

Univerzita Karlova v Praze

Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Petr Schimm

Jaderná magnetická rezonance yttrito-železitých granátů se substitucemi kobaltu a germania

Katedra fyziky nízkých teplot (32-KFNT)

Vedoucí bakalářské práce: prof. RNDr. Helena Štěpánková, CSc.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Obecná fyzika (FOF)

Praha 2011

Děkuji paní profesorce RNDr. Heleně Štěpánkové, CSc. za velmi trpělivé vedení mé bakalářské práce. Dále děkuji Mgr. Karlu Kouřilovi za všechny praktické rady, bez kterých bych nikdy nedokončil experimentální část své práce. Mgr. Vojtěchu Chlanovi děkuji za cenné připomínky k metodám softwarového zpracování experimentálních dat. Děkuji svým nadřízeným Mgr. Janu Ďurovcovi a Ing. Janu Škachovi, že mne vždy, když to bylo potřeba, ochotně uvolňovali ze zaměstnání.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou 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 v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne

Petr Schimm

Název práce: Jaderná magnetická rezonance yttrito-železitých granátů se substitucemi kobaltu a germania

Autor: Petr Schimm

Katedra / Ústav: Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí bakalářské práce: prof. RNDr. Helena Štěpánková, CSc., katedra fyziky nízkých teplot

Abstrakt: Práce se zabývá experimentálním studiem tenkých vrstev yttrito-železitého granátu (YIG), a to vrstev nominálně čistých a vrstev s kationtovými substitucemi Co, Ca a Ge. Jednalo se o vzorky připravené epitaxním růstem z barnatého fluxu BaO/Ba₂O₃/BaF₂. Cílem bylo zjistit, zda a jak se ve spektrech jaderné magnetické rezonance (NMR) izotopu ⁵⁷Fe projevuje vliv substituentů, zejména Co. Podařilo se změřit spektra (v nulovém vnějším magnetickém poli při teplotě 4,2 K) s dobrým rozlišením a s vysokým poměrem signál/šum umožňujícím detekovat slabé satelitní čáry vzniklé působením defektů, nečistot a cílených substitucí. Byla provedena základní analýza a srovnání spekter změřených vzorků.

Klíčová slova: NMR, yttrito-železitý granát, defekty, substituce Co, Ge, Ca

Title: Nuclear Magnetic Resonance of Yttrium Iron Garnets with Substitutions of Cobalt and Germanium

Author: Petr Schimm

Department: Department of Low Temperature Physics

Supervisor: prof. RNDr. Helena Štěpánková, CSc., Department of Low Temperature Physics

Abstract: The work is devoted to investigation of thin films of nominally pure yttrium iron garnet and garnets containing cationic substitutions of Co, Ca and Ge. The examined samples were prepared by epitaxial growth from barium flux BaO/Ba₂O₃/BaF₂. The aim was to find whether and how the substitutions, especially cobalt, influence the spectra of ⁵⁷Fe nuclear magnetic resonance (NMR). The ⁵⁷Fe NMR spectra (in zero external magnetic field and at a temperature of 4.2K) were measured and a good resolution and high signal-to-noise ratio were reached. The weak satellite lines induced by defects, impurities and aimed substitutions were detected. The primary analysis of the spectra and their comparison were performed.

Keywords: NMR, yttrito-iron garnet, defects, substitution of Co, Ge, Ca

Obsah

Úvod	1
1. Metoda pulsní jaderné magnetické rezonance (NMR)	2
1.1 Jev magnetické rezonance	2
1.2 Blochovy rovnice	3
1.3 Pulsní sekvence.....	4
1.4 NMR magnetik.....	6
2. Yttrito-železitý granát	7
2.1 Granátová struktura	7
2.2 Magnetické vlastnosti železitých granátů a NMR	7
2.3 Spektrum čistého YIG	8
2.4 Spektrum substituovaného YIG.....	10
2.5 Tenzor anizotropie.....	11
3. Vzorky a postup měření spekter NMR.....	13
3.1 Měřené vzorky a jejich příprava	13
3.2 Spektrometr.....	13
3.3 Spektrum NMR	14
3.4 Postup a parametry měření	14
3.5 Naměřená spektra NMR.....	16
4. Analýza spekter a diskuse	23
Závěr.....	28
Seznam použité literatury	29

Úvod

Yttrito-železité granáty (YIG) mají v současnosti velký význam v široké oblasti technických aplikací, např. v mikrovlnné technice pro frekvenční filtry a rezonátory, v optických a magnetooptických aplikacích. Často se u nich docílují změn fyzikálních vlastností vhodnou technologií přípravy nebo pomocí cílených substitucí. Zároveň představují významný modelový systém pro zkoumání ferimagnetických oxidů se dvěma magnetickými podmřížemi.

Předložená práce je zaměřena na studium tenkých vrstev YIG - připravených epitaxním růstem z barnatého fluxu a obsahujících kationtové substituce - metodou jaderné magnetické rezonance izotopu ^{57}Fe .

Centrem mého zájmu byla především otázka zabudování kationtů do krystalové struktury YIG. Kobalt se může v principu v YIG vyskytovat v různých valenčních stavech (dvojmocný nebo trojmocný), spinových stavech (LS - low spin, HS - high spin) a v různých krystalografických pozicích. Toto není dosud plně vyjasněno. Substituce kobaltu v YIG byla pomocí jaderné magnetické rezonance studována ojedinele, a to na polykrystalických vzorcích měření na izotopu ^{59}Co v pracích [1] a [2]. V [2] je uvažována možnost, že kationtová substituce Co^{2+} vstupuje do krystalografických pozic oktaedrických, tetraedrických i do dodekaedrických a kationtová substituce Co^{3+} do pozic (ve stavu LS) oktaedrických a tetraedrických. Měření NMR na izotopu ^{57}Fe zatím substituce kobaltu nebyla studována ani na polykrystalických, ani na monokrystalických vzorcích nebo vrstvách.

Cílem práce tedy bylo získat základní poznatky o vlivu substituce kobaltu na NMR spektra ^{57}Fe . Způsob zabudování kationtů kobaltu může záviset na případných dalších substituentech. Proto byla pro tuto úvodní ^{57}Fe NMR studii zvolena sada vzorků obsahujících jednak vrstvy nominálně čisté (referenční vzorky), jednak vrstvy které obsahovaly současně Co a Ca, nebo Co a Ge.

1. Metoda pulsní jaderné magnetické rezonance (NMR)

1.1 Jev magnetické rezonance

Umístíme-li částici s nenulovým momentem hybnosti a s ním spojeným magnetickým momentem do stacionárního magnetického pole \vec{B}_0 orientovaného ve směru osy z, pak bude energie dána hamiltoniánem H

$$H = -\gamma\hbar J_z B_0 \quad , \quad (1.1)$$

kde γ je gyromagnetický poměr uvažované částice, \hbar je Planckova konstanta a J_z je operátor průmětu momentu hybnosti do osy z. Vlastní čísla E_m hamiltoniánu H

$$H\psi = E_m\psi \quad (1.2)$$

jsou ekvidistantní energetické hladiny, které nazýváme *Zeemanův multiplet*

$$E_m = -\gamma\hbar B_0 m \quad . \quad (1.3)$$

Veličina m je magnetické kvantové číslo nabývající hodnot $(-l, -l + 1, \dots, l)$, kde l je kvantové číslo ve výrazu $l(l + 1)$ pro vlastní hodnotu operátoru kvadrátu momentu hybnosti. Magnetickou rezonancí nazýváme jev, kdy vysokofrekvenčním (radiofrekvenčním) magnetickým polem \vec{B}_1 , kolmým na \vec{B}_0 , indukujeme přechody mezi hladinami Zeemanova multipletu. Přechody mezi jednotlivými hladinami jsou spojeny s emisí nebo absorpcí kvanta energie ΔE

$$\Delta E = \gamma\hbar B_0 = \hbar\omega_0 \quad . \quad (1.4)$$

Pro frekvenci pole \vec{B}_1 pak z (1.4) ihned máme

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad . \quad (1.5)$$

Veličina ω_0 se nazývá Larmorova frekvence. Je-li sledovaná částice atomovým jádrem, pak tento jev nazýváme jadernou magnetickou rezonancí (NMR). Vlastní moment hybnosti jádra se nazývá jaderný spin. Značí se obvykle \vec{I} . Spinové kvantové číslo I může být poločíselné nebo celočíselné.

1.2 Blochovy rovnice

Pohybovou rovnicí pro magnetický moment částice $\vec{\mu}$ vložený do vnějšího pole \vec{B}

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma(\vec{\mu} \times \vec{B}) \quad (1.6)$$

pro studium kondenzovaných látek upravujeme do tvaru obsahující makroskopickou jadernou magnetizaci \vec{M} . Ta vyjadřuje celkový magnetický moment na jednotku objemu

$$\vec{M} = \sum_i \frac{\vec{\mu}_i}{V} . \quad (1.7)$$

Celkové vnější pole \vec{B} v době působení vysokofrekvenčního pole je součtem vektoru statického pole \vec{B}_0 a radiofrekvenčního pole \vec{B}_1

$$\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1(t) , \quad (1.8)$$

kde $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$, $\vec{B}_1(t) = (B_1 \cos \omega t, B_1 \sin \omega t, 0)$ a $B_1 \ll B_0$. V látce však už nejsou jednotlivá jádra izolovaná, takže musíme uvažovat interakci s ostatními ionty a mřížkou. Nechť je směr rovnovážné magnetizace vzorku v samotném poli \vec{B}_0 dán vztahem $\vec{M}_0 = (0, 0, M_0)$. Po vychýlení vektoru magnetizace (např. krátkodobým zapůsobením kolmého vysokofrekvenčního pole $\vec{B}_1(t)$) dochází k relaxaci, tj. návratu vektoru magnetizace do původního směru \vec{M}_0 . Relaxaci příčných složek M_x a M_y pak označujeme jako spin-spinovou relaxaci a zavádíme pro ni relaxační dobu T_2 . Pod pojmem spin-spinová relaxace rozumíme ustanovování termodynamické rovnováhy uvnitř spinového systému. Nedochozí při ní k výměně energie jader a mřížky. Jako spin-mřížkovou relaxaci, tedy ustanovování rovnováhy mezi spinovým systémem a mřížkou, označujeme relaxaci podélné složky M_z . Zavádíme pro ni relaxační dobu T_1 . Tyto procesy jsou popsány Blochovými rovnicemi [3].

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_x - \frac{M_x}{T_2} \quad (1.9)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_y - \frac{M_y}{T_2} \quad (1.10)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_z - \frac{M_z - M_0}{T_1} . \quad (1.11)$$

Pokud není přítomno pole \vec{B}_1 , pak jaderná magnetizace \vec{M} koná precesní pohyb kolem směru stacionárního pole \vec{B}_0 . Frekvence $\vec{\omega}_0$ je určena vztahem

$$\vec{\omega}_0 = -\gamma\vec{B}_0 . \quad (1.12)$$

Při aplikaci vysokofrekvenčního pole \vec{B}_1 , je výhodné přejít do souřadnicové soustavy rotující s frekvencí ω a tím z rovnic (1.9) až (1.11) odstranit časovou závislost \vec{B} . Dostaneme tak časově nezávislé efektivní pole

$$\vec{B}_{ef} = (B_1, 0, B_0 + \frac{\omega}{\gamma}) , \quad (1.13)$$

kolem kterého koná magnetizace opět Larmorovu precesi s frekvencí

$$\vec{\omega}_1 = -\gamma\vec{B}_{ef} . \quad (1.14)$$

Má-li pole \vec{B}_1 frekvenci ω shodnou s Larmorovou frekvencí ω_0 precedující magnetizace ve stacionárním poli \vec{B}_0 a je-li před jeho zapnutím magnetizace podél osy z , pak po jeho zapnutí na čas τ dojde k odklonu vektoru jaderné magnetizace od této osy o úhel

$$\theta = \gamma B_1 \tau . \quad (1.15)$$

Můžeme tím změnit úhel Larmorovy precese a například magnetizaci sklopit o úhel $\pi/2$ až do roviny xy , čehož se bohatě využívá při pulsních metodách měření NMR. Po vypnutí pole \vec{B}_1 se magnetizace, jak už bylo řečeno, přiklání zpět k ose z a M_z se s charakteristickým časem T_1 blíží rovnovážné hodnotě.

1.3 Pulsní sekvence

Díky velkému rozvoji elektrotechniky používáme v poslední době již nejčastěji technicky náročné pulsní metody NMR. Ty, na rozdíl od dřívějších kontinuálních experimentů, aplikují excitační vysokofrekvenční pole \vec{B}_1 pouze v krátkých pulsech. Je žádoucí, aby zmíněné pulsy byly mnohem kratší, než charakteristické časy T_1 a T_2 . Použijeme-li tzv. $\pi/2$ - puls, tedy sklopíme-li dle rovnice (1.15) magnetizaci právě o úhel $\theta = \pi/2$, můžeme pak nejlépe detekovat signál příčné složky magnetizace.

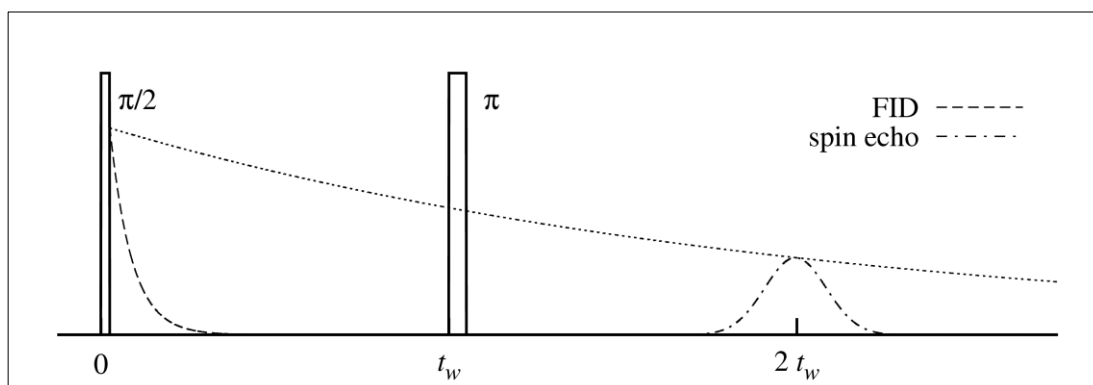
Amplituda signálu by po $\pi/2$ - pulsu měla v čase t klesat jako

$$A(t) \sim e^{-t/T_2} , \quad (1.16)$$

ovšem kvůli nehomogenitám pole \vec{B}_0 , se budou Larmorovy frekvence magnetických momentů jednotlivých částic lišit a po jejich sklopení dojde k rychlému rozfázování. Amplituda signálu tak v čase t poklesne podstatně rychleji, úměrně

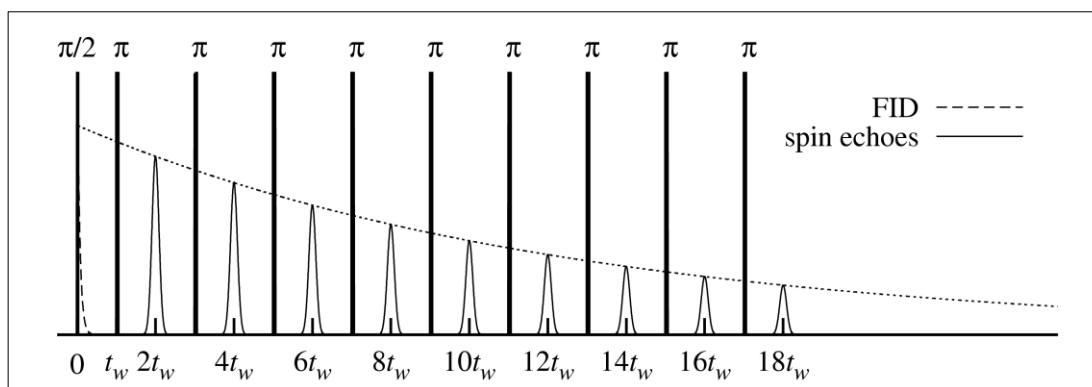
$$A(t) \sim e^{-t/T_2^*} . \quad (1.17)$$

Tomuto problému se elegantně vyhne pulsní sekvence, kdy za první $\pi/2$ - puls přidáme jeden, nebo i více π - pulsů. Po aplikaci π - pulsu v čase t_w dojde k překlopení roviny rotace magnetických momentů, tím se všechny momenty dostanou v čase $2t_w$ do opětovné koherence (nastane tzv. spinové echo (Obr. 1.1)).



Obr. 1.1: Dvouimpulsová sekvence a průběh spinového echa, podle [4]

Maximum amplitudy pak bude v tomto čase znovu odpovídat pro detekci výhodnějšímu vztahu (1.16). V případě multipulsní sekvence se časový odstup mezi sousedními π - pulsy volí jako dvojnásobek t_w , přitom spinová echa vznikají mezi každými dvěma sousedními π - pulsy. Viz (Obr. 1.2).



Obr. 1.2: Pulsní sekvence CPMG, podle [4]

Vhodnou volbou fází π - pulsů se eliminují nepřesnosti v nastavení jejich délky. Pokud by totiž všechny π - pulsy měly stejnou fázi jako $\pi/2$ - puls, nepřesnosti by se během sekvence kumulovaly. Nejčastěji používaným postupem je Carr-Purcell-Meiboom-Gillova (CPMG) multipulsní sekvence, kdy všechny π - pulsy mají shodnou fázi, která je ale posunuta o $\pi/2$ vzhledem k $\pi/2$ - pulsu, kterým sekvence začíná. Více o sekvenci CPMG lze nalézt například v [5].

1.4 NMR magnetik

V magneticky uspořádaných látkách je možné měřit spektrum NMR i bez přítomnosti vnějšího stacionárního pole \vec{B}_0 . Hyperjemné pole indukované na jádře magnetickými momenty okolních elektronů je dáno vztahem

$$\vec{B}_h = -\frac{\mu_0\mu_B}{2\pi} \sum_i \left(\frac{\vec{l}_i}{r_i^3} + \frac{\vec{s}_i}{r_i^3} - \frac{3(\vec{s}_i \cdot \vec{r}_i) \vec{r}_i}{r_i^5} + \frac{8\pi}{3} \vec{s}_i \delta(\vec{r}_i) \right), \quad (1.18)$$

kde μ_0 je permeabilita vakua, μ_B je Bohrov magneton, \vec{r}_i polohy elektronů vzhledem k uvažovanému jádru, \vec{l}_i orbitální momenty a \vec{s}_i spiny jednotlivých elektronů. Toto pole je obvykle dostatečně silné ($\sim 1\text{T}$ až 100T). Výsledné pole v místě jádra silně závisí na jeho krystalografické poloze. Spektra NMR jsou proto velmi široká. Dalším specifickým je efekt zesílení vnějšího vysokofrekvenčního pole \vec{B}_1 . Pole \vec{B}_1 totiž vedle jader rovněž působí na magnetické momenty elektronů, čímž vznikne oscilující složka hyperjemného pole. Ta zpětně podpoří vnější vysokofrekvenční pole, a tím dojde k jeho značnému zesílení.

2. Yttrito-železitý granát

2.1 Granátová struktura

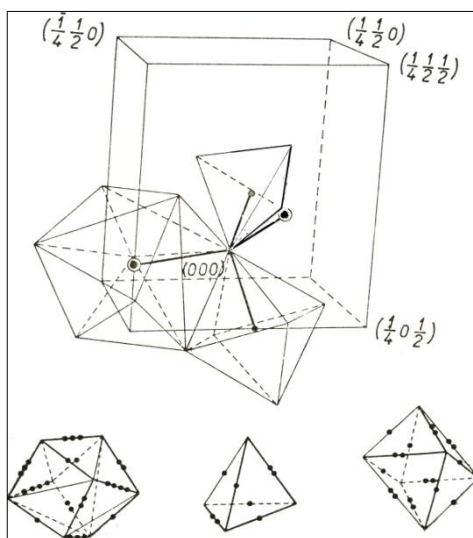
Yttrito-železité granáty (YIG, nominální složení $Y_3Fe_5O_{12}$) mají kubickou, plošně centrovanou mřížku. Struktura je značně složitá - elementární buňka obsahuje 8 „molekul“, tj. 96 aniontů kyslíku a celkem 64 kationtů, z nichž 24 má koordinaci dodekaedrickou (*poloha c*), 16 oktaedrickou (*poloha a*) a 24 tetraedrickou (*poloha d*). Kationty železa Fe^{3+} obsazují polohy *a* a *d*, kationty yttria Y^{3+} pak polohy *c*. Podrobnosti v (Tab. 2.1) a na (Obr. 2.1), nebo v [6].

kationt	poloha	četnost	Lokální symetrie	Orientace spinu	Kyslíkové okolí	kationtové okolí ^a
Fe^{3+}	<i>a</i>	16	S_6	↓	oktaedr	$6 \times Fe^{3+}(d) + 6 \times Y^{3+}(c)$
Fe^{3+}	<i>d</i>	24	S_4	↑	tetraedr	$2 \times Y^{3+}(c) + 4 \times Fe^{3+}(a) + 4 \times Fe^{3+}(d) + 4 \times Y^{3+}(c)$
Y^{3+}	<i>c</i>	24	D_2		dodekaedr	$2 \times Fe^{3+}(d) + 4 \times Fe^{3+}(a) + 4 \times Fe^{3+}(d) + 4 \times Y^{3+}(c)$

Tab. 2.1:

Základní charakteristiky kationtových poloh ve struktuře yttritoželezitého granátu (YIG) [7]

^a Uvedeno je kationtové okolí do 0,38 nm; další kationty jsou vzdálené více než 0,53 nm.



Obr. 2.1: Koordinační mnohostěny a jejich uspořádání v granátové struktuře dle [6]

2.2 Magnetické vlastnosti železitých granátů a NMR

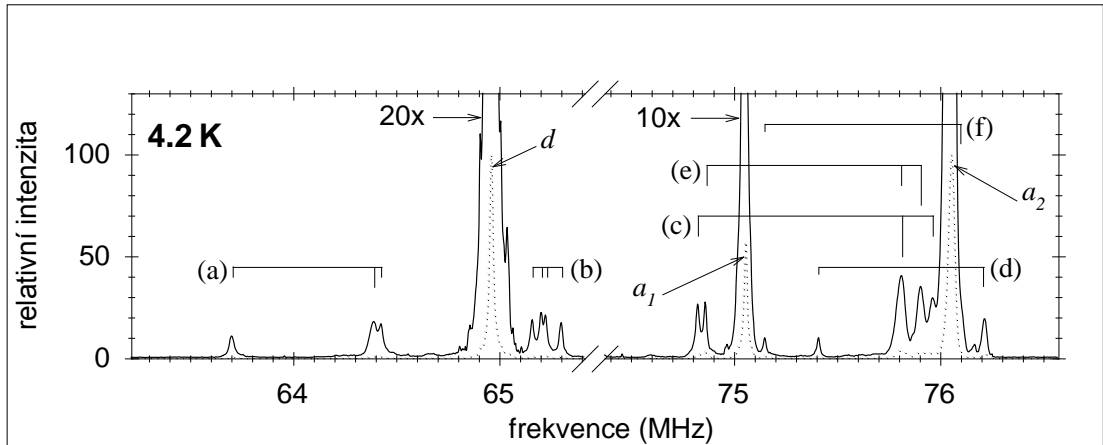
Magnetické momenty iontů železa jsou v polohách *a* a *d* orientovány antiparalelně. Díky většímu počtu iontů Fe^{3+} v *d*-polohách převažuje magnetizace způsobená touto podmříží. Konkrétně jedna elementární buňka vykazuje magnetizaci $\sim 40\mu_B$. YIG tedy patří do skupiny ferrimagnetických oxidů. Teplota přechodu z magneticky uspořádaného do paramagnetického stavu je $T_c \approx 560K$. Snadný směr

magnetizace čistého YIG leží ve směru $[1\ 1\ 1]$. V poloze a existují dvě magneticky neekvivalentní polohy a_1 a a_2 , které jsou obsazovány v poměru 1:3, takže ve spektru ^{57}Fe dochází k rozštěpení a čáry. Struktura YIG není ani v nominálně čistých vzorcích nikdy ideální. Vlivem nečistot/substituujících kationtů vznikají ve spektru satelitní čáry. Substituenty totiž způsobí změnu hyperjemného pole na sousedních jádrech, a tím i zákonitě posun rezonanční frekvence. Tohoto jevu se využívá při analýze spekter NMR. Yttrito-železité granáty jsou zvláště vhodné ke studiu vlivu substitucí na hyperjemné pole díky velkému rozdílu v rezonančních frekvencích mezi jádry ^{57}Fe v a a d polohách, a také díky tomu, že kationtové substituce v malých koncentracích mají silnou (a obvykle známou) preferenci k obsazování určitých krystalografických poloh (podle iontového poloměru, resp. mocenství substituentu). Kationtové substituce mohou měnit magnetické a magnetooptické vlastnosti YIG (Viz např. [6], [8]). Podle [8] např. substituující kationty Co^{2+} vychylují se zvyšující se koncentrací snadný směr magnetizace postupně až do směru $[1\ 0\ 0]$.

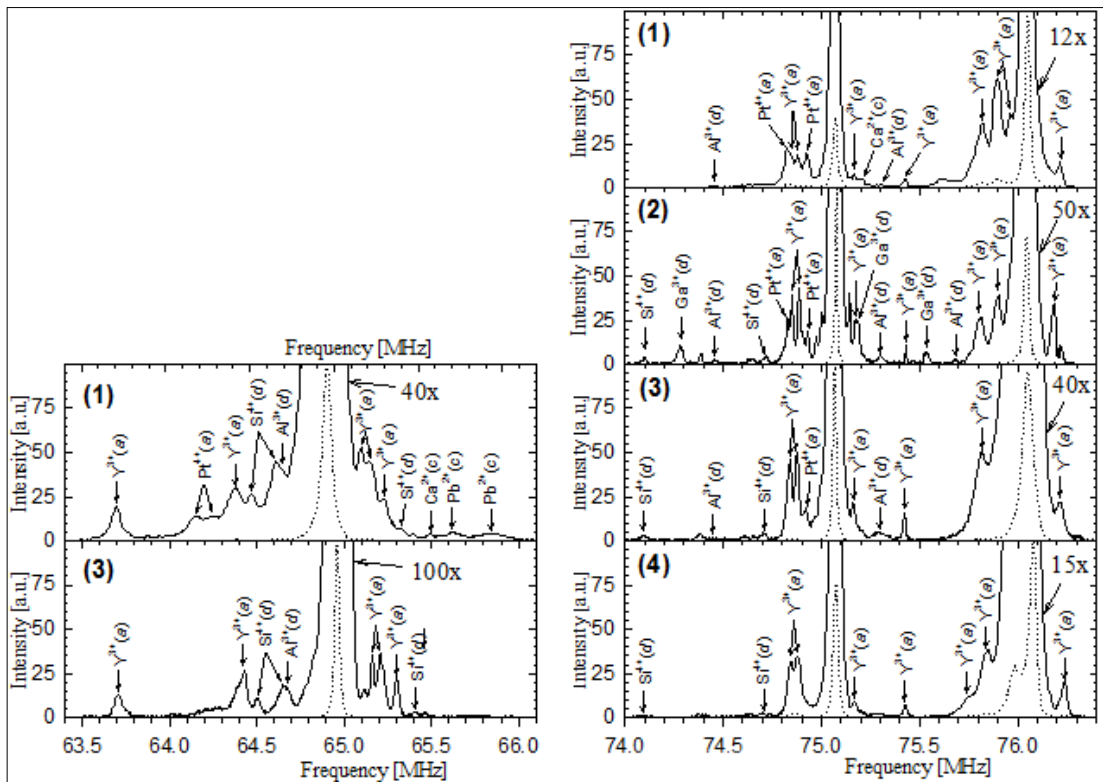
2.3 Spektrum čistého YIG

Spektrum ideálně čistého YIG měřené v nulovém externím poli za heliových teplot ($\approx 4,2\text{K}$) obsahuje v souladu s předpoklady jednu čáru d poloh s rezonanční frekvencí ($\approx 64,96\text{MHz}$) a dvě čáry a poloh s rezonančními frekvencemi ($\approx 75,05\text{MHz}$ (a_1)) a ($\approx 76,05\text{MHz}$ (a_2)) o integrálních intenzitách v poměru 1:3. V reálném vzorku se kromě těchto čar objevují i satelitní čáry, jejichž intenzita je o několik řádů nižší. Podle [7] se jedná zejména o satelity způsobené přítomností tzv. 'antisite' defektů $\text{Y}(a)$. Jde o bodové poruchy, kdy se objevují ionty Y^{3+} (normálně obsazující podmříž c) na místě iontů Fe^{3+} v podmříži a . Tyto defekty vlastně představují málo četné diamagnetické substituce v a podmříži. Spektrum monokrystalického vzorku s výraznými satelity způsobenými 'antisite' defekty $\text{Y}(a)$ je na (Obr. 2.2).

K dalším defektům patří kationtové nečistoty, např. Al, Si, Pb, a mohou být závislé též na způsobu přípravy vzorků a výchozích surovinách. Více o detekci nečistot např. v [9]. Příklad spekter epitaxních filmů se satelitní strukturou způsobenou defekty je na (Obr. 2.3).



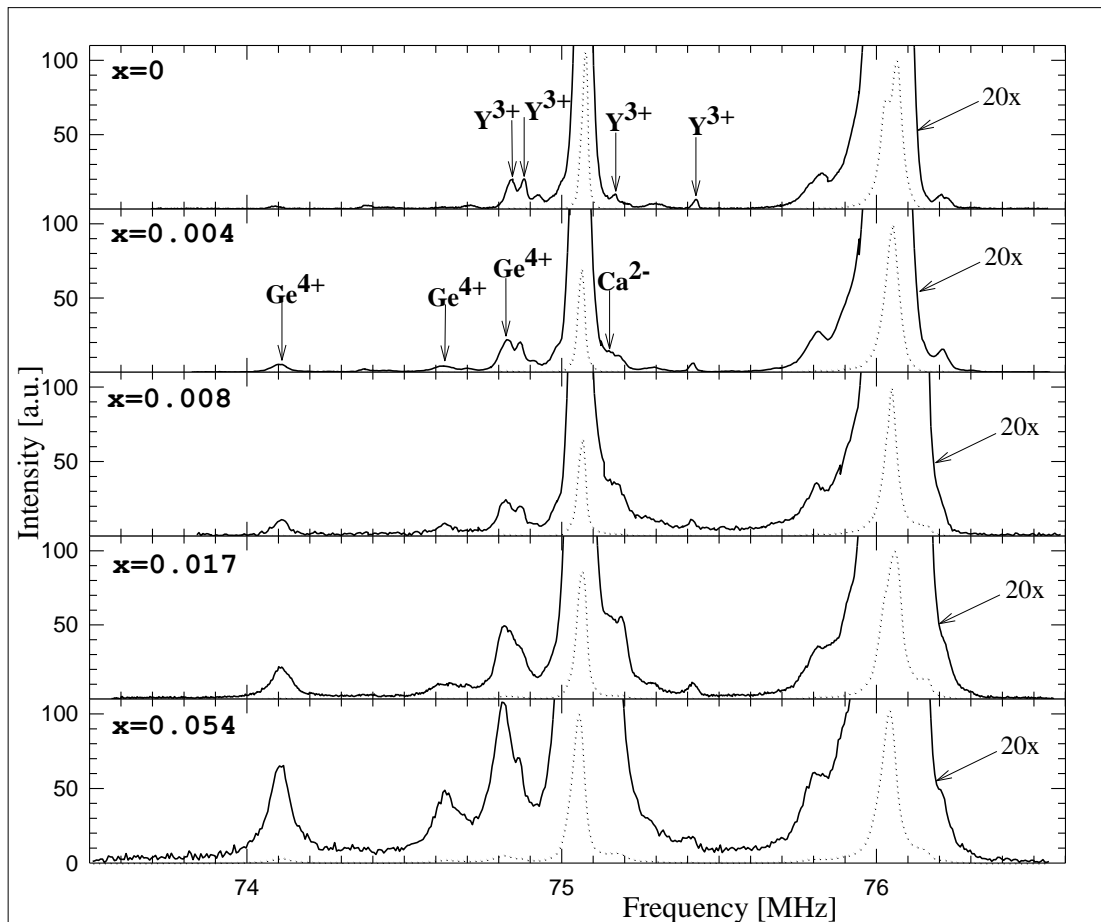
Obr. 2.2: Spektrum monokrystalického YIG s výraznými satelity indukovanými antisite defekty Y(a), podle [7]. Krystalograficky neekvivalentní konfigurace rezonujícího jádra a defektu jsou označeny jako (a) až (e).



Obr. 2.3: Příklady spekter epitaxiálních filmů YIG se satelitní strukturou způsobenou nečistotami a defekty [9]. Vzorek označený v obrázcích jako (1) byl připraven z olovnatého fluxu, obsahuje vyšší koncentrace příměsí než vzorky (2), (3) a (4) připravené z barnatého fluxu. Vzorek (4) byl připraven na podložce s orientací (110), ostatní vzorky na podložce s orientací (111).

2.4 Spektrum substituovaného YIG

Spektra vzorků YIG s cílenými substitucemi (o nízkých koncentracích) obsahují navíc - krom hlavních čar a čar způsobených intrinsickými substitučními defekty - satelitní struktury indukované zvolenou substitucí. K identifikaci těchto satelitů je vhodné připravit sadu vzorků s různými koncentracemi substituce, viz (Obr. 2.4). Posun rezonanční frekvence jednotlivých čar satelitní struktury vyvolané substitucí i posun rezonanční frekvence hlavních čar je (ve spektrech měřených za nízkých teplot) s rostoucí koncentrací dané substituce nepatrný pokud se nezmění snadný směr magnetizace. Integrální intenzita satelitů vyvolaných substitucí však na koncentraci závisí výrazně. Závislost tvaru a polohy satelitů na substitucích In^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} a Al^{3+} lze nalézt např. v [10].



Obr. 2.4: Spektra poloh a epitaxních filmů YIG se satelitní strukturou způsobenou cílenou substitucí Ge-Ca [11].

2.5 Tenzor anizotropie

Magnetická hyperjemná interakce může být závislá na směru magnetizace, tj. být anizotropní. Pro jádra ^{57}Fe v Fe^{3+} je anizotropie hyperjemné interakce poměrně slabá, v rozsahu do několika procent izotropní části. Závislost rezonanční frekvence f na směru \vec{n} magnetizace pak popisuje vztah

$$f = I + \vec{n} \cdot \vec{A} \cdot \vec{n} , \quad (2.1)$$

kde I je izotropní část a \vec{A} je reálná symetrická matice 3x3 s nulovou stopou (podle [12], [13]). Matice \vec{A} reprezentuje tenzor anizotropie a je diagonalizovatelná, tj. je možno najít souřadný systém hlavních os, v němž je matice diagonální. Předpokládejme však, že matice zapisujeme v souřadném systému os elementární buňky. Souboru krystalograficky ekvivalentních konfigurací "rezonující jádro + okolí" odpovídá pak soubor matic

$$\vec{A}^{(j)} = \vec{G}_{(j)}^{-1} \cdot \vec{A}^{(r)} \cdot \vec{G}_{(j)} , \quad (2.2)$$

kde $\vec{A}^{(r)}$ patří jedné (referenční) konfiguraci a $\vec{G}_{(j)}$ jsou transformační matice převádějící referenční konfiguraci na j -tou.

Krystalograficky ekvivalentní konfigurace nemusejí být magneticky ekvivalentní. Počet spektrálních čar patřících souboru krystalograficky ekvivalentních konfigurací je obecně buď stejný jako počet krystalograficky ekvivalentních konfigurací, nebo menší. Závisí na souboru matic $\vec{G}_{(j)}$ pro danou prostorovou grupu symetrie krystalu, na lokální symetrii okolí rezonujícího jádra (což se odráží v symetrii matice $\vec{A}^{(r)}$), a na směru magnetizace.

Z úvah o symetrii krystalu dané prostorovou grupou a lokální symetrii polohy s rezonujícím jádrem lze tak odvodit počet hlavních a satelitních čar v závislosti na orientaci magnetizace. V tabulce (Tab. 2.2) jsou uvedeny výsledky pro hlavní čáry a a pro satelitní struktury způsobené jednonásobnou substitucí v uvažovaném okolí. Orientaci magnetizace je možno měnit vnějším magnetickým polem. Závislost rezonančních frekvencí pro substituovaný YIG je znázorněna na (Obr. 2.5).

Poloha rezon. jádra	a	d	a	d	a	d
Poloha substitute	-	-	a na lok.ose C_3	c na lok. ose C_2	d nebo c nebo a	a nebo c
N	-	-	2	2	6	4
Lok. symetrie	S_6	S_4	C_3	C_2	I	I
σ_1	-	-	2ξ	2ξ	6ξ	4ξ
Směr magnetizace	počet hlavních čar (poměr jejich intenzit)		počet satelitů (poměr jejich intenzit)			
obecný	4 (stejně)	3 (stejně)	4 (stejně)	12 (stejně)	24 (stejně)	
v rovině (1,1,0) *	3 (1:1:2)	2 (1:2)	3 (1:1:2)	6 (stejně)	12 (stejně)	
směr [1,1,0] *	2 (stejně)	2 (1:2)	2 (stejně)	4 (2:2:4:4)	6 (stejně)	
směr [1,1,1] *	2 (1:3)	1	2 (1:3)	2 (stejně)	4 (stejně)	
směr [1,0,0] *	1	2 (1:2)	1	3 (stejně)	3 (stejně)	

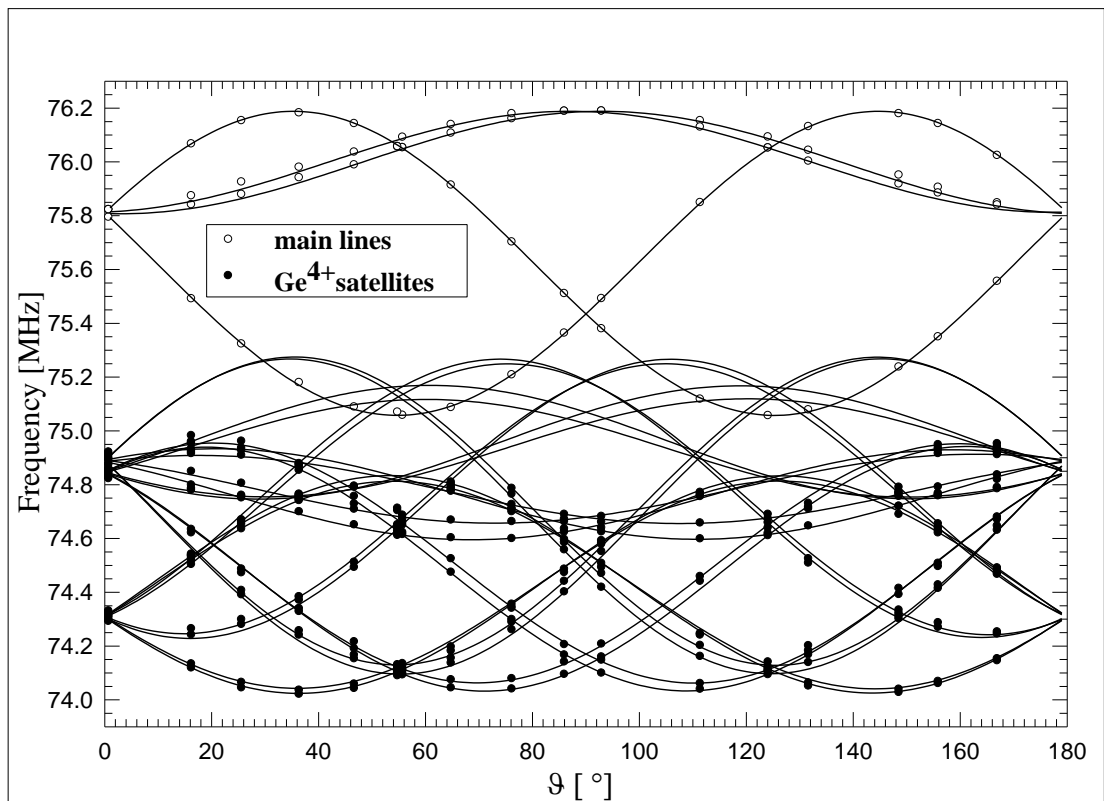
Tab. 2.2: Počty hlavních čar a satelitních čar daných jednonásobnými substitucemi v YIG, uvedené relativní intenzity předpokládají náhodné rozložení atomů substitute, podle [7]

N ... počet sousedů rezonujícího jádra ekvivalentních pro substituci

σ_1 ... poměr mezi sumou intenzit satelitů vyvolaných jedním substituentem v některé z krystalograficky ekvivalentních pozic a sumou intenzit hlavních čar

$\xi=c/(1-c)$, kde c je koncentrace substitute v podmříži

* totéž platí pro krystalograficky ekvivalentní směry a roviny



Obr. 2.5: Závislost rezonančních frekvencí ve spektru poloh a , (hlavní čáry a satelitní čáry indukované substitucí Ge-Ca) na úhlu magnetizace a směru [001]. (Směr magnetizace byl dán vnějším magnetickým polem aplikovaným v rovině (110), podle [11].

3. Vzorky a postup měření spekter NMR

3.1 Měřené vzorky a jejich příprava

Předmětem bakalářské práce bylo měření signálu ^{57}Fe NMR na tenkých vrstvách yttrito-železitých granátů s různými koncentracemi příměsí Co, Ca a Ge. Vrstvy byly typicky několik μm tenké a jejich plocha odpovídala $0,3 - 0,5 \text{ cm}^2$. Byly připraveny epitaxním růstem z fluxu $\text{BaO}/\text{Ba}_2\text{O}_3/\text{BaF}_2$ na podložce z gallium-gadoliniového granátu s orientací (111). Vzorky připravili Doc. M. Kučera (MFF UK) a Dr. K. Nitsch (FzU AV ČR). Detaily přípravy tohoto typu vzorků jsou popsány v [14].

Proměřoval jsem vybrané vzorky ze dvou koncentračních řad (8Baxx a 14Baxx) připravených s postupně se zvyšujícími koncentracemi příměsí. Navážky sloučenin obsahujících atomy příměsí jsou pro měřené vzorky uvedeny v (Tab. 3.1). Vzorek s pořadovým číslem 1 je vždy čistý a slouží jako reference.

Vzorek	Navážka CoCO_3	Navážka CaCO_3	Navážka GeO_2
8Ba1	0g	0g	0g
8Ba18	2,8g	0g	0g
8Ba21	2,8g	0,7g	0g
14Ba1	0g	0g	0g
14Ba2	0,1g	0g	0,02g

Tab. 3.1: Přehled příměsí měřených vzorků

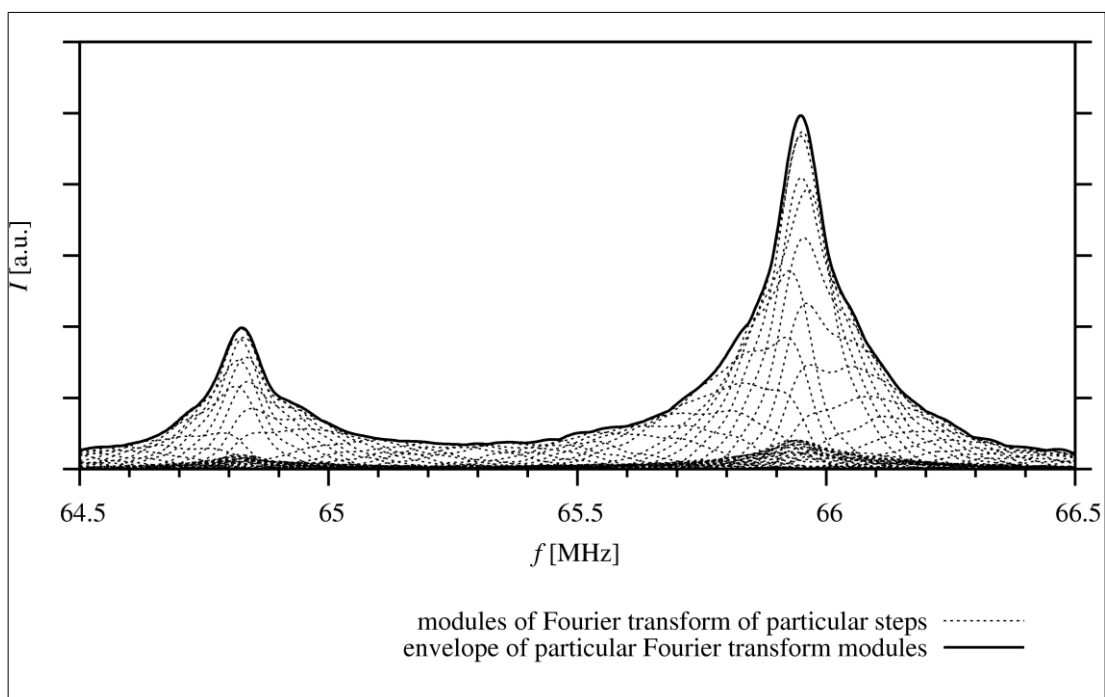
3.2 Spektrometr

Pulsní spektrometr, pomocí kterého měříme NMR, aplikuje na vzorek vysokofrekvenční magnetické pole a pak detekuje odezvu vzorku. Měřený vzorek je uložen ve vysokofrekvenční cívce sondy spektrometru. Na cívku je přivedeno vysokofrekvenční napětí, čímž se indukuje zmíněné vysokofrekvenční magnetické pole. Po aplikaci pulsu se pak na stejné cívce měří průběh napětí indukovaného precedující jadernou magnetizací. To odpovídá časovému průběhu spinového echa. Signál ze vzorku je následně zesílen a převeden do digitální podoby. Po té probíhá Fourierova transformace. Celý experiment je velmi náročný na časovou koherenci excitačních pulsů a hodinových signálů digitálních obvodů spektrometru. O

dostatečnou koherenci se stará tzv. kmitočtová reference, jež je součástí spektrometru.

3.3 Spektrum NMR

Během pulsní sekvence snímáme na vysokofrekvenční cívce po každém pulsu časový průběh spinového echa. Pak jednotlivá echa zprůměrujeme, čímž vylepšíme poměr signál/šum. Následná Fourierova transformace převede výsledek měření do frekvenční domény. Vysokofrekvenční pole \vec{B}_1 však dokáže sklopit jen jadernou magnetizaci v úzkém oboru Larmorovských frekvencí kolem nosné frekvence ω . Pro vytvoření frekvenčního spektra zkoumané látky proto provádíme postupně měření na ekvidistantních frekvencích z požadovaného rozsahu. Výsledné spektrum pak určíme jako „obálku“ Fourierovských transformací časových průběhů spinových ech na odpovídajících frekvencích (Obr. 3.1).

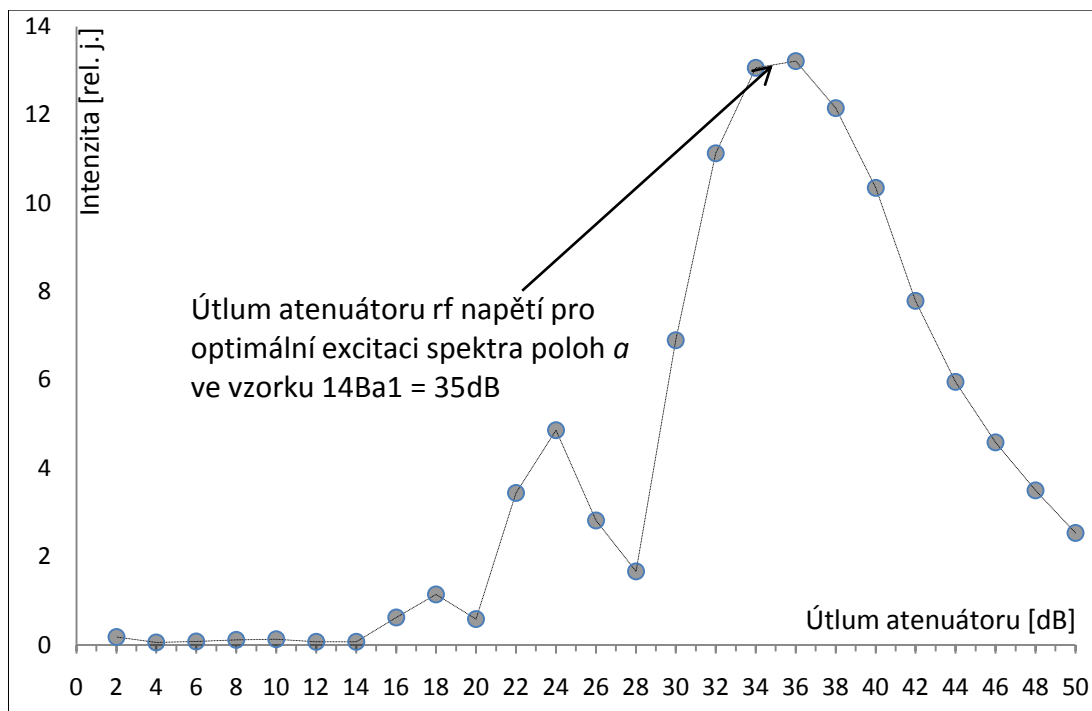


Obr. 3.1: Obálka Fourierových transformací jednotlivých ech, podle [4]

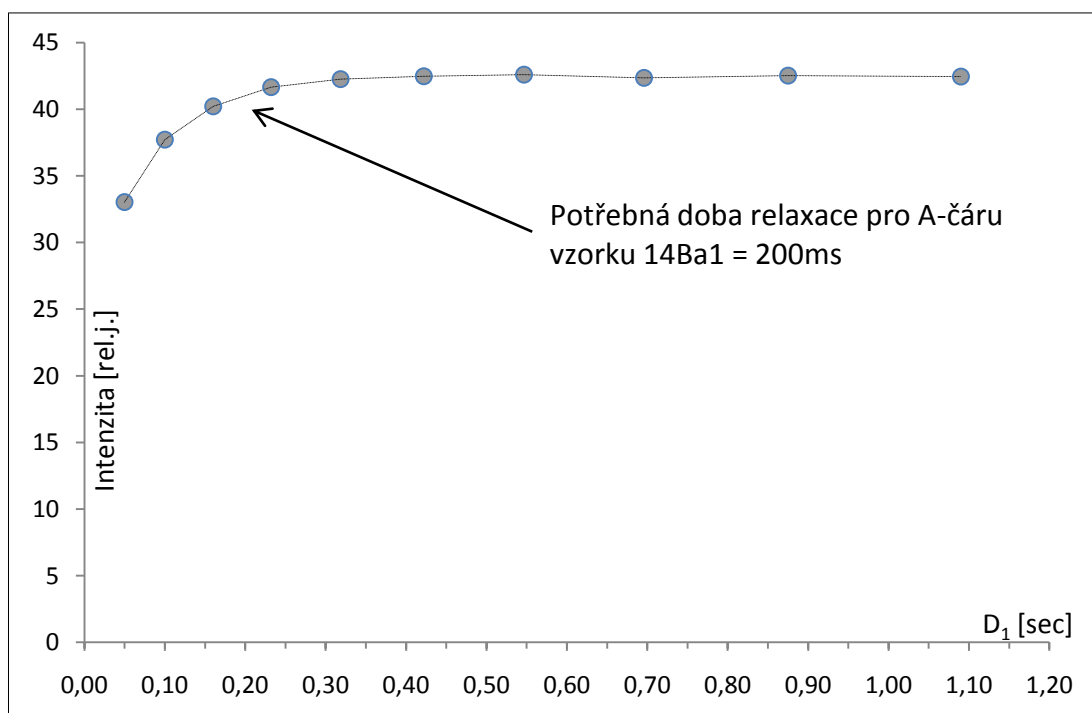
3.4 Postup a parametry měření

Spektra ^{57}Fe NMR byla měřena při teplotě 4,2K dosažené ponořením sondy se vzorkem do Dewarovy nádoby s kapalným heliem. Měření probíhala bez přítomnosti vnějšího stacionárního magnetického pole. Krom d – čáry prvního vzorku 8Ba1, kde byla použita neladěná sonda, jsem použil vždy sondu laděnou. Pro

každý vzorek byla připravena radiofrekvenční cívka podle jeho rozměru, cívku jsem pak připojil k sondě spektrometru. Byla použita pulsní série CPMG. Nejvhodnější intenzitu budícího pole jsem vždy určoval z průběhu závislosti intenzity signálu NMR na útlumu atenuátoru radiofrekvenčního napětí pro zvolenou délku excitačního pulsu. Příklad určení nejvhodnějšího útlumu ukazuje (Obr. 3.2). První excitační puls byl nastaven vždy $1,5\mu s$, další pulsy v CPMG sekvenci měly dvojnásobnou délku. Doba nutná k dostatečné relaxaci magnetizace vzorku do původního, nevychýleného (rovnovážného) směru – tedy nejkratší možná časová vzdálenost (ozn. D_1) mezi po sobě aplikovanými pulsními sekvencemi, byla určovaná z měření závislosti intenzity signálu NMR na časovém odstupu pulsních sekvencí. Příklad takového určení obsahuje (Obr. 3.3). Krom granátů s příměsí vápníku relaxovala magnetizace do rovnovážného směru za řádově stovky milisekund. Pro vzorek $8Ba21$ obsahující vápník pak byl odstup mezi sekvencemi nastaven na 12 sekund. Počet pulsů (typicky desítky) a jejich časové rozestupy v jedné pulsní sekvenci byly zvoleny s ohledem na rychlost poklesu amplitudy spinových ech a doby nutné k zaznamenání celého echa. Časový rozestup π -pulsů v sérii byl typicky $300\mu s$. Kvůli veliké šířce měřených spekter a kvůli úzkému frekvenčnímu rozsahu vybuzených Larmorovských frekvencí magnetizace jader jednou konkrétní frekvencí excitačního pole \vec{B}_1 jsem každé spektrum měřil postupně po frekvenčních krocích $40kHz$. Na každé frekvenci bylo měření přibližně 1000x opakováno a zaznamenané časové závislosti koherentně sčítány, výsledek byl uložen do souboru. Pro zpracování zaznamenaných časových závislostí pak byly zvoleny vhodné parametry, např. počet sčítaných ech v CPMG sekvenci. Následovala Fourierova transformace a konstrukce výsledného spektra jako obálky Fourierových transformací signálu NMR na jednotlivých excitačních frekvencích.



Obr. 3.2: Závislost intenzity signálu NMR na útlumu atenuátoru rf napětí. Spojnice naměřených bodů je zobrazena jen pro lepší přehlednost.



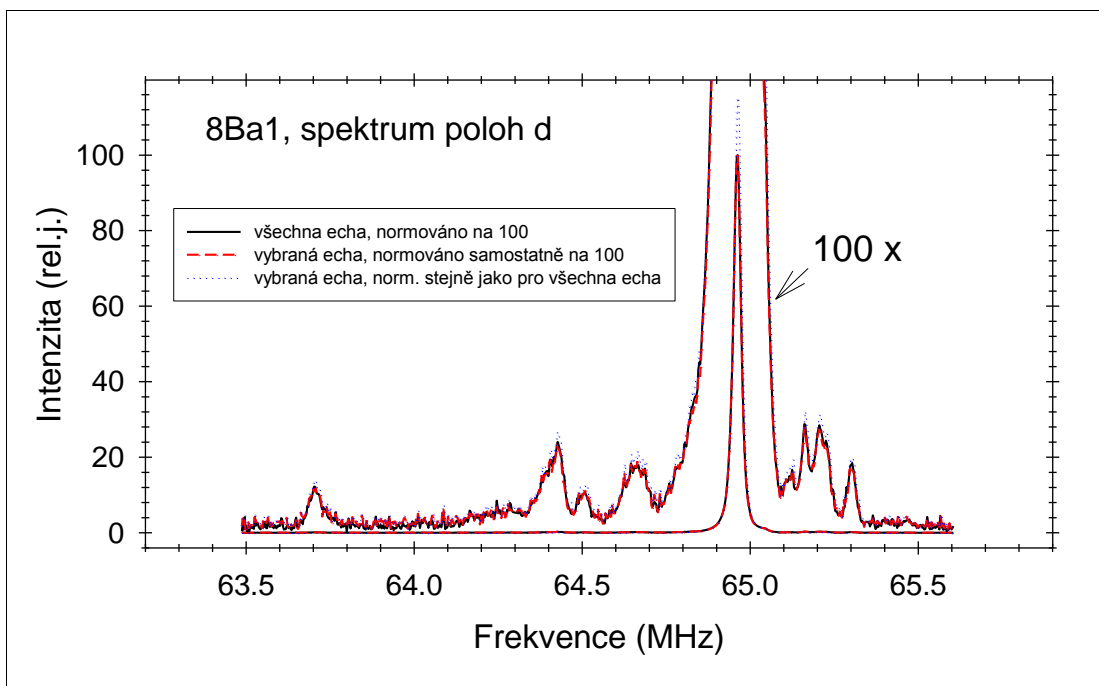
Obr. 3.3: Závislost intenzity signálu NMR na časovém odstupu pulsních sekvencí. Spojnice naměřených bodů je zobrazena jen pro lepší přehlednost.

3.5 Naměřená spektra NMR

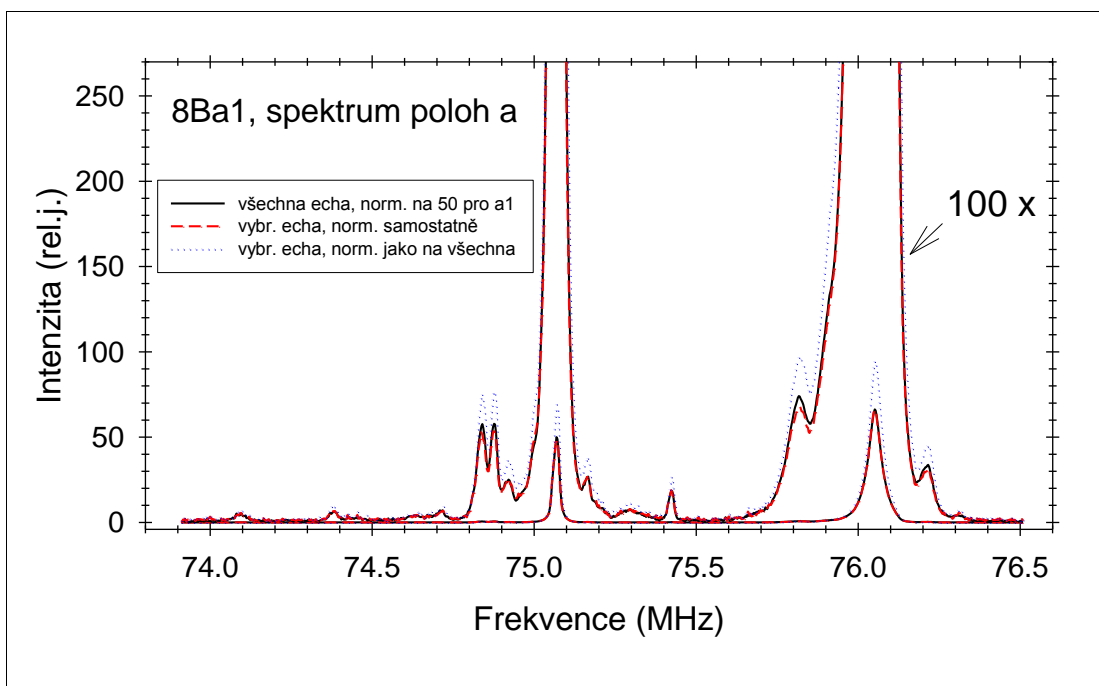
Změřená spektra vzorků z tabulky (Tab. 3.1) jsou znázorněna na obrázcích (Obr. 3.4) až (Obr. 3.13). V popisu obrázků jsou stručně uvedeny podstatné parametry měření

a zpracování: Označení Echo: 4 - 61 [z 1-61] znamená, že CPMG pulsní sekvence měla celkem 61 pulsů, do grafu však nebyla zahrnuta první tři echa. Graf pro vybraná echa odpovídá vždy pulsům 4 – 20. Doba D_1 označuje časový odstup mezi sousedními pulsními sériemi. Doba D_6 označuje časový odstup prvních dvou pulsů v sérii. NS udává celkový počet opakování pulsních sekvencí na dané frekvenci excitačního radiofrekvenčního pole. Proměnná $pl21$ udává útlum atenuátoru.

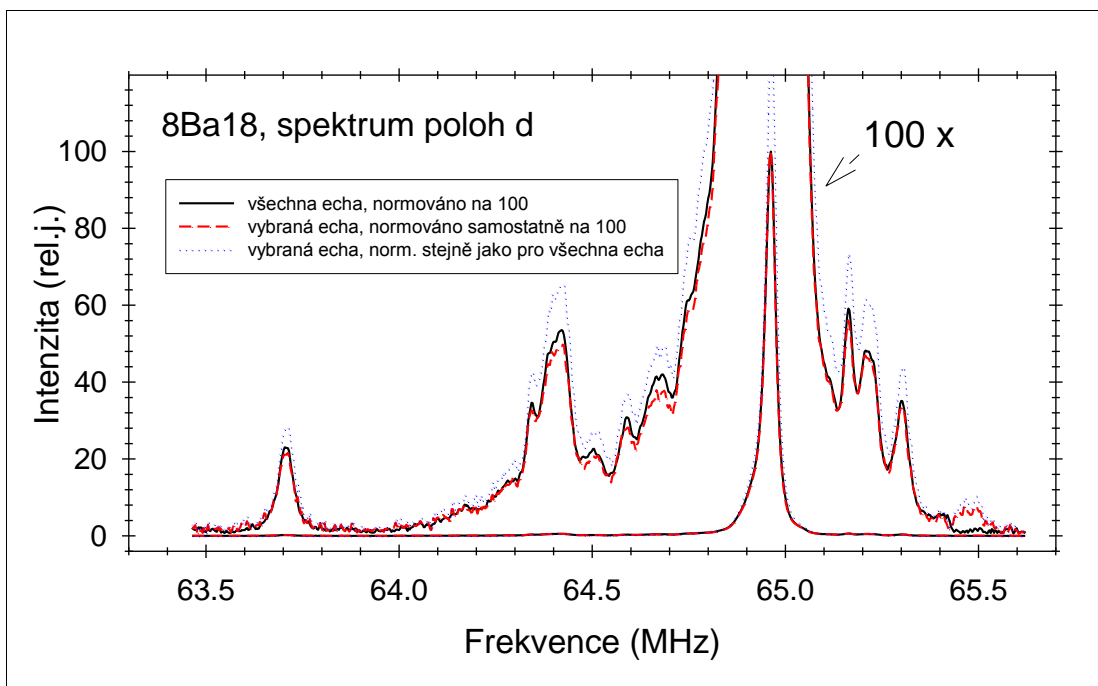
V každém obrázku je několik grafů. Nepřerušovaná čára odpovídá Fourierově transformaci, do které byla zahrnuta všechna echa krom prvních tří z celé pulsní série. Graf je normován tak, aby maximum bylo 100 relativních jednotek. Přerušovaná čára zobrazuje Fourierovu transformaci ech 4 – 20 (dále E4-20) a je také normovaná na 100 relativních jednotek. Tečkovaná čára (E4-20) je normovaná stejným faktorem jako nepřerušovaná čára, tedy maximum je vždy větší než 100 relativních jednotek. Je to způsobeno tím, že kvůli poklesu amplitudy ech, je průměrné echo počítané z (E4-20) větší než průměrné echo počítané ze všech ech celé CPMG pulsní série. Rozdíl mezi plným a tečkovaným grafem je tím větší, čím rychleji probíhala na dané frekvenci spin-spinová relaxace. Využití většího počtu ech pro výsledné spektrum zajišťuje lepší poměr signál/šum. Je však nutno ověřit, nakolik případná frekvenční závislost spin-spinové relaxace ovlivní tvar spektra, tj. jak se liší spektrální průběh určený ze všech ech (kromě prvních tří) znázorněný plnou čarou a průběh určený z vybraných (E4-20) znázorněný čárkovaně. Z grafů na (Obr. 3.4) až (Obr. 3.13) je zřejmé, že u většiny vzorků je rozdíl v relativních intenzitách velmi malý a nepřesáhne 5%, pouze u 8Ba21 (Obr. 3.9), rezonance z poloh a , je v okolí 75,3 – 75,5 MHz rozdíl mírně větší (do 15%).



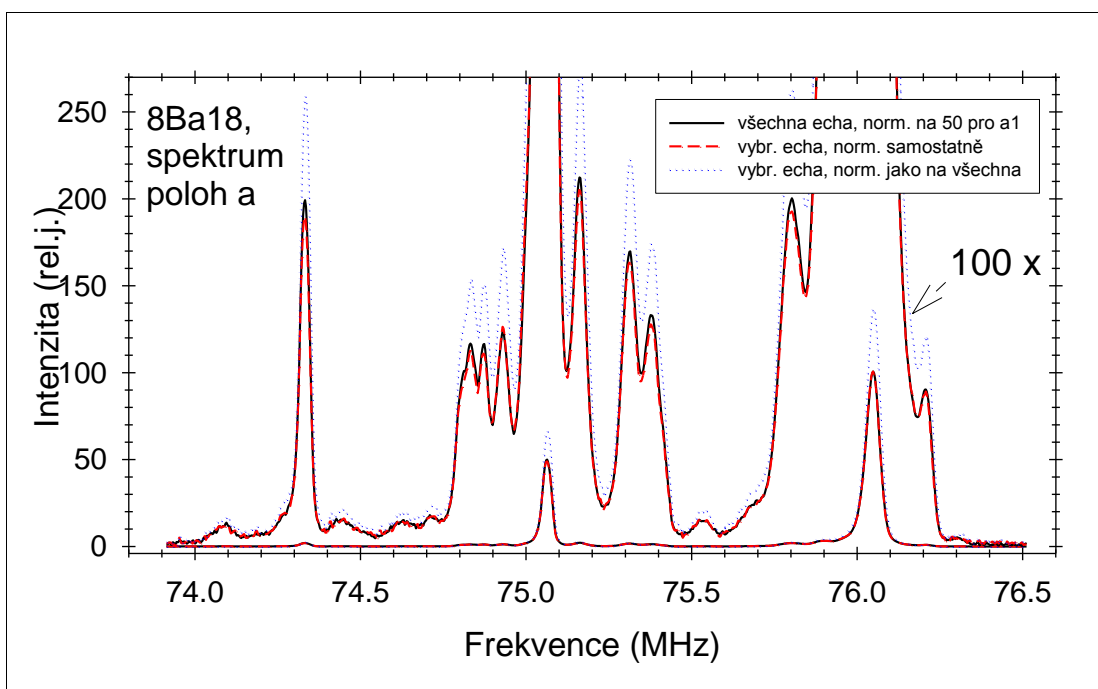
Obr. 3.4: Spektrum ^{57}Fe NMR vzorku 8Ba1, polohy *d*, měřené při 4.2K v nulovém externím poli. (Echo: 4 - 61 [z 1-61], $D_1=100\text{ms}$, $D_6=150\ \mu\text{s}$, $NS=25\text{k}$, $pl21=9.2\text{dB}$)



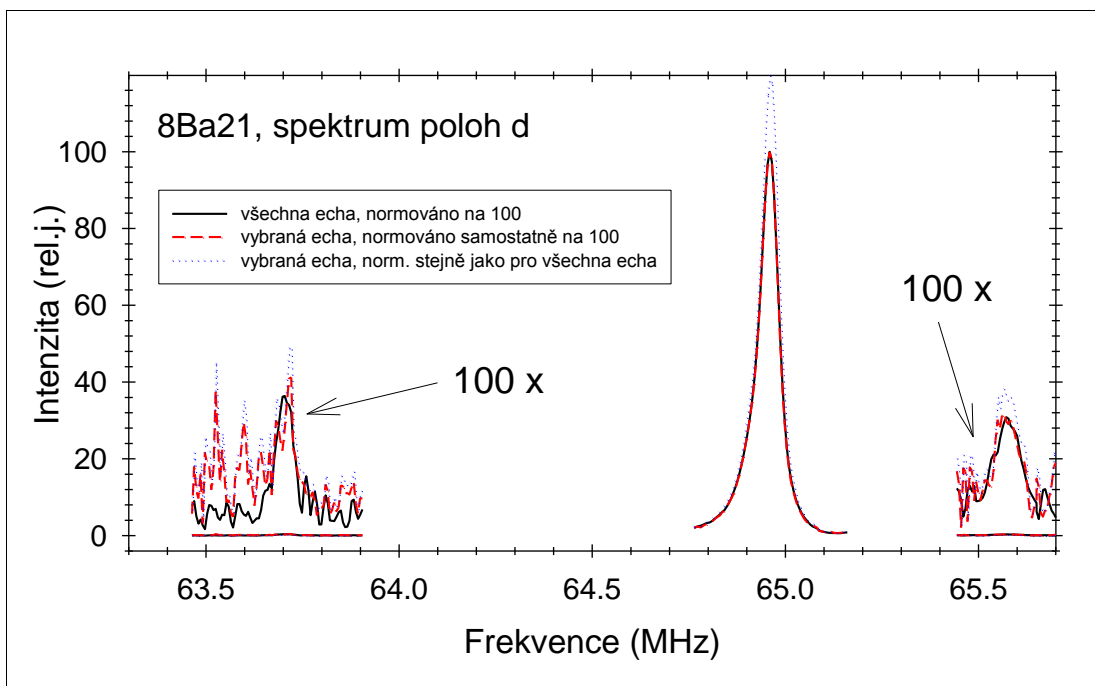
Obr. 3.5: Spektrum ^{57}Fe NMR vzorku 8Ba1, polohy *a*, měřené při 4.2K v nulovém externím poli. (Echo: 4 - 121 [z 1-121], $D_1=50\text{ms}$, $D_6=150\ \mu\text{s}$, $NS=2048$, $pl21=27.5\text{dB}$)



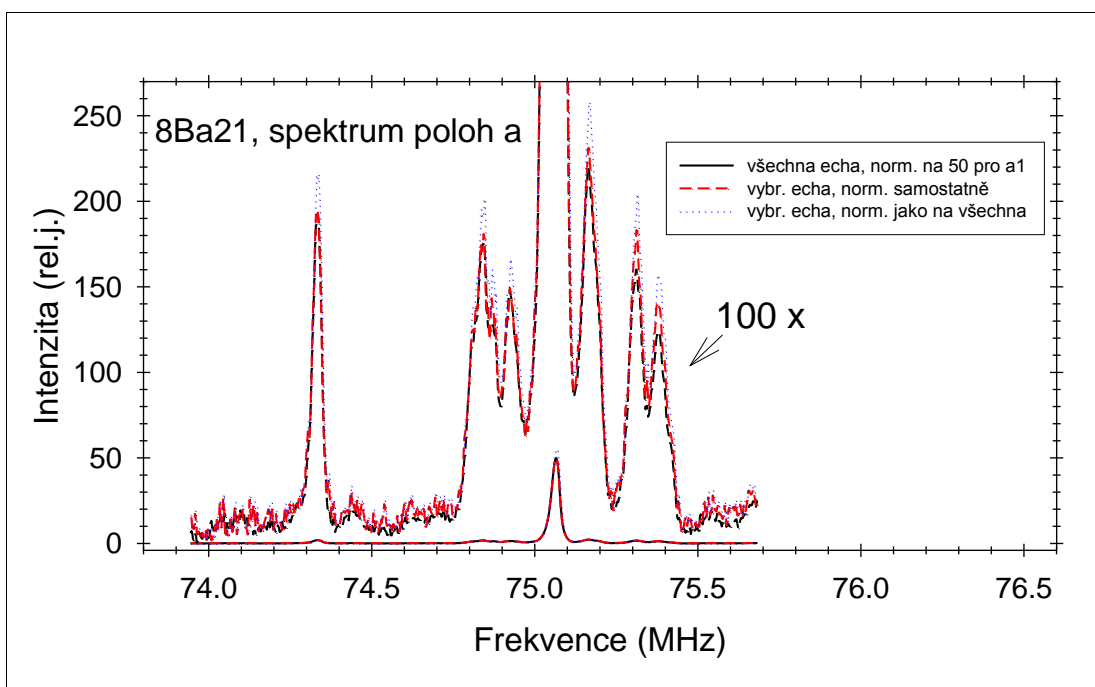
Obr. 3.6: Spektrum ^{57}Fe NMR vzorku 8Ba18, polohy *d*, měřené při 4.2K v nulovém externím poli. (Echo: 4 - 151 [z 1-151], $D_1=100\text{ms}$, $D_6=100\ \mu\text{s}$, $NS=1024$, $pl21=20.5\text{dB}$)



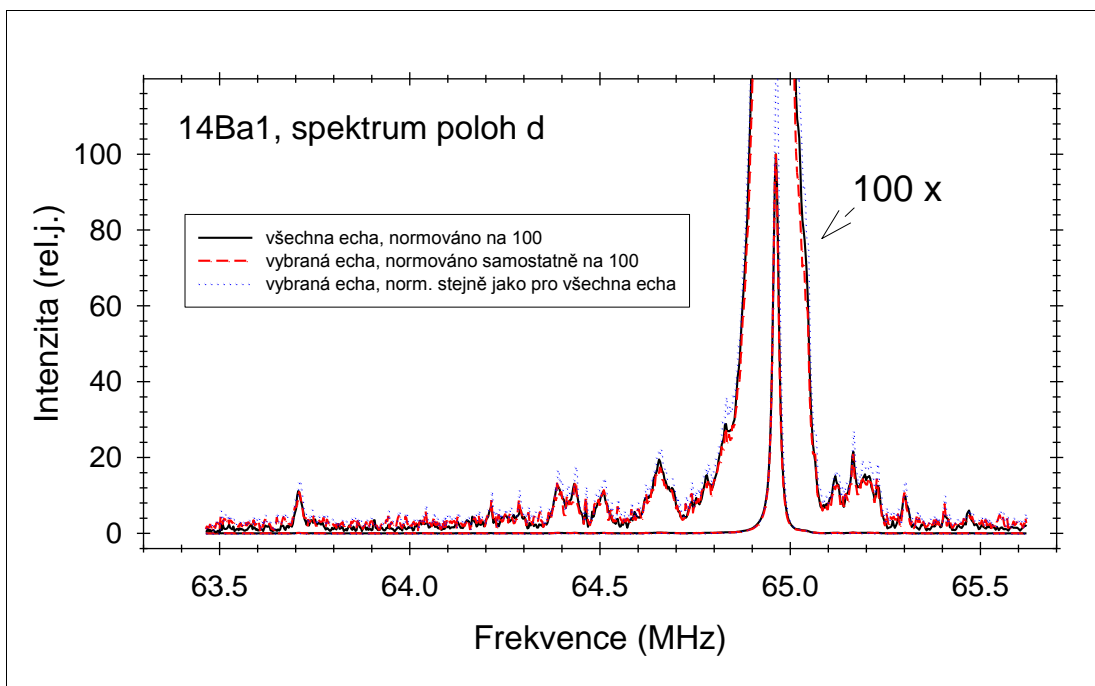
Obr. 3.7: Spektrum ^{57}Fe NMR vzorku 8Ba18, polohy *a*, měřené při 4.2K v nulovém externím poli. (Echo: 4 - 151 [z 1-151], $D_1=100\text{ms}$, $D_6=100\ \mu\text{s}$, $NS=2048$, $pl21=21\text{dB}$)



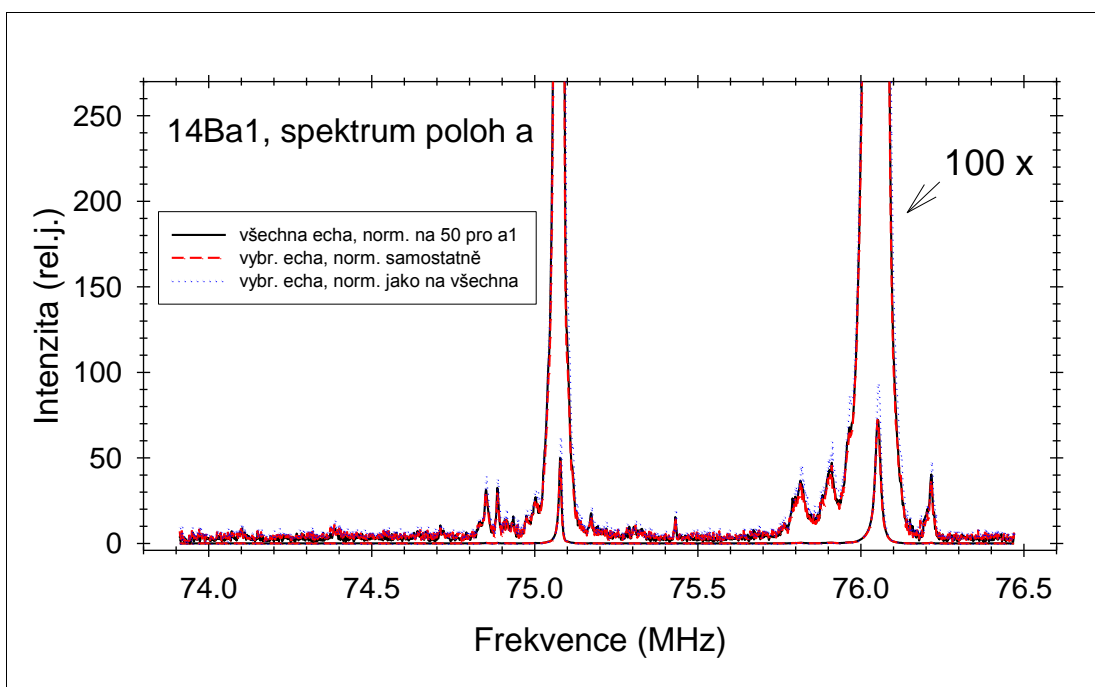
Obr. 3.8: Spektrum ^{57}Fe NMR vzorku 8Ba21, polohy *d*, měřené při 4.2K v nulovém externím poli. (Echo: 4 - 251 [z 1-251], $D_1=12\text{s}$, $D_6=80\mu\text{s}$, NS=32-1536, pl21=26.8dB)



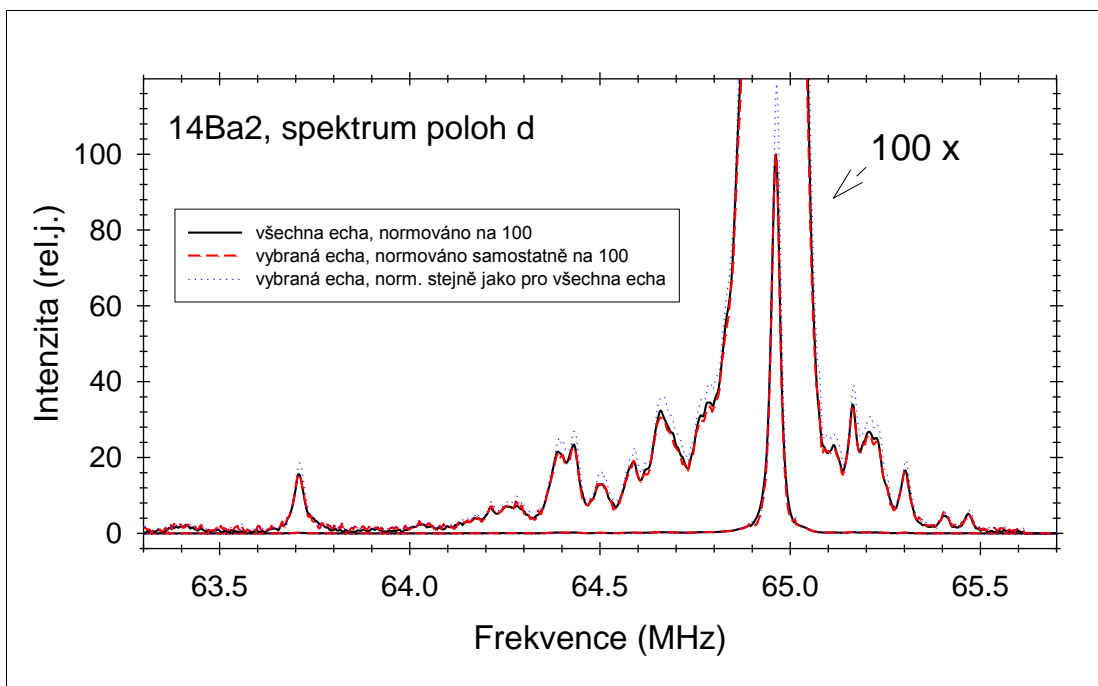
Obr. 3.9: Spektrum ^{57}Fe NMR vzorku 8Ba21, polohy *a*, měřené při 4.2K v nulovém externím poli. (Echo 4-251 [z 1-251], $D_1=11\text{s}$, $D_6=100\mu\text{s}$, NS=512, pl21=26dB)



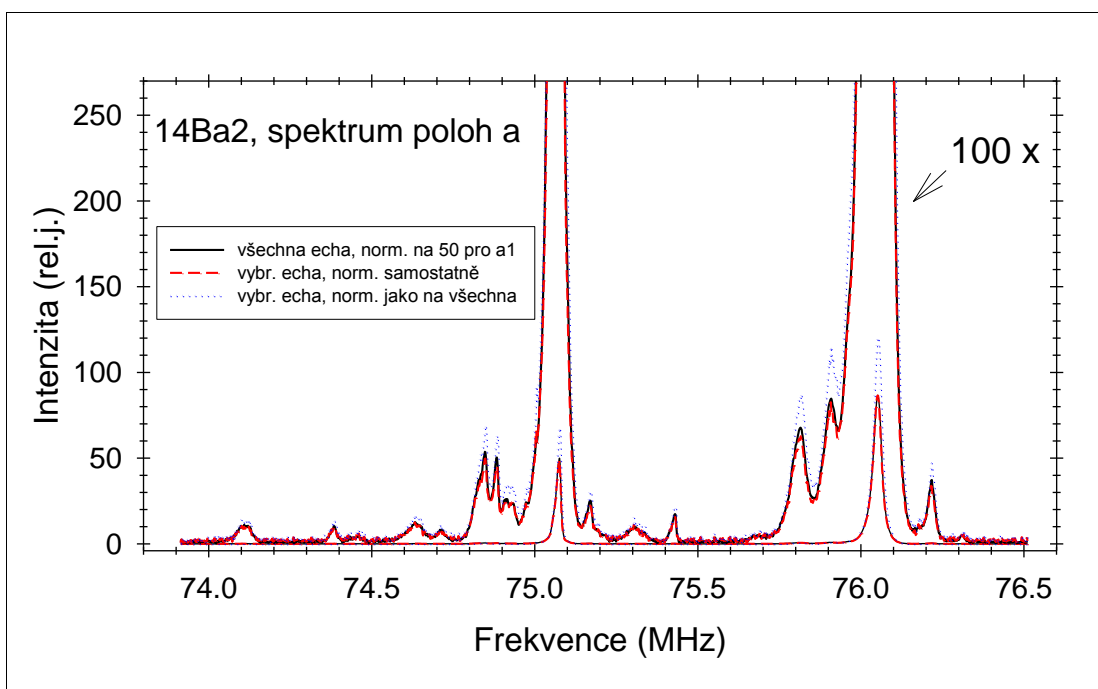
Obr. 3.10: Spektrum ^{57}Fe NMR vzorku 14Ba1, polohy d , měřené při 4.2K v nulovém externím poli. (Echo: 4 - 121 [z 1-121], $D_1=200\text{ms}$, $D_6=150\mu\text{s}$, $\text{NS}=1536$, $\text{pl}21=33.5\text{dB}$)



Obr. 3.11: Spektrum ^{57}Fe NMR vzorku 14Ba1, polohy a , měřené při 4.2K v nulovém externím poli. (Echo: 4 - 64 [z 1-64], $D_1=200\text{ms}$, $D_6=350\mu\text{s}$, $\text{NS}=1536$, $\text{pl}21=35\text{dB}$)



Obr. 3.12: Spektrum ^{57}Fe NMR vzorku $^{14}\text{Ba}_2$, polohy d , měřené při 4.2K v nulovém externím poli. (Echo: 4 - 151 [z 1-151], $D_1=270\text{ms}$, $D_6=100\mu\text{s}$, $\text{NS}=1024$, $\text{pl}21=29,5\text{dB}$)



Obr. 3.13: Spektrum ^{57}Fe NMR vzorku $^{14}\text{Ba}_2$, polohy a , měřené při 4.2K v nulovém externím poli. (Echo: 4 - 111 [z 1-111], $D_1=230\text{ms}$, $D_6=220\mu\text{s}$, $\text{NS}=1024$, $\text{pl}21=29\text{dB}$)

4. Analýza spekter a diskuse

Ve spektrech čistých vzorků (8Ba1 - (Obr. 3.4) a (Obr. 3.5), 14Ba1 - (Obr. 3.10) a (Obr. 3.11)) jsou hlavní čáry d , a_1 a a_2 na frekvencích $64,96\text{MHz}$ (d), $75,06\text{MHz}$ (a_1) a $76,06\text{MHz}$ (a_2) odpovídajících orientaci magnetizace (111). Dále vidíme ze srovnání s (Obr. 2.3) satelitní strukturu odpovídající kationtovým nečistotám a defektům, která je typická pro tento způsob přípravy tenkých filmů (epitaxní růst z fluxu). Pro tyto vzorky byla také odhadnuta koncentrace antisite defektu podle vztahu plynoucího z (Tab. 2.2)

$$c = \frac{I_{sat}}{I_{main}} , \quad (4.1)$$

kde I_{sat} je intenzita satelitu označeného na (Obr. 4.1) a (Obr. 4.3) jako S1 ($63,705\text{MHz}$) - výsledek je uveden v (Tab. 4.1).

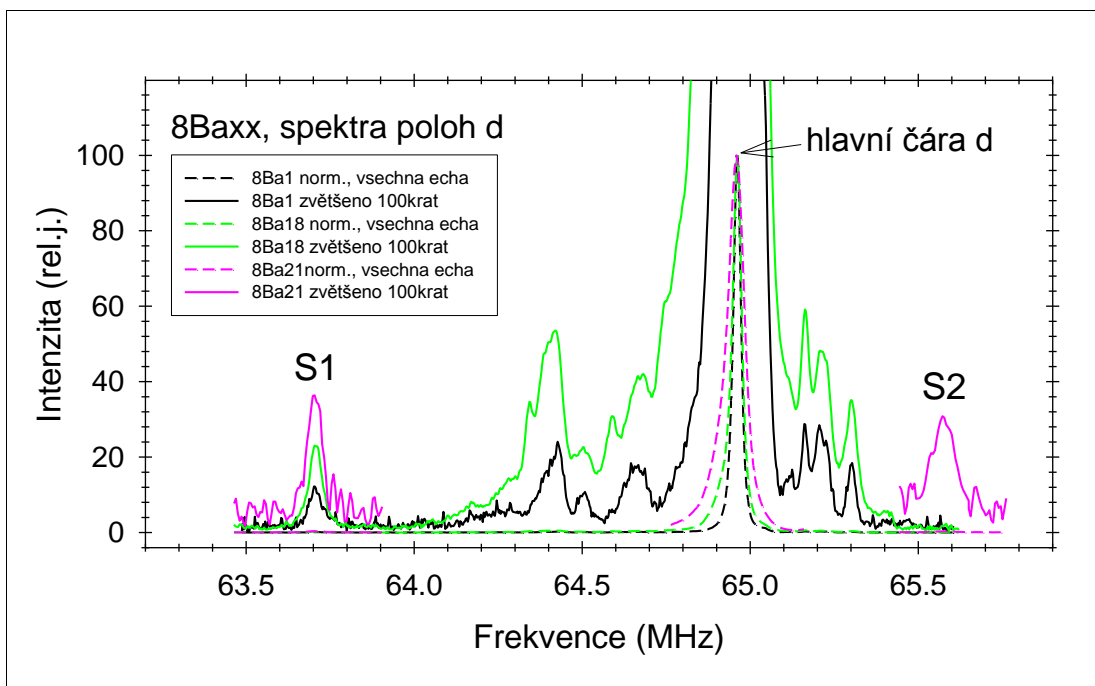
Vzorek	Satelit	Typ defektu/substituce	Frekvence [MHz]	Poloha rezonujícího jádra	I_{sat}/I_{main}	Koncentrace
8Ba1	S1	Y(a)	63,705	d	0,0015	0,0015
8Ba18	S1	Y(a)	63,704	d	0,0025	0,0025
8Ba21	S1	Y(a)	63,704	d	0,0023	0,0023
14Ba1	S1	Y(a)	63,707	d	0,0011	0,0011
14Ba2	S1	Y(a)	63,707	d	0,0019	0,0019
8Ba21	S2	Ca	65,572	d	0,0028	
8Ba18	S3	Co	74,332	a	0,041	
8Ba21	S3	Co	74,335	a	0,039	
14Ba2	S4	Ge(d)	74,109	a	0,0044	0,00073
14Ba2	S5	Ge(d)	74,632	a	0,0057	0,00096

Tab. 4.1: Přehled relativních integrálních intenzit satelitů. I_{sat} je integrální intenzita satelitu, I_{main} je integrální intenzita hlavní čáry.

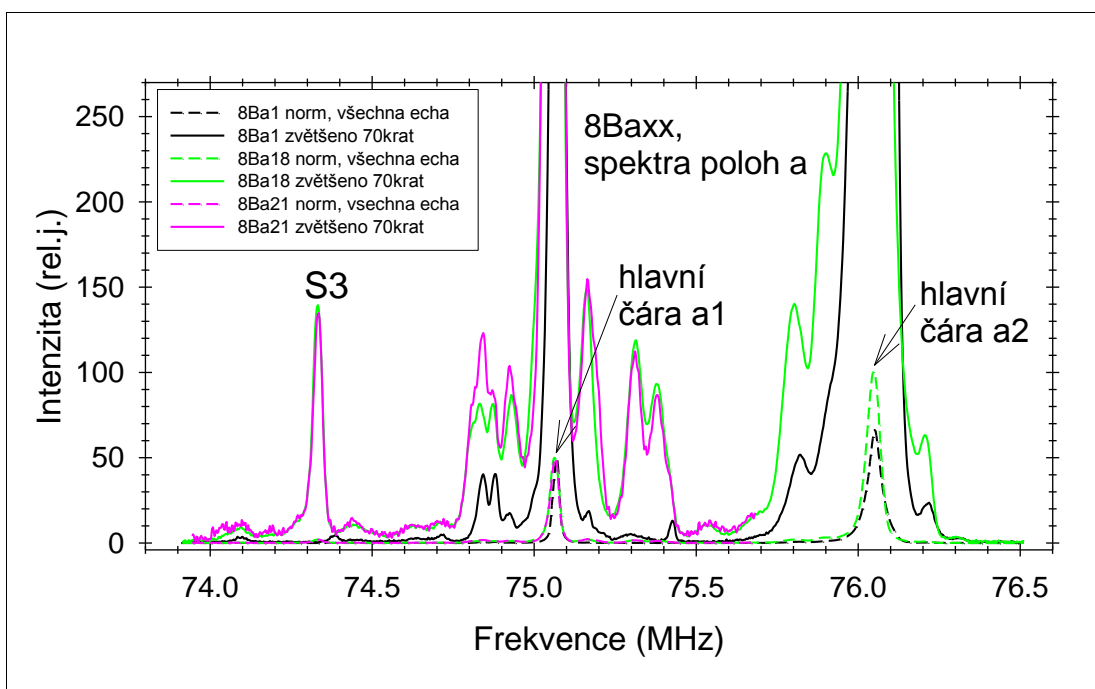
Poměr integrálních intenzit pro rezonující jádra v polohách a , byl počítán vždy vůči $I_{main(a_1)}$. Přesnost určení I_{sat}/I_{main} pro dobře rozlišené satelity je $\approx 15\%$.

Pro vzorek 14Ba2 se hodnoty určené z S4 a S5 liší o 24%, což je mírně nad rámec odhadnuté chyby měření. To je způsobeno pravděpodobně částečným překryvem se zatím neidentifikovaným satelitem na frekvenci $74,71\text{MHz}$ a blízkostí dalších silných satelitů a hlavní čáry, které ovlivňují pozadí. Průměrná koncentrace Ge^{4+} spočítaná ze S4 a S5 je 0,0051.

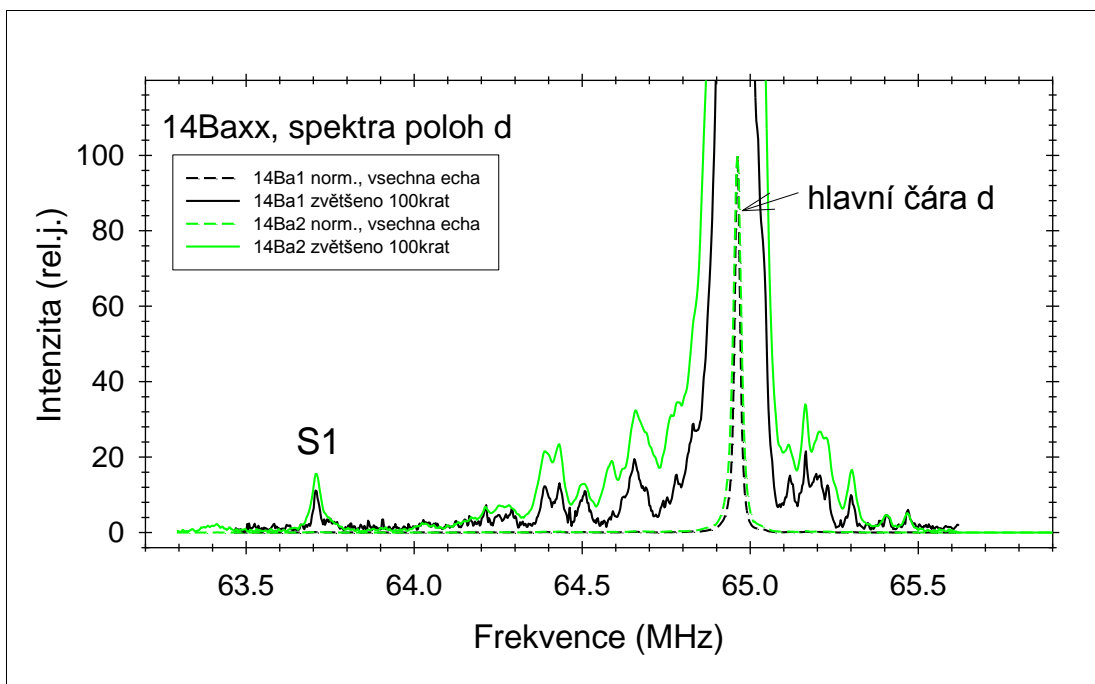
Pro větší přehlednost jsou spektra vzorků 8Baxx a spektra vzorků 14Baxx zakreslena ve společných obrázcích (Obr. 4.1) až (Obr. 4.4). Analyzované satelity jsou v nich pak označeny S1 až S5. Ihned vidíme, že polohy hlavních čar u všech měřených vzorků odpovídají směru magnetizace [111].



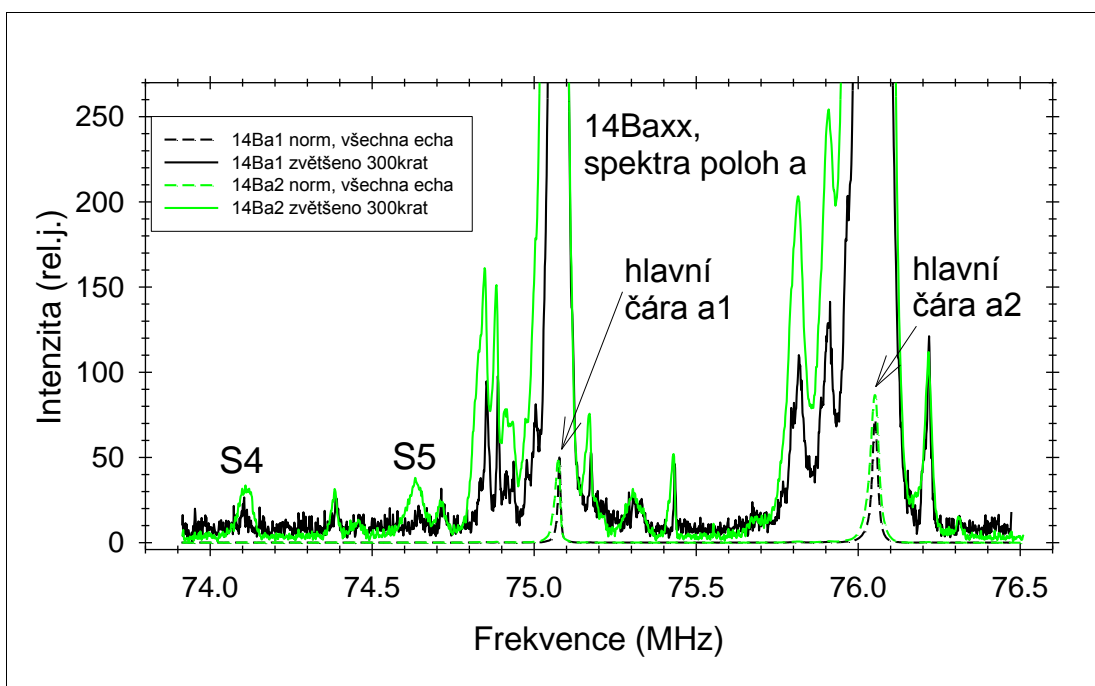
Obr. 4.1: Srovnání spekter poloh *d* pro 8Baxx. U vzorku 8Ba21, který má vysokou hodnotu T_1 , byly měřeny - vzhledem k velké časové náročnosti - jen části spektra zahrnující hlavní čáru a satelity S1 a S2.



Obr. 4.2: Srovnání spekter poloh *a* pro 8Baxx



Obr. 4.3: Srovnání spekter poloh *d* pro 14Ba_x



Obr. 4.4: Srovnání spekter poloh *a* pro 14Ba_x

Ve spektru 8Ba18 (Obr. 3.7) se v porovnání s referenčním vzorkem 8Ba1 (Obr. 3.5) objevuje zřetelná satelitní struktura indukovaná substitucí kobaltu. Jde o satelity ve spektru *a* poloh na frekvencích 74,33MHz, 74,93MHz, 75,16MHz, 75,31MHz a 75,38MHz. K určitým změnám dochází též v intervalu frekvencí 74,8 – 74,9MHz.

Je však obtížné je detailněji identifikovat. Na těchto frekvencích se totiž u vzorků s kobaltem projevuje také zvýšení intenzit satelitů vyvolaných Y(a), viz (Obr. 2.2). U spektra *d* poloh se změny spekter týkají zejména spektrálních intenzit v blízkosti hlavní čáry. To je ovšem spojeno také s tím, že se hlavní čára rozšiřuje. Na frekvenci $64,59\text{MHz}$ se u substituovaného vzorku objevuje nové maximum. Relativní intenzita dobře odděleného satelitu S3 ($74,33\text{MHz}$) je uvedena v (Tab. 4.1). Koncentrace antisite defektů Y(a) (určená z S1) je oproti čistému vzorku vyšší, viz (Tab. 4.1).

Ve spektru poloh *a* vzorku 8Ba21 (Obr. 3.9), tj. vzorku, kam byl oproti 8Ba18 navíc přidán Ca^{2+} , se intenzita S3 ve srovnání s 8Ba18 téměř nemění. Ve spektru poloh *d* se navíc objevuje satelit označený jako S2 ($65,57\text{MHz}$), který podle dřívějších experimentů patří rezonanci jader Fe^{3+} v sousedství Ca^{2+} . Relativní intenzita S2 je v (Tab. 4.1). Koncentrace Y(a) (satelit S1) je téměř shodná s hodnotou pro 8Ba21, viz (Tab. 4.1).

Protože ve vzorcích substituujeme kationty trojmocného železa, je možné usoudit, že satelit S3 a další satelity indukované kobaltem v 8Ba18 (s výjimkou maxima na $64,59\text{MHz}$, kde vzorek 8Ba21 nebyl zatím měřen) odpovídají přítomnosti pouze trojmocných kationtů kobaltu, protože jejich intenzita se s dopováním dvojmocnými kationty vápníku (vzorek 8Ba21) téměř nemění. Z dosud provedených měření ale nevíme, v jakém jsou kobalty spinovém stavu a jaké polohy obsadily.

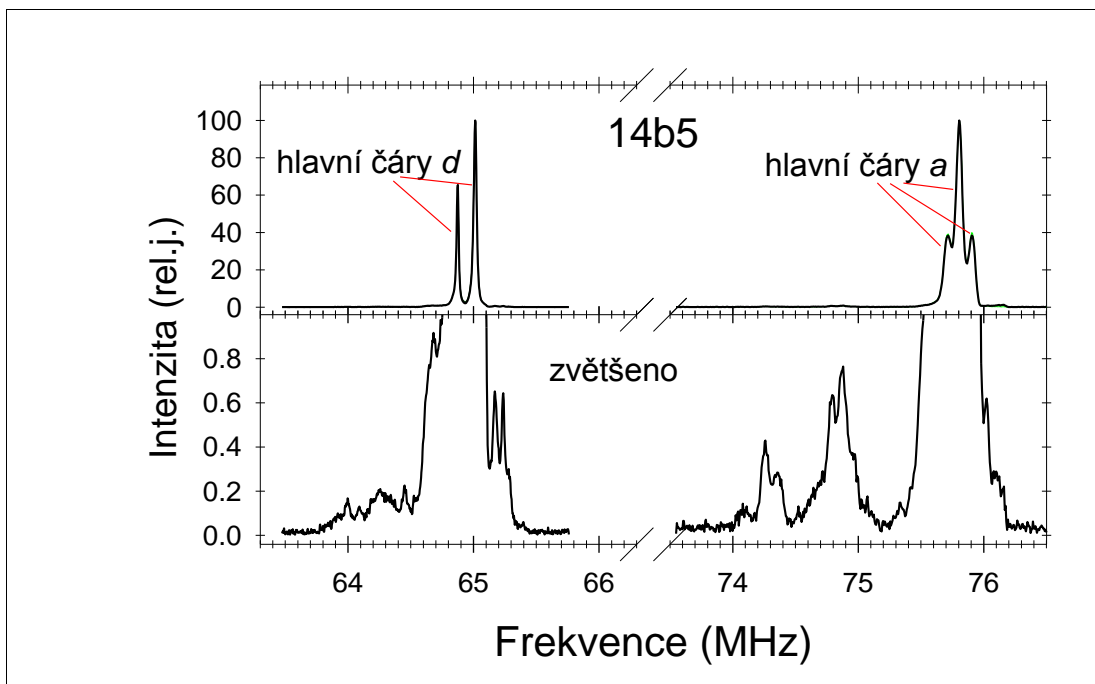
Ze srovnání spekter vzorků 14Ba1 (Obr. 3.11) a 14Ba2 (Obr. 3.13) je vidět, že u 14Ba2 se objevují satelity S4 a S5 na frekvencích $74,11\text{MHz}$ a $74,63\text{MHz}$. Ty podle srovnání s (Obr. 2.4) odpovídají přítomnosti Ge^{4+} . Koncentrace kationtů germánia v polohách *d* je určena ze vzorce plynoucího z (Tab. 2.2)

$$c = \frac{1}{6} \cdot \frac{I_{\text{sat}}}{I_{\text{main}(a_1)}} \quad (4.2)$$

Výsledky jsou v (Tab. 4.1). Podobně jako u vzorků 8Baxx je v substituovaném vzorku 14Ba2 vyšší koncentrace antisite Y(a) (satelit S1) defektů než v 14Ba1, viz (Tab. 4.1).

Satelit S3 patrný u vzorků 8Ba18 (Obr. 3.7) a 8Ba21 (Obr. 3.9) není u vzorku 14Ba2 (Obr. 3.13) vidět. Tím se prokazuje, že trojmocný iont kobaltu, který satelit S3

indukuje, se vlivem přítomnosti Ge^{4+} v 14Ba2 nevyskytuje. Přítomnost kobaltu se u 14Ba2 přímo satelitní strukturou neprojevila, s výjimkou maxima na 64,59MHz pozorovaného již u 8Ba18. Příčinu zatím neznáme, může jít např. o velké rozšíření satelitních čar, které pak snižuje jejich intenzitu. Podívejme se na spektra vzorku téže řady s 3,6krát vyšší navázkou CoCO_3 a GeO_2 , viz následující obrázek (Obr. 4.5)



Obr. 4.5: Spektrum ^{57}Fe NMR vzorku 14Ba5 (navážka CoCO_3 a GeO_2 3,6krát vyšší než pro 14Ba2), měřeno při 4.2K v nulovém externím poli, podle [15]. Na dolním obrázku je zvětšené spektrum s patrnou satelitní strukturou.

Protože spektrum *d* obsahuje dvě hlavní čáry v poměru ploch 1:2 a spektrum *a* obsahuje tři sobě frekvenčně blízké hlavní čáry v poměru ploch 1:2:1, je v tomto vzorku snadný směr magnetizace přítomností Co^{2+} již stočen do blízkosti směru [001], viz tabulka (Tab. 2.2). (Odklon magnetizace od směru [001] odhadujeme na $\approx 10^\circ$, viz např. graf frekvenční závislosti hlavních čar a germaniem indukovaných satelitů na směr magnetizace na (Obr. 2.5)). Můžeme tedy vyloučit možnost, že by navážka CoCO_3 byla v 14Ba2 příliš nízká a kobalt do struktury vůbec nevstupoval.

Závěr

Práce se zabývá experimentálním studiem tenkých vrstev yttrito-železitého granátu s kationtovými substitucemi Co, Ca a Ge. Jednalo se o vzorky připravené epitaxním růstem z barnatého fluxu BaO/Ba₂O₃/BaF₂. To je postup, který poskytuje vzorky s minimálním obsahem nečistot. Vzorky byly studovány metodou jaderné magnetické rezonance. Cílem bylo zjistit, zda a jak se ve spektrech izotopu ⁵⁷Fe projevuje vliv substituentů, zejména Co. Vzhledem k výraznému poklesu intenzity signálu NMR magnetických vzorků s rostoucí teplotou byla měření provedena při heliové teplotě $\approx 4,2K$.

Podařilo se změřit spektra s dobrým rozlišením, omezeným pouze nehomogenním rozšířením daným samotným vzorkem, a s vysokou citlivostí umožňující detekovat slabé satelitní čáry vzniklé působením defektů a substitucí. Jako referenční spektra byla použita spektra vzorků nominálně čistých. V těchto spektrech byla nalezena satelitní struktura odpovídající přítomným nečistotám charakteristickým pro daný způsob přípravy.

Substituce Co ve vzorku 8Ba18 vedla k výrazné satelitní struktuře ve spektru, kterou jsem připsal přítomnosti kationtů Co s valencí 3+. Tento závěr byl potvrzen analýzou spektra z měření vzorku se substitucí Co+Ca (8Ba21).

Ve spektru vzorku se substitucí Co+Ge (14Ba2) jsem obdobnou satelitní strukturu nepozoroval. To je v souladu s předpokladem, že přítomnost čtyřmocného Ge vede k dvojmocné valenci Co.

Ve vhodných případech byla provedena také kvantitativní analýza pro stanovení poměru integrálních intenzit satelitních čar a příslušných hlavních čar. Byly vyhodnoceny koncentrace antisite defektů Y(a), přičemž vzorky se substitucí vykazovaly o něco vyšší hodnoty než vzorky nominálně čisté. Dále byla vyhodnocena koncentrace Ge(d) pro vzorek s podvojnou substitucí Co+Ge (14Ba2).

Získané výsledky ukazují, že metodiku ⁵⁷Fe NMR lze dobře využít ke studiu uvedených vzorků. V rámci dalšího studia bude pro detailní přiřazení satelitů vhodné změřit vzorky o dalších koncentracích, provést měření teplotní závislosti spekter a úhlové závislosti spekter - tj. závislosti spekter na směru magnetizace, popřípadě doplnit experimenty o NMR na izotopu ⁵⁹Co.

Seznam použité literatury

- [1] Le Dang Khoi, Veillet P., Krishnan R. (1974): *NMR Study of Valence State and Site Distribution of Cobalt Ions in YIG*. Proceedings of the XVIII Ampere Congress (Nottingham), p. 135
- [2] Krishnan B. (1978): *Investigation of Site Distribution and Valence States of some Cations In Garnet Compounds*. Physics of Magnetic Garnets, 1978, LXX Corso, Soc. Italiana di Fisica, Bologna
- [3] Sedlák B., Kuz'min R. N. (1978): *Jaderné rezonanční metody ve fyzice pevných látek*. Státní pedagogické nakladatelství, Praha
- [4] Řezníček R. (2010): *Influence of cationic substitution on hyperfine interactions in magnetite*. Diplomová práce, MFF UK
- [5] Freeman R. (1997): *Spin choreography*. Oxford University Press
- [6] Krupička S. (1969): *Fyzika feritů a příbuzných magnetických kysličníků*. Academia, Praha
- [7] Štěpánková H. (1999): *Anizotropie hyperjemného pole ve ferimagnetických oxidech*. Habilitační práce, MFF UK
- [8] Winkler G. (1981): *Magnetic Garnets*
- [9] Štěpánková H., Novák P., English J., Kohout J., Caspary E.G., Kučera M., Nitsch K., de Gronckel H. (1999): *Applicability of NMR to impurities detection in YIG thin films*. Journal of Magnetism and Magnetic materials 196 – 197, 412 - 414
- [10] Štěpánková H., Kohout J., Novák P., English J., Caspary E.G., Lutgemeier H (1998): *Dependence of ⁵⁷Fe Hyperfine Field in Yttrium Iron Garnet on Ionic Radius of Diamagnetic Defects: NMR Study*. Aust. J. Phys 51, 437 - 52
- [11] Kohout J., Štěpánková H., English J., Novák P., Kučera M., Nitsch K. (2000): *Hyperfine field in YIG with charged substitution*. Acta Physica Polonica A 97 (2000) 519
- [12] Novák P., English J., Štěpánková H., Kohout J., Lütgemeier H., Wagner K., Tolksdorf W. (1995): *Evidence for magnetic interaction between distant cations in yttrium iron garnet*. Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 545
- [13] Štěpánková H., Kohout J., English J., Novák P. (2000): *Anisotropy in the hyperfine field on ⁵⁷Fe in pure and substituted yttrium iron garnet*. Hyperfine Interactions 131(2000) 3
- [14] Kučera M., Nitsch K., Štěpánková H., Maryško M. (2003): *Growth and characterization of high purity epitaxial yttrium iron garnet films grown from BaO-B₂O₃-BaF₂ flux*. Phys. Stat. Sol. A 198 (2003) 407
- [15] Štěpánková H.: nepublikovaný výsledek