Univerzita Karlova v Praze Matematicko-fyzikální fakulta

DIPLOMOVÁ PRÁCE



Vojtěch Chlan

Studium hyperjemných interakcí v magnetických granátech yttria a lutecia metodou NMR a NQR

Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí práce: Doc. RNDr. Helena Štěpánková, CSc.

Studijní program: Fyzika kondenzovaných a makromolekulárních látek

Děkuji Doc. RNDr Heleně Štěpánkové, CSc. za odborné vedení mé diplomové práce, poskytování rad a materiálových podkladů k práci. Dále pak děkuji Ing. Pavlu Novákovi CSc. a RNDr. Janu Kuriplachovi, CSc. za odborné konzultace při provádění teoretických výpočtů, RNDr. Danielu Nižňanskému, CSc., Ing. Josefu Buršíkovi, CSc., Doc. RNDr. Miroslavu Kučerovi, CSc. a Ing. Karlu Nitschovi, CSc. za přípravu vzorků a Doc. RNDr. Radomíru Kuželovi, CSc. za provedení RTG fázové analýzy vzorků.

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci napsal samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce.

V Praze dne 14. dubna 2004

Vojtěch Chlan

Obsah

1	Úvo	d		5
2	Hyp	erjem	né interakce	6
	2.1	Jadern	é momenty	6
		2.1.1	Jaderný magnetický dipólový moment	6
		2.1.2	Elektrický kvadrupólový moment	6
	2.2	Magne	tická interakce	$\overline{7}$
	2.3	Kvadr	upólová interakce	9
3	Met	ody st	udia	13
	3.1	Metod	y studia hyperjemných interakcí pomocí NMR a NQR	13
		3.1.1	Vliv radiofrekvenčního pole	13
		3.1.2	Jaderná magnetizace	14
		3.1.3	Blochovy rovnice	14
		3.1.4	Spinové echo	16
		3.1.5	Spektrum	16
		3.1.6	Spektrometr NMR	17
		3.1.7	NMR magnetik	17
	3.2	Teoret	ické výpočty	18
		3.2.1	Teorie funkcionálu hustoty (DFT)	18
		3.2.2	Pásová struktura	19
		3.2.3	Metoda přidružených rovinných vln (APW)	20
		3.2.4	Balík programů WIEN	20
		3.2.5	Výpočet EFG tenzoru a hyperjemného pole	21
4	Stru	ıktura	a hyperjemné interakce v železitých granátech LuIG a YIG	22
	4.1	Krysta	lová struktura	22
	4.2	Magne	tická struktura	23
	4.3	NMR ·	v LuIG a YIG	23
5	\mathbf{Exp}	erimer	nt	26
	5.1	Měření	í spekter NMR	26
		5.1.1	Parametry pro měření spekter	26
		5.1.2	Měřené vzorky	27
		5.1.3	Spektrum ⁵⁷ Fe v LuIG	28

\mathbf{Li}	terat	ura		58
6	Záv	ěr		56
		5.3.3	Srovnání simulace a experimentu	52
		5.3.2	Šířka hlavních čar	51
		5.3.1	Intenzity a polohy satelitů	43
	5.3	Interp	retace naměřených a vypočtených spekter	43
		5.2.2	Simulace spektra ¹⁷⁵ Lu v LuIG	42
		5.2.1	Výpočet EFG tenzoru a hyperjemného pole	38
	5.2	Výpoč	ty	38
		5.1.6	Spektrum ¹⁷⁵ Lu v LuIG	33
		5.1.5	Spektrum ⁵⁷ Fe v Lu:YIG	33
		5.1.4	Spektrum ⁵⁷ Fe v YIG	33

Název práce: Studium hyperjemných interakcí v magnetických granátech yttria a lutecia metodou NMR a NQR

Autor: Vojtěch Chlan

Katedra: Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí diplomové práce: Doc. RNDr. Helena Štěpánková CSc.

e-mail vedoucího: stepanko@mbox.troja.mff.cuni.cz

- Abstrakt: V rámci diplomové práce byla v nulovém externím magnetickém poli změřena spektra NMR ⁵⁷Fe na vzorcích železitých granátů LuIG, YIG, Lu:YIG při teplotě 4,2 K, na vzorku LuIG při teplotě 77 K, a spektra ¹⁷⁵Lu a ¹⁷⁶Lu na vzorcích LuIG. Pro studované vzorky byly zároveň provedeny *ab initio* výpočty elektronové struktury a vypočteny hodnoty hyperjemných magnetických polí a tenzoru gradientu elektrického pole (EFG tenzoru) na studovaných jádrech ⁵⁷Fe, ¹⁷⁵Lu, ¹⁷⁶Lu a ⁸⁹Y. Naměřená spektra byla porovnána se spektry simulovanými z výsledků výpočtů.
- Byla vyšetřována koncentrace "antisite" defektů Lu(a) v LuIG a Y(a) v YIG prostřednictvím satelitních struktur nalezených ve spektrech ⁵⁷Fe. Ve spektru ⁵⁷Fe vzorku Lu:YIG byly detekovány satelitní čáry indukované záměnou Y³⁺ \rightarrow Lu³⁺.

Klíčová slova: LuIG, EFG tenzor, hyperjemné pole, NMR, NQR.

Title: Study of hyperfine interactions in magnetic iron garnets of yttrium and lutetium by means of NMR and NQR

Author: Vojtěch Chlan

Department: Department of Low Temperature Physics

Supervisor: Doc. RNDr. Helena Štěpánková CSc.

Supervisor's e-mail: stepanko@mbox.troja.mff.cuni.cz

- Abstract: In this diploma work spectra ⁵⁷Fe NMR were measured in zero external magnetic field on samples of LuIG, YIG and Lu:YIG garnets at 4,2 K, on sample of LuIG at 77 K, and spectra ¹⁷⁵Lu and ¹⁷⁶Lu on LuIG samples. For studied samples the *ab initio* calculations of electronic structure and values of hyperfine magnetic fields and electric field gradient (EFG tensor) were performed on studied nuclei ⁵⁷Fe, ¹⁷⁵Lu, ¹⁷⁶Lu and ⁸⁹Y. Obtained spectra were compared to spectra simulated from results of calculations.
- The concentration of "antisite" defects Lu(a) in LuIG and Y(a) in YIG was investigated using satellite structures found in ⁵⁷Fe spectra. In ⁵⁷Fe spectrum of Lu:YIG satellite lines induced by $Y^{3+} \rightarrow Lu^{3+}$ exchange were detected.

Keywords: LuIG, EFG tensor, hyperfine field, NMR, NQR.

Kapitola 1

Úvod

Magnetické granáty mají v současnosti velký význam jako materiály v široké oblasti technických aplikací. Zároveň jsou významným modelovým systémem pro zkoumání fyzikálních jevů zejména v oboru magnetismu ferimagnetických oxidů.

Cílem této práce je prostudovat hyperjemné interakce v LuIG a YIG experimentálními metodami pulzní jaderné magnetické a kvadrupólové rezonance a zároveň pomocí současných *ab initio* teoretických postupů a výpočetních programů vypočítat hyperjemná magnetická pole a složky tenzoru gradientu elektrického pole. Z hodnot těchto veličin jsou pak simulována teoretická spektra a výsledná spektra z obou postupů interpretována a vzájemně porovnána.

Dalším úkolem je studium defektů a substitucí v LuIG, YIG a Lu:YIG prostřednictvím jejich vlivu na velikosti hyperjemných magnetických polí na jádrech ⁵⁷Fe. V případě "antisite" defektů v LuIG a YIG je úkolem změření a identifikace odpovídajících satelitních struktur ve spektrech, určení koncentrací defektů a porovnání frekvenčních posuvů satelitních čar. V částečně substituovaném vzorku Lu:YIG je úkolem zjistit změny hyperjemných polí vzniklé při záměně Y \rightarrow Lu.

Kapitola 2 Hyperjemné interakce

V multipólovém rozvoji elektromagnetické interakce atomového jádra s okolními elektrony a jádry v látce je nejsilnější částí Coulombova elektrická interakce jaderného elektrického monopólu s elektrony. Hyperjemnými interakcemi se označují další členy multipólového rozvoje. Nejvýznamnější jsou dva příspěvky, elektrická kvadrupólová interakce a magnetická dipólová interakce. Popisu těchto interakcí jsou věnovány následující odstavce této kapitoly.

2.1 Jaderné momenty

2.1.1 Jaderný magnetický dipólový moment

Spin **I** atomového jádra je vektorový součet orbitálních a spinových momentů jednotlivých nukleonů. Jeho absolutní hodnota $|\mathbf{I}|$ se řídí hodnotou kvantového čísla jaderného spinu I a může nabývat hodnot: $\sqrt{(I(I+1))}\hbar$.

V základním stavu jádra má I některou z malých poločíselných nebo celočíselných hodnot charakteristických pro daný izotop. Průmět jaderného spinu do osy z může nabývat hodnot $\hbar m_I$ určených magnetickým kvantovým číslem $m_I = -I, -I+1, \ldots, I$.

Magnetický moment μ jádra se spinem I je dán vztahem mezi odpovídajícími operátory:

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \gamma \hat{\mathbf{I}},\tag{2.1}$$

kde γ označuje jaderný gyromagnetický poměr. Podobně průmět do os
yz:

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_z = \gamma \hat{I}_z. \tag{2.2}$$

2.1.2 Elektrický kvadrupólový moment

Rozložení elektrického náboje v atomovém jádře lze popsat objemovou nábojovou hustotou $\rho_N(\mathbf{r})$. Prvními třemi členy aproximujícími toto rozložení v multipólovém rozvoji jsou celkový náboj, dipólový moment a kvadrupólový moment:

$$q = \int_{V} \rho_N(\mathbf{r}) dV = Ze, \qquad (2.3)$$

$$\mathbf{p} = \int_{V} \mathbf{r} \rho_N(\mathbf{r}) dV, \qquad (2.4)$$

$$Q_{ij} = \int_{V} (3x_i x_j - \delta_{ij} r^2) \cdot \rho_N(r) dV.$$
(2.5)

Člen q nahrazuje jádro bodovým nábojem, další členy rozvoje zachycují odchylky rozložení od sférické symetrie. Protože vlnová funkce jádra ve stacionárním stavu má definovanou paritu, jsou dipólový moment \mathbf{p} i další liché momenty nulové.

Kvadrupólový moment Q_{ij} je symetrický tenzor druhého řádu, a má tedy nejvýše 6 nezávislých složek. Přechodem do systému hlavních os tohoto tenzoru nediagonální složky vymizí a zůstávají 3 diagonální. Díky nulovosti stopy tenzoru Q_{ij} (neboť je nulový součet $\sum_i (3x_ix_i - \delta_{ii}r^2)$) a díky rotační symetrii atomového jádra se počet nezávislých složek zredukuje na jedinou (Q_{zz}) .

Kvantověmechanický operátor pro kvadrupólový moment vyjádřený pomocí operátorů jaderného spinu lze aplikací Wigner-Eckartova teorému získat ve tvaru

$$\hat{Q}_{ii} = \frac{eQ}{I(2I-1)} (3\hat{I}_i^2 - \hat{\mathbf{I}}^2), \qquad (2.6)$$

kde Q je maticový element Q_{zz} mezi stavy s maximálním průmětem I_z . Obvykle se označuje názvem kvadrupólový moment jádra. Má rozměr plochy a udává se v barnech (1 barn = 10^{-28} m). Atomová jádra se spinem I < 1 mají kvadrupólový moment Q nulový.

Izotopy Fe, Lu, Y

Hodnoty jaderného spinu I a kvadrupólového momentu Q jsou tabelované. Pro izotopy studované v této práci jsou uvedeny v tabulce 2.1.

Izotop	spin	$\gamma \ (10^7 \mathrm{rad}\mathrm{T}^{-1}\mathrm{s}^{-1})$	Q (barn)	přirozené zastoupení
⁵⁷ Fe	1/2	0,8680624	-	2,2%
^{175}Lu	7/2	3,0552	3, 49	97,41%
^{176}Lu	7	2,168	4,97	2,59%
⁸⁹ Y	1/2	-1,3162791	-	100%

Tabulka 2.1: Vybrané vlastnosti zkoumaných jader v základním stavu.

2.2 Magnetická interakce

Energie interakce externího statického magnetického pole \mathbf{B}_0 s magnetickým dipólovým momentem jádra μ je dána hamiltoniánem

$$\hat{H}_M = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{B}_0. \tag{2.7}$$

Ve vhodné souřadné soustavě s osou zve směru externího pole lze uvažovat hamiltonián ve tvaru

$$\hat{H}_M = -\gamma \hat{I}_z B_z \tag{2.8}$$

a vlastní hodnoty energie jsou potom dány hodnotami magnetického kvantového čísla m_I . Vlastními vektory jsou funkce $|I, m_I\rangle$. Soubor 2I + 1 vlastních hodnot tvoří Zeemanův multiplet ekvidistantních hladin. Více např. v [1].



Obrázek 2.1: Zeemanovo štěpení pro jádro se spinem $I = \frac{7}{2}$. Šipky naznačují dovolené přechody mezi hladinami (viz. oddíl 3.1.1).

Pro magnetické látky není potřeba dodávat vnější statické magnetické pole \mathbf{B}_0 , neboť elektronové magnetické momenty v látce vytvářejí efektivní magnetické pole v místě jádra. Toto hyperjemné magnetické pole, indukované elektrony se spiny \mathbf{s}_i a orbitálními momenty \mathbf{l}_i je určeno vztahem:

$$\hat{\mathbf{B}}_{hf} = -\frac{\mu_0 \mu_B}{2\pi} \sum_i \left(\frac{\hat{\mathbf{s}}_i}{r^3} - \frac{3\mathbf{r}(\hat{\mathbf{s}}_i \cdot \mathbf{r})}{r^5} + \frac{\hat{\mathbf{l}}_i}{r^3} + \frac{8\pi}{3} \hat{\mathbf{s}}_i \delta(\mathbf{r}) \right).$$
(2.9)

Poslední člen představuje Fermiho kontaktní interakci. Ta je způsobena s-elektrony, které mají nenulovou pravděpodobnost výskytu v místě jádra. Tyto elektrony jsou vlivem výměnné polarizace ovlivněny i elektrony ostatních elektronových orbitalů.

Vlivem nevykompenzovaných elektronových příspěvků z neuzavřených slupek (typicky u přechodových prvků) dosahuje v magnetikách časová střední hodnota hyperjemných magnetických polí na jádrech vysokých hodnot. Velikost hyperjemného pole je velmi citlivá na elektronovou a krystalovou strukturu, především v blízkém okolí zkoumaného jádra. Krystalová a magnetická neekvivalence poloh jader proto může způsobit rozdílná štěpení energetických hladin. Také vlivem poruch krystalové mříže dochází ke změně působícího pole na jádra v okolí poruchy. Silné hyperjemné pole nemusí být jen na magnetických iontech, efektivní magnetické pole se v magnetikách často přenáší i na jádra sousedních nemagnetických iontů. Časové střední hodnoty hyperjemných polí jsou silně závislé na teplotě.

2.3 Kvadrupólová interakce

Je-li náboj jádra popsán prostorovou nábojovou hustotou $\rho_N(\mathbf{r})$ a potenciál $\varphi(\mathbf{r})$ popisuje vnější elektrické pole, je energie jejich vzájemné interakce dána integrálem

$$H = \int_{V} \rho_N(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r})dV.$$
(2.10)

Rozvinutím elektrického potenciálu $\varphi(\mathbf{r})$ Taylorovým rozvojem v místě jádra

$$\varphi(\mathbf{r}) = \varphi(0) + \sum_{j=1}^{3} x_j V_j + \frac{1}{2!} \sum_{i,j=1}^{3} x_i x_j V_{ij} + \cdots$$
(2.11)

přejde výraz pro energii interakce na tvar

$$H = H^{(0)} + H^{(1)} + H^{(2)} + \cdots, \qquad (2.12)$$

kde

$$H^{(0)} = \varphi_0 \int \rho(\mathbf{r}) d^3r \qquad (2.13)$$

$$H^{(1)} = \sum_{i=1}^{3} \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \int \rho(\mathbf{r}) x_i d^3 r \qquad (2.14)$$

$$H^{(2)} = \sum_{i,j=1}^{3} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_i \partial x_j} \int \rho(\mathbf{r}) x_i x_j d^3 r \qquad (2.15)$$

První člen lze použitím 2.3 přepsat na $H^{(0)} = \varphi_0 Z e$ a vyjadřuje tedy coulombovskou energii jádra ve vnějším potenciálu v přiblížení bodového náboje. Přispívá do potenciální energie krystalové mřížky, ale neštěpí energetické hladiny vzhledem k magnetickému kvantovému číslu.

Druhý člen představuje elektrickou dipólovou interakci mezi vnějším elektrickým polem $E = -\nabla \varphi$ v počátku a elektrickým dipólovým momentem způsobeným rozložením náboje v jádře. Z nulovosti dipólového momentu jádra v základním stavu plyne i nulovost tohoto členu, $H^{(1)} = 0$.

K diskusi zbývá člen $H^{(2)}.$ Druhé derivace potenciálu tvoří symetrický tenzor 3×3

$$\phi_{ij} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_i \partial x_j}.$$
(2.16)

Tento tenzor lze diagonalizovat vhodnou rotací souřadnicového systému a převést člen ${\cal H}^{(2)}$ na tvar:

$$H^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3} \varphi_{ii} \int \rho_N(\mathbf{r}) x_i^2 d^3 r$$

$$= \frac{1}{6} \sum_{i=1}^{3} \varphi_{ii} \int \rho_N(\mathbf{r}) r^2 d^3 r \qquad (2.17)$$

+
$$\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3}\varphi_{ii}\int\rho_{N}(\mathbf{r})\left(x_{i}^{2}-\frac{r^{2}}{3}\right)d^{3}r,$$
 (2.18)

kde $r^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$. Protože potenciál $\varphi(\mathbf{r})$ musí splňovat Poissonovu rovnici

$$(\Delta \varphi)_0 = \sum_{i=1}^3 = \frac{e}{\varepsilon_0} |\Psi(0)|^2,$$
 (2.19)

kde Ψ je elektronová vlnová funkce a $|\Psi(0)|^2$ je tedy hustota výskytu v místě jádra, lze první část $H^{(2)}$ psát ve tvaru

$$H_C = \frac{e}{6\varepsilon_0} |\Psi(0)|^2 \int \rho(\mathbf{r}) r^2 d^3 r.$$
 (2.20)

Člen H_C závisí pouze na středním poloměru jádra, a tak neovlivní energetické rozdíly v rozštěpené energetické hladině základního stavu, narozdíl od druhé části $H^{(2)}$. Ta lze vyjádřit použitím vztahu pro operátor kvadrupólového momentu 2.6 jako

$$\hat{H}_Q = \frac{e}{6} \sum_{i=1}^{3} \varphi_{ii} \hat{Q}_{ii}.$$
(2.21)

Protože stopa tenzoru kvadrupólového momentu je nulová, na hodnotě stopy $\sum_{i=1}^{3} \varphi_{ii}$ energie nezávisí. Proto lze definovat tenzor gradientu elektrického pole (EFG tenzor) V_{ii} vztahem

$$V_{ii} = \varphi_{ii} - \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{3} \varphi_{ii}.$$
 (2.22)

Tenzor V_{ii} ovlivňují pouze náboje mimo polohu jádra; pro sféricky symetrické rozložení náboje s-elektronů jsou diagonální prvky tenzoru stejné a vzhledem k nulovosti stopy nulové. Nulová stopa také způsobuje, že pro popis EFG tenzoru postačují dvě nezávislé veličiny. Používá se takový systém hlavních os, aby

$$|V_{zz}| \ge |V_{yy}| \ge |V_{xx}|,$$
 (2.23)

a tenzor je potom popsán největší složkou V_{zz} a parametrem asymetrie η , definovaným vztahem

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}.$$
 (2.24)

Parametr asymetrie η je roven nule pro případ, že se studované jádro nachází v osově symetrickém elektrickém poli. Pro kubickou symetrii jsou vzhledem k nulovosti stopy všechny diagonální prvky nulové a kvadrupólová interakce se neuplatní.

Vyjádřením hamiltoniánu 2.21 pomocí operátorů \hat{I}^2 , \hat{I}_z a kreačních a anihilačních operátorů \hat{I}_+ a \hat{I}_- lze použitím 2.6 získat hamiltonián kvadrupólové interakce ve tvaru:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{\eta}{2}\left(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2\right)\right).$$
(2.25)



Obrázek 2.2: Kvadrupólové štěpení pro jádro se spinem $I = \frac{7}{2}$. Šipky naznačují dovolené přechody mezi hladinami (viz. oddíl 3.1.1).



Obrázek 2.3: Štěpení způsobené Zeemanovou a kvadrupólovou interakcí srovnatelné velikostí pro jádro se spinem $I = \frac{7}{2}$. Šipky naznačují dovolené přechody mezi hladinami (viz. oddíl 3.1.1).

Působení všech těchto operátorů na stav charakterizovaný kvantovým číslem jaderného spinu I a magnetickým kvantovým číslem m_I je následující:

$$\hat{I}^2 |I, m_I\rangle = I(I+1)\hbar^2 |I, m_I\rangle$$
(2.26)

$$\hat{I}_{z} |I, m_{I}\rangle = m_{I} \hbar |I, m_{I}\rangle \tag{2.27}$$

$$\hat{I}_{\pm} | I, m_I \rangle = \sqrt{(I \mp m_I)(I \pm m_I + 1)\hbar | I, m_I \pm 1)}$$
 (2.28)

Energetické hladiny se tedy rozštěpí v závislosti na kvantových číslech I a m_I , V_{zz} a parametru asymetrie η . Energetické hladiny zůstávají dvojnásobně degenerovány i v obecném případě $\eta \neq 0$.

Působí-li magnetická dipólová interakce i elektrická kvadrupólová interakce zároveň, přičemž jedna z interakcí je dominantní, lze problém řešit poruchovým počtem a brát druhou interakci jako poruchu. Jsou-li obě interakce srovnatelné, je nutno hledat štěpení hladin zkoumáním společného hamiltoniánu obou interakcí. Štěpení hladin pak může být složitější, jak lze vidět na obrázku 2.3.

Kapitola 3 Metody studia

V této kapitole budou popsány metody použité pro studium vlastností zkoumaných vzorků. Jsou to experimentální metody jaderná magnetická rezonance (NMR) a jaderná kvadrupólová interakce (NQR), a teoretický přístup *ab initio* výpočtů elektronové struktury.

3.1 Metody studia hyperjemných interakcí pomocí NMR a NQR

3.1.1 Vliv radiofrekvenčního pole

V systému hladin rozštěpených Zeemanovou, kvadrupólovou nebo oběma interakcemi lze narušit rovnovážný stav vnějším radiofrekvenčním polem \mathbf{B}_{rf} s frekvencí ω_0 a indukovat tak mezi hladinami zářivé přechody. V přiblížení časového poruchového počtu lze toto pole brát jako poruchu hamiltoniánu \hat{H} ve tvaru

$$\hat{H}_{rf}(t) = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{B}_{rf} = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{B}_1 \cos(\omega_0 t).$$
(3.1)

Pravděpodobnost přechodu mezi počátečním stavem $|i\rangle$ a koncovým stavem $|f\rangle$ je v prvním přiblížení úměrná druhé mocnině maticového elementu na čase nezávislé části \hat{H}_1 poruchového hamiltoniánu $\hat{H}_{rf}(0)$:

$$P_{i \to f} \propto \left| \left\langle i \left| \hat{H}_1 \right| f \right\rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar \omega_0), \qquad (3.2)$$

kde výraz $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega_0)$ představuje zákon zachování energie při přechodu ze výchozího do koncového stavu. V případě samotné Zeemanovy (viz. obr. 2.1) interakce výběrová pravidla dovolují pouze přechody se změnou $|m_I - \tilde{m}_I| = 1$, kterou způsobují operátory \hat{I}_{\pm} (viz. 2.28), proto přechody indukuje pouze složka radiofrekvenčního pole kolmá na směr statického magnetického pole.

Pro štěpení vyvolané Zeemanovou interakcí nebo kvadrupólovou interakcí s osovou symetrií ($\eta = 0$) lze pozorovat pouze přechody mezi sousedními hladinami. Pro ($\eta \neq 0$) již kvantové číslo m_I není integrálem pohybu a jednotlivé hladiny jsou popsány superpozicí několika vlastních funkcí \hat{I}_z s různými m_I , a tak jsou pozorovatelné přechody mezi všemi hladinami štěpení. Při současném působení magnetické i kvadrupólové interakce srovnatelných intenzit jsou rovněž všechny přechody povoleny.

3.1.2 Jaderná magnetizace

Statické magnetické pole $B_0 = (0, 0, B_z)$ způsobí časovou závislost vlnové funkce jaderného stavu $|I, m_I\rangle$, což lze popsat rovnicí:

$$\psi(t) = \Lambda(t)\psi(0) = e^{\frac{-iHt}{\hbar}}\psi(0), \qquad (3.3)$$

kde $\hat{H}=-\gamma \hat{I}_z B_z.$ Evoluční operátor $\Lambda(t)$ má tvar rotačního operátoru okolo osyza lze jej psát jako

$$\Lambda(t)) = e^{\frac{-i\alpha \tilde{I}_z}{\hbar}},\tag{3.4}$$

kde α je úhel rotace. Spin I tedy koná precesní pohyb
 kolem směru pole \mathbf{B}_0 s klasickou Larmorovou frekvencí ω_L :

$$\omega_L = -\gamma B_z, \tag{3.5}$$

V tepelné rovnováze jsou populace jednotlivých hladin příslušejících stavům m_I s energiemi $E(m_I)$ dány Boltzmannovým rozdělením

$$N(m_I) \propto e^{\frac{-E(m_I)}{k_B T}} \tag{3.6}$$

Různé obsazení jednotlivých hladin vede ke vzniku polarizace jaderných spinů $\langle I_z \rangle$:

$$\langle I_z \rangle = \frac{\gamma \hbar^2 I(I+1)}{3k_B T} B_0 \tag{3.7}$$

která způsobuje jadernou magnetizaci. Makroskopická jaderná magnetizace **M** je vyjádřena jako součet jaderných momentů μ v objemu V. Rovnovážná hodnota v poli B_0 je dána vztahem:

$$\mathbf{M}_{0} = \sum_{i}^{n} \frac{\boldsymbol{\mu}}{V} = N\gamma \left\langle \hat{I}_{z} \right\rangle \tag{3.8}$$

a po dosazení z 3.7 má tvar respektující Curieův zákon:

$$\mathbf{M}_0 \propto \frac{\mathbf{B}_0}{T} \tag{3.9}$$

Pro studium NMR signálu je proto výhodnou nízká teplota.

3.1.3 Blochovy rovnice

Blochovy rovnice jsou fenomenologické pohybové rovnice magnetizace v pevné látce. Lze je psát ve tvaru:

$$\frac{dM_{\perp}}{dt} = \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{B})_{\perp} - \frac{M_{\perp}}{T_2},$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{B})_z - \frac{M_z - M_0}{T_1}.$$
(3.10)

První člen pravé strany rovnic popisuje chování magnetizace \mathbf{M} v externím magnetickém poli \mathbf{B} . Působení torzního momentu na jadernou magnetizaci je dáno vztahem

$$\left(\frac{d\mathbf{M}}{dt}\right)_B = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B}). \tag{3.11}$$

Je-li přítomno pouze statické magnetické pole (tj. $\mathbf{B} = \mathbf{B}_0$), magnetizace koná precesní pohyb kolem směru pole \mathbf{B} s frekvencí $\omega_L = -\gamma \mathbf{B}_0$. Externí pole v experimentech NMR se obecně skládá ze statické složky B_0 ve směru osy z a z mnohem slabšího lineárně polarizovaného radiofrekvenčního pole v příčné rovině:

$$\mathbf{B} = (B_{rf}, 0, B_0), \tag{3.12}$$

Radiofrekvenční pole lze psát ve tvaru

$$\mathbf{B}_{rf} = 2\mathbf{B}_1 \cos(\omega t),\tag{3.13}$$

takže je lze rozložit na dvě opačně rotující kruhově polarizovaná magnetická pole s frekvencemi $\pm \omega$. Pokud je jedno z polí blízko rezonanční podmínky $\omega = -\gamma \mathbf{B}_0$, vliv druhého je zanedbatelný.

Na chování magnetizace má kromě externího magnetického pole \mathbf{B} vliv také okolí studovaného jádra. Tento vliv způsobuje relaxační charakter chování jaderné magnetizace, který popisují poslední členy na pravé straně rovnic:

$$\left(\frac{dM_{\perp}}{dt}\right)_{rel} = -\frac{M_{\perp}}{T_2},$$

$$\left(\frac{dM_z}{dt}\right)_{rel} = -\frac{M_z - M_0}{T_1}.$$

$$(3.14)$$

Relaxace podélné složky magnetizace M_z má původ v interakci spinů jader s tepelným rezervoárem (mřížkou). Je charakterizována podélnou relaxační dobou T_1 , jež určuje dobu, za kterou se energie jaderného systému po vychýlení jaderné magnetizace z rovnovážné polohy $M_z = M_0$ přenese na mřížku.

Relaxaci kolmých složek magnetizace M_{\perp} způsobují fluktu
ace frekvencí precesního pohybu jednotlivých jader. Rovněž spin-mřížková interakce může mít
 podíl na relaxaci příčné složky. Tento proces návratu M_{\perp} k rovnovážné hodnot
ě $M_{\perp} = 0$ je charakterizován příčnou dobou relaxace
 T_2 .

Řešení Blochových rovnic spočívá v transformaci do souřadné soustavy rotující frekvencí radiofrekvenčního pole \mathbf{B}_{rf} , čímž je vyloučena jeho časová závislost v rovnici 3.13, a namísto pole \mathbf{B} vystupuje v rovnicích efektivní pole \mathbf{B}_{ef} dané vztahem

$$\mathbf{B}_{ef} = (\mathbf{B} + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma}) \tag{3.15}$$

Pulz radiofrekvenčního pole s rezonanční frekvencí stáčí směr magnetizace kolem osy, v níž je aplikováno. Úhel stočení je

$$\alpha = \gamma B_1 \tau, \tag{3.16}$$

kde τ je doba působení radiofrekvenčního pole. Míra stáčení tedy může být volena vhodnou intenzitou a délkou radiofrekvenčního pulzu.



Obrázek 3.1: Signál volné precese (FID) a spinového echa.

3.1.4 Spinové echo

Kontinuální a pulzní metody jsou dvě obvyklá uspořádání pro experimenty NMR. Vzhledem k vyšší citlivosti a širším experimentálním možnostem se v současnosti uplatňuje pulzní metodika. Pro NMR v pevné fázi je často užívaným experimentem metoda spinového echa, pro niž jsou podstatné dva úhly stočení magnetizace: $\frac{\pi}{2}$ a π .

Aplikací $\frac{\pi}{2}$ pulzu radiofrekvenčního pole \mathbf{B}_1 o frekvenci ω_{rf} na soubor spinů dojde ke sklopení jaderné magnetizace z rovnovážné polohy v ose z o úhly dané rozdělením rezonančních frekvencí Γ . Jen pro spiny s frekvencí $\omega = \omega_{rf}$ dojde ke stočení přesně o $\frac{\pi}{2}$, tedy do příčné roviny.

Příčnou složku magnetizace lze detekovat jako tzv. signál volné precese (FID). Vlivem nehomogenit lokálních magnetických polí dochází k rychlému rozfázování precedujících spinů a úbytku příčné magnetizace. Detekce signálu volné precese je tak v případě významných nehomogenit omezena vzhledem k tomu, že detektor je zatížen mrtvou dobou po intenzívním signálu radiofrekvenčního pulzu. Proto se za dobu t_W po $\frac{\pi}{2}$ pulzu, po odeznění FID, aplikuje další radiofrekvenční pulz dvojnásobné délky, π , který překlopí příčné složky magnetizace kolem směru \mathbf{B}_1 . Po stejné době t_W dojde k opětovné fázové koherenci jaderných spinů, čímž se vyruší vliv časově nezávislých nehomogenit a v příčné rovině lze opět detekovat magnetizaci, tzv. signál spinového echa. Překlápěním spinů dalšími π pulzy lze postupně získat i větší počet spinových ech.

Získaný signál je ovšem stále snižovaný vlivem spin-spinové relaxace a počet ech v sérii je tedy omezen relaxační dobou T_2 . Série skládající se z jednoho $\frac{\pi}{2}$ pulzu a několika π pulzů se nazývá Carrova-Purcellova multipulzní série.

3.1.5 Spektrum

Po excitačních pulzech způsobuje pohyb jaderných momentů s frekvenčním rozdělením Γ příčnou magnetizaci, jejímž měřením vzniká interferenční obraz v časové doméně. Jeho Fourierovou transformací se lze přenést do frekvenční domény a získat soubor spektrálních čar pro jednotlivé rezonanční frekvence. Excitací pulzem o dané nosné frekvenci lze vybudit pouze omezený frekvenční obor kolem této frekvence, jehož šířka je malá ve srovnání s převrácenou hodnotou délky excitačního pulzu. Je-li obor rezonančních frekvencí široký, provádí se postupně experimenty s určitým frekvenčním



Obrázek 3.2: Carrova-Purcellova série.

krokem. Výsledné frekvenční spektrum je pak sestaveno z měření na jednotlivých frekvencích, viz. obr. 3.3.

3.1.6 Spektrometr NMR

Hlavní části experimentálního uspořádání je spektrometr, který se skládá z excitační trasy, akviziční trasy a ze sondy s radiofrekvenční cívkou, do které se vkládá vzorek. Radiofrekvenční pole v cívce se vytváří připojením radiofrekvenčního napětí. Při pulzním experimentu se radiofrekvenční pole $\mathbf{B}_1(\omega_0)$ přikládá na vzorek ve vhodné kombinaci pulzů a měří se časová odezva vzorku. Rychle precedující příčná složka jaderné magnetizace, která při rezonanci ve vzorku vzniká, indukuje v radiofrekvenční signálu lze provádět jedinou cívkou. Detekovaný signál se v přijímací trase zesiluje. Nejčastější způsob zpracování signálu je digitalizace do časového průběhu a následné provedení Fourierovy transformace, čímž se z pulzního signálu získá spektrum. Všechna střídavá napětí potřebná pro excitaci a detekci musejí být koherentní v čase. Pro zlepšení poměru signál-šum lze měření opakovat a provádět akumulaci naměřených dat.

3.1.7 NMR magnetik

Spektroskopie NMR v magneticky uspořádaných látkách má svá specifika. Zatímco v nemagnetických materiálech se účinky magnetických interakcí jader s elektrony do značné míry kompenzují a výsledný vliv je slabý, v látkách se spontánní magnetizací jsou tyto vlivy velmi silné. Vzniklé hyperjemné pole 2.9 často převyšuje dosažitelné vnější magnetické pole. Vzhledem k velkým rozdílům mezi rezonančními frekvencemi daného izotopu v různých látkách nebo i v různých krystalografických polohách dané látky, jsou NMR spektra magneticky uspořádaných látek široká a kladou tak nároky na co nejširší frekvenční obor spektrometru.

Dalším rysem NMR v magnetikách je, že vlivem externího radiofrekvenčního pole mění směr nejen magnetické momenty jader, ale také elektronové momenty. Výsledná amplituda radiofrekvenčního pole B'_1 působícího na jádra je tak mnohonásobně vyšší



Obrázek 3.3: Část spektra LuIG. Z Fourierových transformací na jednotlivých budících frekvencích (modré křivky) je sestavena obálka (červená křivka), která je použita jako výsledné spektrum.

než amplituda externího pole B_1 . Toto zesílení se popisuje pomocí zesilovacího faktoru ζ :

$$\zeta = \frac{B_1'}{B_1} \tag{3.17}$$

Objem magneticky uspořádané látky bývá rozdělen na domény a doménové stěny. Zesílení se liší pro jádra v doménách, kde je způsobeno rotací elektronové magnetizace, a pro jádra ve stěnách, kde je zesílení důsledkem jejich pohybu. To umožňuje zkoumat signály zvlášť z domén a z doménových stěn.

3.2 Teoretické výpočty

3.2.1 Teorie funkcionálu hustoty (DFT)

Teorie funkcionálu hustoty patří k základním metodám při počítání elektronové struktury pevných látek. Vychází z adiabatické aproximace a z postulátů: Celková energie E základního stavu je funkcionálem hustoty $\rho(\mathbf{r})$, a tento funkcionál $E[\rho]$ nabývá svého minima pro hustotu základního stavu. Energii základního stavu lze psát ve tvaru

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{Ne}[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_{NN}, \qquad (3.18)$$

kde T_s je kinetická energie neinteragujících částic, E_{Ne} přitažlivá coulombická interakce jader a elektronů, E_{ee} coulombická interakce elektronů s elektrony v přiblížení středního pole, E_{xc} výměnně-korelační energie a E_{NN} odpudivá coulombická interakce nepohyblivých jader.

Aplikace variačního principu na funkcionál celkové energie dává (Kohn-Shamovu) rovnici pro elektronové vlnové funkce $\varphi(\mathbf{r})$:

$$(-\Delta + V_{Ne} + V_{ee} + V_{xc} + V_{NN})\varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\varphi(\mathbf{r}), \qquad (3.19)$$

kterou je nutno řešit v self-konzistentním iteračním cyklu, neboť potenciály závisejí na hledané hustotě. Prakticky aplikovatelná metoda pak vzniká použitím vhodné aproximace pro získání tvaru potenciálu V_{xc} , např. aproximace lokální spinové hustoty (LSDA) nebo zobecněné gradientové aproximace (GGA).

K popisu mnohoelektronového systému tedy stačí jediná veličina: elektronová hustota $\rho(\mathbf{r})$. Pro popis magnetické látky je to veličina dvousložková, $\rho(\mathbf{r}) = \rho^{\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho^{\downarrow}(\mathbf{r})$, kde $\rho^{\uparrow}(\mathbf{r})$ je hustota elektronů se spinem "nahoru" a $\rho^{\downarrow}(\mathbf{r})$ se spinem "dolů". Hustotu lze popsat součtem čtverců jednotlivých vlastních elektronových funkcí

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \tag{3.20}$$

(sčítá se jen přes obsazené stavy) a výpočet hustoty spočívá v hledání těchto funkcí jako řešení rovnice 3.19.

3.2.2 Pásová struktura

Translační periodicita krystalového potenciál
u $V({\bf r})$ a periodické okrajové podmínky vedou na bloch
ovský tvar vlnových funkcí

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \mathbf{u}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}.$$
(3.21)

 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ lze rozvinout do báze vektorů reciproké mříže a vlnový vektor potom stačí uvažovat v první Brillouinově zóně (a navíc díky prostorové krystalové symetrii jen v ireducibilní části Brillouinovy zóny). Vlnová funkce má pak tvar

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} c_{\mathbf{k}}^{i} \chi_{\mathbf{k}}^{i}(\mathbf{r}).$$
(3.22)

Jednoelektronová "schrödingerovská" rovnice

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r})\right)\Psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\Psi(\mathbf{r})$$
(3.23)

vede na tzv. mistrovskou rovnici, lineární systém rovnic pro neznámé koeficienty $c_{\mathbf{k}}$. Jedná se tedy o úlohu nalezení vlastních čísel a vektorů v bázi $\chi^{(i)}(\mathbf{r})$. Různé metody řešení se liší výběrem bázových funkcí $\chi(\mathbf{r})$ pro rozklad $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$.

3.2.3 Metoda přidružených rovinných vln (APW)

Elektrony jsou rozděleny na valenční (účastnící se chemické vazby) a vnitřní (neúčastní se vazby, pouze "stíní" jádro). Dále je prostor krystalu rozdělen na nepřekrývající se atomové koule (centrované na atomových polohách), kde jsou za bázové funkce brány "atomové" funkce

$$\chi(\mathbf{r}) = a_{lm}^{(k)} u_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\vartheta, \phi), \qquad (3.24)$$

a na intersticiální prostor, kde jsou bázové funkce tvořeny rovinnými vlnami

$$\chi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{K})\mathbf{r}},\tag{3.25}$$

K je vektor reciproké mříže. Pro velkou numerickou náročnost (bázové funkce v atomových koulích závisejí na energii) se namísto APW používá metoda linearizovaných přidružených rovinných (LAPW), s linearizovaným tvarem funkce

$$\chi^{E} = \chi^{E_{0}} + \frac{\partial \chi^{E_{0}}}{\partial E} (E - E_{0}).$$
(3.26)

Koeficienty $a_{lm}^{(k)}$ v 3.24 potom nezávisejí na **k**, což umožňuje snížit velikost báze až na polovinu. Funkce χ^E se ale rozvíjí pro určitou energii (aby problém vlastních čísel zůstal lineární), a tak nevyhovuje pro dva různé orbitaly. Ve valenčních funkcích se pak každá energie může vyskytnout jen jednou pro dané l. Tento problém se odstraňuje přidáním funkcí lokálních orbitalů χ_{lm}^{LO} , které vhodně upravují tvar "atomových" funkcí a zároveň nenarušují normování ani sešívací podmínky na hranicích atomových koulí. Na principu těchto metod (LAPW, APW+LO) funguje program WIEN, který byl použit pro výpočet EFG tenzoru a hyperjemných polí.

3.2.4 Balík programů WIEN

Vstupem pro výpočet je zadání krystalové struktury (grupy prostorové symetrie, mřížových parametrů a polohy atomů) a elektronových konfigurací atomů. Následuje inicializace, kdy postupně proběhne výpočet grup bodových symetrií v konkrétních atomových polohách a vygenerování báze atomových funkcí a matic lokálních rotací. Dále vygenerování počátečních atomových hustot a výběr typu výměnně-korelačního potenciálu (LSDA, GGA, ...), a konečně vygenerování reciproké mřížky "k-bodů" v Brillouinově zóně (body, ve kterých bude výpočet prováděn).

Před rozběhnutím self-konzistentního iteračního cyklu (SCF) je ještě vytvořena počáteční hustota kombinací počátečních atomových hustot. V iteračním cyklu SCF probíhá postupně výpočet potenciálů z hustoty, výpočet valenčních pásů a valenčních hustot, výpočet stavů vnitřních elektronů a odpovídajících hustot a na závěr každého cyklu sečtení hustot valenčních a vnitřních elektronů a smíchání vstupní hustoty (z předchozí iterace) s novou hustotou.

3.2.5 Výpočet EFG tenzoru a hyperjemného pole

Znalost elektronové hustoty a celkové energie umožňuje určení mnoha mikroskopických parametrů, z nichž jsou pro analýzu NMR/NQR spekter důležité: hodnoty hyperjemných polí na studovaných jádrech a prvky EFG tenzoru na jádrech s nenulovou kvadrupólovou interakcí. Obě veličiny jsou funkcemi elektronové hustoty a program WIEN je tedy přímo počítá.

Výpočet hyperjemných polí na jádrech magnetických iontů však nevychází správně. U nemagnetických iontů se působením okolních magnetických iontů polarizují nejvíce valenční s-elektrony, které svou kontaktní interakcí vytvářejí hyperjemné pole. U magnetických iontů se naproti tomu polarizují mnohem více vnitřní s-elektrony, jejichž interakce s jádrem je natolik silná, že selhává přiblížení lokální spinové hustoty. V současnosti se pracuje na řešení tohoto problému např. v [4] eliminací selfinterakce ve výměnném potenciálu V_{XC} a různými empirickými korekcemi např. v [5].

Kapitola 4

Struktura a hyperjemné interakce v železitých granátech LuIG a YIG

4.1 Krystalová struktura

Železitý granát $\{R_3^{3+}\}[Fe_2^{3+}](Fe_3^{3+})O_{12}^{2-}$, kde R^{3+} značí iont vzácné zeminy, v našem případě Lu³⁺, nebo iont Y^{3+} , krystalizuje v kubické plošně centrované soustavě a přísluší do prostorové grupy Ia $\bar{3}$ d. Kyslíkové anionty svým uspořádáním vytvářejí dutiny pro ostatní kationty. Ionty Fe³⁺ zaujímají tetraedrické i oktaedrické dutiny, značené symboly d a a. Dodekaedrické dutiny značené c a jsou obsazovány ionty R^{3+} . Elementární buňka je značně velká a obsahuje celkem osm "molekul" se stechiometrickým vzorcem $R_3Fe_5O_{12}$, celkem tedy 160 atomů. Více o strukturách granátů lze nalézt např. v [2] a [3].

Základní informace o struktuře LuIG zachycuje tabulka 4.1. Kyslíkové parametry jsou x = -0.0255(5), y = 0.0592(8), z = 0.1514(8). Informace o struktuře YIG jsou obsaženy v tabulce 4.2. Kyslíkové parametry jsou x = -0.0271(1), y = 0.0567(1), z = 0.1504(1).

Mřížová konstanta	a = 12,278(4)Å				
Kationt	Lu^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{3+}	O^{2-}	
Poloha	24c	16a	24d	96h	
Souřadnice	$(0, \frac{1}{4}, \frac{1}{8})$	(0, 0, 0)	$(0, \frac{1}{4}, \frac{3}{8})$	(x, y, z)	
Bodová symetrie	2.22	.3.	ā	1	
Typ polyedru	dodekaedr	oktaedr	tetraedr		

Tabulka 4.1: Parametry struktury granátu LuIG při pokojové teplotě. Zdroj mřížové konstanty a kyslíkových parametrů: [6].

KAPITOLA 4. STRUKTURA A HYPERJEMNÉ INTERAKCE V ŽELEZITÝCH GRANÁTECH LUIG A YIG

Mřížová konstanta	a = 12,376(4)Å				
Kationt	Y ³⁺	Fe^{3+}	Fe^{3+}	O ^{2–}	
Poloha	24c	16a	24d	96h	
Souřadnice	$(0, \frac{1}{4}, \frac{1}{8})$	(0, 0, 0)	$(0, \frac{1}{4}, \frac{3}{8})$	(x,y,z)	
Bodová symetrie	2.22	.3.	ā	1	
Typ polyedru	dodekaedr	oktaedr	tetraedr		

Tabulka 4.2: Parametry struktury granátu YIG při pokojové teplotě. Zdroj mřížové konstanty a kyslíkových parametrů: [7].

Magnetická struktura 4.2

Magnetické železité granáty patří do skupiny ferimagnetických oxidů. Magnetické kationty Fe^{3+} v polohách *a* a *d* vytvářejí magnetické podmříže s antiparalelní orientací magnetických momentů. Díky většímu počtu iontů převažuje magnetizace způsobená podmříží iontů v d polohách. Výsledný směr magnetizace pro lutečitý i yttritý granát leží ve směru [1 1 1]. Vzhledem ke směru magnetizace existují dvě magneticky neekvivalentní a polohy obsazované v poměru 1:3, což způsobí rozštěpení a čáry ve spektru ${}^{57}Fe$ na dvě, a_1 a a_2 . Poloha c se vůči směru [1 1 1] rozkládá na dvě neekvivalentní, c_1 a c_2 v poměru 1:1. Polohy d zůstávají ekvivalentní.

Pro ideální strukturu by tedy spektrum ⁵⁷Fe obsahovalo jednu d čáru a dvě a čáry. Vlivem nenulové koncentrace bodových defektů, zejména kationtových defektů a nečistot vznikají satelitní čáry. Kationtový defekt / nečistota způsobí změnu hyperjemného pole sousedních jader, posun rezonanční frekvence těchto jader a tedy vznik satelitních čar. Odpovídající efekty lze pozorovat i u cílených kationtových substitucí.

Teplota magnetického fázového přechodu pro LuIG je $T_C = 529,7 K$ a pro YIG $T_C = 550, 4 K \text{ (podle [2])}.$

NMR v LuIG a YIG 4.3

Pro tvar NQR spekter 175 Lu je důležitá bodová symetrie iontů Lu v c polohách. Bodová symetrie 222 vede na obecný tvar hamiltoniánu 2.25, parametr asymetrie $\eta \neq 0$ a tedy všech 28 přechodů je povolených. Pro směr snadné magnetizace [111] existují dvě stejně obsazované neekvivalentní polohy c. Celkem tedy lze ve spektrech ¹⁷⁵Lu očekávat až 56 čar. Vzhledem k vysokému přirozenému zastoupení ¹⁷⁵Lu lze očekávát relativně slabší intenzity čar méně zastoupeného izotopu ¹⁷⁶Lu.

Na granátu LuIG byla prováděna měření publikovaná v [8], [9], [10]. Autoři uvádějí rezonanční frekvence čar $^{57}{\rm Fe}$ spektra LuIG $\rm f_d=64,560~MHz,\,f_{a1}=74,900~MHz$ a $f_{a2} = 75,802 \text{ MHz}$ ([8] a [9]). Autoři se rovněž zmiňují o rezonanci jader lutecia v pásmu frekvencí 40 - 70 MHz, spektrum ¹⁷⁵Lu však neměřili. V [10] uvádějí ještě hodnoty korigované o vliv dipolárního a Lorentzova pole, $f_d = 64,676 \text{ MHz}$ a $f_{a2} = 75,694 \text{ MHz}$ s poznámkou, že ale může jít o rezonanci z doménových stěn.

23

KAPITOLA 4. STRUKTURA A HYPERJEMNÉ INTERAKCE V ŽELEZITÝCHGRANÁTECH LUIG A YIG24



Obrázek 4.1: Krystalová struktura LuIG.

Spektrum 175 Lu publikovali autoři v [11]. Změřené spektrum se skládá se ze tří širokých nestrukturovaných čar na frekvencích 38 MHz, 72 MHz a 111 MHz, viz. obr. 4.2.

Pro YIG byla měřena spektra ⁵⁷Fe na čistých i částečně substituovaných vzorcích a byly studovány vlivy kationtových příměsí a antisite defektů, kdy yttrium částečně obsazuje *a* polohy nominálně náležející iontům Fe^{3+} , viz např. [12],[13] a [14].

Spektrum $^{89}{\rm Y}$ v YIG bylo publikováno v [19]. Měřené spektrum se skládá ze dvou čar na frekvencích 3,7 MHz a 3,8 MHz, viz. obr. 4.3.



Obrázek 4.2: Spektrum LuIG převzaté z [11].



Obrázek 4.3: Spektrum $^{89}\mathrm{Y}$ v YIG převzaté z [19].

Kapitola 5

Experiment

5.1 Měření spekter NMR

5.1.1 Parametry pro měření spekter

Spektra NMR byla měřena pulzními metodami popsanými v oddílu 3.1.4, v nulovém externím magnetickém poli.

Spektra ⁵⁷Fe NMR byla měřena s frekvenčním krokem 30 - 50 kHz a sestrojena jako obálka Fourierových transformací získaných pro jednotlivé frekvence. Široká spektra lutecia byla měřena s krokem 200 kHz a pro danou frekvenci byla použita hodnota Fourierovy transformace na excitační frekvenci.

Pro získání spektra co nejlepší kvality je důležité správné nastavení několika parametrů experimentu. Mezi ně patří opakovací doba, tj. doba mezi dvěma po sobě následujícími pulzními sériemi. Tato doba musí být přiměřeně dlouhá vzhledem k podélné relaxační době T_1 , aby magnetizace zrelaxovala zpět do osy z a nenacházela se pro následující sérii v nedefinovaném nerovnovážném stavu. Zároveň je snaha zvolit opakovací dobu co nejkratší, neboť celková doba trvání měření je jí přímo úměrná.

Je třeba zohlednit vliv příčné relaxace, jejíž relaxační doba T_2 bývá v magneticky uspořádaných látkách krátká. Je snaha volit co nejkratší odstupy mezi π pulzy, aby počet ech v sérii byl co nejvyšší, avšak natolik dlouhé, aby se do intervalů mezi nimi vešlo celé spinové echo.

Dalším kritickým parametrem je optimální nastavení budících podmínek pulzů, aby vyvolávaly stočení o úhel co nejbližší požadovaným hodnotám $\frac{\pi}{2}$ a π . Toho lze dosáhnout vhodnou volbou délky pulzů (typicky jednotky mikrosekund) a zesílením výkonového zesilovače, tedy délky pulzu τ ve vztahu 3.16 a hodnotami amplitudy radiofrekvenčního pole B_1 . Budící podmínky pro signál jader iontů z magnetických domén a z doménových stěn se často liší, jak lze vidět na obrázku 5.1.

Podobně pro co nejlepší zisk signálu je nutno nastavit co nejvyšší zesílení v přijímací trase, ale tak, aby maximální signál byl v lineární oblasti charakteristiky (závislostí mezi vstupním a výstupním napětím). Poměr signál : šum lze zlepšit při akumulaci dat z opakovaných měření. Zlepšení je dáno odmocninou z počtu opakování.



Obrázek 5.1: Příklad závislosti signálu na amplitudě pulzů radiofrekvenčního pole. Výběrem budících podmínek lze rozlišit signál z domén a z doménových stěn.

5.1.2 Měřené vzorky

Vzorky granátů LuIG a YIG a vzorek ortoferitu LuFeO₃ byly připraveny¹ postupem "liquid mix" (Pechiniho metoda). Jedná se o chemickou přípravu oxidických prášků mokrou cestou, která vychází z přípravy homogenního vodného roztoku kationtů a zajišťuje chemickou homogenitu konečného produktu. Pro reakci byly použity vodné roztoky $Fe(NO_3)_3$ a $R(NO_3)_3$ ve stechiometrickém poměru. Do roztoku bylo za stálého míchání při 80 °C přidáno odpovídající množství kyseliny citrónové a ethylenglykolu. Po odpaření rozpouštědla byl meziprodukt žíhán při teplotě 300 °C, aby se odstranily organické složky. Výsledný prášek byl žíhán na vzduchu při 800 °C, aby se zajistilo úplné odstranění organických zbytků. Z tohoto prášku byly vylisovány tablety, které byly žíhány na konečnou teplotu, při níž se tvořil zhutněný materiál obsahující granátovou fázi.

Vzorek Lu:YIG byl připraven² epitaxním růstem z fluxu $BaO/B_2O_3/BaF_2$ na substrátu galium-gadolinitého granátu s orientací [1 1 1]. Jedná se o film tloušťky několika mikrometrů. Ve vzorku převažuje obsah yttria nad luteciem, přesná stechiometrie však přímo z přípravy není známa.

Žíhání vzorku může ovlivnit koncentraci bodových poruch, což by se ve spektrech mělo projevit změnami v intenzitách satelitních čar. U polykrystalického vzorku rovněž může dojít ke zvětšení zrn a ke zlepšení signálu z domén (zúžení čar). Parametry vzorků jsou uvedeny v tabulce 5.1. Vzorek LuIG^{75hod} byl získán dalším žíháním tablety LuIG^{48hod}.

 $^{^1\}mathrm{Vzorky}$ LuIG, YIG a LuFeO3 poskytli Dr. D. Nižňanský a Dr. J. Buršík.

²Vzorek Lu:YIG poskytli Dr. M. Kučera a Dr. K. Nitsch.

Vzorek	doba žíhání	teplota
LuIG	15 hod	1700 K
LuIG	48 hod	$1700~{\rm K}$
LuIG	75 hod	$1700~{\rm K}$
YIG	10 hod	$1700~{\rm K}$
Lu:YIG		
$LuFeO_3$	16 hod	$1700~{\rm K}$

Tabulka 5.1: Vzorky použité k měření.

5.1.3 Spektrum ⁵⁷Fe v LuIG

Na polykrystalických vzorcích LuIG^{15hod}, LuIG^{48hod} a LuIG^{75hod} bylo změřeno spektrum železa při teplotě kapalného helia 4,2 K. Spektrum se skládá z rezonanční čáry atomů železa v d poloze na frekvenci 64,58 MHz (viz. obr. 5.2, 5.4 a 5.6) a z rezonančních čar atomů železa v a poloze na frekvencích 74,62 MHz a 75,73 MHz (viz. obr. 5.3, 5.5 a 5.7). Kromě hlavních čar jsme nalezli a identifikovali satelitní čáry příslušné anti-site defektům Lu(a).

Pro měření byla použita Carr-Purcellova série o 50 π pulzech, s délkami pulzů 1,2 a 2,4 mikrosekund. Další parametry pro měření spekter ⁵⁷Fe jsou uvedeny v tabulce 5.2. Relativně úzké rezonanční (~ 100 kHz) jsou na pozadí širokého spektra LuIG (~ 5 MHz, viz. obr. 5.14).

Na vzorku LuIG^{75hod} bylo rovněž změřeno spektrum železa při teplotě kapalného dusíku 77 K, které se skládá ze stejného systému čar a satelitů jako spektrum při teplotě 4,2K. Hlavní čáry i satelity jsou ovšem při změněné teplotě frekvenčně posunuty vlivem teplotní závislosti hyperjemných polí. Spektra ⁵⁷Fe okolí d čáry jsou na obr. 5.8 a okolí a čar na obr. 5.9.

Spektrum	opakovací doba	odstup pulsů	středování
$\operatorname{Fe}_{d}^{15\mathrm{hod}}(4, 2\mathrm{K})$	$100 \mathrm{\ ms}$	$110 \ \mu s$	4096
$\operatorname{Fe}_{a}^{15\mathrm{hod}}(4, 2\mathrm{K})$	$100 \mathrm{\ ms}$	$110~\mu { m s}$	4096
$\operatorname{Fe}_{d}^{48\mathrm{hod}}(4, 2\mathrm{K})$	$100 \mathrm{\ ms}$	$210~\mu{ m s}$	300
$\operatorname{Fe}_{\mathrm{a}}^{48\mathrm{hod}}(4,2\mathrm{K})$	$70 \mathrm{\ ms}$	$210~\mu{ m s}$	100
$\operatorname{Fe}_{d}^{75\mathrm{hod}}(4, 2\mathrm{K})$	$100 \mathrm{\ ms}$	$110~\mu{ m s}$	1312
$\operatorname{Fe}_{\mathrm{a}}^{75\mathrm{hod}}(4,2\mathrm{K})$	$100 \mathrm{ms}$	$110~\mu { m s}$	1024
$\mathrm{Fe_d^{75hod}}(77\mathrm{K})$	$100 \mathrm{ms}$	$110 \ \mu s$	4096
$\operatorname{Fe}_{\mathrm{a}}^{75\mathrm{hod}}(77\mathrm{K})$	$100 \mathrm{ms}$	$110~\mu { m s}$	4096

Tabulka 5.2: Parametry pro měření spekter $^{57}\mathrm{Fe}$ na vzorcích LuIG.



Obrázek 5.2: NMR spektrum Fe
d na vzorku LuIG^{15hod} při teplotě 4,2 K. Značení satelitních čar je vysvětleno v oddílu 5.3.1.



Obrázek 5.3: NMR spektrum Fe_a na vzorku LuIG^{15hod} při teplotě 4,2 K. Značení satelitních čar je vysvětleno v oddílu 5.3.1.



Obrázek 5.4: NMR spektrum Fe
d na vzorku LuIG $^{\rm 48hod}$ při teplotě 4,2 K. Značení satelitních čar je vysvětleno v oddílu 5.3.1.



Obrázek 5.5: NMR spektrum Fe
a na vzorku LuIG $^{45\rm hod}$ při teplotě 4,2 K. Značení satelitních čar je vysvětleno v oddílu 5.3.1.



Obrázek 5.6: NMR spektrum Fe
d na vzorku LuIG $^{75\rm hod}$ při teplotě 4,2 K. Značení satelitních čar je vysvětleno v oddílu 5.3.1.



Obrázek 5.7: NMR spektrum Fe
a na vzorku LuIG $^{75\rm hod}$ při teplotě 4,2 K. Značení satelitních čar je vysvětleno v oddílu 5.3.1.



Obrázek 5.8: NMR spektrum Fe
d na vzorku LuIG $^{75\mathrm{hod}}$ při teplotě 77 K. Značení satelitních čar je vysvětleno v oddílu 5.3.1.



Obrázek 5.9: NMR spektrum Fe
a na vzorku LuIG $^{75\mathrm{hod}}$ při teplotě 77 K. Značení satelitních čar je vysvětleno v oddílu 5.3.1.

5.1.4 Spektrum ⁵⁷Fe v YIG

Na vzorku YIG^{10hod} bylo změřeno spektrum železa při teplotě kapalného helia 4,2 K. Spektrum má podobnou strukturu čar železa jako spektrum vzorků LuIG. Skládá z rezonanční čáry atomů železa v *d* poloze na frekvenci 64,96 MHz (viz. obr. 5.10) a z rezonančních čar atomů železa v *a* poloze na frekvencích 75,05 MHz a 76,05 MHz (viz. obr. 5.11). Pro měření spektra Fe^{10hod} byla použita Carr-Purcellova série s počtem π pulzů 180 a s délkami pulzů 8 a 16 mikrosekund, spektrum Fe^{10hod} bylo měřeno dvou-impulzovým echem s délkami pulzů 5 a 10 mikrosekund. Další parametry jsou uvedeny v tabulce 5.3. Ve spektrech *d* i *a* poloh jsou patrné satelitní čáry odpovídající defektům Y(a). Spektrální čáry jsou ve srovnání se spektry v [12] poměrně široké.

Spektrum	opakovací doba	odstup pulsů	středování
$\mathrm{Fe}_\mathrm{d}^{10\mathrm{hod}}$	$1600 \mathrm{\ ms}$	$56 \ \mu s$	360
$\mathrm{Fe}^{\mathrm{10hod}}_{\mathrm{a}}$	$1600 \mathrm{\ ms}$	$200~\mu{ m s}$	512

Tabulka 5.3: Parametry pro měření spekter ⁵⁷Fe na vzorku YIG^{10hod} při teplotě 4,2 K.

5.1.5 Spektrum ⁵⁷Fe v Lu:YIG

Na vzorku epitaxního filmu Lu:YIG bylo změřeno spektrum železa při teplotě kapalného helia 4,2 K. Spektrum se skládá z rezonanční čáry atomů železa v d poloze na frekvenci 64,96 MHz (viz. obr. 5.12) a z rezonančních čar atomů železa v a poloze na frekvencích 75,08 MHz a 76,05 MHz (viz. obr. 5.13). Obě spektra byla měřena dvouimpulzovým echem s délkami pulzů 2 a 4 mikrosekundy. Další parametry jsou uvedeny v tabulce 5.4.

Spektrum	opakovací doba	odstup pulsů	středování
$\rm Fe_d^{10hod}$	$1000 \mathrm{\ ms}$	$350 \ \mu s$	1600
$\mathrm{Fe}_{\mathrm{a}}^{\mathrm{10hod}}$	$1000 \mathrm{\ ms}$	$350~\mu{ m s}$	1600

Tabulka 5.4: Parametry pro měření spekter ⁵⁷Fe na vzorku Lu:YIG.

5.1.6 Spektrum ¹⁷⁵Lu v LuIG

Spektrum ¹⁷⁵Lu bylo měřeno na vzorcích LuIG^{15hod} a LuIG^{75hod} při teplotě kapalného helia 4,2 K ve dvou frekvenčních pásmech, neboť rozsahy umožněné použitými výkonovými zesilovači spektrometru jsou přibližně 10 - 400 MHz a 200 - 600 MHz. Parametry použité pro měření spekter jsou uvedeny v tabulce 5.5. Spektrum se skládá ze dvou frekvenčně oddělených částí. První intenzivnější se nalézá v oblasti frekvencí do 200 MHz, druhá přibližně o dva řády slabší část se nalézá v oblasti 300 až 500 MHz. Mezi



Obrázek 5.10: NMR spektrum Fe
d na vzorku YIG^{10 hod}. Značení satelitů odpovídá značení pro satelity ve spektrech LuIG.



Obrázek 5.11: NMR spektrum Fe
a na vzorku YIG^{10 \rm hod}. Značení satelitů odpovídá značení pro satelity ve spektrech LuIG.



Obrázek 5.12: NMR spektrum Fe
d na vzorku Lu:YIG. Satelity Lu(c) pocházejí z rezonance nejbližších i
ontů Fe vd polohách.



Obrázek 5.13: NMR spektrum Fe
a na vzorku Lu:YIG. Satelity Lu(c) pocházejí z rezonance nejbližších i
ontů Fe va polohách.



Obrázek 5.14: NMR spektrum Lu $^{15\rm hod}_{10-250\rm MHz}.$ V grafu jsou vyznačeny úzké čáry patřící rezonanci $^{57}\rm Fe.$



Obrázek 5.15: NMR spektrum $Lu_{300-550MHz}^{15hod}$.



Obrázek 5.16: NMR spektrum Lu
 $^{75\rm hod}_{10-250\rm MHz}.$ V grafu jsou vyznačeny úzké čáry patřící rezonanci $^{57}\rm Fe.$



Obrázek 5.17: NMR spektrum $Lu_{300-550MHz}^{75hod}$.

Spektrum	opakovací doba	odstup pulsů	středování
$Lu^{\rm 15hod}_{\rm 10-250MHz}$	$100 \mathrm{ms}$	$42 \ \mu s$	1024
$Lu^{\rm 15hod}_{\rm 300-550MHz}$	$100 \mathrm{ms}$	$42 \ \mu s$	1024
$Lu^{75hod}_{10-250MHz}$	$70 \mathrm{\ ms}$	$42 \ \mu s$	128
$Lu^{\rm 75hod}_{\rm 300-550MHz}$	$70 \mathrm{\ ms}$	$42 \ \mu s$	128

Tabulka 5.5: Parametry pro měření spekter ¹⁷⁵Lu.

těmito oblastmi se nachází pásmo velmi slabých čar na úrovni šumu. Jednotlivá spektra jsou na obrázcích 5.14-5.17.

Provedením RTG difrakce vzorků LuIG a porovnáním difraktogramů 5.18 s databází bylo zjištěno, že obsahují kromě fáze LuIG ještě fázi ortoferitu lutecia, LuFeO₃. Proto jsme změřili také spektrum samotného ortoferitu LuFeO₃ se stejnými parametry jako pro měření na vzorcích LuIG, aby bylo možno zjistit příslušnost rezonančních čar fázím LuIG a LuFeO₃. Ze vzorku LuFeO₃ byly s danými budícími podmínkami nalezeny tři spektrální čáry na frekvencích 182 MHz, 192 MHz a 236 MHz, viz. obr. 5.19. První dvě čáry lze rozeznat i ve spektrech všech vzorků LuIG, avšak jejich intenzita je ve srovnání s intenzitami rezonančních čar pocházejících z granátu zhruba o tři řády nižší. Třetí čára ortoferitu se ve spektrech LuIG vůbec nevyskytuje. Přestože tedy vzorky LuIG obsahují i fázi ortoferitu LuFeO₃, vzhledem k odlišným budícím podmínkám se rezonanční čáry ortoferitu ve spektrech prakticky nevyskytují a lze tedy tvrdit, že čáry v naměřených spektrech pocházejí od granátu LuIG.

5.2 Výpočty

5.2.1 Výpočet EFG tenzoru a hyperjemného pole

Výpočty jsme prováděli programy balíku Wien2000 (viz. [16]) na počítači Luna ve FZÚ AV. Vstupní data byla vytvořena ze strukturních údajů uvedených v tabulce 4.1, pouze velikost elementární buňky byla opravena na 12,267 Å pro LuIG a na 12,359 Å pro YIG vzhledem k tomu, že systém se počítá ve stavu za teploty 0 K. Pro volbu výměnného potenciálu byla použita aproximace lokální spinové hustoty (LSDA) a jako kritérium pro rozdělení elektronů na valenční a vnitřní byla zvolena hranice -6 Ry. Výpočet byl prováděn v 4 "k-bodech" ireducibilní části Brillouinovy zóny a počet bázových funkcí byl 9084. Po zkonvergování výpočtu byla ještě dopočtena korekce hyperjemných polí na spin-orbitální interakci. Vypočítané hodnoty veličin relevantních pro zkoumání spekter jsou uvedeny v tabulce 5.6.

Hodnoty EFG tenzoru a hyperjemných polí nejsou jediné veličiny, které závisejí na elektronové hustotě a které lze s WIENem vypočítat. Jako příklad je na obrázku 5.20 uvedena mapa elektronové hustoty LuIG a na obrázcích 5.21 a 5.22 je zobrazena celková hustota obsazení stavů v okolí Fermiho meze.



Obrázek 5.18: RTG difraktogram vzorku LuIG $^{75\rm hod}$. Šipkami jsou vyznačeny čáry nepatřící LuIG a příslušející LuFeO_3 .



Obrázek 5.19: NMR spektrum LuFeO₃.



Obrázek 5.20: Mapa řezu elektronové hustoty v rovině (100) elementární buňky LuIG v jednotkách $e/Å^3$. K zobrazení byl použit program XCrysDen, viz. [17].



Obrázek 5.21: Celková hustota stavů elektronů se spinem "nahoru" v okolí Fermiho meze.



Obrázek 5.22: Celková hustota stavů elektronů se spinem "dolů" v okolí Fermiho meze.

	Pří	Příspěvek k HF poli od elektronů (T)					zor
Jádro	valenčních	vnitřních	spin-orb.	dipolární ³	celkem	$V_{zz}(Vm^{-2})$	η
Fea	-7,41 T	41,5 T	-	-	34,3 T	-	-
Fe _d	-13,0 T	-39,9 T	-	-	-26,9 T	-	-
Lu _{c1}	3,64 T	-0,21 T	0,22 T	0,16 T	3,80 T	$8,03\cdot10^{21}$	0.126
Lu _{c2}	3,64 T	-0,21 T	-0,74 T	-0,16 T	$2,53 { m T}$	$8,03\cdot10^{21}$	0.126
Y _{c1}	2,18 T	-0,01 T	0,03 T	0,16 T	2,36 T	-	-
Y _{c2}	2,18 T	-0,01 T	$0,04 {\rm T}$	-0,16 T	2,05 T	_	-

Tabulka 5.6: Výsledky výpočtů hyperjemných parametrů z elektronové struktury. Polohy c_1 a c_2 se liší orientací směru magnetizace vzhledem k systému hlavních os EFG tenzoru. Pro polohu c_1 jsou úhlové souřadnice magnetizace v tomto souřadném systému $\vartheta = 54,7356^{\circ}, \varphi = 90^{\circ}, \text{ pro } c_2$ jsou $\vartheta = 90^{\circ}, \varphi = 54,7356^{\circ}$.

 γB_h

5.2.2 Simulace spektra ¹⁷⁵Lu v LuIG

Jádra ¹⁷⁵Lu jsou umístěna v c polohách s lokální bodovou symetrií 222, takže vnější elektrické pole na jádrech nemá kubickou symetrii. A protože spin lutecia ¹⁷⁵Lu $I = \frac{7}{2}$, je hamiltonián kvadrupólové interakce 2.25 nenulový. Zároveň s kvadrupólovou interakcí jsou jádra lutecia vystavena magnetickému poli přenesenému z magnetických iontů železa v polohách a a d. Pro obě magneticky neekvivalentní c polohy (vzhledem ke směru magnetizace) je třeba spektrum počítat zvlášť. Obě interakce jsou srovnatelné a jejich působení lze popsat hamiltoniánem

$$\hat{H} = \hat{H}_Q + \hat{H}_M,\tag{5.1}$$

kde \hat{H}_Q je hamiltonián elektrické kvadrupólové interakce 2.25 a \hat{H}_M hamiltonián magnetické dipólové interakce 2.8. Zápis hamiltoniánu \hat{H} v souřadnicovém systému hamiltoniánu \hat{H}_Q je:

$$\hat{H} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{\eta}{2} \left(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2 \right) \right) - \gamma B_{hf} \left(\hat{I}_+ e^{-i\varphi} \sin\vartheta + \hat{I}_- e^{i\varphi} \sin\vartheta + 2\hat{I}_z \cos\vartheta \right)$$
(5.2)

Matice hamiltoniánu \hat{H} v reprezentaci vlastních stavů \hat{I}_z pro spin $I = \frac{7}{2}$ má tvar:

$$\mathcal{H} = \frac{eQV_{zz}}{84} \begin{pmatrix} 21 & 0 & \eta\sqrt{21} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 & \eta\sqrt{45} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \eta\sqrt{21} & 0 & -9 & 0 & \eta\sqrt{60} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \eta\sqrt{45} & 0 & -15 & 0 & \eta\sqrt{60} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \eta\sqrt{60} & 0 & -15 & 0 & \eta\sqrt{45} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \eta\sqrt{60} & 0 & -9 & 0 & \eta\sqrt{21} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \eta\sqrt{45} & 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \eta\sqrt{45} & 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \eta\sqrt{21} & 0 & 21 \end{pmatrix}$$

$$\frac{f}{f} \begin{pmatrix} 7C & \sqrt{7}D_{-} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{7}D_{+} & 5C & \sqrt{12}D_{-} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{12}D_{+} & 3C & \sqrt{15}D_{-} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{15}D_{+} & C & \sqrt{16}D_{-} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{16}D_{+} & -C & \sqrt{15}D_{-} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

kde konstanty $C = \cos \vartheta$ a $D_{\pm} = e^{\pm i\varphi} \sin \vartheta$ vyjadřují závislost na směru magnetického pole v systému hlavních os; tento směr je popsán úhly ϑ, φ .

K určení rozštěpení energetických hladin a vlnových funkcí příslušných stavů je třeba najít vlastní čísla a vlastní vektory hamiltoniánu \hat{H} , tj. diagonalizovat matici \mathcal{H} .

Pro hodnoty složek EFG tenzoru a hyperjemného magnetického pole na jádře lutecia jsou uvedeny polohy energetických hladin pro obě neekvivalentní polohy v tabulce 5.7.

Vlnové funkce příslušné daným energetickým hladinám jsou tvaru

$$|\alpha\rangle = \sum_{m_I=-I}^{I} c_{m_I} |I, m_I\rangle, \qquad (5.4)$$

kde koeficienty c_{m_I} jsou řádky matice diagonalizující matici \mathcal{H} . Pravděpodobnost přechodu mezi stavy $|\alpha_i\rangle$ a $|\alpha_f\rangle$ je podle 3.2 úměrná

$$P_{i \to j} \propto \left| \left\langle \alpha_{I,m_{I}}^{i} \left| \hat{H}_{rf} \right| \alpha_{I,\tilde{m}_{I}}^{f} \right\rangle \right|^{2} \propto \left| \sum_{m_{I},\tilde{m}_{I}} c_{m_{I}} c_{\tilde{m}_{I}} \left\langle I, m_{I} \right| \mathbf{B}_{rf} \cdot \hat{\mathbf{I}} \left| I, \tilde{m}_{I} \right\rangle \right|^{2} = \\ = \left| \sum_{m_{I},\tilde{m}_{I}} c_{m_{I}} c_{\tilde{m}_{I}} \left\langle I, m_{I} \right| B_{+} \hat{I}_{+} + B_{-} \hat{I}_{-} + B_{z} \hat{I}_{z} \left| I, \tilde{m}_{I} \right\rangle \right|^{2}, \qquad (5.5)$$

kde opět koeficienty c_{m_I} a $c_{\tilde{m}_I}$ jsou řádky matice diagonalizující matici \mathcal{H} a $B_{\pm} = \frac{B_x \pm i B_y}{2}$. Přepsáním složek vektoru \mathbf{B}_{rf} do sférických souřadnic $(B_{rf}, \vartheta, \varphi)$ a vyřešením působení operátorů \hat{I}_{\pm} a \hat{I}_z zůstanou nenulové jen tři druhy součinů $\langle I, m_I | I, \tilde{m}_I \rangle$ a výraz pro pravděpodobnost přechodu lze vyjádřit jako

$$P_{i \to j} \propto |\mathbf{B}_{rf}|^2 \left(D_{if} \cos^2 \vartheta + \frac{1}{4} \sin^2 \vartheta \left(G_{if} + J_{if} \cos 2\varphi \right) \right), \tag{5.6}$$

označíme-li symbolicky jednotlivé druhy nenulových součinů $\sum c_{m_I} c_{\tilde{m}_I} \langle I, m_I | \hat{I}_z | I, \tilde{m}_I \rangle$ jako $\mathcal{I}_z, \sum c_{m_I} c_{\tilde{m}_I} \langle \hat{I}, m_I | \hat{I}_+ | I, \tilde{m}_I \rangle$ jako \mathcal{I}_+ a $\sum c_{m_I} c_{\tilde{m}_I} \langle I, m_I | \hat{I}_- | I, \tilde{m}_I \rangle$ jako \mathcal{I}_- , pak koeficient D_{if} zahrnuje $\mathcal{I}_z \mathcal{I}_z$, koeficient J_{if} označuje $\mathcal{I}_+ \mathcal{I}_- + \mathcal{I}_- \mathcal{I}_+$ a koeficient G_{if} značí $\mathcal{I}_+ \mathcal{I}_+ + \mathcal{I}_- \mathcal{I}_-$. V polykrystalickém vzorku s náhodnou orientací zrn se úhlové závislosti $\cos^2 \vartheta$, $\sin^2 \vartheta$ a $\cos 2\varphi$ středují a výraz pro pravděpodobnost přejde na tvar

$$P_{i \to j} \propto |\mathbf{B}_{rf}|^2 \left(\frac{1}{3}D_{if} + \frac{1}{6}G_{if}\right),$$
 (5.7)

Vypočtené pravděpodobnosti jsou uvedeny v tabulce 5.7 a simulované spektrum na obrázku 5.23.

5.3 Interpretace naměřených a vypočtených spekter

5.3.1 Intenzity a polohy satelitů

Satelity ve spektrech vzorků LuIG

S růstem teploty směrem k teplotě magnetického přechodu se celková magnetizace obou železných podmříží v LuIG snižuje. To se projeví nejen poklesem rezonančních frekvencí hlavních čar. Grafické srovnání spekter měřených čar při dvou různých teplotách

Poloha	č.1	Poloha č.2		
$\vartheta = 54,7356^{\circ}$	$arphi=90^\circ$	$\vartheta = 90^{\circ}$	$\varphi=54,7356^\circ$	
Frekvence (MHz)	Rel. intenzita	Frekvence (MHz)	Rel. intenzita	
18,1787	1,1884	0,0025	0,5596	
35,3373	0,0070	0,4196	0,2294	
41,2738	0,0138	11,5178	0,1571	
50,2519	1,7283	38,4020	0,3700	
54,2072	0,0000	46,0366	1,5318	
59,4524	1,9004	49,9198	0,8182	
68,4306	4,8469	$84,\!4385$	1,9457	
$74,\!6592$	0,0000	$87,\!1030$	0,6896	
$76,\!6111$	1,9367	87,5226	0,6495	
94,7897	1,1648	$95,\!9563$	1,0502	
105,4087	0,0000	$98,\!6208$	0,7745	
109,7043	2,5031	99,0404	0,8644	
109,9965	3,1957	137,0228	0,3669	
128,8664	2,2911	137,4424	0,3520	
145,0416	1,0500	143,7408	0,6331	
$151,\!2703$	0,0050	143,7433	0,5179	
$159,\!6159$	2,3282	144,1604	0,5221	
164,2037	0,0028	144,1629	0,6378	
169,4490	0,6464	183,0593	0,2107	
205,4775	0,1929	183,4789	0,1808	
219,7009	0,2268	231,2634	0,0412	
$223,\!6561$	0,0703	231,2659	0,0477	
234,2751	0,0000	242,7812	0,0477	
269,6124	0,1587	242,7837	0,0406	
$273,\!9080$	0,0314	281,1832	0,0110	
310,8862	0,0001	281,1857	0,0108	
329,0649	0,0141	$327,\!2197$	0,0037	
379,3168	0,0035	327,2223	0,0042	

Tabulka 5.7: Vypočtené frekvence a relativní intenzity přechodů pro obě magneticky neekvivalentní polohy jader $^{175}\rm{Lu}.$



Obrázek 5.23: Simulované spektrum $^{175}\mathrm{Lu}$ v LuIG.

je znázorněno na obrázcích 5.24 a 5.25. Posun satelitních čar nesleduje přesně teplotní závislost frekvencí hlavních čar. Krystalograficky ekvivalentní konfigurace defektu

(substituentu, nečistoty) a rezonujícího jádra vedou ke shodným teplotním závislostem satelitních čar. Naopak, krystalograficky neekvivalentní vzájemné pozice defektu a rezonujícího jádra nemají stejné teplotní závislosti. Sledování teplotních posunů satelitních čar tak napomáhá jejich identifikaci. Frekvence hlavních čar a satelitů, které se podařilo identifikovat, jsou v tabulce 5.8.

Všechny znázorněné satelitní čáry jsou způsobeny obsazováním a poloh ionty lutecia namísto iontů železa, což způsobuje odlišné lokální hyperjemné pole na jádrech v okolí defektu. K identifikaci satelitních čar byl využit rozbor počtu satelitních čar generovaných příslušnými polohami na základě symetrie vůči směru magnetizace, a dále byla sledována analogie s jinými defekty a substitucemi v a polohách v granátech YIG např. v [12] a [15].

Označení satelitů je následující:

- Satelity způsobené rezonujícími jádry Fe v d polohách:
 - Lu(a)₁: jádro Lu se nachází v nejbližším *a* okolí, ve spektru by tomu měla odpovídat skupina čtyř splývajících stejně velkých satelitů. Ve spektrech lze rozlišit jeden samostatný a tři náhodně splývající satelity.
 - Lu(a)₂: jádro Lu se nachází v druhém nejbližším *a* okolí, ve spektrech by tomu měly odpovídat čtyři blízké satelity stejné intenzity, které však v naměřených spektrech nejsou dobře rozlišeny.
- Satelity způsobené rezonujícími jádry Fe v a polohách:
 - Lu(a)₁: jádro Lu se nachází v nejbližším a okolí mimo původní lokální osy S_6 . Lze rozlišit jeden ze čtyř očekávaných stejně velkých satelitů, ostatní splývají v levém okolí čáry a_2 .
 - Lu(a)₂: jádro Lu se nachází v druhém nejbližším *a* okolí mimo původní lokální osy S_6 . Opět lze rozlišit jeden ze čtyř očekávaných stejně velkých satelitů a zbylé tři splývají v levém okolí čáry a_2 .
 - Lu(a)₁^{S6}: jádro Lu se nachází v nejbližším *a* okolí na lokální ose S_6 . Ze dvou očekávaných satelitů s poměry intenzit 1:3 lze ve spektrech nalézt oba dva. Silnější satelit je těsně vpravo od čáry a_2 .

Integrální intenzity satelitních čar lze využít k určení koncentrace "antisite" defektů. Poměr integrální intenzity satelitní čáry k příslušné hlavní čáře je totiž přímo úměrný počtu rezonujících jader v dané poloze v okolí defektu, a tedy i koncentraci defektu Lu(a). Dále byla zkoumána závislost intenzity satelitů (v poměru k intenzitě hlavní čáry) na době žíhání jednotlivých vzorků LuIG. Graf závislosti je vynesen na obrázku 5.26. Rezonanční čáry železa mají v LuIG velké vlastní šířky, proto byla určena intenzita pouze u satelitů dostatečně vzdálených od hlavní čáry i ostatních satelitů, tj. satelit d čáry Lu(a)₁ na frekvenci 63,46 MHz a satelit a čar Lu(a)₁^{S6} na frekvenci 74,99 MHz.

Zvolené satelity sice jsou relativně daleko od ostatních čar, při určování intenzity je však nutno vždy odečíst pozadí způsobené širokými čarami rezonance jader lutecia,



Obrázek 5.24: Frekvenční posun satelitů Lu(a) příslušejících čáře $\rm Fe_d$ pro teploty 4,2 K a 77 K.



Obrázek 5.25: Frekvenční posun satelitů Lu(a) příslušejí
cích čarám $\rm Fe_{a1,2}$ pro teploty 4,2 K a 77 K.

Čára	frekvence (MHz) při 4.2K	frekvence (MHz) při 77K
Fe _d	64,57	63,92
$\longrightarrow Lu(a)_1$	$63,\!46$	$62,\!37$
$\longrightarrow Lu(a)_1$	64,11	63,09
$\longrightarrow Lu(a)_2$	64,78	64,10
$\mathrm{Fe}_{\mathrm{a1}}$	$74,\!62$	$74,\!02$
$\mathrm{Fe}_{\mathrm{a}2}$	75,74	$75,\!08$
$\longrightarrow Lu(a)_1$	$74,\!39$	$73,\!68$
$\longrightarrow Lu(a)_2$	$74,\!45$	73,78
$\longrightarrow Lu(a)_2^{S6}$	$74,\!99$	74,36
$\longrightarrow Lu(a)_2^{S6}$	$75,\!91$	75,24

Tabulka 5.8: Polohy čar $\rm Fe_d,$
 $\rm Fe_{a1},$ $\rm Fe_{a2}$ a satelitů "antisite" defektu
 Lu(a) pro teploty 4,2K a 77K.



Obrázek 5.26: Závislost poměru intenzity vybraných satelitů defektu Lu(a) k intenzitě hlavní čáry pro různě žíhané vzorky LuIG, ze spekter při teplotě 4,2K. Pro přehlednost jsou odpovídající si body spojeny čarou.

což může vnést chybu do určení integrálních intenzit. Získaná závislost poměrů na době žíhání není výrazná a je na úrovni chyb měření.

Koncentraci defektů Lu(a) v LuIG lze vypočítat z poměru integrální intenzity satelitu k intenzitě hlavní čáry a z násobnosti satelitu. Každý ze čtyř Lu(a)₁ satelitů u čáry d má poměr intenzity k hlavní čáře $\frac{c}{1-c}$ a menší ze dvou Lu(a)₁^{S6} satelitů u čar a má poměr $\frac{1}{2}\frac{c}{1-c}$, kde c značí koncentraci defektů v c podmříži. Koncentrace defektů Lu(a) v jednotlivých vzorcích uvádí tabulka 5.9. Poměry koncentrací jednotlivých atomů jsou naznačeny i v chemickém vzorci Lu_{3+x}Fe_{2-x}Fe₃O₁₂, v tabulce je uvedeno x pro jednotlivé vzorky. Hodnoty koncentrace Lu(a) v LuIG jsou srovnáním s [12] větší než hodnoty koncentrací Y(a) defektů ve vzorcích monokrystalů i filmů YIG vyrobených z fluxu (BaO/B₂O₃ nebo PbO/PbF₂/B₂O₃) nebo polykrystalických vzorků vyrobených keramickou techonologií. Snazší zabudování iontu Lu³⁺ do a polohy je v souladu s tím, že má iontový poloměr bližší nahrazovanému Fe³⁺.

Vzorek	koncentrace	zastoupení
LuIG _{15hod}	$0,016\pm0,002$	$x = 0,032 \pm 0,004$
LuIG _{15hod}	$0,014 \pm 0,003$	$x = 0,028 \pm 0,006$
LuIG _{15hod}	$0,013\pm0,002$	$x = 0,026 \pm 0,004$
$\rm YIG_{10hod}$	$0,002 \pm 0,002$	$x = 0,004 \pm 0,004$

Tabulka 5.9: Koncentrace "antisite" defektu Lu(a) ve vzorcích LuIG a Y(a) ve vzorku YIG.

Frekvenční polohy satelitů čar rezonance železa souvisí s poloměrem iontu způsobujícího defekt, pokud mají tyto iontu podobnou elektronovou strukturu. V práci [15] autoři studovali závislost vzdálenosti satelitu od hlavní čáry na iontovém poloměru pro ionty Sc, In a Y, v granátu YIG s patřičnými příměsemi. Do této závislosti byly přidány nalezené hodnoty pro ionty Lu, ovšem v krystalové mříži LuIG. I přes odlišný mřížový parametr však naměřené hodnoty zhruba respektují lineární závislost, viz. obr. 5.27, 5.28. Iontový poloměr lutecia 0, 861Å v oktaedrické poloze byl získán z [18].

Satelity ve spektrech vzorku YIG

U vzorku YIG se yttrium (analogicky se situací v LuIG) nachází v některých *a* polohách namísto železa. Vzhledem k podobným vlastnostem obou látek mají satelity Y(a) v YIG stejnou strukturu jako Lu(a) v LuIG a používáme pro ně obdobné značení. Polohy satelitů Y(a) jsou uvedeny v tabulce 5.10. Ve spektrech vzorku YIG^{10hod} jsou satelity relativně menší a málo zřetelné, takže hodnoty zjištěných intenzit jsou zatíženy větší relativní chybou než v případě Lu(a) defektů v LuIG. Koncentrace defektů Y(a) spočítaná z intenzit satelitů Y(a)₁ a Y(a)₂ příslušejících a_1 čáře je uvedena v tabulce 5.9. Poměry v koncentraci jednotlivých atomů lze naznačit v chemickém vzorci YIG jako: Y_{3+x}Fe_{2-x}Fe₃O₁₂. Tato hodnota koncentrace je podle [12] řádově stejná jako koncentrace Y(a) defektů ve vzorcích YIG vyrobených z fluxu PbO/B₂O₃ nebo stan-



Obrázek 5.27: Závislost frekvenční vzdálenosti satelitu oddčáry na poloměru i
ontu v defektu.



Obrázek 5.28: Závislost frekvenční vzdálenosti satelitů od a_1 resp. a_2 čáry na poloměru iontu v defektu.

Čára	frekvence (MHz) při 4.2 K
Fe_{d}	64,96
$\longrightarrow Y(a)_1$	64,48
Fe _{a1}	$75,\!05$
$\mathrm{Fe}_{\mathrm{a}2}$	$76,\!05$
$\longrightarrow Y(a)_1$	$74,\!82$
$\longrightarrow Y(a)_2$	74,86
$\longrightarrow Y(a)_2^{S6}$	$75,\!43$
$\longrightarrow Y(a)_2^{S6}$	$76,\!16$

dardní keramickou technologií a výrazně menší než u zde studovaných vzorků LuIG připravených stejnou technologií jako zkoumaný YIG (liquid mix).

Tabulka 5.10: Polohy čar Fe_d, Fe_{a1}, Fe_{a2} a satelitů "antisite" defektu Y(a) při teplotě 4,2 K.

Satelity ve spektrech vzorku Lu:YIG

U vzorku Lu:YIG jsou nalezené satelity způsobeny podílem iontů Lu³⁺ na obsazování c poloh, ve kterých jsou jinak rozmístěny ionty Y³⁺. Polohy satelitů Lu(c) jsou uvedeny v tabulce 5.11. Poměr intenzit satelitu Lu(c) u d čáry k intenzitě d čáry udává přímo poměr v zastoupení Lu a Y ve vzorku. Koncentrace Lu ve vzorku tedy vychází jako $c = 0,019\pm0,004$. Poměry v koncentraci jednotlivých atomů lze naznačit v chemickém vzorci (Lu-YIG) jako: Y_{3-x}Lu_xFe₂Fe₃O₁₂, kde $x = 0,057\pm0,012$.

Čára	frekvence (MHz) při 4.2K
Fe_{d}	64,96
$\longrightarrow Lu(c)$	63,74
$\longrightarrow Lu(c)$	63,83
$\mathrm{Fe}_{\mathrm{a}1}$	$75,\!08$
$\mathrm{Fe}_{\mathrm{a}2}$	$76,\!05$
$\longrightarrow Lu(c)$	$75,\!00$

Tabulka 5.11: Polohy čar Fe_d, Fe_{a1}, Fe_{a2} a satelitů Lu(c) při teplotě 4,2 K.

5.3.2 Šířka hlavních čar

Pro různě žíhané vzorky LuIG byl zkoumán vliv žíhání na šířku hlavních čar. Na šířku rezonančních čar má podobně jako na intenzity satelitů vliv koncentrace defektů

Jádro	výpočet	experiment
$\mathrm{Fe}_{\mathrm{a1}}$	34,3 T	$54,01 {\rm ~T}$
$\mathrm{Fe}_{\mathrm{a}2}$	34,3 T	$54,\!82~{ m T}$
Fe_{d}	-26,9 T	$46,74 {\rm ~T}$

Tabulka 5.12: Porovnání vypočtených a experimentálních výsledků hodnot hyperjemných polí na jádrech $^{57}{\rm Fe}.$

v krystalové mříži, s rostoucí koncentrací defektů se čáry rozšiřují. Detaily hlavních železných čar jsou znázorněny na obrázcích 5.29 a 5.30.



Obrázek 5.29: Srovnání hlavních čar $\rm Fe_d$ pro jednotlivé vzorky LuIG, po odečtení pozadí daného rezonancí lutecia.

Rozdíly mezi šířkami čar tří měřených vzorků LuIG jsou nepatrné. Ukazuje se tedy, že jak koncentrace "antisite" defektů tak šířky čar zůstávají dodatečným žíháním prakticky neovlivněny.

5.3.3 Srovnání simulace a experimentu

Spektrum 57 Fe

Srovnání *ab initio* vypočtených hyperjemných polí a naměřených hodnot na jádrech železa v polohách *a* a *d* je uvedeno v tabulce 5.12. Velký rozdíl v hodnotách polí je způsoben tím, že z výpočtů špatně vychází příspěvek k hyperjemnému poli od vnitřních elektronů, jak je vysvětleno v oddílu 3.2.5. Kvalitativně vycházejí velikosti polí ve správných poměrech, $|B_a| > |B_d|$.



Obrázek 5.30: Srovnání hlavních čar Fe_{a1} a Fe_{a2} pro jednotlivé vzorky LuIG, po odečtení pozadí daného rezonancí lutecia.

Spektrum ¹⁷⁵Lu

Porovnáním spektra ¹⁷⁵Lu s naměřenými spektry bylo dosaženo shody pouze na spodním oboru frekvencí. Část spektra ve vyšších frekvencích nebyla vypočteným spektrem ¹⁷⁵Lu pokryta. Proto jsme provedli ještě simulací spektra druhého izotopu lutecia, ¹⁷⁶Lu, neboť se vzhledem k vyššímu spinu a kvadrupólovému momentu (viz. tabulka 2.1) tohoto izotopu dalo očekávát spektrum ve vyšších frekvencích. Spektrum ¹⁷⁶Lu bylo simulováno stejným postupem jako spektrum ¹⁷⁵Lu. Vzhledem k vyššímu spinu však matice hamiltoniánu \hat{H} má rozměry 15x15 a pro každou polohu je možných 105 přechodů. Těchto 210 čar je rozprostřeno až k 1900 MHz, proto byla vybrána pouze oblast shodná s rozsahem měřených frekvencí. Z obou simulací byly dále odstraněny čáry s intenzitou nižší než 0,01% nejsilnější nasimulované čáry. Porovnání naměřeného spektra Lu^{15hod} a simulovaných spekter ¹⁷⁵Lu a ¹⁷⁶Lu (normovaných vzhledem k poměru přirozeného zastoupení těchto izotopů) jsou zobrazena na obr. 5.31 a 5.32.

Bylo dosaženo poměrně dobré shody vypočtených spekter se spektrem naměřeným. Intenzivní čáry simulovaného spektra ¹⁷⁵Lu leží ve frekvenčním pásu, kde byly experimentálně zjištěny silné čáry. Jednotlivé čáry si polohami přesně neodpovídají, vzhledem k dosažitelné přesnosti *ab initio* výpočtů z elektronové struktury. Je však zřejmé, že k interpretaci spektra je nezbytný předpoklad poměrně vysokých hodnot magnetických hyperjemných polí na jádrech Lu, takže magnetickou interakci není možno považovat za zanedbatelně malou vůči elektrické kvadrupólové interakci.

Spektrum⁸⁹Y

Rezonanční čáry jader yttria v polohách c_1 a c_2 YIG mají podle [19] šířky řádově 100 kHz a nacházejí se na frekvencích 3,7 MHz a 3,8 MHz, což je mimo frekvenční rozsah použitého spektrometru. Hodnoty hyperjemných polí pro obě polohy z tabulky 5.6



Obrázek 5.31: Srovnání vypočtených spekter $^{175}{\rm Lu}$
a $^{176}{\rm Lu}$ s naměřeným spektrem v Lu $^{15{\rm hod}}$ v rozsahu frekvenc
í 10 - 200 MHz.



Obrázek 5.32: Srovnání vypočtených spekter $^{175}{\rm Lu}$
a $^{176}{\rm Lu}$ s naměřeným spektrem v Lu $^{15{\rm hod}}$ v rozsahu frekvenc
í 180 - 550 MHz.

dávají teoretické hodnoty rezonančních frekvencí 4,29 a 4,91 MHz. Relativní poměr mezi vypočtenými a experimentálními hodnotami je velký, avšak absolutní rozdíl je srovnatelný s přesností výpočtů.

Kapitola 6

Závěr

Předložená diplomová práce se zabývá experimentálním a teoretickým studiem hyperjemných interakcí v železitých granátech. Cílem bylo srovnat pro tyto poměrně složité krystalové struktury experimentální spektra NMR/NQR a spektra simulovaná na základě výsledků ab initio výpočtů elektronové struktury. Vedle tohoto cíle byla experimentální spektra podrobně analyzována se záměrem získat informace o mikrostruktuře, zejména kationtových defektech.

Konkrétní výsledky jsou shrnuty v následujících bodech:

- 1. Ve zkoumaných vzorcích LuIG, YIG a Lu:YIG byla změřena spektra rezonance ⁵⁷Fe při teplotě 4,2 K a spektrální čáry byly přiřazeny železným iontům v polohách a a d. V okolí těchto hlavních čar bylo změřeno a identifikováno několik satelitních čar příslušejících "antisite" defektům Lu(a) v LuIG, Y(a) v YIG a Lu(c) v Lu:YIG. Z intenzit satelitních a hlavních čar byly vypočteny koncentrace těchto defektů v jednotlivých vzorcích. Pro různě žíhané vzorky LuIG byl prozkoumán vliv doby žíhání na šířku spektrálních čar a intenzity satelitů, vliv se prokázal jako zanedbatelný.
- 2. Na LuIG bylo změřeno široké spektrum rezonance jader lutecia na maximálním frekvenčním oboru umožněným použitým spektrometrem. Byla zjištěna komplikovaná struktura spektrálních čar, z nichž intenzivní čáry ve frekvenčním oboru 10-200 MHz byly přiřazeny spektru ¹⁷⁵Lu. Slabé čáry nalezené v oboru 300-500 MHz patrně pocházejí od izotopu ¹⁷⁶Lu, není však zcela vyloučen příspěvek od jader iontů lutecia ¹⁷⁵Lu zaujímajících oktaedrické polohy nominálně patřící iontům Fe³⁺.
- 3. Programem WIEN2000 byly provedeny *ab initio* výpočty z elektronové struktury a získány parametry hyperjemného magnetického pole a tenzoru gradientu elektrického pole. Do výpočtů magnetických polí byly v případě Lu a Y zahrnuty i opravy na spin-orbitální interakci (program Wien) a dipolární pole okolních iontů železa.
- 4. Pro srovnání experimentu a výsledků výpočtů bylo simulováno teoretické spektrum pro oba izotopy lutecia. Simulace spektrálního průběhu musela vzít v úvahu srovnatelné velikosti magnetické a elektrické hyperjemné interakce.

- 5. Výsledky srovnání ukázaly, že hyperjemné pole vypočtené na jádrech ⁵⁷Fe se od změřeného liší o 42% pro tetraedrickou polohu a o 36% pro oktaedrickou. Vypočtené hodnoty jsou menší, přitom však zachovávají kvalitativní relace (pořadí velikostí).
- 6. Vypočtená spektra izotopů lutecia byla porovnána s experimentálními spektry. Ukázal se souhlas s interpretací spektrálního oboru do $\approx 200~\rm MHz$ jakožto spektra $^{175}\rm Lu,$ což indikuje poměrně dobrou přesnost určení složek EFG tenzoru, který má hlavní vliv na frekvenční šířku spektra.
- 7. Vypočtené hyperjemné pole na $^{89}{\rm Y}$ v YIG souhlasí s přesností 0,5 T s experimentem v [19].

Srovnání výsledků experimentu a současných *ab initio* výpočtů ukázalo, že přesnost výsledků výpočtů je v případě hyperjemných interakcí lepší v určení jejich hodnot na jádrech nemagnetických iontů.

Literatura

- Sedlák B., Kuz'min N. R. (1977): Jaderné resonanční metody ve fyzice pevných látek. SPN, Praha.
- [2] Winkler G. (1981): *Magnetic Garnets*. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig/Wiesbaden.
- [3] Krupička S. (1969): Fyzika feritů a příbuzných magnetických kysličníků. Academia, Praha.
- [4] Novák P., Kuneš J., Pickett W. E., Wei Ku, Wagner F. R. (2003): Self-interaction correction and contact hyperfine field. Phys. Rev. B 67, 140403(R)
- [5] Coehoorn R. (1996): Improved analysis of hyperfine fields in Fe, Co and Ni, and application to orbital magnetism in intermetallic compounds. J. Magn. Mater. 159, 55-63
- [6] Euler F., Bruce J.A. (1965), Acta Crystallographica 19, 971-978
- [7] Bonnet M., Delapalme A., Fuess H., Thomas M. (1975), Acta Cryst. B 31, 2233-2240
- [8] Gonamo R., Hunt E., Meyer H., Harris A. B. (1966): Sublattice magnetization in several rare-earth and yttrium iron garnets by means of ⁵⁷Fe NMR. J. Appl. Phys. 37, 1322
- Gonamo R., Hunt E., Meyer H. (1967): Sublattice magnetization in yttrium and lutetium iron garnets. Phys. Rev. 156, 521
- [10] Myers S. M., Gonamo R., Meyer H. (1968): Sublattice magnetization of several rare-earth iron garnets. Phys. Rev. 170, 513
- [11] Le Dang Khoi, Rotter M. (1971): ¹⁷⁵Lu nuclear quadrupole resonance in lutetium iron garnet. Phys. Letters A 34, 382-383
- [12] Novák P., Englich J., Štěpánková H., Kohout J., Lütgemeier H., Wagner K., Tolksdorf W. (1997): Antisite Defects in Yttrium Iron Garnet. J. Phys. IV France 7, C1, 283

- [13] Novák P., Englich J., Štěpánková H., Kohout J., Lütgemeier H., Wagner K., Tolksdorf W. (1995): Evidence for Magnetic Interactions between Distant Cations in Yttrium Iron Garnet. Phys. Rev. Letters 75, 545-548
- [14] Englich J., Brabenec M., Novák P., Lütgemeier H. (1985): Anisotropy of hyperfine field in diamagnetically substituted YIG. J. Magn. Mater. 50, 74-82
- [15] Štěpánková H., Kohout J., Novák P., Englich J., Caspary E.-G., Lütgemeier H. (1998): Dependence of ⁵⁷Fe hyperfine field in yttrium iron garnet on ionic radius of diamagnetic defects: NMR study. Aust. J. Phys. 51, 437-452
- [16] Blaha P., Schwarz K., Madsen G. K. H., Kvasnicka D., Luitz J. (2001): Wien2k, an augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties. Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria. ISBN 3-9501031-1-2
- [17] Kokalj A. (1999): XCrySDen, a new program for displaying crystalline structures and electron densities. J. Mol. Graphics Modelling 17, 176-179
- [18] Shannon R. D. (1976): Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halieds and chalcogenides. Acta Cryst. A 32, 751
- [19] Šemjakov A. A., Savosta M. M. (1993): Jadernyj Magnitnyj rezonans ⁸⁹Y v yttrievom ferite-granate. Fizika tverdovo tela 35, 236-238