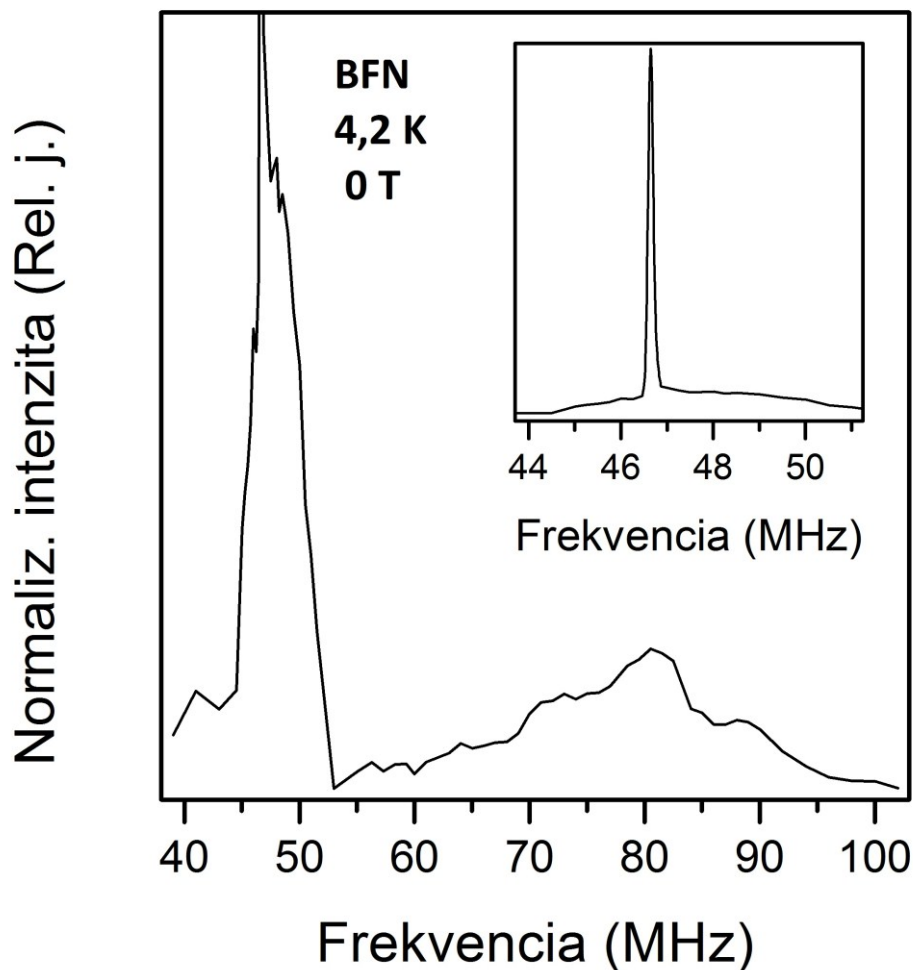
Obr. 22: Kvalitatívne porovnanie NMR spektier izotopu  $^{93}\text{Nb}$  vo vzorkoch PFN, PFN SC, BFN a PBFN na teplote 50K

Z obrázku 22 je možné vidieť, že vplyv zníženia teploty sa prejavil v NMR spektrách  $^{93}\text{Nb}$  v každom vzorku odlišným spôsobom. Opäť nie je viditeľný výrazný frekvenčný posun, avšak je oveľa viac viditeľný rozdiel medzi šírkami týchto NMR spektier a pomermi relatívnej intenzity úzkej komponenty voči širokej komponente. Rozdiely medzi šírkami sa pokúsime vysvetliť v kvantitatívnej časti. Vidíme zväčšenie rozdielov medzi pomermi relatívnych intenzít širokej a úzkej komponenty na teplote 50 K voči izbovej teplote predovšetkým pri vzorku PFN, kedy úzka

komponenta je na izbovej teplote najzreteľnejšia zo všetkých vzorkov, kdežto na teplote 50 K je tomu presne naopak. To nás vedie k predstave, že ak široká a úzka komponenta pochádzajú od rôznych častí vzorkov (napr. usporiadaná/neusporiadaná oblasť), potom aj vplyv klesajúcej teploty sa musí prejavíť rôznym spôsobom. Možný mechanizmus, že úzka komponenta odpovedá centrálnemu prechodu, kdežto široká ostatným prechodom jadrového multipletu, nevyzerá pri skúmaní týchto výsledkov príliš realisticky, pretože pri všetkých vzorkoch a teplotách by mal byť pomer intenzít úzkej a širokej komponenty približne nemenný.

#### 4.2.4 Širokofrekvenčné NMR spektrum vzorku BFN

Širokofrekvenčné NMR spektrum sme merali iba vo vzorku BFN, pretože iba vzorok BFN obsahuje čistú perovskitovú fázu (viď začiatok kapitoly). Ako sme tiež uviedli, vyhodnotenie tohto NMR spektra rovnako aj samotné meranie sme museli urobiť mierne odlišným spôsobom ako meranie teplotných závislostí NMR spektier. V prvom rade je nutné zdôrazniť, že toto NMR spektrum bolo merané v nulovom externom magnetickom poli na teplote varu hélia cca 4,2 K a teda sonda so vzorkom bola umiestnená priamo v Dewarovej nádobe. Taktiež sme pre toto meranie použili namiesto dvojkondenzátorovej ladenej sondy jednokondenzátorovú (tzv. motýlikovú sondu) z dôvodu väčšieho frekvenčného rozsahu za cenu horšieho prispôsobenia rezonančného obvodu. Z dôvodu merania na širokom frekvenčnom rozsahu (cca 40-100 MHz) bolo nutné niekoľko-krát prerobiť rádiovfrekvenčnú cievku a teda aj výsledné NMR širokofrekvenčné spektrum zložiť z niekoľkých parciálnych častí (na nižších frekvenciách nebolo možné meranie urobiť z experimentálnych dôvodov). Zložené širokofrekvenčné NMR spektrum sme v relatívnej intenzite škálovali funkciou  $\frac{1}{\omega^3}$ , pretože na spomínanom širokom frekvenčnom rozsahu sa prejaví závislosť relatívnej intenzity na indukcií cievky (úmerná frekvencií), populačnom rozdiely jadrových energetických hladín podľa Boltzmannovho rozdelenia (v prvom rade Taylorovho rozvoja úmerný frekvencií), zosilňovacím faktore (úmerný frekvencií [4], [15]).



Obr. 23: Širokofrekvenčné NMR spektrum vzorku BFN merané v nulovom externom magnetickom poli na teplote približne 4,2K

Z obrázku 23 je možné vidieť, že širokofrekvenčné NMR spektrum vzorku BFN sa skladá z dvoch podspektier a to s maximami na frekvenciách približne 80 MHz a 46,5 MHz, pričom subspektrum s maximom na cca 80 MHz je veľmi široké, subspektrum s maximom na cca 46,5 MHz je oveľa užšie. Pri detailnejšom pohľade na užšiu časť (obrázok 23 vpravo hore) je možné vidieť, že toto podspektrum sa skladá z dvoch čiar: opäť širokej a úzkej komponenty. Nakoľko uvedené NMR spektrum bolo merané pri nulovom externom magnetickom poli a na teplote cca 4,2 K, pri ktorej je vzorok BFN už v antiferomagnetickom usporiadaní, natoľko je jasné, že povôdcom takéhoto tvaru NMR spektra nemože byť vonkajšie pole ale len lokálne magnetické a elektrické pole. Prepočtom frekvencie na lokálne magnetické pole



(podelením príslušným gyromagnetickým pomerom) je možné z prvého pohľadu usudzovať, že široká časť (maximum na cca 80 MHz) bude pravdepodobne pochádzať od izotopu železa  $^{57}\text{Fe}$  (aspoň z časti), nakoľko magnetické pole  $\text{Fe}^{3+}$  v oxidoch železa je typické okolo 50 T [18], čo cca odpovedá maximu na 72 MHz. Celá užšia časť bude teda pochádzať od izotopu nióbu  $^{93}\text{Nb}$  (v antiferomagnetickom perovskitovom usporiadaní). Vplyv lokálneho elektrického poľa (uplatní sa len pre izotop  $^{93}\text{Nb}$ ) je zložitejší, akokoľvek v širokofrekvenčom NMR spektre pri nulovom externom magnetickom poli je možné elektrickú kvadrupólovú interakciu považovať za poruchu (vzhľadom k interakcii s lokálnym magnetickým poľom), čiže neovplyvní silne pozíciu spektrálnej čiary  $^{93}\text{Nb}$ . Lokálne magnetické pole na izotopoch bária  $^{135}\text{Ba}$  a  $^{137}\text{Ba}$  v antiferomagnetickú perovskitovej štruktúre je veľmi malé a preto je možné predpokladať, že uvedenom frekvenčnom rozsahu sa nenachádza. Bližší popis a možná interpretácia uvedeného NMR spektra z kvantitatívneho hľadiska sa nachádza v ďalších častiach.

Je treba podotknúť, že najužšia čiara je svojou frekvenciou veľmi podobná rezonancii kovového Fe pri teplote 4,2 K [18]. Signál  $^{57}\text{Fe}$  v kovovom bcc železe je známy vysokým zosilňovacím faktorom, preto by aj veľmi nízka koncentrácia (cca 1%) mohla teoreticky byť vidieť ako pomerne intenzívna rezonancia. Teraz ukážeme jednoduchú úvahu, na základe ktorej ide túto možnosť s vysokou pravdepodobnosťou vylúčiť:

Predpokladajme, že obsah kovového Fe vo vzorku BFN je rádovo jednotky percent (čo sú koncentrácie, ktoré už by nemuseli byť detekované pri rentgenovej difrakčnej charakterizácii vzorku BFN – táto charakterizácia indikovala fázovo čistý perovskit). Aby rezonancia kovového Fe dosahovala pozorované intenzity, potom by jeho zosilňovací faktor musel byť rádovo 50-krát vyšší než zosilňovací faktor  $^{57}\text{Fe}$  v BFN perovskite. Toto by sme však zistili podľa hodnoty optimálneho budenia, ktoré by taktiež malo reflektovať hodnotu zosilňovacieho faktoru. Pretože meraná široká časť spektra (cca 48 MHz) bola budená cca 26 dB, táto úzka časť (pokiaľ by odpovedala 1% kovového Fe so zmieneným zosilňovacím faktorom) by vykazovala výrazne slabšie budenie cca 60 dB. V skutočnosti ale jej optimálne budenie bolo 20 dB, takže silnejšie. To naopak správne odpovedá rozdielom v nutácií pre situáciu s nulovou kvadrupólovou interakciou (úzka čiara) a nenulovou interakciou (široká čiara), [19].

V ďalších častiach uvedieme kvantitatívny popis teplotných závislostí uvedených spektier NMR rovnako ako aj kvantitatívny popis širokofrekvenčného spektra NMR vo vzorku BFN.

### **4.3 Kvantitatívny popis NMR spektier $Pb_xBa_{1-x}(FeNb)_{0.5}O_3$**

V tejto časti uvedieme akým spôsobom sme spracovali namerané teplotné závislosti NMR spektier a širokofrekvenčné NMR spektrum vzorku BFN. Ďalej uvedieme, čo sa nám podarilo z takého spracovania zistiť a teda upresníme a doplníme pôvodné možné interpretácie uvedené v predošlej kvalitatívnej časti.

V prvom rade podotýkame, že teplotné závislosti NMR spektier sme kvantitatívne vyhodnocovali mierne odlišným spôsobom ako širokofrekvenčné NMR spektrum vzorku BFN z dôvodu rozdielnej použitej meracej techniky.

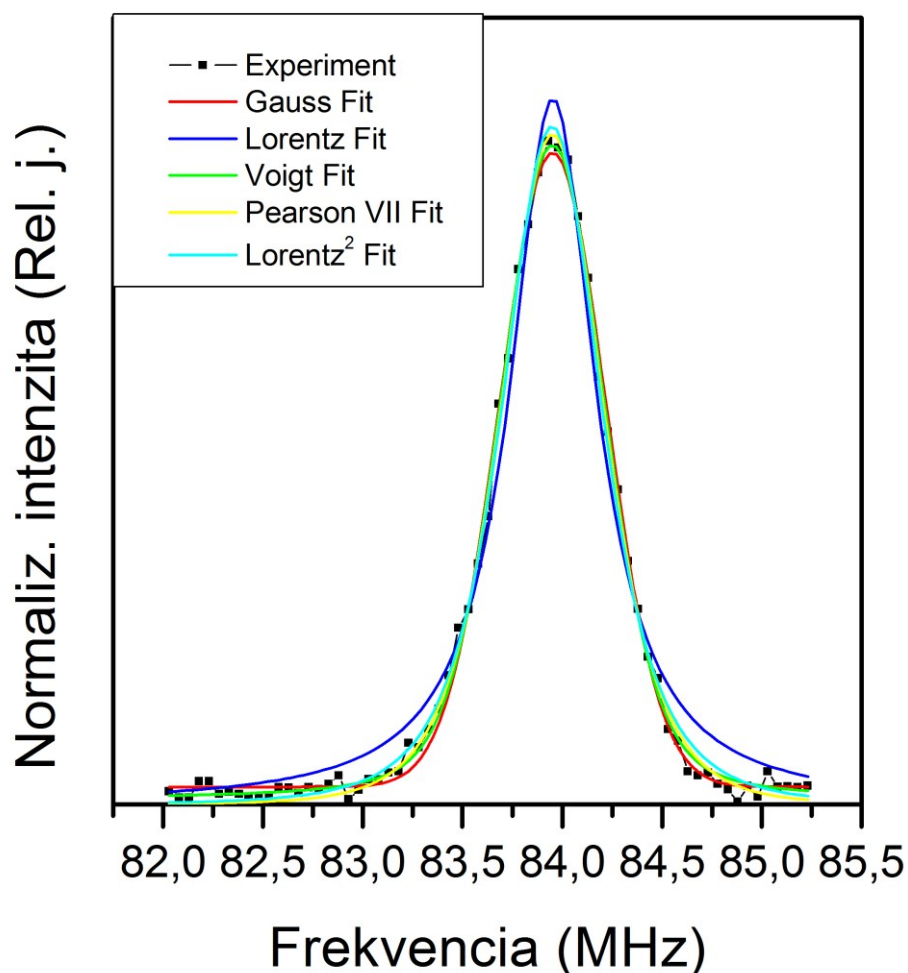
Pre vhodné porovnanie NMR spektier v teplotných závislostiach sme vyhodnocovali jednotlivé NMR spektrá rovnakým spôsobom pre jednotlivé izotopy a vzorky, konkrétne z pohľadu určenia fitovacej krivky/kriviek a počtu spinových ech použitých na vyhodnotenie. Pre rozdielne teploty sa počet spinových ech odpovedajúcich signálu líšil aj pre konkrétny izotop a vzorok z dôvodu zmeny spin-spinovej relaxačnej doby. Nakoľko program používaný na vyhodnocovanie NMR spektier (spomínaný NMR FILIP) superponuje vybrané spinové echá a následne súčet podelí ich počtom, z takto povedzme normovaného spinového echa sa určujú NMR spektrá. Skutočná hodnota intenzity na excitačnej frekvencii odpovedá interpolácií maxim spinových ech exponenciálnou závislosťou k nulovému času merania, avšak v reálnych experimentoch sa tvar aj časová závislosť spinových ech líši od ideálneho prípadu, čiže nie je možné závislosť maxim spinových ech na čase fitovať exponenciálnou. Nakoľko sme sa pre kvantitatívne vyhodnotenie teplotných závislostí NMR spektier rozhodli pre jednotlivé izotopy a vzorky vybrať rovnaký počet ech a to taký, ktorý odpovedal pre teplotnú závislosť NMR spektier daného izotopu a vzorku najmenej hodnote spinových ech obsahujúcich signál na frekvencii odpovedajúcej maximu spektrálnej čiary. Ukážkový príklad: nech je meraná teplotná závislosť NMR spektier vzorku ABC na izotope X na teplotách 200, 250, 300K a odpovedajúci počet spinových ech obsahujúcich signál na frekvencii maxima spektrálnej čiary 1,2,3; potom pre túto teplotnú závislosť sme vybrali 1 spinové echo, z ktorého sme vyhodnocovali NMR spektrá. Ďalšie spracovanie teplotných závislostí

NMR spektier sme už urobili analogicky ako pri kvalitatívnom vyhodnotení. Takto spracované výsledné teplotné závislosti NMR spektier sme fitovali pre zistenie parametrov kriviek a ich následné porovnanie, konkrétne sme sa zamerali na integrálne intenzity a pološírky nameraných spektrálnych čiar. Frekvenčnú polohu maxima spektrálnych čiar sme neporovnávali, pretože už z predošlej časti je vidieť, že frekvencia maxima spektrálnych čiar sa s teplotou výrazne nemení pre žiadnu teplotnú závislosť NMR spektier. Pre zistenie fitovacej krivky, ktorú sme následne používali pre všetky spektrálne čiary, sme vyskúšali viacero typov a to ako tradičných tvarov – Gaussova a Lorentzova krivka, tak tvarov často-krát používaných v spektroskopických metódach – Voigtová krivka, krivka typu Pearson VII, druhá mocnina Lorentzovej krivky. Charakteristické rovnice a počet parametrov skúšobných fitovacích kriviek sa nachádza v tabuľke číslo 3.

Tab. 3: Skúšobné fitovacie krivky, ich rovnice a počet fitovacích parametrov

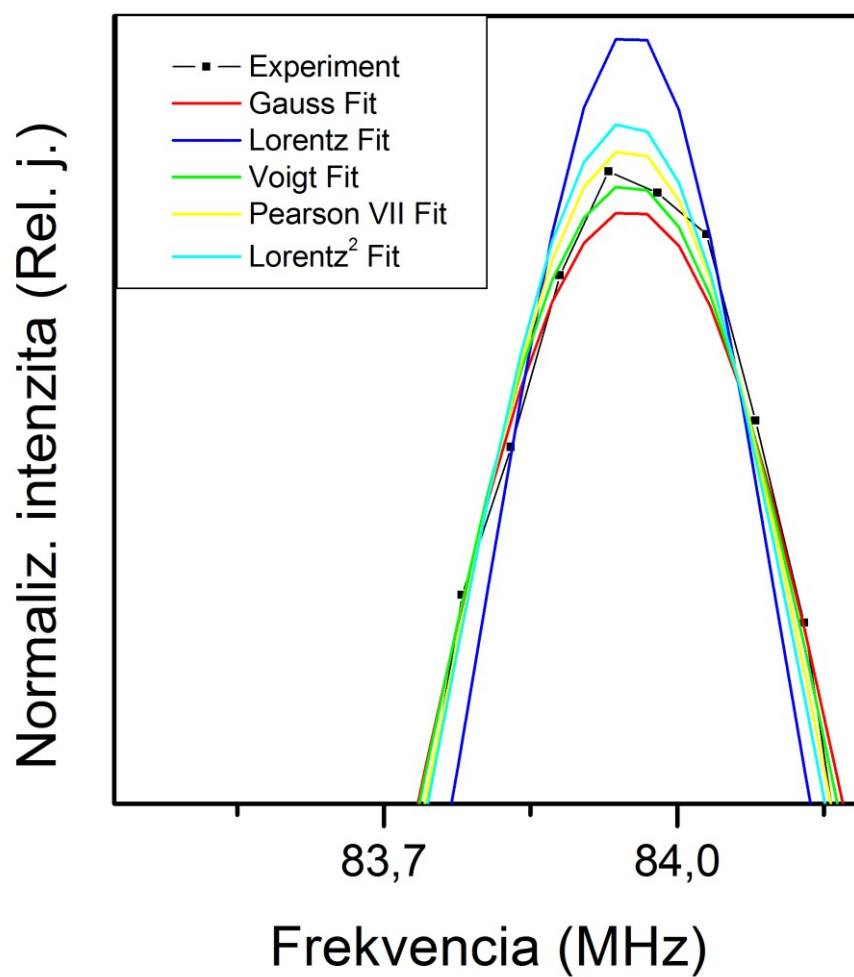
<b>Fitovacia krivka</b>	<b>Rovnica fitu</b>	<b>Počet parametrov</b>
Gauss	$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\frac{\pi}{2}}} e^{-\frac{(x-x_c)^2}{w^2}}$	4
Lorentz	$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x-x_c)^2 + w^2}$	4
Voigt	$y = y_0 + A \frac{2 \ln 2}{\pi^{3/2}} \frac{w_{Lorentz}}{w_{Gauss}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{\left(\sqrt{\ln 2} \frac{w_{Lorentz}}{w_{Gauss}}\right)^2 + \left(\sqrt{4 \ln 2} \frac{x-x_c-t}{w_{Gauss}}\right)^2} dt$	5
Pearson VII	$y = A \frac{2\sqrt{m} e^{\Gamma(2^{1/m}-1)}}{\pi e^{\Gamma(mu-0.5)} w} \left[ 1 + 4 \frac{2^{1/m} - 1}{w^2} (x-x_c)^2 \right]^{(-mu)} + (y_0)$	4 (5)
Lorentz <sup>2</sup>	$y = y_0 + \frac{2Aw^3}{\pi} \left( \frac{1}{(x-x_0)^2 + w^2} \right)^2$	4

Pre výber fitovacej krivky, ktorá najlepšie vystihuje tvar nameraných NMR spektier, sme si vybrali NMR spektrum izotopu  $^{207}\text{Pb}$  vzorku PFN na izbovej teplote. Nasledujúci obrázok ilustruje výber fitovacej krivky.

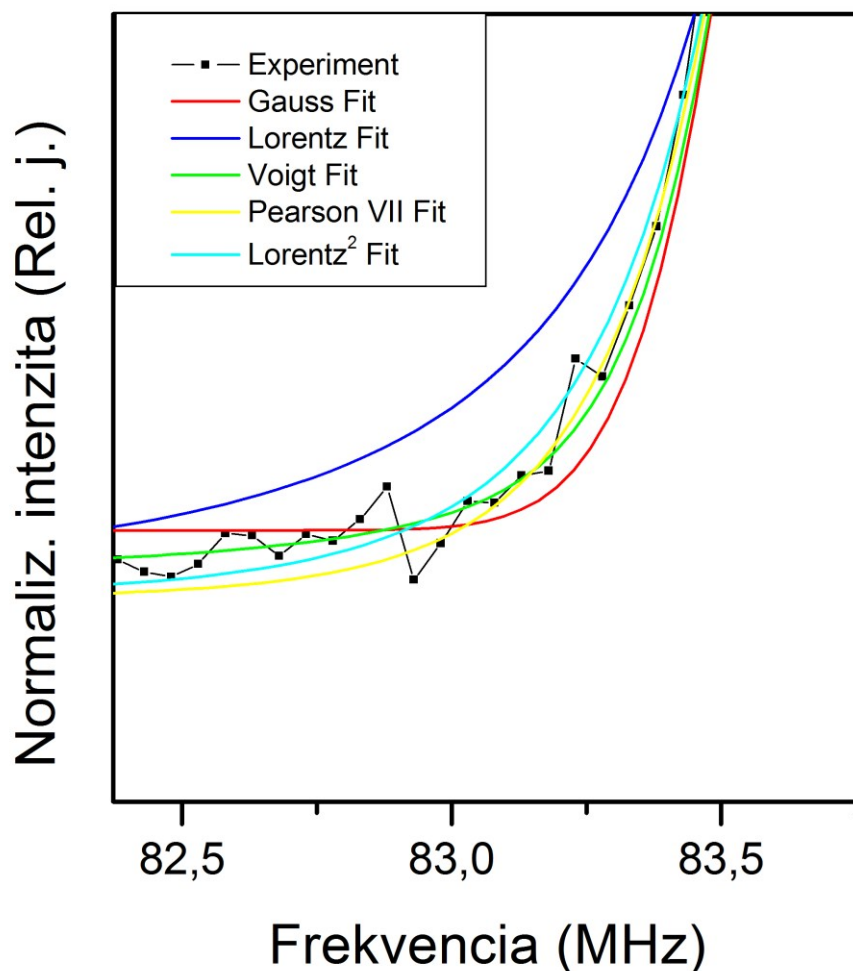


Obr. 24: Výber fitovacej krivky z NMR spektra izotopu  $^{207}\text{Pb}$  vzorku PFN na izbovej teplote

Z obrázku 24 je možné vidieť, že prakticky všetky uvažované fitovacie krivky dobre opovedajú experimentálnemu spektru v širšom okolí maxima spektrálnej čiary, avšak viaceré z nich neodpovedajú experimentu v úzkom okolí maxima a na okrajoch spektrálnej čiary. Pre lepšiu ilustráciu prikladáme obrázky odpovedajúce detailom v úzkom okolí maxima a okolí ľavého okraja predošlého obrázku 24 (resp. spektrálnej čiary).



Obr. 25: Detailný pohľad na výber fitovacej krivky v okolí maxima z NMR spektra izotopu  $^{207}\text{Pb}$  vzorku PFN na izbovej teplote



Obr. 26: Detailný pohľad na výber fitovacej krivky v okolí ľavého kraja z NMR spektra izotopu  $^{207}\text{Pb}$  vzorku PFN na izbovej teplote

Z obrázkov 24, 25 a 26 je možné vidieť, že Gaussova ani Lorentzova krivka nevystihujú tvar nameraných experimentálnych spektier, naopak ostatné krivky tento tvar vystihujú dostatočne presne. Nakoniec sme si teda pre fitovanie jednotlivých NMR spektier v teplotných závislostiach vybrali kvadrát Lorentzovej krivky, nakoľko výhodou tejto krivky oproti ostatným dvom použiteľným je, že obsahuje o jeden fitovací parameter menej (počet fitovacích parametrov odpovedá Lorentzovej alebo Gaussovej krivke – pološírka, intenzita, poloha maxima, intenzita pozadia). V prípade ak sa teplotná závislosť NMR spektier skladala zo superpozície dvoch komponent ( $^{93}\text{Nb}$  vo všetkých vzorkoch), tak sme túto závislosť fitovali superpozíciou dvoch Lorentzových kriviek separátne umocnených na 2. Chyby

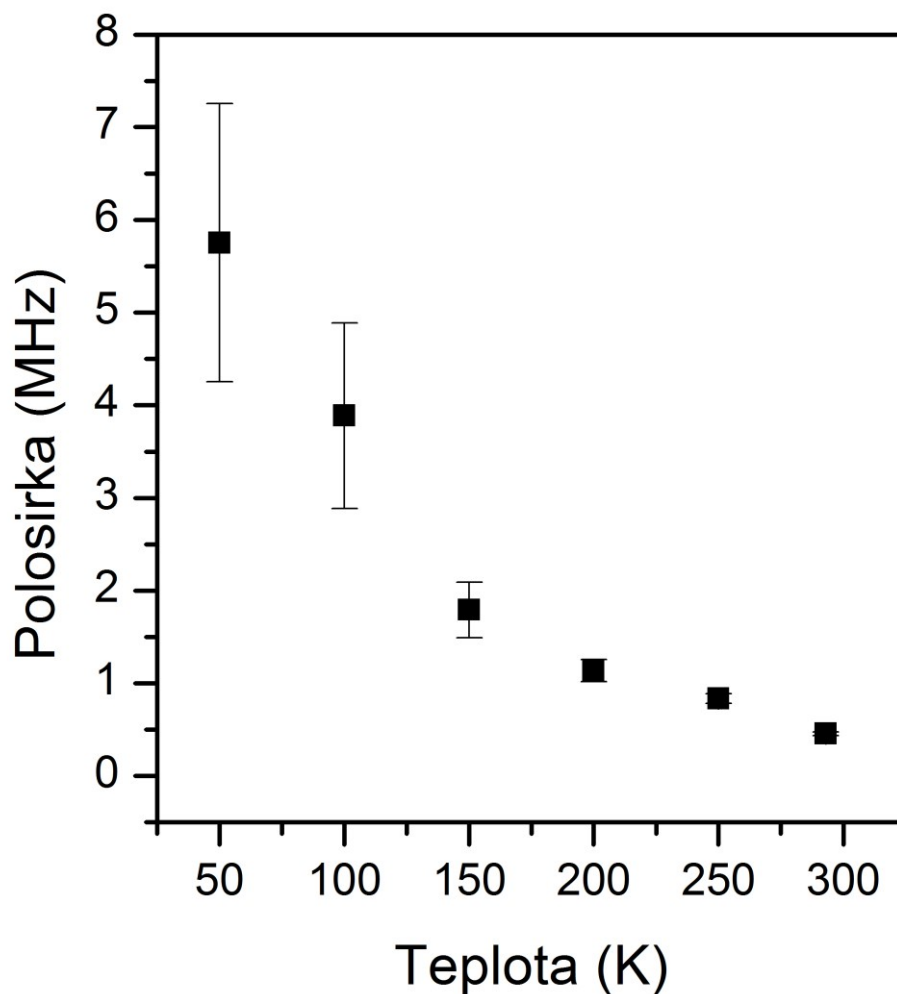
fitovacích parametrov (pološírky a integrálnej intenzity) sme získali takým spôsobom, že pri fitovaní sme hodnotu odpovedajúceho parametra zafixovali a menili fixné hodnoty tohto parametra, pričom ostatné parametre sme ponechali voľné, a teda chybu určeného fitovacieho parametra sme určili ako rozdiel hraničnej hodnoty zafixovaného parametra (hodnota, pre ktorú fitovacia krivka ešte odpovedá tvaru experimentálneho spektra a ostatné parametre sú fyzikálne správne) od hodnoty parametra fitu. Chyby fitovacích parametrov v nasledujúcich grafoch je teda nutné chápať ako maximálne.

### **4.3.1 Kvantitatívne charakteristiky teplotnej závislosti NMR spektier $^{207}\text{Pb}$**

Na obrázku číslo 27 sa nachádza teplotná závislosť pološíriek fitovacích kriviek izotopu  $^{207}\text{Pb}$  vo vzorku PFN vrátane chýb. V tejto charakteristike neudávame hodnotu pološírky fitovacej krivky na teplotej 12 K s dôvodu zmeny tvaru NMR spektra.

Z obrázku 27 je možné vidieť, že pološírky fitu NMR spektier izotopu  $^{207}\text{Pb}$  vo vzorku PFN rastú s klesajúcou teplotou, čo je pravdepodobne zapríčinené teplotnou závislosťou natransferovaného lokálneho magnetického pola na olove od atómov železa, ktoré sa pričíta k teplotne nemennému externému magnetickému polu, pričom je zrejmé, že priebeh približne odpovedá závislosti  $1/T$ . Oveľa silnejšie rozširovanie je možné vidieť od teploty 150 K smerom k nižším teplotám, čo môže súvisieť s prechodom vzorku PFN do antiferomagnetického usporiadania pod Néelovou teplotou (v tomto usporiadaní sa teda silnejšie prejaví lokálne magnetické pole na olove pochádzajúce od železa, než v paramagnetickom usporiadaní).

Za šírku spektrálnej čiary  $^{207}\text{Pb}$  vo vzorku PFN a jej následné rozširovanie s klesajúcou teplotou teda môžu byť zodpovedné iba tri mechanizmy: hyperjemné magnetické pole od atómov Fe, dipolárne magnetické pole od atómových magnetických momentov Fe, kombinácia predošlých dvoch.



Obr. 27: Teplotná závislosť pološíriek fitu NMR spektier izotopu  $^{207}\text{Pb}$  vzorku PFN

Z teplotnej závislosti pološíriek uvedenej na obrázku 27 je možné zistiť veľkosť lokálneho magnetického poľa na olove podelením pološíriek gyromagnetickým pomerom  $^{207}\text{Pb}$  ( $\gamma_{^{207}\text{Pb}} \cong 8,88 \frac{\text{MHz}}{\text{T}}$ , zdroj [10]). Takto získané hodnoty magnetického poľa sa nachádzajú v tabuľke číslo 4 (chyby magnetického poľa sme získali triviálne z chýb pološíriek).



Tab. 4: Teplotná závislosť lokálneho magnetického poľa na izotope  $^{207}\text{Pb}$  vo vzorku PFN určená z teplotnej závislosti odpovedajúcich pološíriek

Teplota (K)	Pološírka (MHz)	Chyba pološírky (MHz)	Magnetické pole (T)	Chyba magnetického poľa (T)
RT	0,45	0,02	0,05	0,002
250	0,83	0,05	0,09	0,006
200	1,13	0,12	0,13	0,01
150	1,79	0,3	0,2	0,03
100	3,89	1	0,44	0,11
50	5,75	1,5	0,65	0,17

Z tabuľky 4 a obrázku 27 vidíme, že lokálne magnetického pole na izotope  $^{207}\text{Pb}$  vo vzorku PFN nad teplotou magnetického fázového prechodu (cca 150 K) rastie zvoľna s klesajúcou teplotou a pod teplotou magnetického fázového prechodu toto magnetické pole prudko narastá s klesajúcou teplotou. Takto spočítané absolútne hodnoty lokálneho magnetického poľa na olove však nie sú presné, pretože nevieme pološírku odpovedajúcu spektrálnej čiare iba za prítomnosti externého magnetického poľa z dôvodu distribúcie Larmorových frekvencií, inak povedané z dôvodu distribúcie chemických posunov a jadrovej dipól-dipólovej interakcie (avšak je zjavné, že táto hodnota bude maximálne hodnota pološírky na izbovej teplote). Očakávaná hodnota anizotropie chemických posunov pre  $\text{Pb}^{2+}$  v perovskitoch je podľa [20] rádovo do 1000 ppm čo v externom magnetickom poli 9,4 T odpovedá cca 840 Hz. Príspevok jadrovej dipól-dipólovej interakcie k šírke spektrálnych čiar je ešte menší, v spektrách NMR sa tu prakticky neprejaví (vid'. [21]). Zistená hodnota pološírky NMR spektra  $^{207}\text{Pb}$  vo vzorku PFN na izbovej teplote je vyššia, a teda je evidentné, že prevládajú magnetické interakcie s elektrónmi atómov Fe.

V prípade pôvodu lokálneho magnetického poľa na izotope  $^{207}\text{Pb}$  od hyperjemného magnetického poľa od atómov Fe môžeme z hľadiska perovskitovej štruktúry usudzovať, že toto magnetické pole bude pochádzať iba od najbližších susedov olova. Počet najbližších kationtových susedov olova v perovskitovej kubickej štruktúre je 8, pričom ak je táto štruktúra usporiadaná z pohľadu Fe a Nb,

potom za lokálne magnetické pole na olove od hyperjemného magnetického pola od atómov železa sú zodpovedné iba 4 atómy železa. V prípade ak je lokálne usporiadanie z pohľadu Fe a Nb v okolí Pb narušené, počet odpovedajúcich atómov železa je iný, teoreticky v intervale [0,8].

Nech už je pre dané jadro  $^{207}\text{Pb}$  výsledné hyperjemné magnetické pole akékoľvek, jeho prejav v zmysle rošírenia spektrálnej čiary  $^{207}\text{Pb}$  bude silne závisieť na teplote. Za vysokých teplôt sa v dôsledku fluktuácií (rýchlych reorientácií) susedných Fe magnetických momentov natransferované lokálne hyperjemné magnetické pole v čase rýchlo mení, čím sa streduje a jeho príspevok šírke čiary je malý. Za nízkych teplôt sa potom bude natransferované lokálne hyperjemné magnetické pole plne pričítať k externému magnetickému poľu a spôsobí silné rozšírenie.

Lokálne dipolárne magnetické pole sa principiálne bude správať analogicky, s tým rozdielom, že sa na jeho strednej hodnote podieľa výrazne vyšší počet (rádovo stovky) fluktuujúcich magnetických momentov Fe. Stredovanie by tak malo byť účinejšie (s nižšou disperziou) než lokálne hyperjemné magnetické pole.

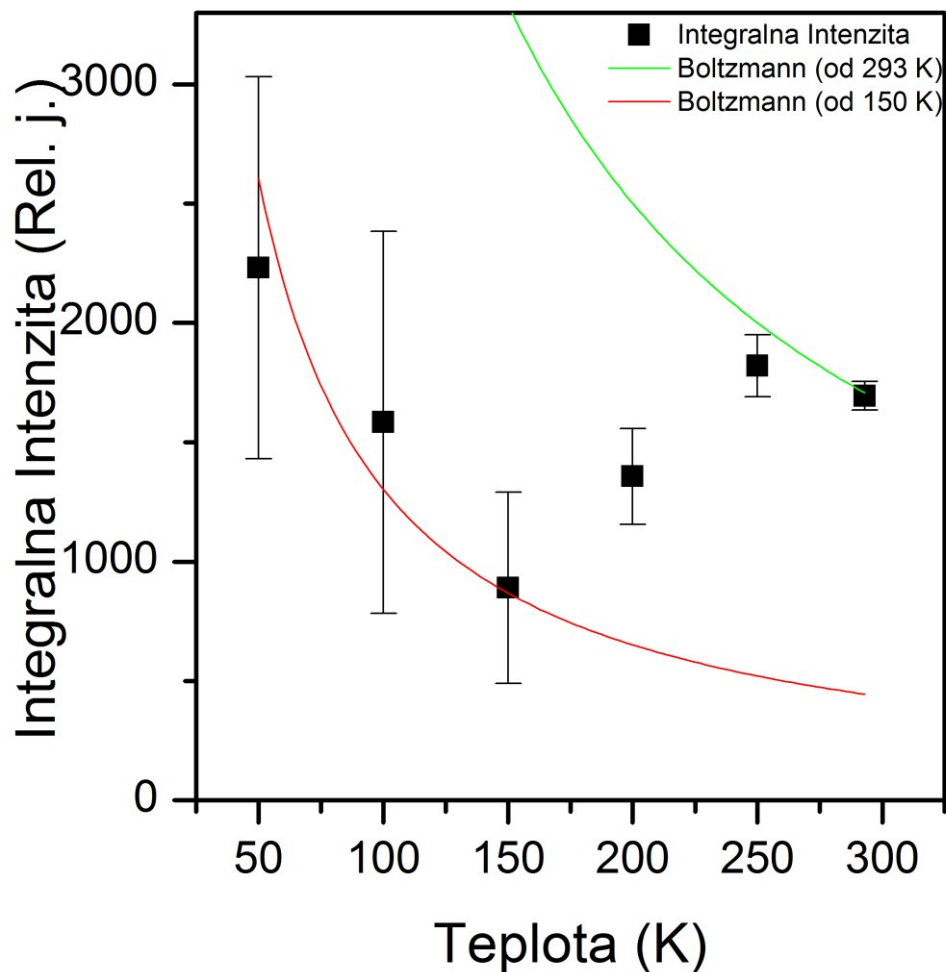
Vzhľadom k tomu, že pri polykryštalickom vzorku sú zrná náhodne orientované voči externému magnetickému poľu, je možné si tiež predstaviť situáciu, kedy je časová stredná hodnota lokálneho poľa na atómoch  $^{207}\text{Pb}$  nenulová, avšak vďaka rozličným orientáciám týchto lokálnych magnetických polí voči externému magnetickému poľu by dochádzalo opäť k rozšíreniu spektrálnej čiary.

V prípade pôvodu lokálneho magnetického poľa na izotope  $^{207}\text{Pb}$  vo vzorku PFN od dipolárneho magnetického poľa atómov Fe, prispieva k tomuto lokálnemu magnetickému poľu každý atóm železa v okolí olova, a teda nie len najbližší susedia. Ak uvážime, že vzdialenosť najbližších Fe od Pb je cca 3,5 Å [22] a každý atóm Fe má magnetický moment približne 5 Bohrových magnetonov, je možné výpočtom (prostou sumáciou dipolárnych magnetických polí od jednotlivých atómov Fe; výpočet neudávame, uvádzame len výsledky) po vsumovaní v dostatočne veľkej Lorentzovej guli (cca 100 Å) zistiť, že v antiferomagnetickvej fáze je veľkosť lokálneho magnetického poľa na olove pochádzajúca od dipolárneho magnetického poľa atómov Fe najviac 0,45 T. Pre väčšinu usporiadaní atómov Fe a Nb v okolí atómu Pb (vrátane pravidelného), pričom sa dodržiava stechiometria (t.j. pomer atómov Fe a Nb v okolí atómu Pb je 1:1), vychádza lokálne dipolárne magnetické pole od atómov Fe na atómoch Pb približne 0,25 T. Len niekoľko málo

neusporiadaných štruktúr (opäť či už kryštálových alebo magnetických) má lokálne dipolárne magnetické pole od atómov Fe na atómoch Pb 0,3 alebo 0,45 T – maximálne možné hodnoty pri teplote 0 K. Experimentálne hodnoty lokálneho magnetického poľa na olove vo vzorku PFN (viď tab. 4) sú však niekoľko –násobne vyššie, minimálne pri teplote 50 K a na teplote 100 K je táto hodnota hraničná s maximálnou možnou vypočítanou hodnotou lokálneho dipolárneho magnetického poľa na atómoch Pb od atómov Fe. Je teda možné prehlásiť, že v antiferomagnetickvej fáze vzorku PFN sa v lokálnom magnetickom poli na atómoch Pb prejaví silne hyperjemné magnetické pole od atómov Fe.

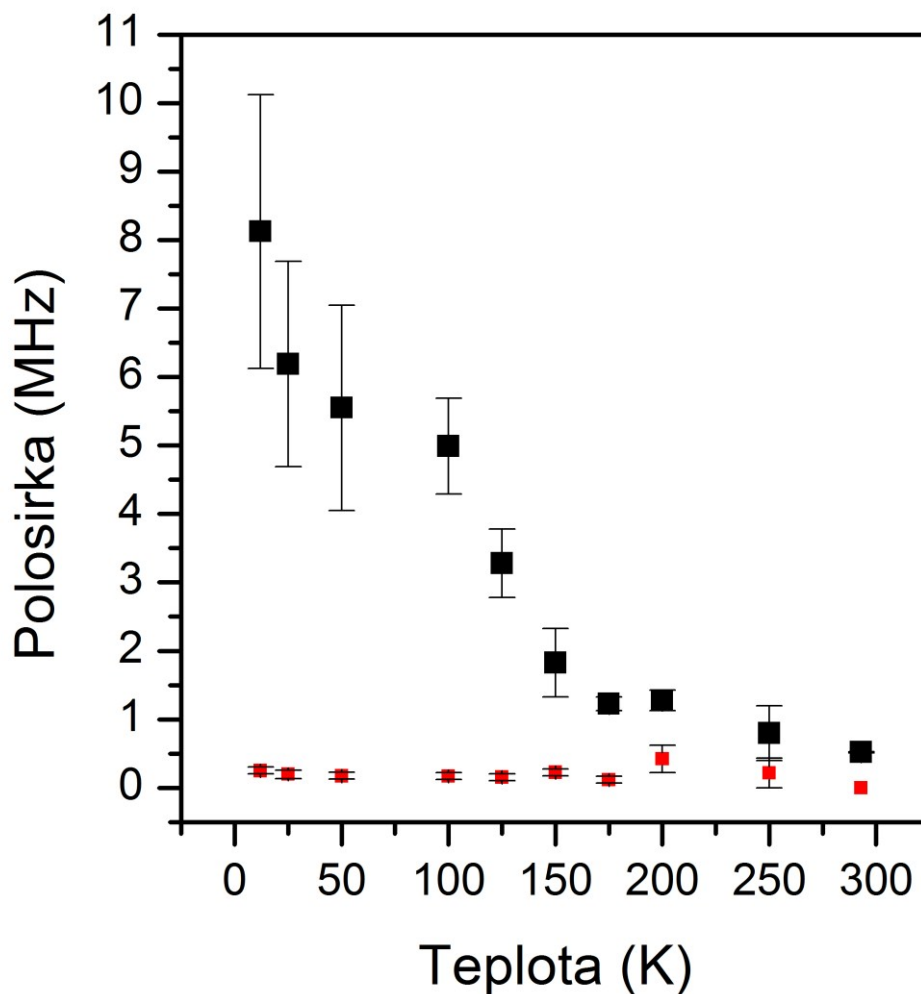
Z uvedených hypotéz a experimentálnych hodnôt si teda správanie (zatiaľ z pohľadu teplotnej závislosti NMR spektier a pološíriek) izotopu  $^{207}\text{Pb}$  vo vzorku PFN vysvetľujeme nasledovne: lokálne magnetické pole na olove vzniká predovšetkým v dôsledku hyperjemného magnetického poľa od atómov Fe (prípadne s malým príspevkom od dipolárneho magnetického poľa atómov Fe).

Na obrázku 28 sa nachádza teplotná závislosť integrálnych intenzít fitovacích kriviek izotopu  $^{207}\text{Pb}$  vo vzorku PFN. V tejto charakteristike opäť neudávame hodnotu na teplote 12 K. Teplotná závislosť integrálnych intenzít by mala spĺňovať Boltzmannovu charakteristiku v celom meranom teplotnom rozsahu. Populácie energetických hladín rozštiepeného základného jadrového stavu sú dané Boltzmannovým rozdelením (viď časť 3.4), a teda intenzita by sa s teplotou mala meniť ako  $\frac{1}{bT}$  (vo vysokoteplotnej limite; jadrový paramagnetizmus). Pre lepšiu prehľadnosť odlišnosti teplotnej závislosti integrálnych intenzít od Boltzmannovej charakteristiky sme sa rozhodli urobiť porovnanie teplotnej závislosti integrálnych intenzít NMR spektier izotopu  $^{207}\text{Pb}$  s dvomi Boltzmannovými charakteristikami, pričom jednu sme zafixovali aby odpovedala izbovej teplote a druhú aby odpovedala teplote 150 K (Néelova teplota).



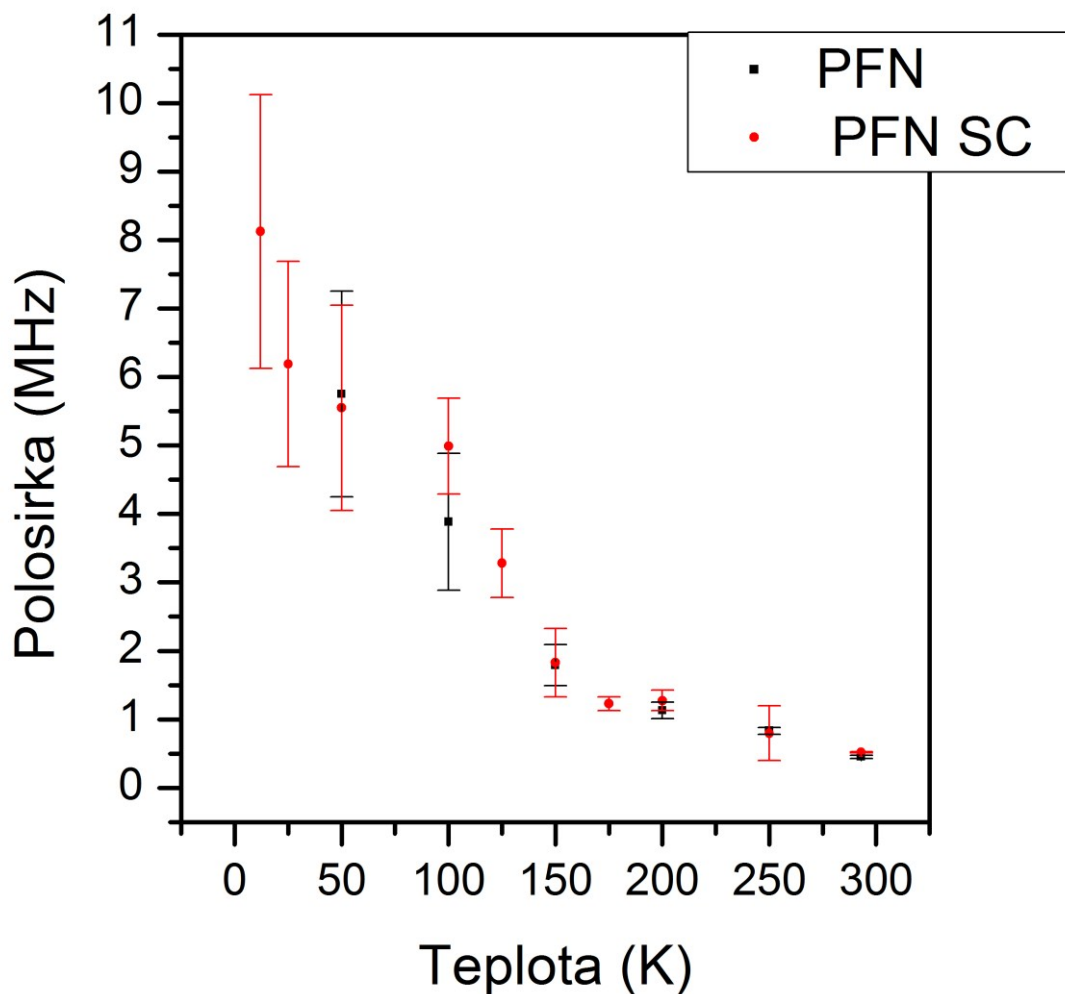
Obr. 28: Porovnanie teplotnej závislosti integrálnych intenzít NMR spektier  $^{207}\text{Pb}$  vo vzorku PFN s Boltzmanovými charakteristikami

Z obrázku 28 je vidieť, že teplotná závislosť integrálnych intenzít NMR spektier  $^{207}\text{Pb}$  vzorku PFN nespĺňa Boltzmannovu charakteristiku, čo si vysvetľujeme tým, že dochádza k enormnému rozšíreniu vďaka lokálnemu natransferovanému hyperjemnému magnetickému poľu od susedných atómov Fe. Spin-spinové relaxácie sa viditeľne nemenili, preto tento efekt nemôžu spôsobovať. Približne 75% integrálnej intenzity  $^{207}\text{Pb}$  v experimentu chýba oproti očakávaniu z Boltzmannovej charakteristiky (od izbovej teploty). Zrejme teda týchto zostávajúcich 25% jadier Pb vykazuje nízke natransferované lokálne hyperjemné magnetické pole, preto nedôjde k rozmazaniu ich spektrálnych čiar a naďalej ich vidíme.



Obr. 29: Teplotná závislosť pološíriek fitu NMR spektier izotopu  $^{207}\text{Pb}$  vo vzorku PFN SC (čierne body odpovedajú širokej a červené úzkej komponente)

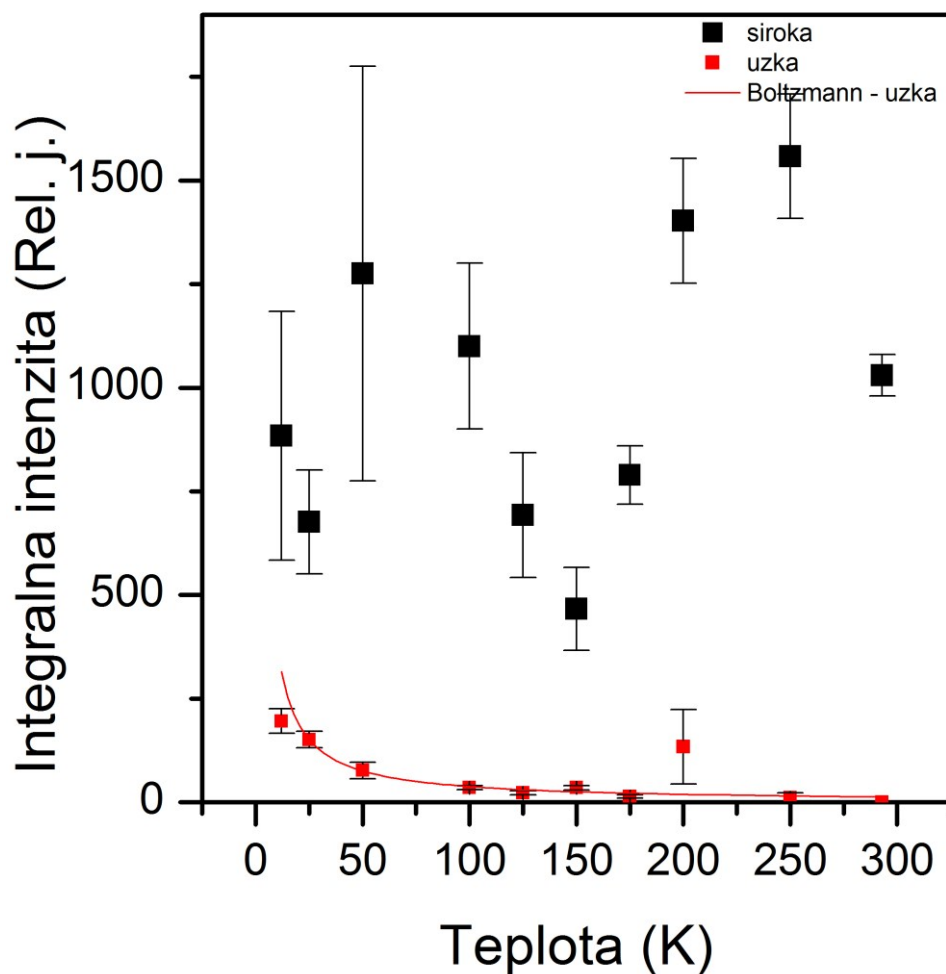
Z obrázku 29 je možné vidieť, že polosírka širokej NMR čiary izotopu  $^{207}\text{Pb}$  vo vzorku PFN SC rastie s klesajúcou teplotou podobným priebehom ako v pokryštalickom vzorku PFN a teda aj interpretácia rozširovania tejto čiary s teplotou je identická ako vo vzorku PFN. Ďalej je vidieť, že úzka komponenta sa s teplotou z pohľadu pološíriek nemení, čo potvrdzuje teóriu o pochádzaní úzkej komponenty od nemagnetickej nečistoty typu oxidu olova. Porovnanie teplotnej závislosti pološíriek širokej komponenty NMR spektier  $^{207}\text{Pb}$  vo vzorku PFN SC s opovedajúcou teplotnou závislosťou pološíriek spektrálnej čiary  $^{207}\text{Pb}$  vo vzorku PFN sa nachádza na obrázku 30.



Obr. 30: Porovnanie teplotných závislostí pološíriek odpovedajúcich si spektrálnych čiar izotopu  $^{207}\text{Pb}$  vo vzorkoch PFN a PFN SC

Z obrázku 30 je možné vidieť, že aj absolútne hodnoty pološíriek NMR spektrálnych čiar izotopu  $^{207}\text{Pb}$  vo vzorkoch PFN a PFN SC si v rámci chyby odpovedajú na všetkých meraných teplotách. Z tohto dôvodu je interpretácia teplotnej závislosti pološíriek širokej komponenty NMR spektier izotopu  $^{207}\text{Pb}$  vo vzorku PFN SC analogická ako interpretácia teplotnej závislosti pološíriek spektrálnej čiary NMR spektier izotopu  $^{207}\text{Pb}$  vo vzorku PFN, ktorá je uvedená vyššie.

Na obrázku číslo 31 sa nachádza teplotná závislosť integrálnych intenzít fitovacích kriviek izotopu  $^{207}\text{Pb}$  vo vzorku PFN SC (úzka komponenta fitovaná Boltzmannovou charakteristikou).



Obr. 31: Teplotná závislosť integrálnych intenzít fitov NMR spektier izotopu  $^{207}\text{Pb}$  vo vzorku PFN SC, úzka komponenta fitovaná Boltzmannovou charakteristikou

Z obrázku 31 je možné vidieť, že teplotná závislosť integrálnych intenzít NMR spektier izotopu  $^{207}\text{Pb}$  vo vzorku PFN SC širokej komponenty nemá žiadny charakteristický trend a dokonca sa jej priebeh odlišuje v niektorých bodoch od priebehu vo vzorku PFN. Táto závislosť je teda skôr náhodná a určite opäť nezávisí Boltzmannovsky na teplote. Úzka komponenta neopak dobre vyhovuje Boltzmannovej závislosti, čo opäť naznačuje, že pochádza od nečistoty nesúvisiacej s PFN perovskitovou štruktúrou.

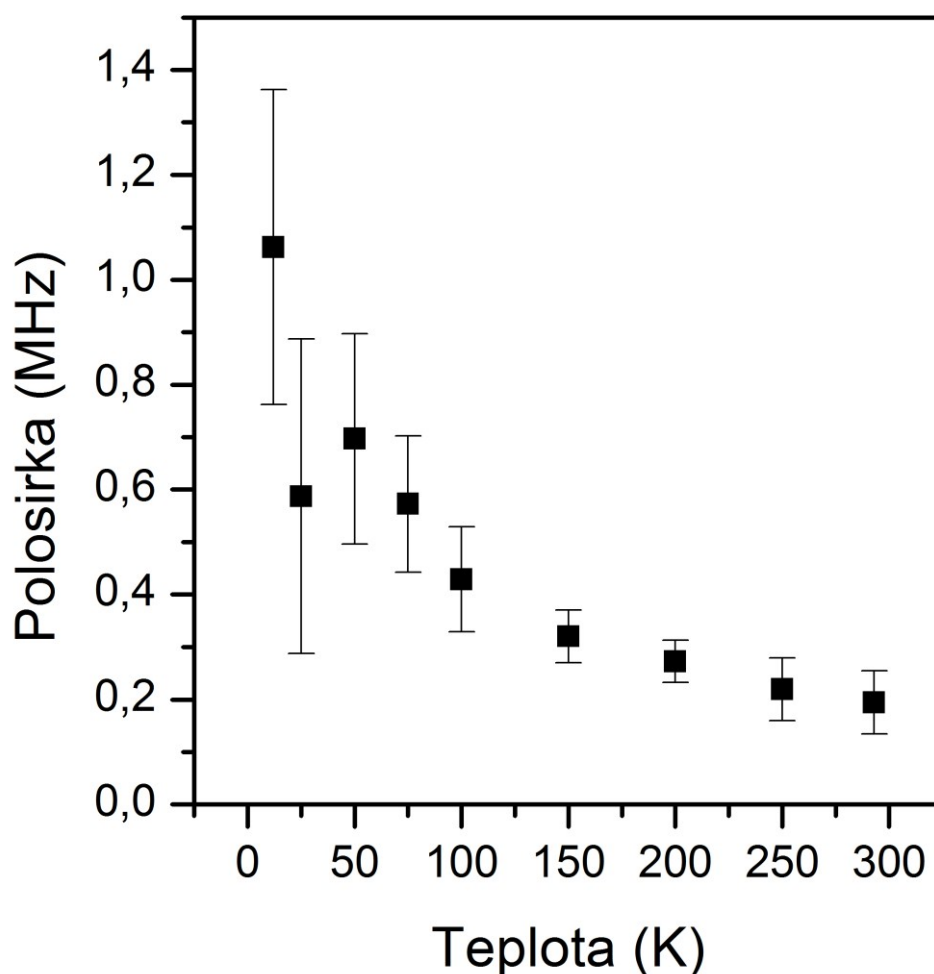
Z dôvodu podobného správania sa teplotných závislostí NMR spektier  $^{207}\text{Pb}$  a  $^{93}\text{Nb}$ , vo vzorkoch PFN a PFN SC, podobnej teplotnej závislosti pološíriek odpovedajúcich si spektrálnych čiar izotopu  $^{207}\text{Pb}$  vo vzorkoch PFN a PFN SC,

rozdielnej príprave vzorku PFN SC od ostatných vzorkov, rozdielnej kryštalickej štruktúre PFN SC od ostatných vzorkov v zmysle monokryštál vs. polykryštál a absencie dokumentácie vzorku PFN SC sme sa rozhodli ďalej vzorkom PFN SC nezaoberať.

Kvantitatívnu charakterizáciu NMR spektier izotopu  $^{207}\text{Pb}$  vo vzorku PBFN sme nerobili z dôvodu straty signálu pod teplotou 150K (vrátane).

#### 4.3.2 Kvantitatívne charakteristiky teplotnej závislosti NMR spektier $^{137}\text{Ba}$

Na obrázku 32 sa nachádza teplotná závislosť pološíriek fitovacích kriviek NMR spektier izotopu  $^{137}\text{Ba}$  vo vzorku BFN.



Obr. 32: Teplotná závislosť pološíriek fitu NMR spektier izotopu  $^{137}\text{Ba}$  vo vzorku

BFN



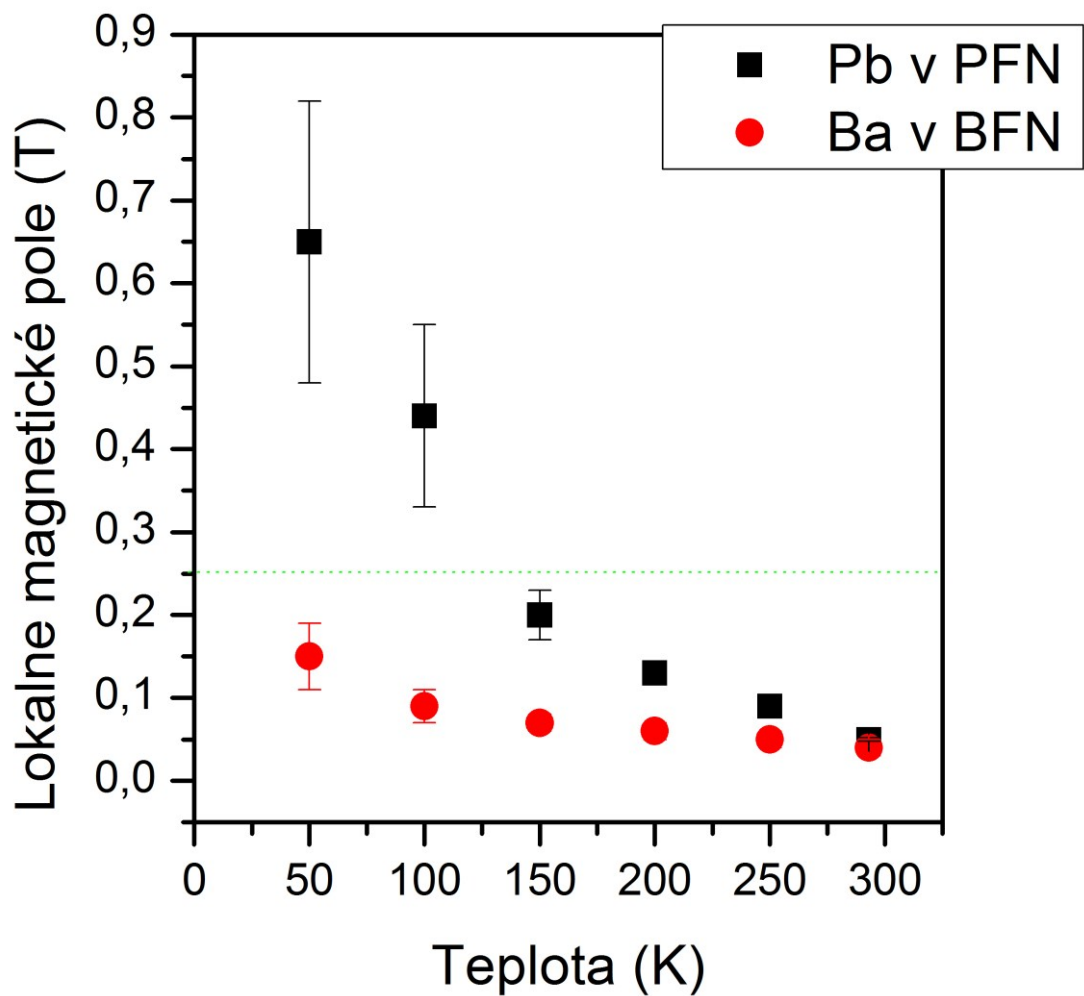
Z obrázku 32 je možné vidieť, že pološírka NMR spektrálnej čiary izotopu  $^{137}\text{Ba}$  vo vzorku BFN sa rozširuje s klesajúcou teplotou s výnimkou teploty 25 K. Toto správanie potvrdzuje interpretáciu v kvalitatívnom vyhodnotení a teda, že rozširovanie spektrálnej čiary je spôsobené teplotnou závislosťou natransferovaného lokálneho magnetického poľa od atómov železa, pričom na teplote 25 K nastáva prechod vzorku do antiferomagnetického usporiadania, kde fluktuácie spojené s týmto fázovým prechodom spôsobujú pokles pološírky čiary. Aj v tomto prípade sme sa rozhodli vypočítať z teplotnej závislosti pološíriek hodnoty natransferovaného magnetického poľa analogickým spôsobom ako pri izotope  $^{207}\text{Pb}$  vo vzorku PFN ( $\gamma_{^{137}\text{Ba}} \cong 4,76 \frac{\text{MHz}}{\text{T}}$ , zdroj [10]). Takto získané hodnoty magnetického poľa sa nachádzajú v tabuľke číslo 5 (chyby magnetického poľa sme získali triviálne z chýb pološíriek).

Tab. 5: Teplotná závislosť lokálneho magnetického poľa na izotope  $^{137}\text{Ba}$  vo vzorku BFN určená z teplotnej závislosti odpovedajúcich pološíriek

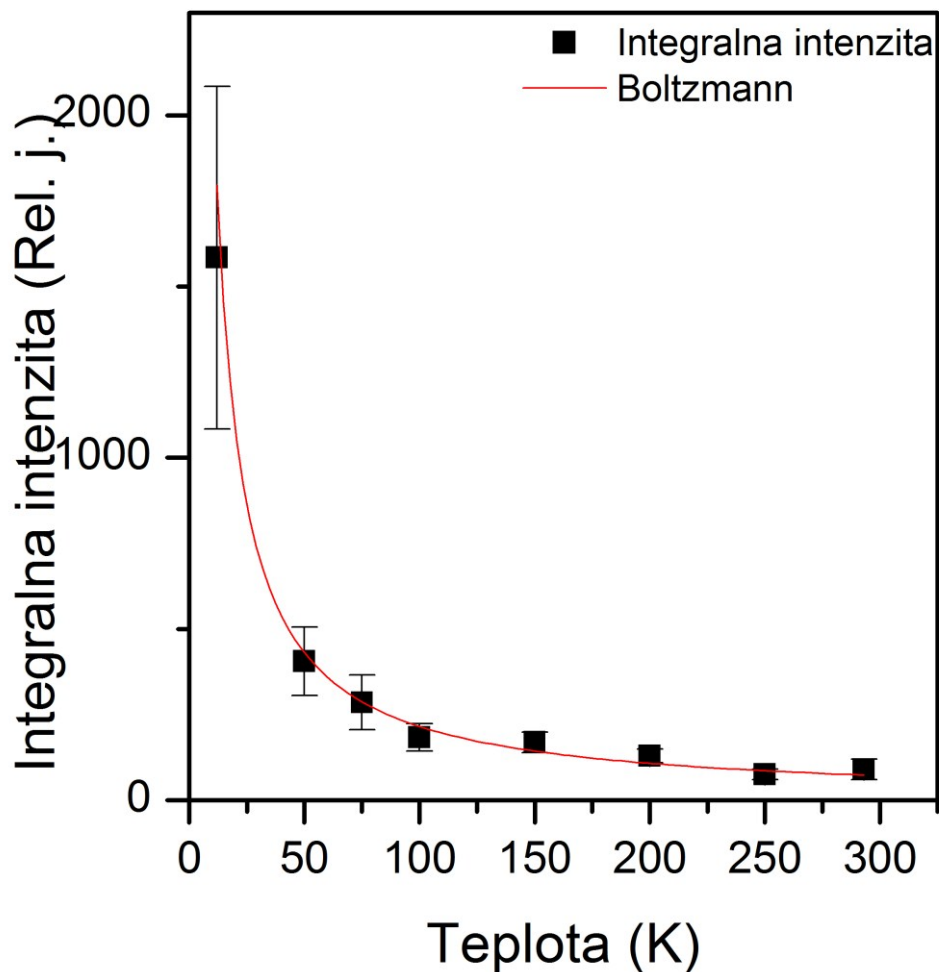
Teplota (K)	Pološírka (MHz)	Chyba pološírky (MHz)	Magnetické pole (T)	Chyba magnetického poľa (T)
RT	0,19	0,06	0,04	0,01
250	0,22	0,06	0,05	0,01
200	0,27	0,04	0,06	0,01
150	0,32	0,05	0,07	0,01
100	0,43	0,10	0,09	0,02
75	0,57	0,13	0,12	0,03
50	0,70	0,20	0,15	0,04
25	0,59	0,30	0,12	0,06
12	1,06	0,30	0,22	0,06

Z obrázku číslo 32 a tabuľky číslo 5 je možné usudzovať (po vylúčení bodu odpovedajúceho teplote 25 K z dôvodu spomínaných fluktuácií), že natransferované lokálne magnetické pole na báriu vo vzorku BFN musí byť opäť spôsobené iba tromi

príčinami: hyperjemným magnetickým polom od atómov Fe, dipolárnym magnetickým polom atómov Fe, kombináciou predošlých dvoch - podobne ako natransferované lokálne magnetické pole na izotope  $^{207}\text{Pb}$  vo vzorku PFN. Zrovnaním s hodnotami pre Pb vo vzorku PFN (tab. 4) je viditeľné, že pološírky Ba rezonancie vo vzorku BFN sú výrazne nižšie. Dipolárne interakcie s magnetickými momentmi Fe v okolí ( v rámci Lorentzovej gule) sú v princípe totožné pre Ba aj Pb, a tvoria výpočtom odhadnutých 0,25 T (maximálne 0,45 T). To rámcovo odpovedá hodnotám natransferovaného lokálneho magnetického na atómoch Ba – dochádzame teda k záveru, že v prípade Ba v BFN je spektrálna čiara rozšírená hlavne dipolárnou interakciou s magnetickými momentami Fe, kdežto v prípade Pb v PFN navyše ešte silným natransferovaným hyperjemným magnetickým polom od atómov Fe (viď obr. 33). A to až do tej miery, že v dôsledku veľkého rozšírenia spektrálnych čiar Pb v PFN ztrácame podstatnú časť intenzity NMR spektier.



Obr. 33: Porovnanie teplotných závislostí natransferovaných lokálnych magnetických polí na  $^{207}\text{Pb}$  v PFN a  $^{137}\text{Ba}$  v BFN (zelená bodkovaná čiara značí odhad pre dipolárnu interakciu vid'. text)



Obr. 34: Teplotná závislosť integrálnych intenzít fitov NMR spektier izotopu  $^{137}\text{Ba}$  vo vzorku BFN fitovaná Boltzmannovou charakteristikou (po vylúčení bodu 25 K)

Z obrázku 34 je vidieť, že teplotná závislosť integrálnych intenzít  $^{137}\text{Ba}$  vzorku BFN v rámci chyby skutočne spĺňa Boltzmannovu charakteristiku, čo je pre jadrový paramagnetizmus charakteristické. To odpovedá vyššie uvedenému vysvetleniu.

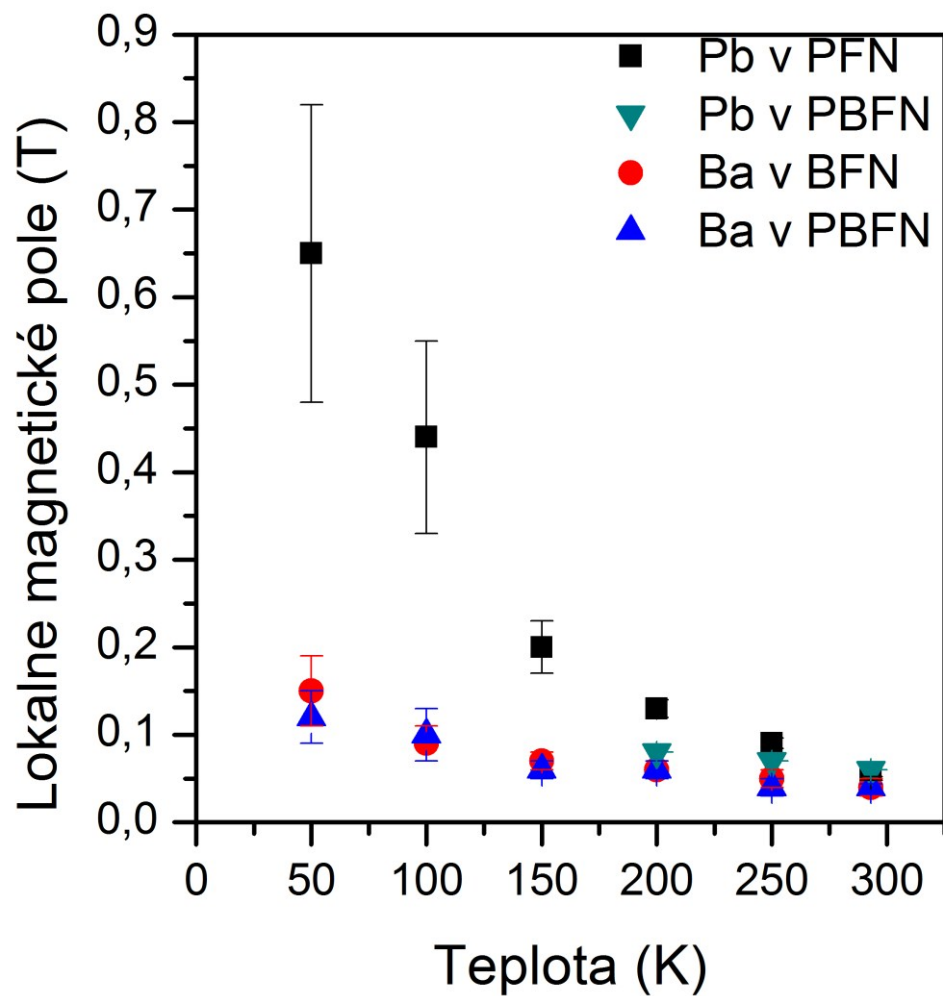
V prípade vzorku PBFN pre lepšie porovnanie s ostatnými vzorkami sme sa opäť rozhodli prepočítať hodnoty pološíriek NMR spektier  $^{137}\text{Ba}$  vo vzorku PBFN na hodnoty natransferovaného lokálneho magnetického poľa analogicky ako vo vzorku BFN. Tieto hodnoty sa nachádzajú v tabuľke 6.

Tab. 6: Teplotná závislosť lokálneho magnetického poľa na izotope  $^{137}\text{Ba}$  vo vzorku PBFN určená z teplotnej závislosti odpovedajúcich pološíriek

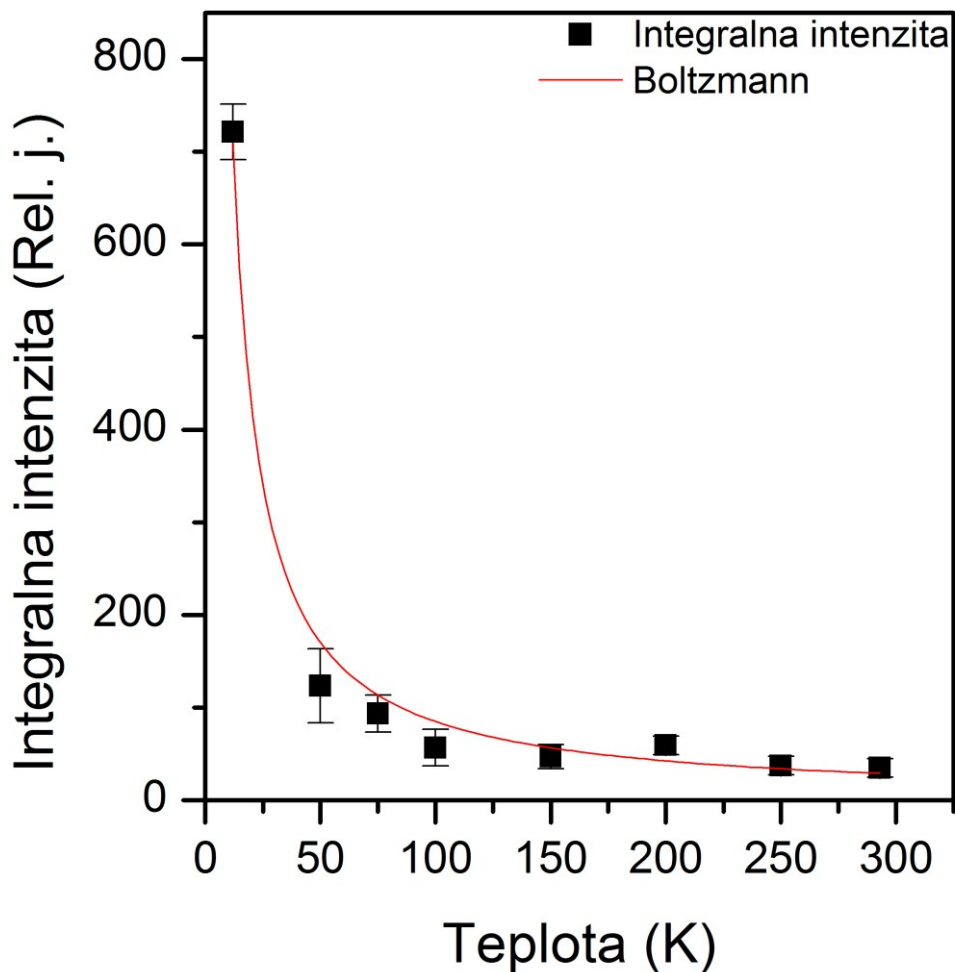
<b>Teplota (K)</b>	<b>Pološírka (MHz)</b>	<b>Chyba pološírky (MHz)</b>	<b>Magnetické pole (T)</b>	<b>Chyba magnetického poľa (T)</b>
RT	0,18	0,02	0,04	0,004
250	0,21	0,06	0,04	0,01
200	0,28	0,06	0,06	0,01
150	0,30	0,06	0,06	0,01
100	0,48	0,12	0,10	0,03
75	0,57	0,12	0,12	0,03
50	0,59	0,13	0,12	0,03
25	0,54	0,3	0,11	0,02
12	1,09	0,1	0,23	0,05

Opäť je vhodné porovnanie natransferovaných lokálnych magnetických polí na  $^{137}\text{Ba}$  vo vzorku PBFN so hodnotami týchto polí vo vzorku BFN a s hodnotami týchto polí na izotope  $^{207}\text{Pb}$  vo vzorku PFN a PBFN. Toto porovnanie sa nachádza na obrázku číslo 35 (z rovnakého princípu ako je uvedený pri porovnaní lokálnych magnetických polí na centrálnom atóme vzorkov PFN a BFN toto porovnanie uvádzame len pre vybrané teploty).

Z obrázku 35 je možné vidieť, že v rámci chyby sa hodnoty natransferovaných magnetických polí na báriu od atómov Fe v rámci chyby rovnajú vo vzorkoch BFN a PBFN, a sú odlišné od hodnôt na olove vo vzorku PFN. Preto usudzujeme, že z pohľadu usporiadania atómov Fe a Nb voči centrálnemu atómu v perovskitovej štruktúre sú vzorky BFN a PBFN usporiadané rovnako a zároveň odlišne od vzorku PFN.



Obr. 35: Porovnanie teplotných závislostí natransferovaných lokálnych magnetických polí na  $^{207}\text{Pb}$  PFN, PBFN (hodnoty pre PBFN boli získané analogicky ako pre PFN; samostatne neuvádzame) a  $^{137}\text{Ba}$  v BFN, PBFN



Obr. 36: Teplotná závislosť integrálnych intenzít fitu NMR spektier izotopu  $^{137}\text{Ba}$  vo vzorku PBFN fitovaná Boltzmannovou charakteristikou

Z obrázku 36 je možné vidieť, že integrálne intenzity NMR spektrálnej čiary  $^{137}\text{Ba}$  vzorku PBFN približne spĺňajú Boltzmannovu charakteristiku. Interpretácia je teda zhodná s interpretáciou vo vzorku BFN. Je však vidieť, že vo vzorku PBFN už Boltzmannova charakteristika neopovedá presne teplotnej závislosti integrálnych intenzít v porovnaní so vzorkom BFN, to je pravdepodobne zapríčinené vyšším šumom.

Vzorok PBFN teda zrejme nie je iba mechanickou zmesou vzorkov PFN a BFN a “miešanie“ atómov Pb a Ba prebieha vo vzorku PBFN na mikroskopickej atomárnej úrovni, pretože cca 25% atómov Pb v PFN sa správa odlišne než atómy Pb v PBFN (a než ostávajúcich 75% v PFN). Vzorky PBFN a BFN sú z pohľadu lokálneho usporiadania atómov Fe a Nb “usporiadanejšie“ než vzorok PFN, čo

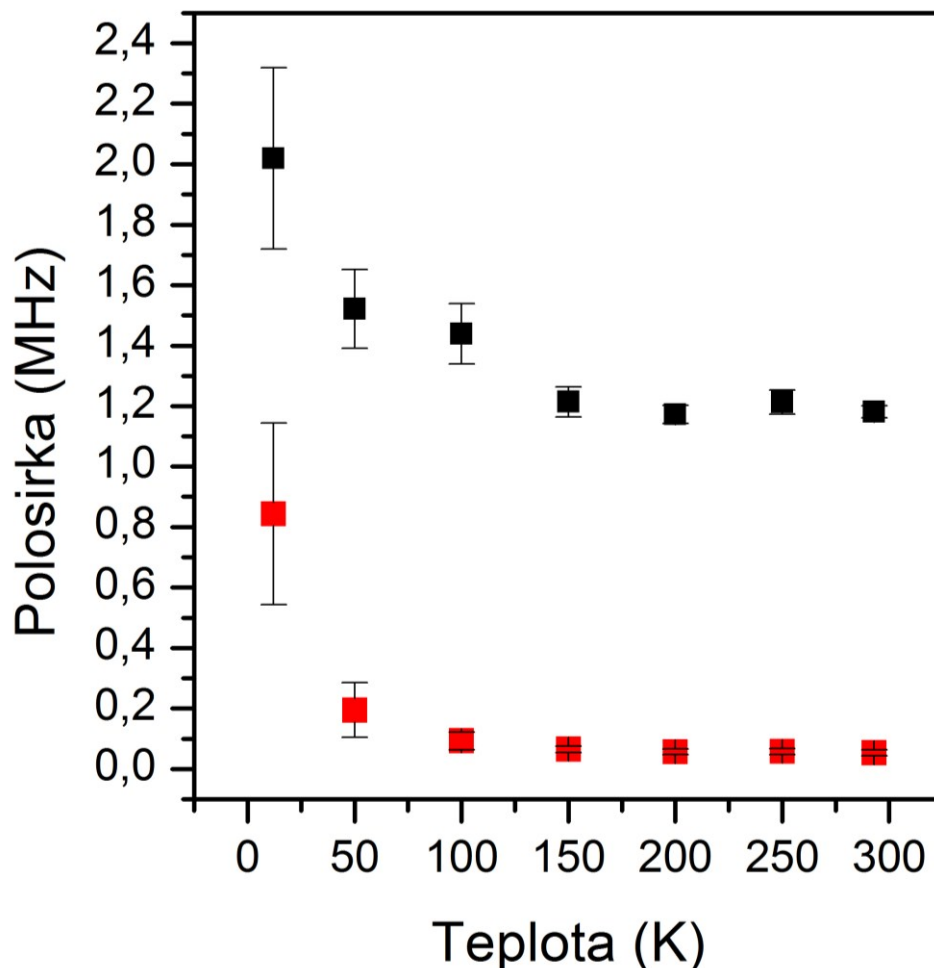
pravdepodobne zapríčiňuje zmiznutie NMR signálu  $^{207}\text{Pb}$  vo vzorku PBFN, podobnosť Néelových teplôt pre vzorky PBFN a BFN, a veľkú odlišnosť tejto teploty od vzorku PFN [13].

V tejto časti prikladáme ešte nasledovnú hypotézu, ktorá síce nehovorí o lokálnom okolí centrálnych atómov (Fe/Nb usporiadanie), ale istým spôsobom vysvetľuje teplotné závislosti lokálnych natransferovaných polí na centrálnych atómoch od atómov železa a taktiež teplotné závislosti integrálnych intenzít NMR spektier centrálnych atómov z hľadiska perovskitovej štruktúry. Vysvetlenie je nasledovné: na rozdiel od atómov Ba, ktoré nemajú v stave  $\text{Ba}^{2+}$  prakticky žiadne valenčné 6s elektróny, Pb v stave  $\text{Pb}^{2+}$  tieto elektróny má, na väzbách sa podieľajú 6p elektróny. Valečné 6s elektróny sú ale hlavným mechanizmom, ako sa na centrálnom atóme natransferuje hyperjemné magnetické pole od atómov Fe (pomocou Fermiho kontaknej interakcie) a teda ak na centrálnom atóme Pb/Ba je natransferované hyperjemné magnetické pole od atómov Fe, tak musí byť v rovnakej štruktúre na atómoch Pb o mnoho vyššie práve vďaka 6s elektrónom (na základe nepublikovaných výpočtov z teórie funkcionálu hustoty vo ferromagnetickom usporiadaní je ten rozdiel skoro rádový). Táto hypotéza teda vysvetľuje rozdielne lokálne magnetické pole na olove vo vzorku PFN oproti lokálnym magnetickým poliam na báriu vo vzorkoch BFN a PBFN. Aby bola táto hypotéza úplná je ešte nutné dodať, že v tomto prípade pravdepodobne signál od olova vo vzorku PBFN pod teplotou 150 K zmizne, pretože výskyt bária vyššie popísaný mechanizmus zosilní a teda spektrálna čiara olova pod teplotou 150 K vo vzorku PBFN je natoľko široká, že sa stratí v šume. Takýto mechanizmus zosilnenia zatiaľ ale nevieme vysvetliť.



### 4.3.3 Kvantitatívne charakteristiky teplotnej závislosti NMR spektier

$^{93}\text{Nb}$



Obr. 37: Teplotná závislosť pološíriek NMR spektier  $^{93}\text{Nb}$  vo vzorku PFN (čierny body odpovedajú širokej a červené úzkej komponente)

Z obrázku číslo 37 je možné vidieť, že pološírky NMR spektier  $^{93}\text{Nb}$  vo vzorku PFN odpovedajúce obom komponentám sa s klesajúcou teplotou nemenia po teplote 150 K a následne je vidieť ich nárast s klesajúcou teplotou. Body pološíriek odpovedajúce teplote 12 K sú v obrázku 37 uvedené skôr ilustračne a sú zaťažené veľkou chybou ako pre širokú tak pre úzku komponentu, pretože v NMR spektre  $^{93}\text{Nb}$  na teplote 12 K vidíme iba jednu komponentu (viď kvalitatívna časť); čo pravdepodobne súvisí s prechodom vzorku PFN do nového magnetického usporiadania na teplote 12 K. Túto hypotézu potvrdzuje aj správanie sa NMR spektier  $^{207}\text{Pb}$  vo vzorku PFN.

V kvalitatívnej časti sme uviedli tri hypotézy, ktoré môžu byť zodpovedné za výskyt dvoch komponent – širokej a úzkej v NMR spektrách  $^{93}\text{Nb}$ . V tejto chvíli sa pokúsime aj na základe obrázku 37 rozhodnúť, ktoré s uvedených hypotéz sú pravdepodobnejšie, ktoré sú menej pravdepodobné.

Prvá hypotéza pôvodu dvoch komponent hovorí, že úzka komponenta odpovedá centrálnemu rezonančnému prechodu v jadrovom multiplete  $^{93}\text{Nb}$  a široká komponenta odpovedá ostatným prechodom v tomto multiplete, pretože  $^{93}\text{Nb}$  je ovplyvnený aj elektrickou kvadrupólovou interakciou. Túto hypotézu je pravdepodobne nemožné vylúčiť, na základe rozdielov parametrov budenia pre úzku komponentu a širokú komponentu: rozdiel ideálnych pulzov pre širokú a úzku komponentu sa mohol zrušiť vplyvom CPMG sekvencie, čiže tento argument sa nedá využiť; a tiež pretože úzka komponenta nie je príliš vychýlená od stredu širokej komponenty (viď kvalitatívna časť). Akokoľvek značne sa líšia pomery intenzít komponent rôznych vzorkov, takže túto hypotézu nepovažujeme za príliš pravdepodobnú.

Vplyv elektrickej kvadrupólovej interakcie na NMR spektrá  $^{93}\text{Nb}$  by mal byť silný, nakoľko jadrá  $^{93}\text{Nb}$  majú vysoký jadrový spin a kvadrupólový moment ( $I = \frac{9}{2}, Q = -320 \text{ milibarn}$ ). To znamená, že NMR spektrá  $^{93}\text{Nb}$  by mali byť oveľa širšie než NMR spektrá ostatných izotopov ( za predpokladu oveľa väčšieho gradientu elektrického poľa voči atómom Ba) . Porovnaním NMR spektier  $^{93}\text{Nb}$  a NMR spektier  $^{207}\text{Pb}$  (vizuálne) vo vzorku PFN a porovnaním obrázkov 37 a 27 je možné zistiť, že skutočne široká komponenta  $^{93}\text{Nb}$  je oveľa (skoro rádovo) širšia než spektrálna čiara  $^{207}\text{Pb}$  vo vzorku PFN a pološírka úzkej komponenty  $^{93}\text{Nb}$  je rádovo zrovnateľná s pološírkou spektrálnej čiary  $^{207}\text{Pb}$ . Tým sa dostávame k druhej hypotéze.

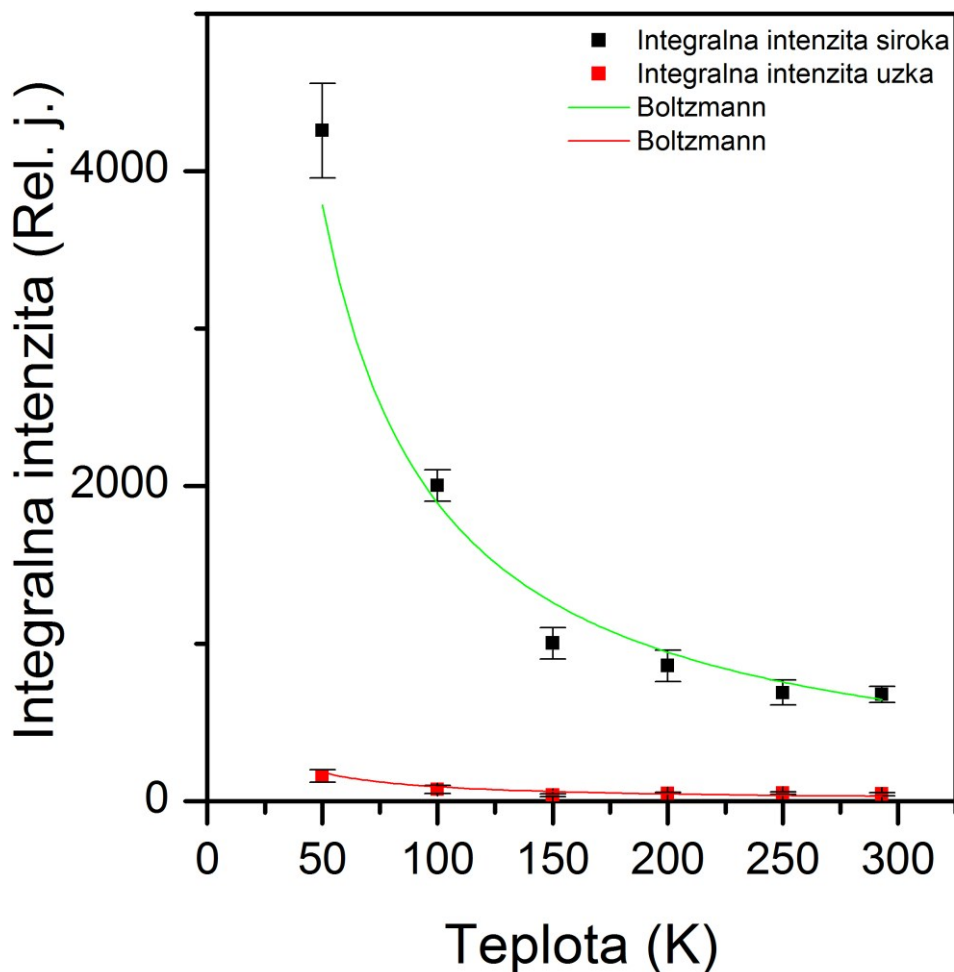
Druhá hypotéza pôvodu dvoch komponent v NMR spektrách  $^{93}\text{Nb}$  hovorí, že z mikroskopického pohľadu sú vo vzorkoch dva typy oblastí z pohľadu najbližších susedov atómov Nb (počet najbližších kationtových susedov atómov Nb v perovskitovej štruktúre je 6): “usporiadaná“ oblasť, kde v najbližšom okolí atómov Nb je práve 6 Fe a teda 0 ostatných Nb (alebo 6 Nb a 0 Fe); “neusporiadaná“ oblasť, kde je iný počet atómov Fe než 6 (alebo 0) v najbližšom okolí referenčného atómu. Uváženie lokálnej symetrie Nb polohy implikuje, že v usporiadanej oblasti musí byť gradient elektrického poľa veľmi malý až nulový, čiže sa vo väčšej miere neprejaví

elektrická kvadrupólová interakcia, kdežto v “neusporiadanej“ oblasti gradient elektrického poľa na atónoch Nb bude mať nezanedbateľné hodnoty. To by potom znamenalo, že úzka komponenta NMR spektier  $^{93}\text{Nb}$  pochádza od “usporiadanej“ oblasti (nie je vôbec / je málo rozšírená elektrickou kvadrupólovou interakciou), a že široká komponenta pochádza od “neusporiadanej“ oblasti. Základné rozšírenie je spôsobené elektrickou kvadrupólovou interakciou a s klesajúcou teplotou sa samozrejme prejaví rozšírenie od magnetických momentov Fe. Táto hypotéza pomerne dobre odpovedá pozorovanému tvaru NMR spektier  $^{93}\text{Nb}$  a pološíriek širokej a úzkej komponenty v NMR spektrách  $^{93}\text{Nb}$ . V tejto chvíli ešte zdôrazňujeme, že v rámci perovskitovej kryštalickej štruktúry existuje množstvo rôznych pozícií atómov Fe a Nb, tak aby z pohľadu atómov Nb bolo možné rozdeliť vzorok na mikroskopicky “usporiadanú“ a “neusporiadanú“ časť a zároveň, aby z pohľadu centrálného atómu bol počet jeho najbližších susedov atómov Fe a Nb stále rovnaký (napr. 4 a 4). To znamená, že usporiadanie atómov Fe a Nb z pohľadu Nb je nutné brať nezávisle od usporiadania atómov Fe a Nb z pohľadu centrálného atómu (viď podkapitoly 4.3.1 a 4.3.2).

Tretia hypotéza hovorí o rozdelení vzorku na dve lokálne odlišné oblasti z pohľadu atómov Nb a Fe tzv. Fe “rich“ a Fe “poor“ oblasti, čím je myslené Nb s 4 Fe (a 2 Nb) resp. Nb s 2 Fe (a 4 Nb) v okolí. Aj keď sa o tejto hypotéze zmieňujú niektoré vedecké články [16],[17], kde autori [17] vysvetľujú významný rozdiel v šírke týchto dvoch komponent cez magnetické interakcie (pričom elektrická kvadrupólová interakcia je pre obe komponenty rovnaká). My si nemyslíme, že je táto hypotéza pravdivá, pretože si myslíme, že rozdiel v šírkach musí byť spôsobený elektrickou kvadrupólovou interakciou.

V ďalšej interpretácii sme sa rozhodli z vyššie uvedených brať do úvahy iba hypotézu 2.

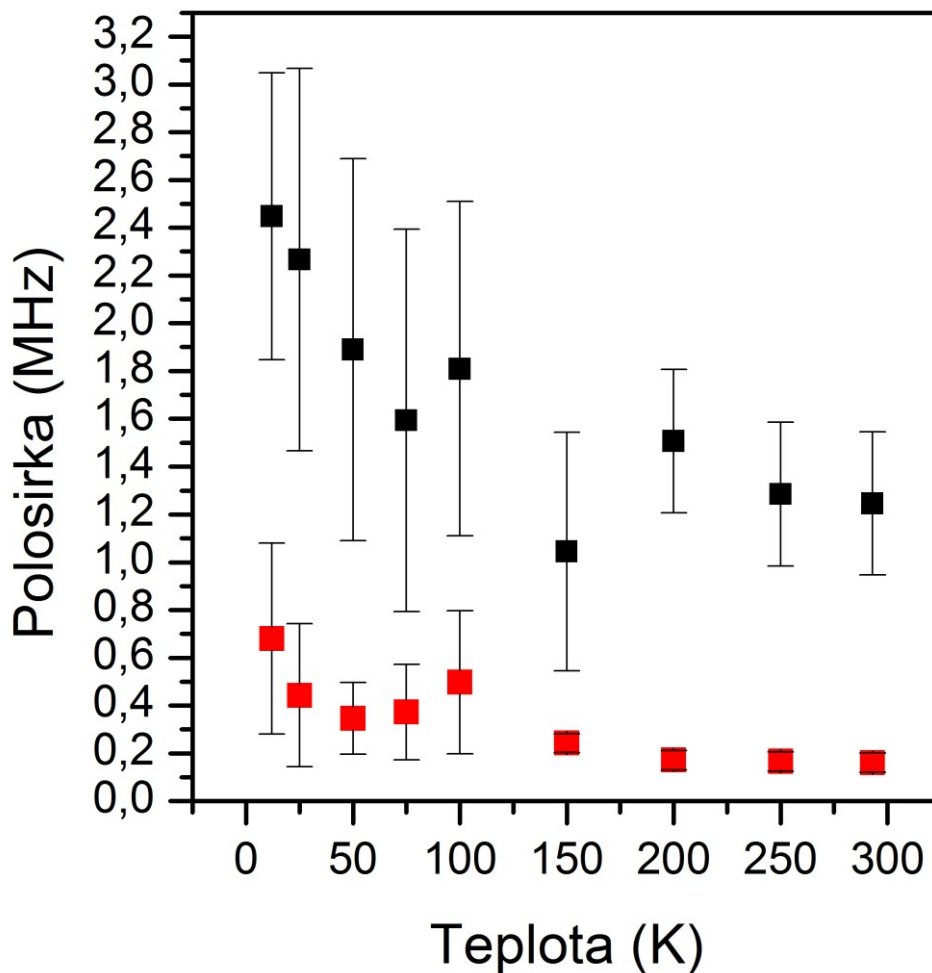
Na základe platnosti hypotézy 2 si vysvetľujeme teplotné správanie pološírek úzkej a širokej komponenty NMR spektier  $^{93}\text{Nb}$  vo vzorku PFN uvedené na obrázku 37 nasledovne. Široká komponenta je rozšírená oproti šírkam, ktoré odpovedajú konštantnému príspevku cca 1,1 MHz spôsobenému vplyvom magnetických interakcií s atómami Fe (podobne ako pri Pb a Ba), elektrickou kvadrupólovou interakciou ako je uvedené vyššie. S klesajúcou teplotou sa začnú obe komponenty rozširovať vplyvom magnetických interakcií pochádzajúcich od atómov Fe podobne ako sme uviedli v kvantitatívnom vyhodnotení NMR spektier centrálnych atómov.



Obr. 38: Teplotná závislosť integrálnych intenzít fitov NMR spektier izotopu  $^{93}\text{Nb}$  vo vzorku PFN (fitovaná Boltzmannovými charakteristikami, po vylúčení bodov na teplote 12K)

Z obrázku 38 je možné vidieť, že teplotná závislosť integrálnych intenzít oboch komponent NMR spektier  $^{93}\text{Nb}$  vo vzorku PFN rámci chyby spĺňa predpokladané Boltzmannove charakteristiky, avšak aj tentokrát okrem bodov na teplote 150 K, čo si opäť vysvetľujeme vplyvom fluktuácii v blízkosti magnetického fázového prechodu. Nakoľko úzka a široká komponenta na ostatných teplotách spĺňa Boltzmannovu charakteristiku, je možné na základe obrázkov 37 a 38 prehlásiť, že aj keď sa v antiferromagnetickej fáze prejaví rozširovanie oboch komponent vplyvom magnetizmu pochádzajúceho od atómov Fe, typ mechanizmu vzniku

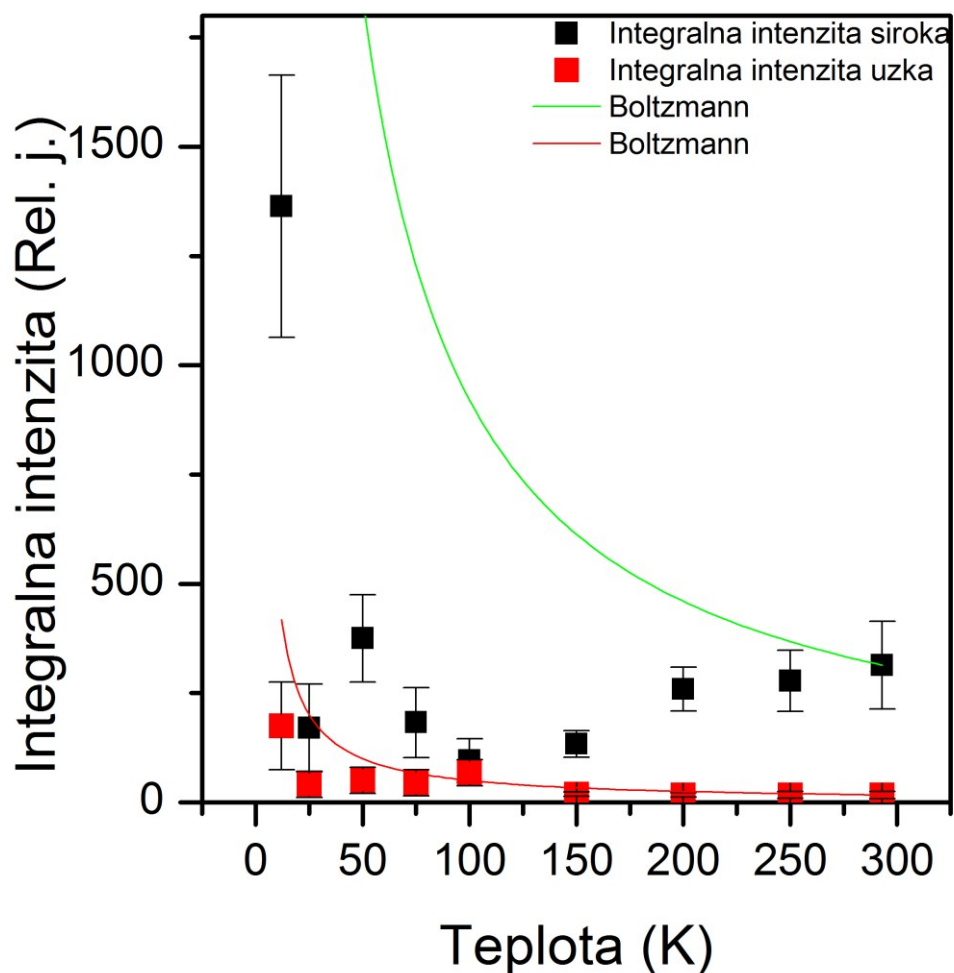
natransferovaného lokálneho magnetického poľa na jadrách  $^{93}\text{Nb}$  od atómov Fe vo vzorku PFN sa nemení s v celom meranom teplotnom rozsahu.



Obr. 39: Teplotná závislosť pološíriek NMR spektier  $^{93}\text{Nb}$  vo vzorku BFN (čierny body odpovedajú širokej a červené úzkej komponente)

Z obrázku 39, je vidieť, že skoro všetky získané pološírky NMR spektier  $^{93}\text{Nb}$  vo vzorku BFN sú zaťažené veľkou chybou. To je spôsobené predovšetkým tým, že pri vyhodnotení týchto NMR spektier z rovnakého počtu ech sa výrazne prejavil šum. Z teplotnej závislosti pološíriek NMR spektier  $^{93}\text{Nb}$  vo vzorku BFN si na základe veľkých chýb nedovoľujeme vytvoriť širšiu interpretáciu. Opäť je však vizuálnym porovnaním obrázkov 39 a 32 možné prehlásiť, že hodnoty pološíriek širokej komponenty  $^{93}\text{Nb}$  vo vzorku BFN aj s vysokými chybami skoro rádo

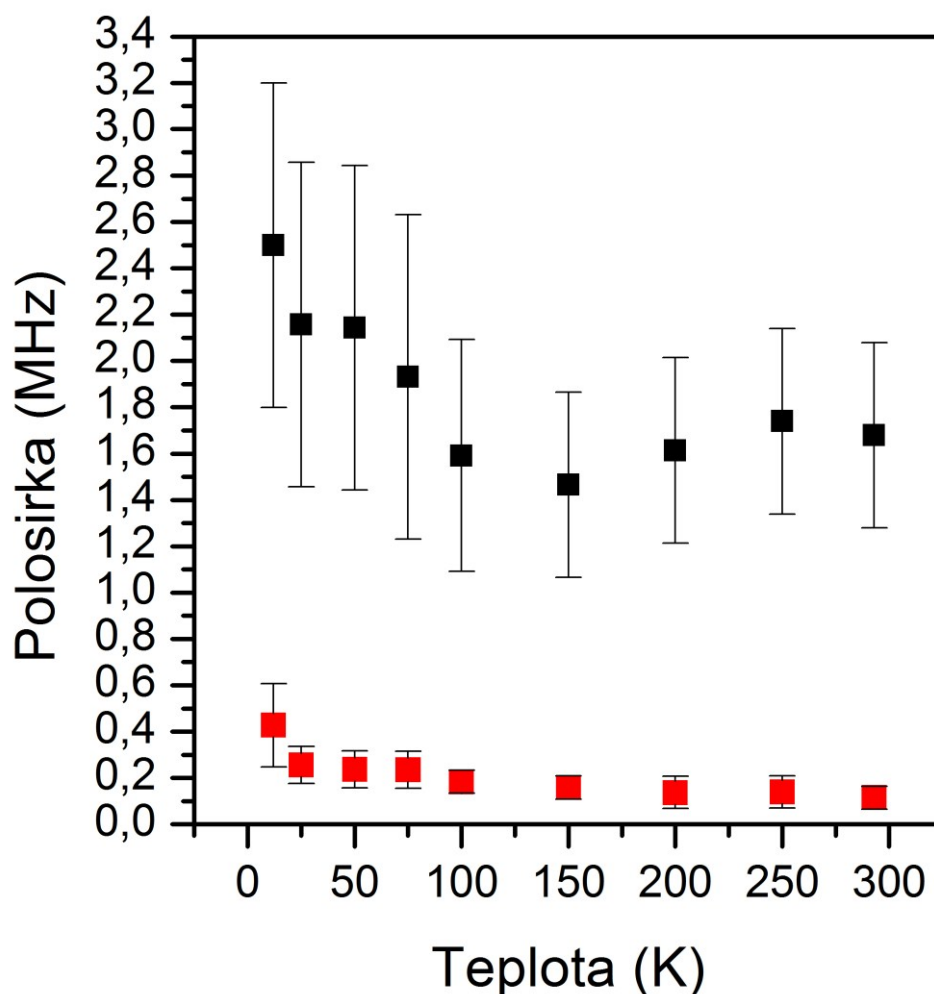
prevyšujú pološírky  $^{137}\text{Ba}$  vo vzorku BFN, pričom opäť hodnoty pološíriek úzkej komponenty  $^{93}\text{Nb}$  vo vzorku BFN sú rádovo zrovnateľné s hodnotami pološíriek  $^{137}\text{Ba}$  vo vzorku BFN; takže aj v prípade vzorku BFN predpokladáme platnosť vyššie uvedenej hypotézy 2 pre pôvod širokej a úzkej komponenty v NMR spektrách  $^{93}\text{Nb}$ .



Obr. 40: Teplotná závislosť integrálnych intenzít fitov NMR spektier izotopu  $^{93}\text{Nb}$  vo vzorku BFN (porovnaná s Boltzmannovými charakteristikami zafixovanými na izbovej teplote)

Z obrázku 40 je možné vidieť, že teplotná závislosť integrálnych intenzít NMR spektier  $^{93}\text{Nb}$  vo vzorku BFN nespĺňa Boltzmannovu charakteristiku ani pre široku ani pre úzku komponentu. Silný pokles integrálnych intenzít (predovšetkým širokej komponenty) na teplote 25 K si vysvetľujeme opäť fluktuáciami spojenými s magnetickým fázovým prechodom. Výrazný pokles integrálnych intenzít voči

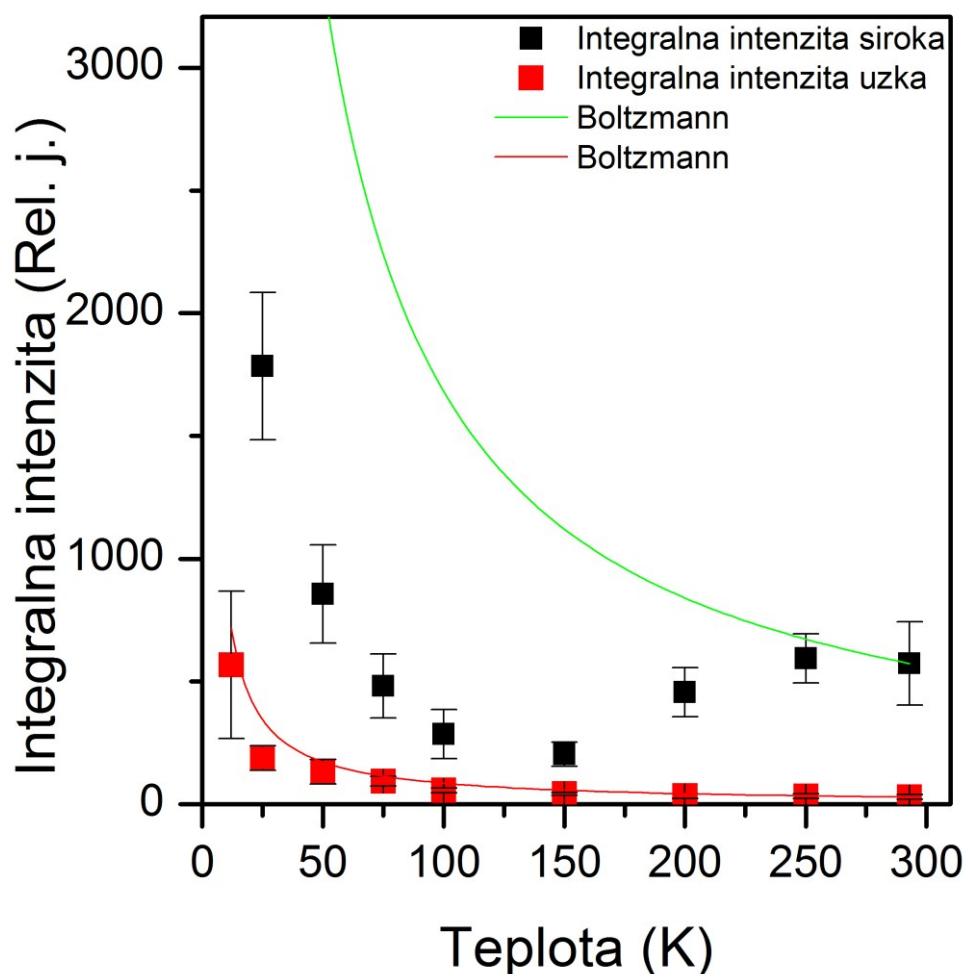
Boltzmannovým charakteristikám prakticky na všetkých teplotách si vysvetľujeme podobným mechanizmom ako v prípade úbytku intenzity pri izotope  $^{207}\text{Pb}$  vo vzorkoch PFN a PBFN. Najpravdepodobnejšie opäť dochádza k silnému rozšíreniu spektrálnej čiary vplyvom natransferovaného hyperjemného magnetického poľa od atómov Fe, a tým k miznutiu signálu. To je viditeľné predovšetkým pre širokú komponentu.



Obr. 41: Teplotná závislosť pološíriek NMR spektier  $^{93}\text{Nb}$  vo vzorku PBFN (čierny body odpovedajú širokej a červené úzkej komponente)

Teplotná závislosť pološíriek NMR spektier  $^{93}\text{Nb}$  vo vzorku PBFN na obrázku 41 je opäť zaťažená veľkou chybou predovšetkým z pohľadu širokej komponenty, čo si vysvetľujeme analogicky ako pri teplotnej závislosti pološíriek

NMR spektier  $^{93}\text{Nb}$  vo vzorku BFN. Aj tentokrát z dôvodu veľkej chyby a nejasných trendov na obrázku 41 nerobíme širšiu interpretáciu. Porovnaním obrázku 41 a obrázku 35 je opäť možné vidieť, že rádovo presahuje pološířka širokej komponenty NMR spektier  $^{93}\text{Nb}$  vo vzorku PBFN hodnoty pološířiek NMR spektier  $^{137}\text{Ba}$  vo vzorku PBFN, pričom hodnoty pološířiek úzkej komponenty sú znovu z pološířkami  $^{137}\text{Ba}$  porovnateľne; čiže aj vo vzorku PBFN z pohľadu atómov Nb môžeme predpokladať platnosť vyššie uvedenej hypotézy 2.

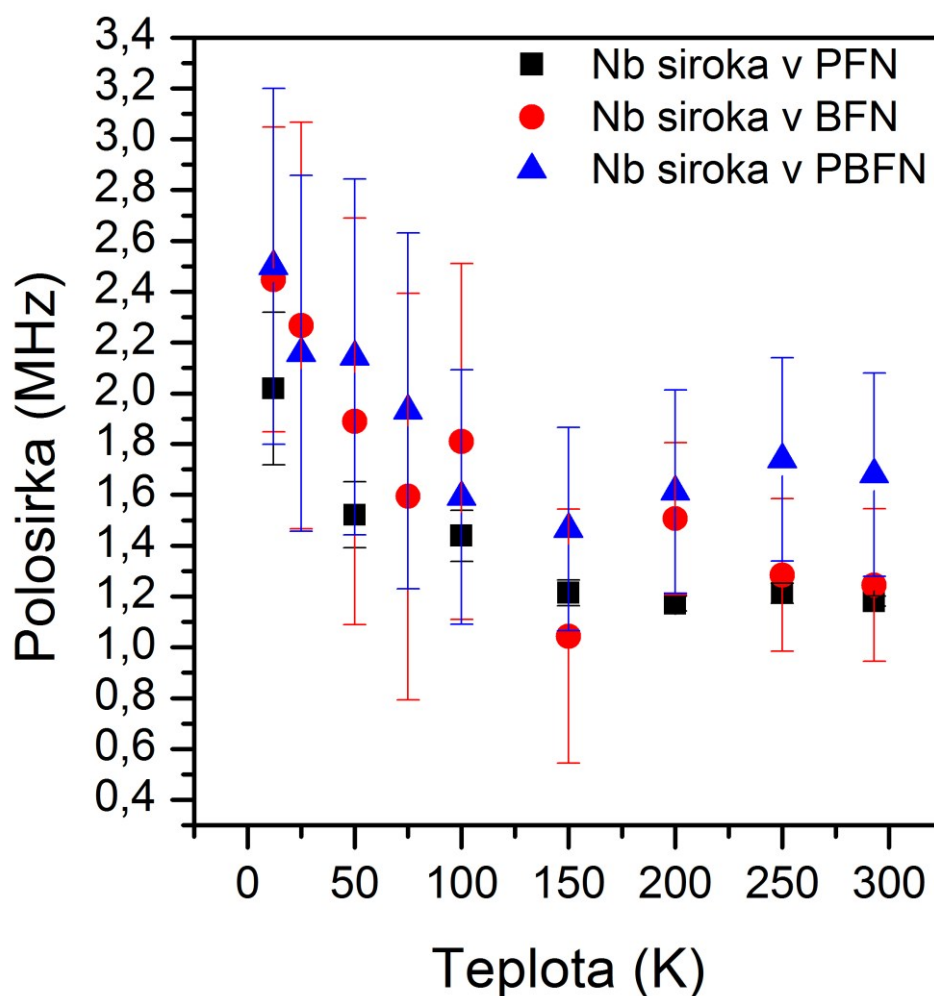


Obr. 42: Teplotná závislosť integrálnych intenzít fitov NMR spektier izotopu  $^{93}\text{Nb}$  vo vzorku PBFN (porovnaná s Boltzmannovými charakteristikami zafixovanými na izbovej teplote)

Z obrázku 42 je možné vidieť, že teplotná závislosť integrálnych intenzít NMR spektier  $^{93}\text{Nb}$  vo vzorku PBFN opäť nespĺňa Boltzmannovu charakteristiku



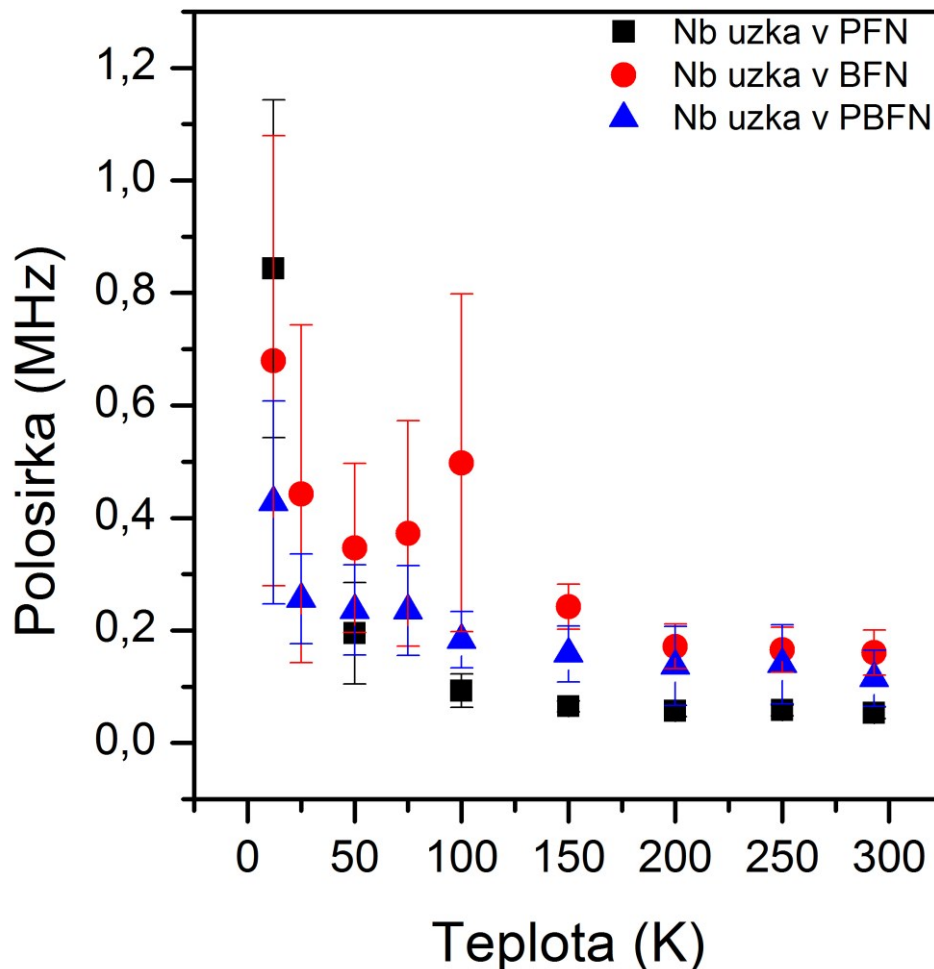
predovšetkým pre širokú komponentu, pre úzku komponentu je táto charakteristika v rámci chyby splnená. Prepočty pološíriek na hodnoty lokálneho magnetického poľa natransferovaného od atómov Fe na atómoch Nb sme nerobili z dôvodu prítomnosti elektrickej kvadrupólovej interakcie. Rozhodli sme sa však aj v tejto časti urobiť porovnanie teplotných závislostí (tentokrát) pološíriek NMR spektier izotopu  $^{93}\text{Nb}$  vo vzorkoch PFN, BFN a PBFN. Toto porovnanie sa nachádza na obrázku číslo 43 (široké komponenty) a na obrázku číslo 44 (úzke komponenty).



Obr. 43: Porovnanie teplotných závislostí pološíriek širokej komponenty NMR spektier  $^{93}\text{Nb}$  vo vzorkoch PFN, BFN a PBFN

Z obrázku 43 je vidieť, že všetky tri závislosti sú medzi izbovou teplotou a 150 K približne konštantné a zároveň značne široké (oproti NMR spektrám  $^{137}\text{Ba}$  a

$^{207}\text{Pb}$ ). To je dané kvadrupólovou interakciou, ktorá pri širokej komponente spôsobuje rozšírenie cca 1-1,5 MHz. Pod 100 K už pre všetky vzorky preváži vplyv magnetických interakcií na šírku čiary. Na väčšine teplôt pološírky širokej komponenty sú najvyššie pre vzorok PBFN a najnižšie pre vzorok BFN, aj keď rozdiely sú zrovnateľné s nepresnosťou určenia šíriek. Toto správanie si vysvetľujeme tým, že vo vzorkoch PFN, BFN a PBFN majú “neusporiadané” oblasti z pohľadu atómov Nb zhruba rovnakú veľkosť kvadrupólového štepenia, vzorok PBFN ju má mierne vyššiu – pravdepodobne teda k vplyvu Nb/Fe neporiadku prispieva ešte vplyv neporiadku Ba/Pb.



Obr. 44: Porovnanie teplotných závislostí pološíriek úzkej komponenty NMR spektier  $^{93}\text{Nb}$  vo vzorkoch PFN, BFN a PBFN

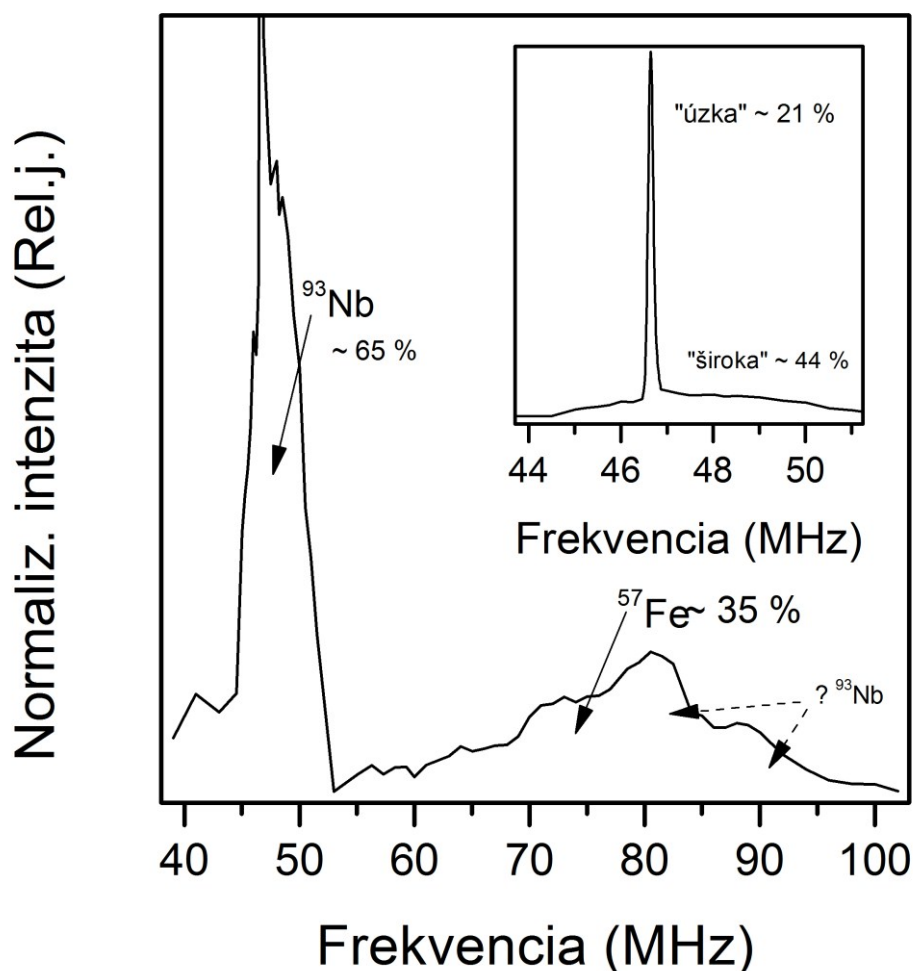
Z obrázku 44 je možné vidieť, že hodnoty pološíriek úzkej komponenty NMR spektier  $^{93}\text{Nb}$  sa líšia prakticky na všetkých teplotách, pričom na väčšine teplôt pološírky úzkej komponenty sú najvyššie pre vzorok BFN a najnižšie pre vzorok PFN. Toto správanie si vysvetľujeme tým, že vo vzorkoch PFN, BFN a PBFN majú aj “usporiadané“ oblasti z pohľadu atómov Nb rôzne silné (stredné) natransferované hyperjemné magnetické pole od atómov Fe. Hypotézy, ktoré sme uviedli na základne porovnávacích obrázkov 43 a 44 však nemusia byť pravdivé, pretože opäť zdôrazňujeme, že charakteristiky na týchto obrázkoch sú zaťažené veľkou chybou, a rozdiely tak nie sú príliš presvedčivé.

Teraz je ešte potrebné komentovať zjavný rozpor v správaní intenzít  $^{93}\text{Nb}$  (predovšetkým širokej komponenty) s klesajúcou teplotou pre jednotlivé vzorky. Zatiaľ čo pri PFN vzorku intenzity oboch komponent vyhovujú Boltzmannovej závislosti, s prítomnosťou atómov Ba dochádza k pozorovanému úbytku intenzity  $^{93}\text{Nb}$  oproti očakávaniu. Nie je možné veľmi predpokladať, že by sa natransferované magnetické pole na jadrách  $^{93}\text{Nb}$  neako zásadne líšilo pre rôzne vzorky (chýba rozdiel typu 6s elektrónov). Zostávajú teda 2 možnosti. 1) Buď sa vzorky dramaticky líšia Fe/Nb usporiadaním. 2) Alebo je útlm spôsobený odlišnou Néelovou teplotou. V prípade prvej možnosti by to znamenalo, že “fáza“ PFN preferuje štruktúru, ktorá umožňuje veľké početnosti situácií, kedy atómy Nb majú v najbližších kationtových susedoch 4 atómy Fe a 2 atómy Nb. Takáto štruktúra by pre veľkú časť atómov Nb mala veľmi nízke natransferované hyperjemné magnetické pole od atómov Fe (pre antiferomagnetickú fázu). V prípade druhej možnosti by to znamenalo, že v skutočnosti pri vzorku PFN už na izbovej teplote nevidíme podstatnú časť atómov Nb. A tú časť, ktorú uvidíme, už nepodlieha silnému rošíreniu. Kdežto pri vzorku BFN ešte na teplotách okolo 200 K stále ubúda časť, ktorú vidíme (t.j. pri BFN sa vplyv viac streduje než pri PFN).

#### **4.3.4 Kvantitatívna charakteristika širokofrekvenčného NMR spektrum vzorku BFN**

Kvantitatívne vyhodnotenie širokofrekvenčného NMR spektra vzorku BFN meraného v nulovom externom magnetickom poli na teplote 4,2 K vychádza predovšetkým z integrácie celého NMR spektra a jednotlivých subspektier na obrázku 23 v kvalitatívnej časti a následným rozdelením celkovej integrálnej

intenzity na jednotlivé časti. Doplnené NMR širokofrekvenčné spektrum vzorku BFN o takto rozdelenú integrálnu intenzitu a naznačenie pôvodu subspektier sa nachádza na obrázku 45.



Obr. 45: Kvalitatívne vyhodnotenú širokofrekvenčné NMR spektrum vzorku BFN merané v nulovom externom magnetickom poli na teplote 4,2K

Podelením frekvencií jednotlivých subspektier (<sup>93</sup>Nb a <sup>57</sup>Fe) príslušnými gyromagnetickými pomermi ( $\gamma_{^{93}\text{Nb}} \cong 10,45 \frac{\text{MHz}}{\text{T}}$ ;  $\gamma_{^{57}\text{Fe}} \cong 1,38 \frac{\text{MHz}}{\text{T}}$ ) sme získali hodnoty lokálnych magnetických polí natransferovaných od atómov Fe (v prípade subspektra Nb od okolitých atómov Fe a v prípade subspektra od ostatných okolitých atómov Fe), čo vedie na hodnoty týchto polí pre úzku komponentu subspektra Nb cca 4,46T, širokú komponentu subspektra Nb cca 4,6+/-0,2T a pre subspektrum Fe

cca 57+-8T. Tieto hodnoty sme porovnali s doteraz nepublikovanými výpočtami (výpočty neudávame) na základe teórie funkcionálu hustoty.

Porovnaním subspektra  $^{93}\text{Nb}$  s výpočtami sme zistili, že si hodnoty lokálneho natransferovaného pola úzkej komponenty odpovedajú v “usporiadanej“ oblasti v antiferomagnetickom usporiadaní. Ak je atóm Nb obklopený 6 Fe s antiferomagnetickým usporiadaním magnetických momentov, 2 z nich majú magnetický moment v jednom smere a ostatné 4 majú tento magnetický moment v opačnom smere, výsledné lokálne magnetické pole teda odpovedá vplyvu dvoch nevykompenzovaných Fe susedov, z ktorých každý pridáva magnetické pole cca 2,3 T. Zároveň konfigurácia so 6 Fe v najbližšom okolí bude veľmi nízku kvadrupólovú interakciu. Tým pádom úzka komponenta v NMR subspektre Nb pri meraní v nulovom magnetickom poli pravdepodobne odpovedá úzkej komponente NMR spektier Nb v externom magnetickom poli vo vzorku BFN (viď. kvantitatívne vyhodnotenie NMR spektier  $^{93}\text{Nb}$  vo vzorku BFN).

Široká komponenta subspektra Nb v nulovom externom magnetickom poli pravdepodobne odpovedá tiež širokej komponente v NMR spektrách  $^{93}\text{Nb}$  vo vzorku BFN pri nenulovom externom magnetickom poli, pričom táto komponenta pravdepodobne pochádza z “neusporiadanej“ časti vzorku, kde je však rozdiel magnetických momentov atómov Fe stále rovnaký ako v “usporiadanej“ časti, t.j. 2.

Subspektrum  $^{57}\text{Fe}$  na obrázku 45 má pomer integrálnej intenzity k celému spektru približne 35%, čo neodpovedá tomu, že vzorek BFN je obohatený izotopom  $^{57}\text{Fe}$  na 20%. Taktiež frekvencie nad 80MHz sú už príliš vysoké pre  $\text{Fe}^{3+}$  vo vysokom spinovom stave, takže najpravdepodobnejšie rezonancia  $^{57}\text{Fe}$  odpovedá iba časti subspektrav okolí cca 70MHz. Značná časť rezonancie na frekvenciách 60-100MHz teda veľmi pravdepodobne pochádza od izotopu  $^{93}\text{Nb}$ , kedy je počet nevykompenzovaných Fe susedov väčší než 2, čo odpovedá úmerne vyššiemu natransferovanému hyperjemnému magnetickému poľu. Naviac pokiaľ počet susedných Fe je nižší než 6, je možné očakávať v dôsledku prítomnosti elektrickej kvadrupólovej interakcie značné rozšírenie. Takto by sme skutočný pomer integrálnej intenzity signálu  $^{57}\text{Fe}$  zredukovali na predpokladaných 20%. Myslíme si, že pri meraniach v externom magnetickom poli sme tieto časti nevideli, pretože v práškovom vzorku by boli silnejšie rozšírené než Nb rezonujúce na 46 MHz.

Avšak pravdepodobne aj tieto “usporiadané“ oblasti Nb budú podliehať silnému rozšíreniu v externom magnetickom poli 9,4 T. To by vysvetľovalo prečo podstatná časť Nb signálu v BFN “fázy“ mizne s klesajúcou teplotou.

#### 4.3.5 Zhrnutie

Z hypotéz a NMR experimentálnych faktov uvedených ako kvalitatívnej tak v kvantitatívnej časti sme prišli k nasledujúcim najpravdepodobnejším záverom.

Rozširovanie NMR spektrálnych čiar s klesajúcou teplotou všetkých meraných izotopov vo všetkých meraných vzorkoch je zapríčinené natransferovaným magnetickým poľom od atómov Fe – ako hyperjmeným magnetickým poľom tak dipolárnym magnetickým poľom.

Pokles integrálnych intenzít (signálu) NMR spektier voči predpokladaným závislostiam Boltzmannovského charakteru je zapríčinený natransferovaným lokálnym hyperjmeným magnetickým poľom od atómov Fe. Toto magnetické pole spôsobuje extrémne rozšírenie čo spôsobuje pokles NMR signálu.

V prípade poklesu signálu izotopu  $^{207}\text{Pb}$  vo vzorkoch olovo obsahujúcich je hyperjmené magnetické pole od atómov Fe sprostredkované valenčnými 6s elektrónmi atómov Pb. V prípade  $^{137}\text{Ba}$  vo vzorkoch s báriom nie je pokles signálu zaznamenaný z dôvodu absencie mechanizmu natransferovania hyperjmeného magnetického poľa od atómov Fe, teda absencie valenčných 6s elektrónov.

NMR spektroskopia neukázala súvislosť medzi experimentálnymi spektrami centrálnych atómov a rôznou pozíciou atómov Fe a Nb v okolí centrálnych atómov. Rozdielnosť v pozíciach atómov Fe a Nb preukázala NMR spektroskopia izotopu  $^{93}\text{Nb}$ .

Prítomnosť dvoch komponent (širokej a úzkej) vo všetkých NMR spektrách izotopu  $^{93}\text{Nb}$  je spôsobená dvoma oblasťami vo všetkých vzorkoch. Usporiadaná oblasť (úzka komponenta) má v najbližšom okolí atómu Nb práve 6 atómov Fe alebo 0 atómov Fe, teda skoro nulové kvadrupólové rozšírenie. Neusporiadaná oblasť (široká komponenta) má v najbližšom okolí atómu Nb iný počet susedov Fe než 6 alebo 0 (napr. 4), a z toho plynúce veľké kvadrupólové rozšírenie. V tomto bode sa zásadne rozchádzame s interpretáciou komponent v [17].

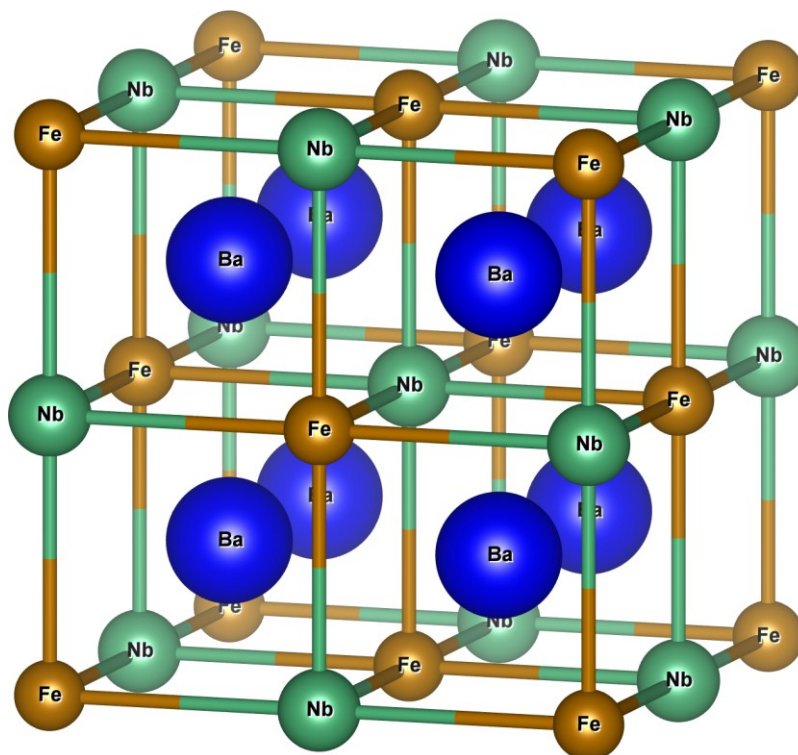
Pokles NMR signálu oboch komponent NMR spektier  $^{93}\text{Nb}$  vo vzorkoch obsahujúcich bárium je spôsobený natransferovaným hyperjmeným magnetickým

poľom na atónoch Nb, pochádzajúcim od 2 nevykompenzovaných magnetických momentov Fe – a to ako v usporiadanej tak neusporiadanej časti (v tejto oblasti prípadne iný počet, ale rôzny od nuly). V usporiadanej časti, teda musí byť v okolí atómu Nb práve 6 atómov Fe, ako je znázornené na obrázku 46.

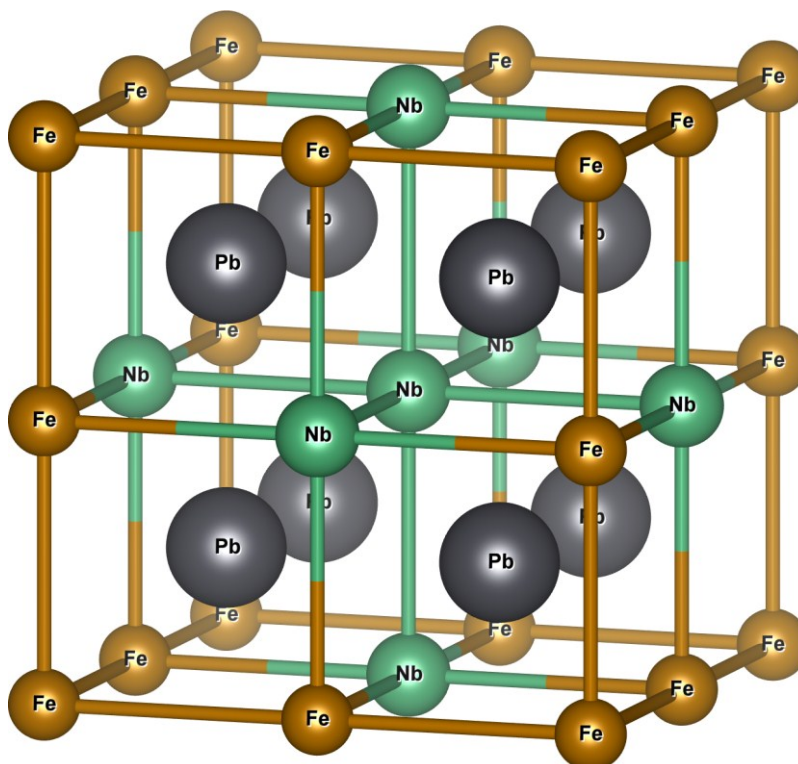
Charakteristické správanie NMR signálu oboch komponent NMR spektier  $^{93}\text{Nb}$  vo vzorkoch obsahujúcich olovo je spôsobené nulovým natransferovaným hyperjemným magnetickým poľom od atómov Fe, teda kompenzáciou magnetických momentov Fe v okolí atómu Nb na nulu. A teda usporiadaná časť v tomto prípade musí mať v okolí atómu Nb práve 0 atómov Fe, pretože inak (napríklad 3 vs. 3 magnetické momenty) by nebolo zachované translačne symetrické antiferomagnetické usporiadanie. Takú konfiguráciu si môžeme predstaviť napríklad ako je znázornené na obrázku 47. Na tomto obrázku centrálny Nb atóm je obklopený 6 atómami Nb a teda má nulový elektrický kvadrupól a nulové hyperjemné magnetické pole, pričom ostatné atómy Nb majú nenulový elektrický kvadrupól (4 Fe a 2 Nb) a nulové hyperjemné magnetické pole (2 vs 2 magnetické momenty).

Rozdiely v umiestnení Fe a Nb atóm majú významné dôsledky pre magnetickú štruktúru. Štruktúra typu znázorneného na obrázku 47 vyskytujúca sa prevažne v PFN obsahuje páry priamo susedných Fe atómov, umožňuje tak silné výmenné interakcie a vedie k vysokej Néelovej teplote. Naproti tomu usporiadanie v zmysle štruktúry, ku ktorému má tendenciu BFN (obrázok 46) vedie k nízkej Néelovej teplote.

Zmesný vzorok PBFN svojím správaním ukazuje na zmes “fáz” typu PFN a BFN na atomárnej úrovni.



Obr. 46: Modelová štruktúra usporiadanej oblasti "fáze" BFN



Obr. 47: Modelová štruktúra usporiadanej oblasti "fáze" PFN



## 5 Doslov

V rámci tejto diplomovej práce sme zmerali teplotné závislosti NMR spektier izotopov  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{137}\text{Ba}$  a  $^{93}\text{Nb}$  v polykryštalických vzorkoch  $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$ , kde  $x = 0$  (BFN), 0.5 (PBFN), 1 (PFN) a v monokryštalickom vzorku  $\text{Pb}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$  (PFN SC). Merania prebiehali v externom magnetickom poli 9,4 T v teplotnom rozsahu 300 – 12 K. Okrem týchto NMR spektier sme zmerali ešte širokofrekvenčné NMR spektrum vzorku BFN v nulovom externom magnetickom poli na teplote 4,2 K.

Zmerané NMR spektrá sme analyzovali, teda sme získali teplotné závislosti pološíriek a integrálnych intenzít spektrálnych čiar. Všetky zmerané teplotné závislosti NMR spektier vykazovali silné rozširovanie s klesajúcou teplotou. Niektoré teplotné závislosti integrálnych intenzít spĺňali predpokladanú charakteristiku, niektoré menej a niektoré dokonca vôbec. Uviedli sme hypotézy pre možné interpretácie takéhoto správania, ktoré sú založené na enormnom paramagnetickom rozšírení spektrálnych čiar v dôsledku natransferovaného hyperjemného magnetického poľa od atómov Fe.

Z rozdielov v pozorovaných elektrických kvadrupólových interakciách a natransferovaných hyperjemných magnetickým poliach jsme odvodili pravdepodobné rozloženie kationtov Fe a Nb vo fázach PFN a BFN. Zároveň sme týmto zdôvodnili rozdielne Néelové teploty týchto fází.

## Zoznam použitej literatúry

- 1 WENK, Hans-Rudolf; BULAKH, Andrei (2004). Minerals: Their Constitution and Origin. New York, NY: Cambridge University Press. p. 413.
- 2 SZUROMI, Phillip and GROCHOLSKI, Brent, 2017, Natural and engineered perovskites. *Science* [online]. 10 November 2017. [cit. 2018-03-05]. Dostupné z: <http://science.sciencemag.org/content/358/6364/732/tab-pdf>
- 3 L.D. LANDAU, E. M. LIFŠIC (1963). *Kvantovaja mechanika*. Moskva: Gos. Izd. Fiz. -mat. lit.
- 4 SEDLÁ B., KUZMIN N.R. (1977): Jaderné rezonanční metody ve fyzice pevných látek. SPN, Praha
- 5 J.M.BLATT, V.F. WEISSKOPF: Theoretical Nuclear Physics, J. Wiley 1952
- 6 W.D. JACKSON: Classical Electrodynamics, J. Wiley, New York 1962
- 7 JACKSON, John D. :Classical Electrodynamics,J. Wiley, New York 1998
- 8 ADAMEC, M: Studium multiferroických perovskitů metodami jaderné magnetické rezonance: Bakalářská práce, Praha: MFF UK, 2016
- 9 DUL'KIN, E. A., RAEVSKII, I. P. and EMEL'YANOV, S. M., 1997, Acoustic emission and thermal expansion of PbFe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> crystals near phase transitions. *Physics of the Solid State*. 1997. Vol. 39, no. 2p. 316–317. DOI 10.1134/1.1130146.
- 10 WINTER, Mark, The periodic table of the elements. Californium [WebElements Periodic Table][online]. [cit. 2018-05-06]. Dostupné z: <https://www.webelements.com/>
- 11 FIEBIG, Manfred, 2005, Revival of the Magnetoelectric Effect. *ChemInform*. 2005. Vol. 36, no. 33. DOI 10.1002/chin.200533283.
- 12 LAGUTA, V. V., GLINCHUK, M. D., MARYŠKO, M., KUZIAN, R. O., PROSANDEEV, S. A., RAEVSKAYA, S. I., SMOTRAKOV, V. G., EREMkin, V. V. and RAEVSKI, I. P., 2013, Effect of Ba and Ti doping on magnetic properties of multiferroic Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>. *Physical Review B*. April 2013. Vol. 87, no. 6. DOI 10.1103/physrevb.87.064403
- 13 RAEVSKI, I. P., KUBRIN, S. P., RAEVSKAYA, S. I., TITOV, V. V., SARYCHEV, D. A., MALITSKAYA, M. A., ZAKHARCHENKO, I. N. and PROSANDEEV, S. A., 2009, Experimental evidence of the crucial role of nonmagnetic Pb cations in the enhancement of the Néel temperature in perovskite Pb<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub>. *Physical Review B*. October 2009. Vol. 80, no. 2. DOI 10.1103/physrevb.80.024108.
- 14 ROTARU, G. M., ROESSLI, B., AMATO, A., GVASALIYA, S. N., MUDRY, C., LUSHNIKOV, S. G. and SHAPLYGINA, T. A., 2009, Spin-glass state and long-range magnetic order in Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> seen via neutron scattering and muon spin rotation. *Physical Review B*. 2009. Vol. 79, no. 18. DOI 10.1103/physrevb.79.184430.
- 15 SLICHTER, Charles P., 2010, *Principles of magnetic resonance*. Berlin : Springer.
- 16 MATTEPPANAVAR, Shidaling, RAYAPROL, Sudhindra, SINGH, Kiran, REDDY, V. Raghavendra and ANGADI, Basavaraj, 2015, Evidence for magneto-electric and spin–lattice coupling in PbFe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> through structural and magneto-electric studies. *Journal of Materials Science*. 2015. Vol. 50, no. 14p. 4980–4993. DOI 10.1007/s10853-015-9046-5.
- 17 LAGUTA, V.v., ROSA, J., JASTRABIK, L., BLINC, R., CEVC, P., ZALAR, B., REMSKAR, M., RAEVSKAYA, S.i. and RAEVSKI, I.p., 2010,

- 93Nb NMR and Fe<sup>3+</sup> EPR study of local magnetic properties of magnetoelectric Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>. *Materials Research Bulletin*. 2010. Vol. 45, no. 11p. 1720–1727. DOI 10.1016/j.materresbull.2010.06.060.
- 18 BASTOW, T.j. and TRINCHI, A., 2009, NMR analysis of ferromagnets: Fe oxides. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*. 2009. Vol. 35, no. 1p. 25–31. DOI 10.1016/j.ssnmr.2008.10.005.
- 19 FRANSSEN, W.m.j., REZUS, Y.l.a. and KENTGENS, A.p.m., 2016, High radio-frequency field strength nutation NMR of quadrupolar nuclei. *Journal of Magnetic Resonance*. 2016. Vol. 273, p. 33–39. DOI 10.1016/j.jmr.2016.09.018
- 20 ZHAO, Peidong, PRASAD, Subramanian, HUANG, Jiong, FITZGERALD, John J. and SHORE, Jay S., 1999, Lead-207 NMR Spectroscopic Study of Lead-Based Electronic Materials and Related Lead Oxides. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1999. Vol. 103, no. 48p. 10617–10626. DOI 10.1021/jp992162r.
- 21 BRAMER, S. E. Van, GLATFELTER, A., BAI, S., DYBOWSKI, C., NEUE, G. and PERRY, D. L., 2006, Solid-state<sup>207</sup>Pb NMR studies of lead-group 16 and mixed transition-metal/lead-group 16 element-containing materials. *Magnetic Resonance in Chemistry*. 2006. Vol. 44, no. 3p. 357–365. DOI 10.1002/mrc.1751.
- 22 FREIRE, F. N. A., ROCHA, H. H. B., SANTOS, M. R. P., FECHINE, P. B. A., PEREIRA, F. M. M., SOHN, R. S. T. M., VASCONCELOS, I. F. and SOMBRA, A. S. B., 2007, Structural studies of a new electroceramic composite: Pb(Fe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> (PFN)-Cr<sub>0.75</sub>Fe<sub>1.25</sub>O<sub>3</sub>(CRFO). *Journal of Materials Science*. 2007. Vol. 43, no. 1p. 75–82. DOI 10.1007/s10853-007-2091-y.

## Zoznam tabuliek

<b>TABUĽKA 1:</b> Označenie meraných vzorkov.....	26
<b>TABUĽKA 2:</b> Prehľad NMR merateľných izotopov v našich vzorkoch vrátane prirodzeného percentuálneho zastúpenia a jadrového spinu.....	27
<b>TABUĽKA 3:</b> Skúšobné fitovacie krivky, ich rovnice a počet fitovacích parametrov.....	57
<b>TABUĽKA 4:</b> Teplotná závislosť lokálneho magnetického poľa na izotope $^{207}\text{Pb}$ vo vzorku PFN určená z teplotnej závislosti odpovedajúcich pološíriek.....	63
<b>TABUĽKA 5:</b> Teplotná závislosť lokálneho magnetického poľa na izotope $^{137}\text{Ba}$ vo vzorku BFN určená z teplotnej závislosti odpovedajúcich pološíriek .....	71
<b>TABUĽKA 6:</b> Teplotná závislosť lokálneho magnetického poľa na izotope $^{137}\text{Ba}$ vo vzorku PBFN určená z teplotnej závislosti odpovedajúcich pološíriek .....	75

## Zoznam použitých skratiek

**NMR** – Nuclear magnetic resonance

**RF** - rádiofrekvenčný

**PFN** –  $\text{Pb}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$

**PFN SC** –  $\text{Pb}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$  single crystal

**BFN** –  $\text{Ba}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$

**PBFN** –  $\text{Pb}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$

## **Prílohy**

