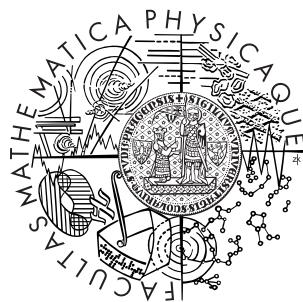


Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

DIPLOMOVÁ PRÁCE



Kateřina Cvešperová

Hyperjemné interakce v hexagonálních feritech

Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí diplomové práce: prof. RNDr. Helena Štěpánková CSc.
Studijní program: fyzika, učitelství fyziky pro SŠ v kombinaci
s odbornou fyzikou

2011

Na tomto místě bych ráda poděkovala prof. RNDr. Heleně Štěpánkové, CSc. za odborné vedení mé diplomové práce, poskytnutí podkladů a cenných rad. Dále pak děkuji Mgr. Vojtěchu Chlanovi, PhD. a Mgr. Karlu Kouřilovi za pomoc při měření a odborné konzultace.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala 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

Kateřina Cvešperová

Název práce: Hyperjemné interakce v hexagonálních feritech

Autor: Bc. Kateřina Cvešperová

Katedra: Katedra fyziky nízkých teplot

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

Abstrakt: Jaderná magnetická rezonance (NMR) je metoda, které poskytuje s velmi dobrým rozlišením informace o velikosti hyperjemného magnetického pole přítomného na jádrech izotopů s nenulovým jaderným spinem. Hyperjemné magnetické pole je citlivé na lokální uspořádání atomů v okolí rezonujícího jádra. Změny hyperjemného pole je pak možno sledovat v závislosti na změnách okolí vyvolaných např. substitucí ve studované struktuře. V této práci jsou měřena a interpretována spektra NMR jader ^{57}Fe ve strontnatých hexagonálních feritech magnetoplumbitové struktury obsahujících substituce trojmocnými kationty (Nd^{3+} , Pr^{3+}) v krystalografických pozicích dvojmocných kationtů Sr^{2+} . Experimenty jsou prováděny při nízkých teplotách (4.2 K). Cílem práce je určení vlivu sledovaných substitucí na hyperjemné interakce v měřených oxidech.

Klíčová slova: NMR, hexagonální ferity typu M, substituce vzácných zemin, hyperjemné pole

Title: Hyperfine interaction in hexagonal ferrites

Author: Bc. Kateřina Cvešperová

Department: Department of Low-Temperature Physics

Supervisor: prof. RNDr. Helena Štěpánková CSc.

Abstract: Nuclear magnetic resonance is a method, which provides information about the magnitude of hyperfine field present on isotope's nuclei with non-zero spin. The hyperfine field is sensitive to the local ordering of atoms surrounding the nuclei. The hyperfine field changes can be observed in response to changes in surroundings caused by substitution. The NMR spectra of ^{57}Fe nuclei in the hexagonal ferrites with magnetoplumbit structure which contain cation substitution of trivalent cations (Nd^{3+} , Pr^{3+}) in crystallographic position of divalent cations Sr^{2+} are measured and interpreted in this work. All experiment are measured at 4.2 K and we investigate the influence of the cation substitution on hyperfine field in the measured oxides.

Keywords: NMR, M type hexagonal ferrites, rare-earth substitution, hyperfine field

Obsah

1	Úvod	5
1.1	Motivace	5
1.2	Cíl práce	5
1.3	Členění	6
2	Teorie NMR	7
2.1	Princip NMR	7
2.2	Blochovy rovnice	10
2.3	Pulsní metody	12
3	Hexagonální ferity	14
3.1	Krystalová struktura	14
3.2	Magnetická struktura	17
3.3	Kationtové substituce	20
4	NMR v magnetických oxidech	22
4.1	NMR v magnetikách	22
4.2	NMR v hexagonálních feritech typu M	25
4.3	Analýza vlivu substituce vzácnými zeminami v magnetických granátech	26
5	Výsledková část	28
5.1	Vzorky	28
5.2	Spektrometr	30
5.3	Parametry měření	31
5.4	Výsledky měření spekter NMR	36
5.5	Analýza výsledků a diskuze	43
6	Závěr	59

Literatura	60
Příloha	63

Kapitola 1

Úvod

1.1 Motivace

Hexagonální ferity magnetoplumbitové struktury jsou používány jako tvrdé magnetické materiály již mnoho let [1] a mají i další použití např. v mikrovlnné technice [2]. Jednoosá magnetokrystalová anizotropie je hlavním důvodem jejich dobrých magnetických vlastností. Nejznámějšími zástupci hexagonálních feritů typu M jsou $BaFe_{12}O_{19}$ a $SrFe_{12}O_{19}$. Pro pochopení souvislostí makroskopických vlastností a mikrostruktury jsou studovány lokálními metodami, mezi něž patří metody sledující hyperjemné magnetické pole na atomových jádrech. Předmětem výzkumu u těchto materiálů jsou kationtové substituce, které optimalizují hodnoty nasycené magnetizace a koercivity (tj. schopnosti permanentního magnetu odolávat demagnetizaci vnějším magnetickým polem). Dobrých výsledků bylo dosaženo např. u substitucí La^{3+} , kdy s rostoucí koncentrací substituce dochází k nárůstu magnetokrystalové anizotropie [3].

1.2 Cíl práce

Předmětem této práce je studium vlivu substitucí iontů vzácných zemin na hyperjemné pole v hexagonálních feritech. Hyperjemné magnetické pole je citlivé na lokální uspořádání atomů a elektronovou strukturu, přičemž nejlepšího rozlišení je dosaženo metodami jaderné magnetické rezonance (NMR).

Konkrétní úkoly a cíle této diplomové práce jsou následující:

- Osvojení základů měření na magneticky uspořádaných látkách při nízkých teplotách

- Seznámení se s dosavadními NMR studiemi hyperjemných interakcí v hexagonálních feritech
- Měření NMR spekter jader ^{57}Fe na vzorcích substituovaných hexaferitů $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$ a $Sr_{1-x}Pr_xFe_{12}O_{19}$, kde kationty vzácné zeminy Nd^{3+} a Pr^{3+} nahrazují kationy Sr^{2+}
- Interpretace spekter a vyhodnocení parametrů hyperjemných interakcí z experimentálních dat

1.3 Členění

Teoretická část (kap.2) popisuje principy metody nukleární magnetické rezonance včetně popisu pulsních metod používaných při měření na vzorcích magneticky uspořádaných látek.

Třetí kapitola pojednává o krystalové a magnetické struktuře hexagonálních feritů. Obsahuje popis magnetoplumbitové struktury a základní informace o substitucích. V této kapitole jsou též stručně zmíněny základní pojmy týkající se ferimagnetických materiálů (výměnné interakce, magnetokrystalová anizotropie a doménová struktura).

Ve 4. kapitole jsou shrnutý specifické rysy NMR v magneticky uspořádaných látkách, známé parametry spekter ^{57}Fe NMR hexagonálních feritů magnetoplumbitové struktury a poznatky o vlivu substitucí v magnetických oxidech na hyperjemné pole.

Stěžejní částí práce je pátá kapitola s výsledky získanými v rámci řešení diplomového úkolu. Zde jsou uvedeny charakteristiky vzorků získané jinými metodami, popsán postup měření spekter ^{57}Fe NMR a zobrazena spektra obou studovaných sérií vzorků. Dále je rozebrán vliv substituce z pohledu okolí iontů železa v různých krystalografických polohách a jsou diskutovány změny ve spektrálním průběhu vyvolané substitucemi.

V závěru této diplomové práce jsou shrnutý zjištěné výsledky.

Kapitola 2

Teorie NMR

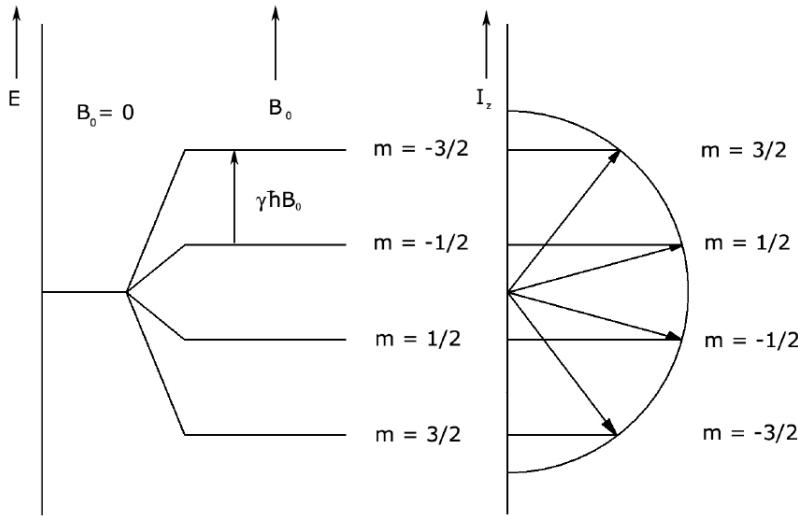
2.1 Princip NMR

Mikroskopický popis

Při jevu NMR dochází k rezonančnímu chování v interakci mezi jádry atomů s nenulovým vlastním momentem hybnosti (spinem) doprovázeným magnetickým dipólovým momentem a vnějším magnetickým polem. Vztah operátorů redukovaného spinu $\hat{\mathbf{I}}$ a magnetického dipolu $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ je dán gyromagnetickým poměrem [4, str.11] a redukovanou Planckovou konstantou jako

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \gamma \hbar \hat{\mathbf{I}}. \quad (2.1)$$

Pokud takovou částici vložíme do vnějšího magnetického pole o indukci \mathbf{B}_0 , dochází k tzv. Zeemanově interakci mezi magnetickým momentem $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ a magnetickým polem \mathbf{B}_0 . Pro jednodušší popis volíme pole orientované ve směru osy z , tj. $\mathbf{B}_0 = (0, 0, B_0)$. Pro danou hodnotu spinového kvantového čísla I je bez magnetického pole stacionární hladina energie $(2I+1)$ -násobně degenerovaná. Interakce s magnetickým polem degeneraci dejme a výsledkem je Zeemanův multiplet, kdy každá hladina bude mít jinou hodnotu energie a bude odpovídat možnostem natočení spinu v magnetickém poli. Na Obr. 2.1 je znázorněna situace pro $I = 3/2$.



Obr. 2.1 Stacionární hladiny energie Zeemanova multipletu (vlevo) a projekce spinu do směru $B_0 \parallel z$ (vpravo). Podle [4, str.24].

Vzdálenost hladin Zeemanova multipletu udává vztah

$$\Delta E = |\gamma| \hbar B_0. \quad (2.2)$$

Aplikujeme-li na částici ve statickém magnetickém poli časově proměnné pole \mathbf{B}_1 ($B_1 \ll B_0$) [4, str. 25] s konstantní amplitudou, rotující v rovině xy úhlovou rychlostí $\boldsymbol{\omega}$, může toto pole indukovat přechody mezi sousedními hladinami v Zeemanově multipletu. Tento přechod je spojený s absorpcí nebo emisí kvanta ΔE , které můžeme vyjádřit jako $\Delta E = \hbar\omega_0$. Tímto nám podmínka (2.2) přechází na tvar podmínky pro Larmorovu rezonanční frekvenci

$$\omega_0 = |\gamma| B_0. \quad (2.3)$$

Podmínka $\omega = \omega_0$ pro úhlovou rychlosť pole \mathbf{B}_1 je nutná k tomu, aby mohlo docházet k přechodům mezi hladinami Zeemanova multipletu.

Makroskopický popis

Pro klasický popis uvažujme jádro s magnetickým momentem $\boldsymbol{\mu}$ a momentem hybnosti \mathbf{I} , mezi kterými platí tato závislost

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \hbar \mathbf{I}. \quad (2.4)$$

Nachází-li se toto jádro v homogenním statickém magnetickém poli s indukcí \mathbf{B}_0 , pak pro magnetický moment platí pohybová rovnice

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma(\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_0). \quad (2.5)$$

Pro snadnější řešení zvolme neinerciální soustavu $S' = (x', y', z' = z)$ rotující konstantní úhlovou rychlostí $\boldsymbol{\omega}$ kolem osy z . Pohybová rovnice v této soustavě přechází na tvar [4, str. 57]

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma(\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_{\text{eff}}), \quad (2.6)$$

kde efektivní pole \mathbf{B}_{eff} má tvar

$$\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B}_0 + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma}. \quad (2.7)$$

Bereme-li za $\boldsymbol{\omega}$ hodnotu $\boldsymbol{\omega}_0 = -\gamma\mathbf{B}_0$, bude pak magnetický moment vůči soustavě S' nehybný a v laboratorní soustavě S bude opisovat kuželovou plochu kolem osy z . Můžeme tedy říct, že koná precesní pohyb, tzv. Larmorovu precesi, s úhlovou rychlostí $\boldsymbol{\omega}_0$, kterou nazýváme Larmorovou frekvencí. Vztah mezi velikostí vektorů $\boldsymbol{\omega}_0$ a \mathbf{B}_0

$$\omega_0 = |\gamma|B_0 \quad (2.8)$$

je analogií (2.3) při kvantovém popisu.

Působí-li na částici kromě statického pole \mathbf{B}_0 orientovaného ve směru osy z ještě pole \mathbf{B}_1 kruhově polarizované v rovině xy , volíme rotující soustavu S' podobně, ale s podmínkou, že osa x' bude rovnoběžná s vektorem \mathbf{B}_1 . Dostáváme opět rovnici (2.6), kde pro efektivní pole \mathbf{B}_{eff} platí

$$\mathbf{B}_{\text{eff}} = \left(B_0 + \frac{\omega_z}{\gamma} \right) \mathbf{k} + B_1 \mathbf{i}, \quad (2.9)$$

kde \mathbf{i} je jednotkový vektor ve směru osy x , \mathbf{k} jednotkový vektor ve směru osy z a ω_z z-tová složka úhlové rychlosti vektoru \mathbf{B}_1 . V analogii s předchozím případem bude magnetický moment v rotující soustavě konat precesní pohyb kolem efektivního pole \mathbf{B}_{eff} s Larmorovou frekvencí pro rotující soustavu $\boldsymbol{\omega}'_0$

$$\boldsymbol{\omega}'_0 = -\gamma \mathbf{B}_{\text{eff}}. \quad (2.10)$$

V soustavě spojené s laboratoří magnetický moment rotuje kolem osy z s úhlovou rychlostí ω , složením těchto dvou pohybů získáváme precesi spojenou s nutací.

Odpovídá-li frekvence kruhově polarizovaného pole \mathbf{B}_1 Larmorově frekvenci pro statické pole \mathbf{B}_0 (2.8), pak se efektivní pole redukuje na hodnotu

$$\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B}_1. \quad (2.11)$$

Tento stav nazveme jevem magnetické rezonance. Magnetický moment v tomto případě preceduje kolem osy x' s úhlovou rychlostí $\omega' = \gamma B_1$. Byl-li magnetický moment v čase $t = 0$ ve směru pole \mathbf{B}_0 , pak úhel precese kolem $\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B}_1$, tj. úhel který svírá osa z a x' , je $\pi/2$.

Necháme-li kruhově polarizované pole \mathbf{B}_1 s frekvencí ω_0 , působit pouze po určitou dobu τ , dojde pouze k pootočení vektoru magnetického momentu v rovině y', z' o úhel $\varphi = \gamma B_1 \tau$. Po skončení působení pole \mathbf{B}_1 bude magnetický moment opět precedovat kolem směru pole \mathbf{B}_0 . Tímto postupem jsme schopni pomocí kruhově polarizovaného pole měnit úhel precese kolem \mathbf{B}_0 . Této skutečnosti se využívá při měření magnetické rezonance pulsními metodami. Pulsy pole \mathbf{B}_1 , tzv. radiofrekvenční pulsy, pro které je $\varphi = \pi/2, \pi$ atd., se nazývají $\pi/2$ -pulsy, π -pulsy, apod.

2.2 Blochovy rovnice

Při bližším rozboru jevu NMR je potřeba vzít v úvahu, že zkoumané makroskopické objekty obsahují velké množství gyromagnetických částic, které mohou ve vzorku interagovat mezi sebou i se svým okolím. Pro makroskopický popis chování systému jaderných magnetických momentů je potřeba zavést veličinu charakterizující celkový magnetický moment systému, a to jadernou magnetizaci \mathbf{M} , která je vektorovým součtem všech magnetických momentů $\boldsymbol{\mu}$ obsažených v jednotkovém objemu vzorku. Pro nulové vnější pole jsou jednotlivé magnetické momenty rozděleny rovnoměrně do všech směrů a magnetizace je nulová. Vložíme-li však vzorek do statického magnetického pole (např. $\mathbf{B}_0 = (0, 0, B_0)$), vznikne nenulová magnetizace $\mathbf{M} = (0, 0, M_0)$ ve směru pole. Ustavení rovnováhy neproběhne okamžitě po „zapnutí“ pole, nýbrž složka magnetizace ve směru pole M_z relaxuje k rovnovážné hodnotě M_0 s exponenciální závislostí

$$M_0 - M_z = M_0 \cdot e^{-\frac{t}{T_1}}, \quad (2.12)$$

kde t je čas po zapnutí pole a T_1 , tzv. podélná relaxační doba. Při ustavování rovnováhy se s hodnotou M_z mění i energie spinového systému, protože energii

jednotlivých magnetických momentů můžeme vyjádřit jako

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0. \quad (2.13)$$

Celý systém si vyměňuje energii s jinými stupni volnosti v látce (např. rotační a translační pohyby molekul). Souhrn všech těchto stupňů volnosti, se kterými systém interahuje, se nazývá mřížka a konstanta T_1 se nazývá spin-mřížková relaxační doba.

Natočíme-li po ustálení rovnováhy (tj. když magnetizace dosáhne hodnoty M_0) magnetické pole \mathbf{B}_0 do nového směru \mathbf{B}_0^1 , vytvoříme novou počáteční příčnou a podélnou složku magnetizace vzhledem k \mathbf{B}_0^1 . Podélná složka M_z^1 opět relaxuje analogicky dle (2.12) a rotující příčná složka M_p^1 postupně klesá až k nule. Toto klesání způsobují dva procesy: magnetické momenty se stáčí k novému směru magnetického pole a jednotlivé momenty mají rozdílné úhlové rychlosti precese (fluktuující v čase). Příčné složky momentů, které v počátku měly všechny stejný směr, v důsledku různých úhlů daných precesí vytvoří postupně „vějíř“ kolem směru pole \mathbf{B}_0^1 . Pokles příčné složky magnetizace M_p lze popsát následující závislostí

$$M_p = M_{p0} \cdot e^{-\frac{t}{T_2}}; \quad (2.14)$$

více např. v [4, str. 61]. Časová konstanta T_2 se nazývá příčná nebo také spin-spinová relaxační doba. Při procesu zániku příčné složky magnetizace nedochází k předávání energie mezi spinovým systémem a mřížkou. Pro pevné látky jsou často rozdílné úhlové rychlosti precese dominantním jevem spin-spinové relaxace a platí $T_2 \ll T_1$, u izotropních kapalin může dojít i k situaci, kdy $T_2 \approx T_1$. Časové změny složek magnetizace vyvolané relaxačními procesy vyjadřují rovnice

$$\begin{aligned} \left(\frac{dM_{x,y}}{dt} \right)_{rel} &= -\frac{M_{x,y}}{T_2} \\ \left(\frac{dM_z}{dt} \right)_{rel} &= -\frac{M_z - M_0}{T_1}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Kombinací těchto rovnic s (2.5) dostaneme pohybové rovnice pro magnetizaci ve vnějším magnetickém poli \mathbf{B} , tzv. Blochovy rovnice

$$\begin{aligned} \left(\frac{dM_{x,y}}{dt} \right) &= \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B})_{x,y} - \frac{M_{x,y}}{T_2} \\ \left(\frac{dM_z}{dt} \right) &= \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B})_z - \frac{M_z - M_0}{T_1}, \end{aligned} \quad (2.16)$$

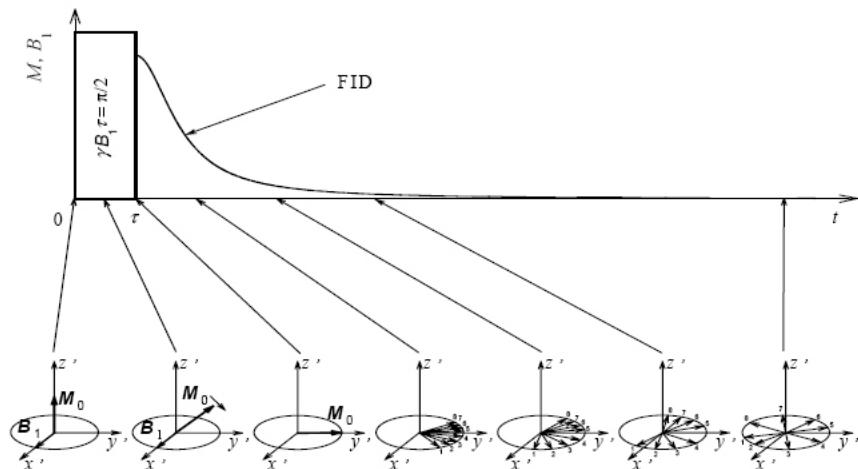
kde pole \mathbf{B} má dvě složky: pole \mathbf{B}_0 ve směru osy z a časově proměnné pole \mathbf{B}_1 v rovině xy , pro které platí $B_1 \ll B_0$. Blochovy rovnice slouží k popisu jevu magnetické rezonance včetně zahrnutí relaxačních procesů pomocí veličin T_1 a T_2 , magnetická pole $\mathbf{B}_0, \mathbf{B}_1$ jsou zde chápána jako lokální pole působící na rezonující částici.

2.3 Pulsní metody

Signál spinového echa

Precedující příčná složka jaderné magnetizace je po aplikaci radiofrekvenčního pulsu velmi malá, ale detekovatelná. Rotující magnetizace generuje rotující magnetické pole, které můžeme detektovat pomocí napětí vyvolaného změnou indukčního toku závity vhodně konstruované cívky vložené do tohoto pole. Toto oscilující napětí nazýváme NMR signál nebo signál volné precese (free-induction decay, FID).

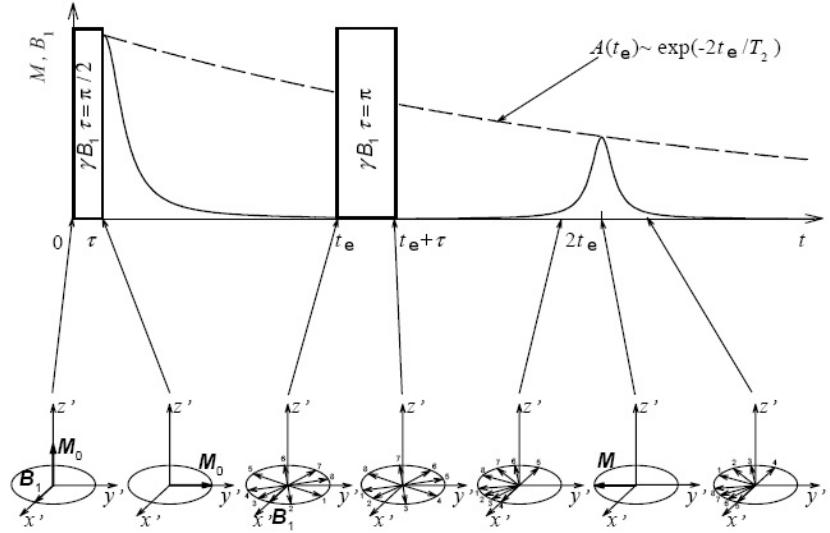
Aplikujeme-li na magnetizaci $\pi/2$ -puls, je po skončení pulsu příčná složka magnetizace maximální a relaxuje dle (2.14). Rozfázování jednotlivých momentů jako důsledek různých Larmorových frekvencí je zobrazeno na (Obr. 2.2). Toto rozdělení frekvencí (tzv. NMR spektrum) má praktický význam, je-li při poklesu příčné složky magnetizace jevem dominantním. V tomto případě není časová závislost amplitudy příčné složky, kterou získáme z FIDu, jednoduše exponenciální, ale dává nám přímo Fourierův obraz spektra NMR.



Obr. 2.2 Signál volné precese po aplikaci $\pi/2$ -pulsu. Vyznačena je obálka radiofrekvenčního signálu.

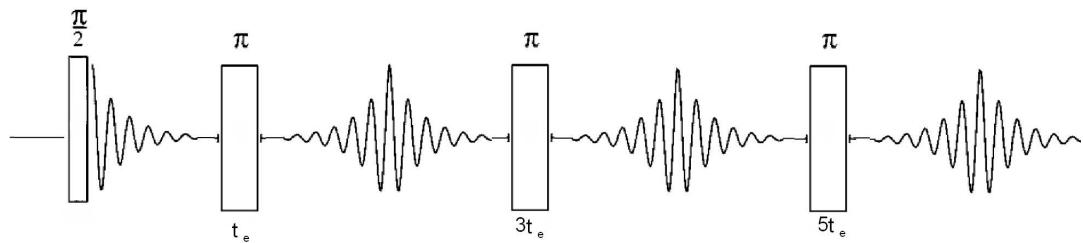
Pokud po odeznění signálu FID aplikujme v čase t_e další π -puls, dojde v čase $2t_e$ k opětovné koherenci příčných složek magnetických momentů a vzniku signálu spinového echa (Obr. 2.3). Časový průběh v narůstající i klesající části odpovídá časovému průběhu signálu FID, intenzita však bude nižší, protože relaxace mag-

netizace stále probíhá. Této skutečnosti se využívá pro měření relaxační doby T_2 .



Obr. 2.3 Aplikace π -pulsu v čase t_e po $\pi/2$ -pulsu a vznik spinového echo. Vyznačena je obálka radiofrekvenčního signálu.

Aplikujeme-li v sekvenci pro spinové echo další π -pulsy, vždy s časovým odstupem t_e od předcházejícího, dostaneme sérii spinových ech, viz. Obr.2.4. Tato sekvence se nazývá Carr-Purcellova. V modifikované verzi CPMG (podle autorů Carr, Purcell, Meiboom, Gill) se fáze radiofrekvenčního pole π -pulsů liší o $\pi/2$ od prvního π -pulsu. Tato verze odstraňuje vliv nepřesnosti v nastavení π -pulsů.



Obr. 2.4 Carr-Purcellova multipulsní sekvence.

Kapitola 3

Hexagonální ferity

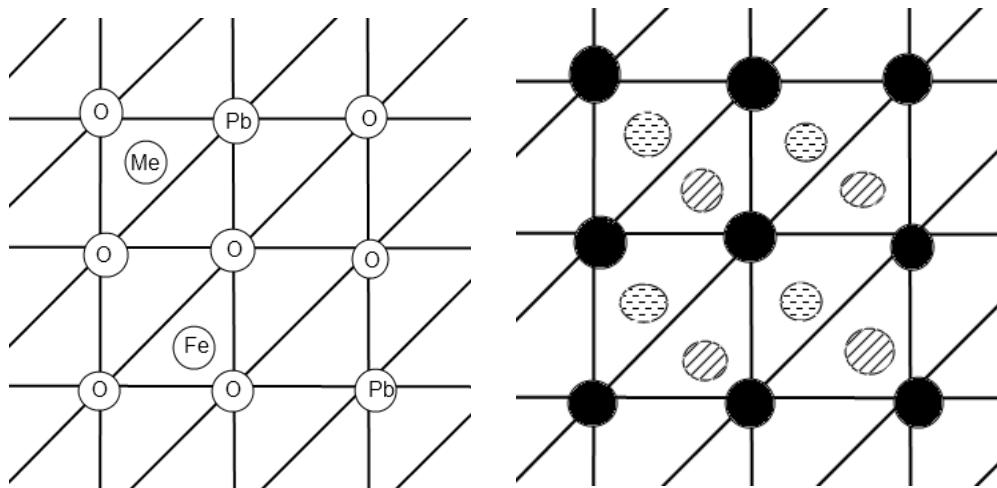
3.1 Krystalová struktura

Hexagonální ferity představují velkou skupinu sloučenin s danou množinou složení a krystalovou strukturou. Jejich složení vyjadřuje stechiometrický vzorec $k(A^{2+}O).m(Me^{2+}O).n(Fe_2^{3+}O_3)$, kde A^{2+} je kationt s iontovým poloměrem blízkým poloměru kyslíkového iontu (nejčastěji Ba, Sr, Pb ...) a Me^{2+} je dvojmocný kationt železa nebo podobně velký kationt. Pro celá čísla k, m, n platí: $k, n > 0$, $m \geq 0$ a obvykle $n \gg k, m$. Hexagonální ferity můžeme rozdělit do několika skupin podle strukturního typu. Nejvýznamnější uvádí Tab.3.1 [5, kap. 2.1]

typ	složení	posloupnost bloků v el.buňce
M	$AO. 6Fe_2O_3$	RSR*S*
W	$AO. 2MeO. 8Fe_2O_3$	RSSR*S*S*
Y	$2AO. 2MeO. 6Fe_2O_3$	3(ST)
Z	$3AO. 2MeO. 12Fe_2O_3$	RSTS R*S*T*S*
X	$2AO. 2MeO. 14Fe_2O_3$	3(RSR*S*S*)
U	$4AO. 2MeO. 18Fe_2O_3$	RSR*S*T*S*

Tab.3.1 Přehled typů struktur, jejich složení a posloupnost bloků tvořících danou strukturu.

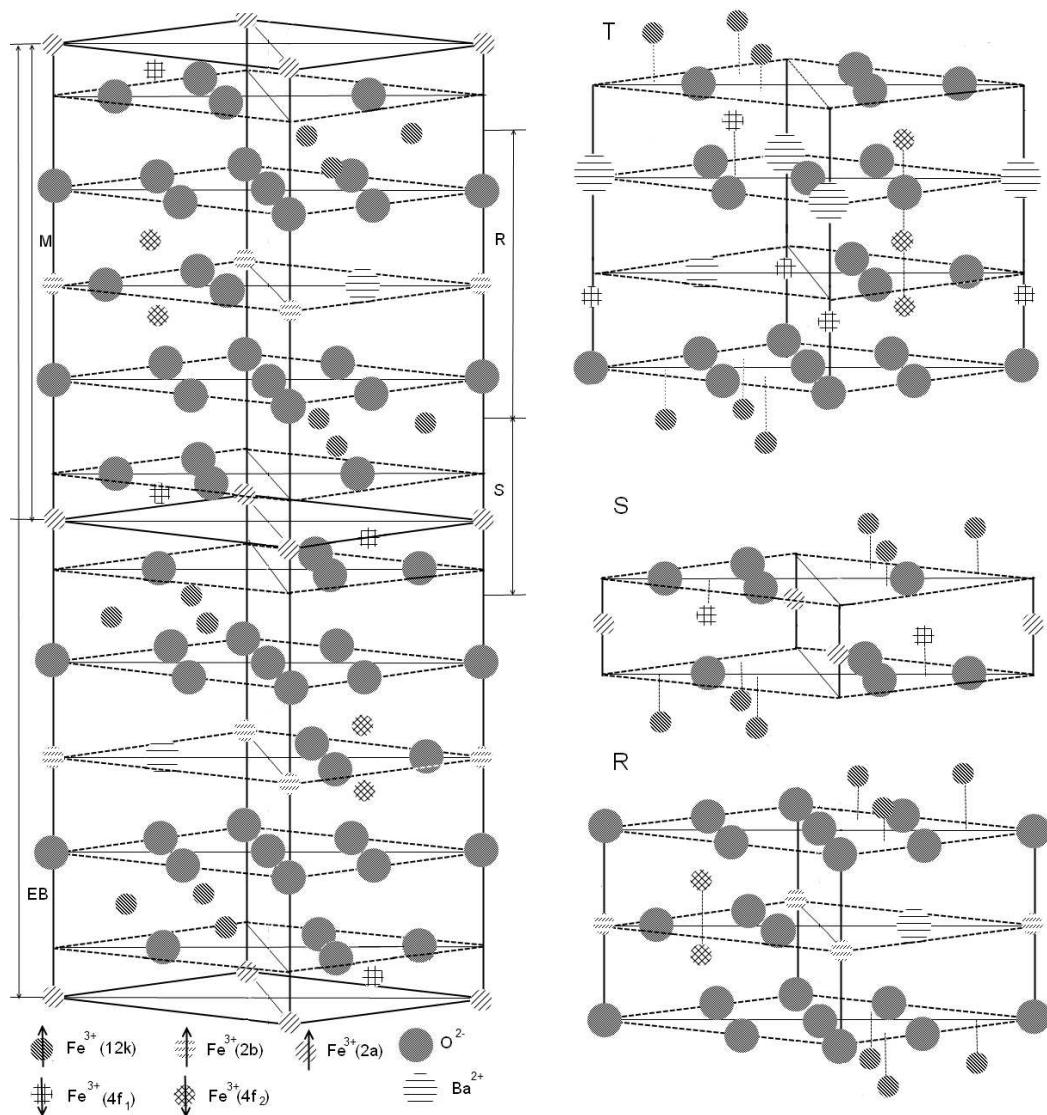
Hexagonální strukturu tvoří na sebe skládané těsně uspořádané roviny, kdy v některých těchto rovinách jsou kyslíkové ionty nahrazeny A^{2+} a některé z dutin vzniklých tímto vrstvením jsou vyplněny ionty Me^{2+} nebo Fe^{3+} , viz Obr.3.2.



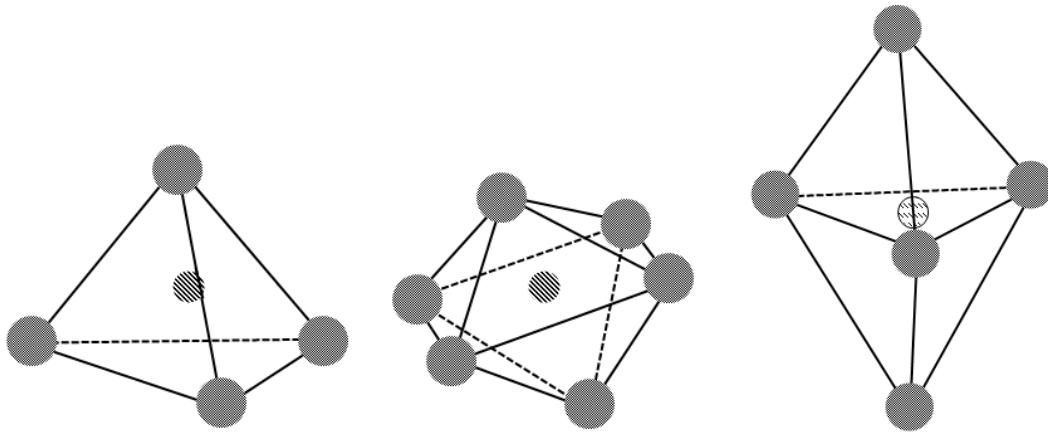
Obr. 3.2 Těsné uspořádání kyslíkové roviny s těžkým iontem Pb^{2+} a ionty Fe^{3+} a Me^{2+} v dutinách (vlevo). Model těsného uspořádání pro tři roviny (černá - A, šrafováná - B, čárkovaná - C) (vpravo).

Jednotlivé typy hexaferitů se liší posloupností kladení kyslíkových vrstev. Pro snazší popis struktury si definujeme tři bloky S, R a T (Obr.3.3) jako posloupnost menšího počtu těsně uspořádaných kyslíkových rovin. Blok S tvoří dvě roviny (vrstvené AB, BC nebo AC), blok R tři roviny (vrstvené jako ABA a ekvivalentní), v nichž prostřední obsahuje těžký kationt A^{2+} , a blok T tvoří 4 roviny (vrstvené jako ACAC a ekvivalentní), kde vnitřní dvě obsahují těžké kationty A^{2+} . Posloupnost skládaní jednotlivých bloků pak charakterizuje daný typ struktury hexaferitů (Tab.3.1).

Krystalografická struktura hexagonálních feritů typu M se nazývá **magnetoplumbitová** a je odvozena od minerálu magnetoplumbitu $PbO \cdot 6Fe_2O_3$. Popisuje ji vzorec RSR^*S^* (Tab.3.1), kde * značí rotaci kolem osy c o 180° vzhledem k předcházejícímu bloku stejného typu. Elementární buňku (EB) tvoří dvě molekuly látky (M) a polohu iontů v elementární buňce znázorňuje Obr.3.3. Z obrázku je také vidět, že ionty železa Fe^{3+} se v magnetoplumbitové struktuře vyskytují v pěti neekvivalentních krystalografických polohách označených jako $12k$, $4f_1$, $4f_2$, $2a$, $2b$. Kyslíkové anionty obklopující iont železa tvoří v případě poloh $12k$, $4f_2$, $2a$ vrcholy oktaedru, v případě poloh $4f_1$ jde o tetraedr a pro $2b$ je to trigonální bipyramida (Obr.3.4)



Obr. 3.3 Elementární buňka magnetoplumbitové struktury (vlevo) a základní stavební bloky R, S, T (vpravo).



Obr. 3.4 Uspořádání kyslíkových aniontů kolem iontů železa: tetraedrické (vlevo), oktaedrické (uprostřed), bipyramidální (vpravo).

3.2 Magnetická struktura

Magnetismus ve ferimagnetických oxidech způsobují ionty přechodových prvků s neuzavřenými elektronovými slupkami. Elektrony v těchto iontech mají nevykompenzované spinové a orbitální magnetické momenty. V případě iontu Fe^{3+} (konfigurace $3d^5$) je základním stavem orbitální singlet (podle Hundových pravidel je spin volného iontu $Fe^{3+} S = 1/2$, orbitální moment $L = 0$). Ale i v případě iontů $3d$ přechodových kovů, které jakožto volné mají nenulový orbitální moment, dochází vlivem krystalového pole (tj. elektrostatického pole okolních iontů) k jeho zamrzání: střední hodnota \hat{L}_z v orbitálně nedegenerovaném základním stavu je nulová ($\langle \hat{L}_z \rangle = 0$)

K magnetickému momentu d kovů v oxidech přispívají v takovém případě pouze nevykompenzované spinové momenty elektronů. Magnetický moment iontu s nulovým orbitálním momentem můžeme vyjádřit jako

$$\hat{\mu} = g\mu_B \hat{\mathbf{S}}, \quad (3.1)$$

kde g značí tzv. faktor spektroskopického rozštěpení (Landého g-faktor, pro čistě spinové rozštěpení má hodnotu 2), μ_B je Bohrův magneton a $\hat{\mathbf{S}}$ operátor celkového spinu iontu. V důsledku spin-orbitální interakce ovšem zamrzání orbitálního momentu není úplně.

Výměnné interakce

Mezi jednotlivými magnetickými ionty působí výměnné interakce, které lze popsat následujícím hamiltoniánem [4, kap. 3.4]

$$\hat{H}_{ex} = J_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j, \quad (3.2)$$

kde J_{ij} je výměnný integrál, jehož hodnota je určena elektronovou strukturou dané látky. Velikost výměnného integrálu rychle klesá se vzdáleností interagujících iontů. Je-li $J_{ij} < 0$, spiny se snaží orientovat souhlasně a mluvíme o feromagnetické výměně, pokud je $J_{ij} > 0$ jeví se výhodnější navzájem opačná orientace spinů a jde o výměnu antiferomagnetickou. Ve ferimagnetických látkách nemusíme uvažovat jednotlivé magnetické ionty, ale můžeme si je rozdělit do souhlasně orientovaných podmíží. Označme si podmíží jako A, B, C,... Pak interakci mezi jednotlivými sousedy v jedné podmíži popisují výměnné integrály J_{AA} , J_{BB} , J_{CC} , ... Podobně interakce mezi ionty v sousedních podmížích je popsána výměnnými integrály J_{AB} , J_{BC} , ... Magnetické momenty iontů jsou v rámci podmíží orientovány souhlasně, orientace magnetizací jednotlivých podmíží vůči sobě však mohou být různé.

Magnetokrystalová anizotropie

Výměnné interakce odpovědné za kooperativní uspořádání magnetických iontů jsou izotropní, tj. jejich energie není závislá na orientaci vůči směru v krystalu. Existují však další příspěvky k energii ferimagnetického krystalu, které jsou obecně anizotropní. V jednoiontovém modelu způsobují magnetokrystalovou anizotropii spin-orbitální vazba a krystalové pole [5, str.285-298]. Dále k anizotropii přispívá energie dipolárních interakcí magnetických iontů. Spon-tánní magnetizace v magneticky usporádaných látkách s kolineární strukturou je orientovaná ve směru snadné magnetizace, tj. ve směru, kterému odpovídá minimum volné energie. Pro malé odchylky magnetizace ze snadného směru můžeme vliv magnetokrystalové anizotropie popsát jako působení anizotropního pole o velikosti [5, str.270]

$$H_A = \frac{1}{\mu_0 M} \left(\frac{\partial^2 f_K}{\partial \theta^2} \right)_{\theta=0}, \quad (3.3)$$

kde M je vektor magnetizace, f_K hustota energie magnetokrystalové anizotropie a θ je úhel, o který se magnetizace vychýlí ze snadného směru (pole H_A

uvažujeme orientované ve snadném směru, tj. $\theta = 0$). Hustota energie magnetokrystalové anizotropie f_K pro hexagonální symetrii je dána dle [5, str.264] jako

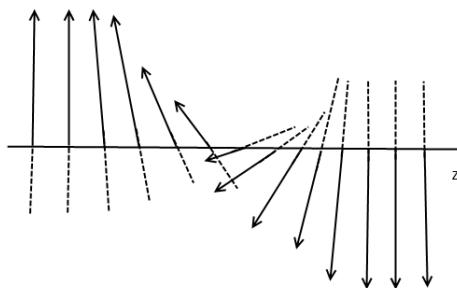
$$f_K = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta + K_3 \sin^6 \theta \cos 6\phi + \dots, \quad (3.4)$$

kde θ, ϕ jsou sférické souřadnice určující směr magnetizace vzhledem k hlavním osám krystalu. K_i nazýváme i-tou konstantou magnetokrystalové anizotropie.

Doménová struktura

Pro krystal makroskopických rozměrů není výhodný stav homogenního zmagnetování v celém objemu vzorku. Aby byla splněna podmínka minima celkové volné energie, je energeticky výhodnější vytvoření doménové struktury, tj. rozdelení krystalu na makroskopické spontánně zmagnetované oblasti, magnetické domény, se vzájemně odlišným směrem magnetizace. Vytvořením domén a orientací magnetizace v doménách do ekvivalentních snadných směrů se redukuje rozptylové pole, a tím i demagnetizační energie v krystalu.

Změna směru magnetizace při přechodu z jedné domény do druhé se neděje skokově, ale je spojité rozdělena na větší počet atomových rovin. Mezi sousedními feromagnetickými oblastmi tím vzniká přechodová vrstva - Blochova doménová stěna. Tloušťka této stěny je konečná a její velikost záleží na kompromisu mezi výměnnou energií (ta má tendenci zmenšovat úhel vychýlení mezi sousedními spiny a tím zvětšuje tloušťku stěny) a magnetokrystalovou anizotropií (ta směřuje ke ztenčení stěny snížením počtu spinů vychýlených ze snadného směru). Model 180° Blochovy stěny na Obr.3.5 ukazuje přetočení magnetizace mezi dvěma doménami.



Obr. 3.5 Model 180° Blochovy stěny. Magnetické momenty jsou kolmé na osu z .
(Podle [5, str. 273])

Magnetické vlastnosti hexaferitů typu M

Hexagonální ferity typu M o složení $AFe_{12}O_{19}$, $A = Sr, Ba, Pb$ jsou kolineární ferimagnetika s magnetickými podmížemi tvořenými ionty Fe^{3+} v pěti krystalografických polohách $12k$, $4f_1$, $4f_2$, $2a$, $2b$. Snadným směrem je směr hexagonální osy (osa c). Charakteristiku těchto podmíží lze vidět v Tab.3.6 [6]. Vzájemná orientace magnetických momentů je výsledkem výměnných interakcí mezi ionty Fe^{3+} v podmížích.

Teplota fázového přechodu do paramagnetické fáze je $\approx 450^\circ C$ [5, str.278]. Anizotropní pole $\mu_0 H_A$ dosahuje hodnot $\approx 1.7 - 1.8 T$ pro nízké teploty a v teplotním intervalu $0 - 600 K$ se mění jen málo [7]. Výměnné interakce jsou silné zejména mezi podmížemi $4f_2 - 12k$, $12k - 4f_1$, $2a - 4f_1$ a $2b - 4f_2$ [7], hodnoty výměnných integrálů byly určeny např. v [8].

poloha	koordinace	blok	počet Fe^{3+} na vzorec	orientace spinu
$12k$	6 (oktaedr.)	S-R	6	\uparrow
$4f_1$	4 (tetraedr.)	S	2	\downarrow
$4f_2$	6 (oktaedr.)	R	2	\downarrow
$2a$	5 (bipyram.)	R	1	\uparrow
$2b$	6 (oktaedr.)	S	1	\uparrow

Tab.3.6 Přehled parametrů magnetických podmíží iontů Fe^{3+} .

3.3 Kationtové substituce

Hexaferity typu M $A^{2+}O \cdot 6Fe_2O_3$ umožňují dva typy kiontových substitucí. Substituce prvního typu nahrazuje těžké ionty A^{2+} v kyslíkových rovinách, druhý typ substituce nahrazuje ionty Fe^{3+} . Tato práce se týká substituce prvního typu, proto zde bude podrobněji popsána.

Těžký iont A^{2+} si můžeme představit jako defekt v těsně uspořádané struktuře tvořené ionty kyslíku. Musí splňovat určitá kritéria, např. vyšší iontový poloměr vyžaduje nižší valenci a naopak [9]. Nejčastěji je místo A^{2+} obsazeno jedním z iontů Sr^{2+} , Pb^{2+} nebo Ba^{2+} (seřazeny dle iontových poloměrů vzestupně), a to tak, že jsou bud' všechny polohy A^{2+} obsazeny stejným kationtem (sloučeniny SrM, PbM, BaM) nebo se tyto kationty míísí v libovolném poměru koncentrací [7, str. 367-368]. Další typy dvojmocných kationtů (např. Ca^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+})

mohou, vzhledem k iontovému poloměru menšímu než Sr^{2+} , obsazovat polohy A^{2+} jen částečně.

Kromě dvojmocných substitucí lze polohy A^{2+} obsadit i ionty jiných mocnствí, a to buď v kombinaci jednomocných a trojmocných iontů, které se nábojově kompenzují [10], nebo substitucí trojmocného iontu do polohy A^{2+} a dvojmocného iontu do polohy Fe^{3+} , která kompenzuje přebytečný náboj [11]. Zvláštním případem poslední jmenované je pak substituce samotného trojmocného iontu do polohy A^{2+} , kdy ke kompenzaci náboje může dojít změnou mocnství iontu Fe^{3+} na Fe^{2+} [20, 12, 13].

Přípravou vzorků jednofázových hexagonálních feritů typu M s kationtovou substitucí lanthanu $Sr_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$ se zabývá práce [14]. Z jejich výsledků vyplývá, že vzorky vykazují fázovou stabilitu pouze za určitých teplot. Mřížkové parametry zkoumané rentgenovou práškovou difraccí ukazují lineární závislost na koncentraci La^{3+} iontů: parametr c s rostoucím x klesá, parametr a naopak mírně roste. Nasycená magnetizace při 5 K pro rostoucí koncentraci klesá, což je ve shodě s modelem nábojové kompenzace tvořením Fe^{2+} iontů v polohách $2a$.

Zatímco v případě La je možná substituce v celém rozsahu koncentrací, v případě substitucí např. vzácnými zeminami [9] mohou být připraveny jen částečně substituované vzorky.

Kapitola 4

NMR v magnetických oxidech

4.1 NMR v magnetikách

Hyperjemné pole

Tvar spekter NMR je velmi citlivý na lokální elektrická a magnetická pole působící v místě rezonujících jader. Tato pole vznikají v důsledku vzájemné magnetické interakce jader a také interakcí jader s elektronami v obalech, chemických vazbách a s vodivostními elektronami v kovech. Tyto interakce nazýváme hyperjemné a jejich význam spočívá v tom, že pole jimi tvořená se přičítají k vnějšímu statickému magnetickému poli a v případě magneticky uspořádaných látek ho i zcela nahrazují.

V případě spektroskopie jader ^{57}Fe ($I = 1/2$, $\gamma = 0.866 \cdot 10^7 T^{-1}s^{-1}$) jsou vzhledem k nulovému elektrickému kvadrupolovému momentu přítomny jen interakce magnetické. Je-li v magnetickém oxidu železa izotop ^{57}Fe přítomen v obsahu daném jeho přirozeným zastoupením (pouze $\sim 2\%$), jsou mezijaderné magnetické interakce obvykle zanedbatelné a rozhodující jsou interakce s elektronami.

Elektrony v místě jádra vytvářejí tzv. efektivní magnetické pole \mathbf{B}_{ef} . Rezonanční frekvence daného jádra bez přítomnosti vnějšího magnetického pole je pak dána vztahem

$$\omega_0 = \gamma B_{ef}, \quad (4.1)$$

kde B_{ef} je velikost efektivního pole na jádře.

Nejvýznamnější příspěvek k tomuto poli tvoří hyperjemné magnetické pole (pro ^{57}Fe činí $10 - 10^2 T$), které vzniká z důvodu interakce jaderného spinu se

spiny a orbitálními momenty okolních elektronů. O tom, zda je toto pole z pohledu NMR stacionární, rozhoduje jeho střední hodnota v časech srovnatelných s dobou precese jádra. Pro operátor hyperjemného pole popisující interakci mezi jaderným magnetickým momentem a i-tým elektronem s orbitálním momentem $\mathbf{l}^{(i)}$ a spinem $\mathbf{s}^{(i)}$ platí [4, str.35-38]

$$\mathbf{B}_{\text{hf}}^{(i)} = -\frac{\mu_0 \mu_B}{2\pi} \left[\frac{\mathbf{l}^{(i)}}{r^{3(i)}} - \frac{\mathbf{s}^{(i)}}{r^{3(i)}} + 3 \frac{\mathbf{r}^{(i)}(\mathbf{s}^{(i)} \cdot \mathbf{r}^{(i)})}{r^{5(i)}} + \frac{8\pi}{3} \mathbf{s}^{(i)} \delta(\mathbf{r}^{(i)}) \right], \quad (4.2)$$

kde $\mathbf{r}^{(i)}$ je polohový vektor mezi jádrem a i-tým elektronem, μ_0 permeabilita vakua a μ_B Bohrův magneton. První tři členy, které mají klasickou analogii, vyjadřují příspěvky orbitálního a spinového momentu elektronu v místě jádra, člen s δ -funkcí odpovídá Fermiho kontaktní interakci, ke které přispívají pouze s elektrony, jež mají nenulovou pravděpodobnost výskytu i v místě jádra. K Fermiho kontaktní interakci přispívají i zaplněné s-slupky, a to výměnnou polarizací s elektronů a elektronů v neuzavřených slupkách (3d, 4f). Pro přechodové 3d prvky (Fe, Ti, Ni, \dots) je Fermiho kontaktní interakce elektronů ($10 - 10^2 T$) významným dominantním příspěvkem k hyperjemnému poli \mathbf{B}_{hf} .

Celkové hyperjemné pole \mathbf{B}_{hf} dostaneme složením všech elektronových příspěvků v místě jádra

$$\mathbf{B}_{\text{hf}} = \left\langle \Psi \left| \sum_i \mathbf{B}_{\text{hf}}^{(i)} \right| \Psi \right\rangle, \quad (4.3)$$

kde Ψ označuje elektronovou vlnovou funkci.

V pevné látce (magnetiku) přispívají k hyperjemnému poli i dipolární a transferovaná pole okolních iontů. Transferované pole popisuje stejný vztah jako hyperjemné pole (4.2), pouze elektrony, které k němu přispívají, nepatří k vlastnímu obalu jádra iontu. Jde o elektrony, které se účastní vazeb a přísluší okolním iontům. Transferované a dipolární pole jsou mnohem slabší než hyperjemné pole vlastních elektronů, zároveň jsou však příčinou anizotropie hyperjemné interakce, tj. závislosti efektivního pole na vektoru magnetizace.

Pro popis dipolárního působení magnetických momentů okolních iontů si rozdělme vzorek do dvou částí. První část se týká magnetických momentů $\boldsymbol{\mu}_i$ iontů uvnitř koule s dostatečným poloměrem a se středem v místě sledovaného iontu, kde je nutné zachovat diskrétní charakter rozložení magnetického momentu. Působení magnetických momentů na sledované jádro nazveme dipolární

pole \mathbf{B}_{dip} a lze jej určit ze vztahu

$$\mathbf{B}_{\text{dip}} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \sum_i \left[\frac{\boldsymbol{\mu}^{(i)}}{r^{3(i)}} - 3 \frac{\mathbf{r}^{(i)}(\boldsymbol{\mu}^{(i)} \cdot \mathbf{r}^{(i)})}{r^{5(i)}} \right], \quad (4.4)$$

kde $\mathbf{r}^{(i)}$ je polohový vektor iontu s magnetickým momentem $\boldsymbol{\mu}_i$ vzhledem k vyšetřovanému jádru a μ_0 permeabilita vakua. Sčítání probíhá přes všechny ionty uvnitř koule.

V oblasti vně koule lze již vzorek považovat za spojity a magnetické momenty iontů nahradit vektorem magnetizace \mathbf{M} . Pak v místě s polohovým vektorem \mathbf{r} bude mít dipolární pole $\mathbf{B}_{\text{dip}}^v$ tvořené magnetickými momenty vně koule tvar

$$\mathbf{B}_{\text{dip}}^v = -\frac{\mu_0}{4\pi} \operatorname{grad} \left[\int_V \frac{-\operatorname{div} \mathbf{M}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dV' + \int_S \frac{\mathbf{M}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{S}' + \int_\sigma \frac{\mathbf{M}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\boldsymbol{\sigma}' \right]. \quad (4.5)$$

V prvním členu integrujeme přes objem vzorku mimo vyňatou kouli, plošný integrál přes povrch S vzorku vede na demagnetizační pole \mathbf{B}_{dem} a plošný integrál přes povrch vyňaté koule σ k Lorentzovu poli \mathbf{B}_L . Je-li vzorek homogenně zmagnetizovaný, platí $\operatorname{div} \mathbf{M} = 0$, a dipolární pole $\mathbf{B}_{\text{dip}}^v$ tvoří pouze \mathbf{B}_{dem} a \mathbf{B}_L .

Celkové efektivní pole se všemi příspěvkyněmi tedy můžeme vyjádřit jako

$$\mathbf{B}_{\text{ef}} = \mathbf{B}_{\text{dip}}^v + \mathbf{B}_{\text{ext}} + \mathbf{B}_{\text{hf}} + \mathbf{B}_{\text{dip}}, \quad (4.6)$$

kde první dva příspěvky tvoří makroskopickou část efektivního pole a další dva mikroskopickou část a liší se vzájemně např. pro neekvivalentní krystalové pozice atomů (sledovaného izotopu) s rezonujícím jádrem. Efektivní pole se změní např. tehdy, je-li okolí rezonujícího jádra změněno substitucí, přítomností nečistoty nebo defektu. Přesahuje-li odpovídající změna rezonanční frekvence šířku hlavní čáry (patřící jádrům atomů, v jejichž blízkosti se substituce vyskytuje), ve spektru se objeví satelitní čára. Pole \mathbf{B}_{ext} je externí pole, je-li do něj vzorek vložen.

Efekt zesílení

Dalším důsledkem hyperjemného pole v magnetikách je efekt zesílení radiofrekvenčního pole a signálu NMR. Radiofrekvenční pole, do kterého je vzorek vložen, v něm vyvolává časově proměnné procesy magnetování, v jejichž důsledku mění magnetické momenty elektronů, a tedy i efektivní pole \mathbf{B}_{ef} svůj směr. Tato vysokofrekvenční složka efektivního pole pak přispívá k tomu, že

amplituda celkového radiofrekvenčního pole působícího na jaderný spin je mnohem větší než amplituda pole původního. Toto zesílení radiofrekvenčního pole lze popsat pomocí faktoru η definovaného vztahem [4, str.160]

$$\eta = \frac{B_2}{B_1}, \quad (4.7)$$

kde B_2 je amplituda radiofrekvenčního pole skutečně působícího na jádro a B_1 je amplituda vysokofrekvenčního pole uvnitř vzorku.

Podobným způsobem, tj. vazbou mezi elektronovými a jadernými magnetickými momenty, je zprostředkováno zesílení NMR signálu.

4.2 NMR v hexagonálních feritech typu M

První NMR experiment byl měřen metodou spinového echa na jádrech ^{57}Fe v polykrystalickém vzorku $BaFe_{12}O_{19}$. Výsledky jsou popsány v [15]. Tato práce potvrdila předpokládanou magnetickou strukturu feritu a naměřené signály byly přiřazeny odpovídajícím pěti krystalograficky neekvivalentním polohám iontu Fe^{3+} . Dále zde byla proměřena teplotní závislost hyperjemného pole. Výsledky měření na monokrystalickém vzorku barnatého feritu pak přinesly podrobnější informace o anizotropii hyperjemné interakce.

Tab.4.1 zobrazuje hodnoty rezonančních frekvencí v monokrystalech SrM , BaM , PbM získané měřením rezonance jader iontů Fe v magnetických doménách při teplotě 4.2 K [6, str. 99]

těžký iont	$f_{2b}(MHz)$	$f_{12k}(MHz)$	$f_{4f_1}(MHz)$	$f_{2a}(MHz)$	$f_{4f_2}(MHz)$
Ba^{2+}	58.312	71.141	72.821	74.628	75.896
Sr^{2+}	59.448	71.041	72.721	74.537	75.795
Pb^{2+}	59.250	71.030	72.770	74.590	75.350

Tab.4.1 Přehled rezonančních frekvencí podmízí pro tři druhy těžkých iontů.

Měření NMR spekter na jádrech ^{57}Fe ve vzorcích $Pb_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$ a $Ba_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$ při teplotě 4.2 K [13] ukázalo, že kromě pěti základních čar, odpovídajících iontům železa Fe^{3+} v neekvivalentních krystalografických polohách, se ve spektru mezi hlavními čarami $12k$ a $4f_1$ objevují i dvě výraznější satelitní čáry způsobené substitucí La^{3+} . Ze závislosti polohy satelitních čar na vnějším magnetickém poli aplikovaném podél hexagonální osy c je vidět, že se satelity posunují směrem k vyšším frekvencím, a z toho lze odvodit jejich

příslušnost k iontům Fe v polohách $4f_1$. Byla pozorována snížená relativní intenzita spektrální čáry $2a$, což bylo interpretováno jako důsledek přednostního obrazování této polohy ionty Fe^{2+} . Příčinou vzniku zmíněných satelitů jsou změny efektivního pole na jádrech iontů železa v polohách $4f_1$, které jsou blízké Fe^{2+} v polohách $2a$.

Kromě dopování ionty La^{3+} byl zkoumán i vliv substitucí iontů vzácných zemin [16]. Spektra signálu jader ^{57}Fe byla měřena na vzorcích $Sr_{1-x}RE_xFe_{12}O_{19}$ se substitucí $RE^{3+} = Nd, La, Sm$ a $x \leq 0.33$ při teplotě $4.2 K$. Autoři uvádějí, že hyperjemná pole \mathbf{B}_{hf} jader iontů železa v pěti různých krystalografických polohách jsou závislá na koncentraci RE tak, že vedou k posunům spektrálních čar o přibližně stejně absolutní hodnotě. Výsledky [16] ukazují, že změna pole $\Delta\mathbf{B}_{hf}$ roste až na hodnotu $0.4 T$ pro $x \leq 0.06$ a pak opět klesá. Pro $x > 0.15$ už se spektrum neliší od nesubstituovaných vzorků. V této práci byl homogenní posun čar ve spektru přisuzován vzniku kvazičástic - polaronů, jejichž magnetická polarizace roste pro malá x , a navrhují vysvětlit jejich chování pomocí modelu pásové struktury.

NMR v systému $LaSrM$ je věnován i článek [17], kde však autoři nenavazují na interpretaci pomocí polaronů a změřená spektra se od [16] liší.

4.3 Analýza vlivu substituce vzácnými zeminami v magnetických granátech

Zatímco pro hexagonální ferity byla substituce vzácnými zeminami studovaná prostřednictvím NMR ojediněle pouze ve zmíněných pracích [16, 18] a s poněkud nekonzistentními výsledky, byla provedena systematická analýza pro případ jiných oxidů železa - magnetických granátů. Zde uvedeme hlavní výsledky.

Vlivem substituce iontů vzácných zemin RE^{3+} za nemagnetické Y^{3+} ve vzorcích $Tm_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$ se zabývá práce [19]. Změnou nemagnetického iontu za magnetický dochází ke změně elektronové a magnetické struktury vzorku, která ovlivňuje rezonanci jader ^{57}Fe blízkých iontů železa. Změnu magnetického pole na jádrech ^{57}Fe v okolí substituce lze popsat v takovém případě vztahem:

$$\Delta B_{ef} = \Delta B_{iont} + \Delta B_{dip}, \quad (4.8)$$

kde příspěvek ΔB_{iont} vznikne změnou elektronové struktury v okolí iontu Fe^{3+} , kterou vyvolal iont vzácné zeminy, a ΔB_{dip} je dipolární pole na jádře ^{57}Fe dané

iontem RE^{3+} .

Známe-li krystalovou strukturu vzorku, lze ΔB_{dip} spočítat. Pro pole B_{iont} platí

$$B_{iont} = B_0 + B_{pol}, \quad (4.9)$$

kde B_0 je zcela nezávislé na magnetickém momentu RE^{3+} a B_{pol} odráží polarizaci vnějších elektronových stavů RE^{3+} magnetickým momentem $4f$ elektronů iontu vzácné zeminy. Jako příklad mechanismu, který přispívá k B_{pol} , lze uvést přenos elektronů z $5s$ slupky vzácné zeminy do prázdného orbitalu $4s$ iontu Fe^{3+} . Převážná část tohoto transferu sice nezávisí na magnetickém momentu $4f$ elektronů, ale $5s$ orbitaly se spinem \uparrow se nepatrнě liší od $5s$ orbitalů se spinem \downarrow právě díky nekompenzovaným $4f$ elektronům. Tento rozdíl pak způsobuje různé hustoty pravděpodobnosti $5s \uparrow$ a $5s \downarrow$, čímž vzniká B_{pol} . Jelikož jsou příčinou B_{pol} a B_0 stejné mechanismy, dá se předpokládat, že poměr B_0/B_{pol} je úměrný počtu nevykompenzovaných $4f$ elektronů, tj. celkovému spinu RE^{3+} iontů:

$$B_{pol} = kB_0S, \quad (4.10)$$

kde k je konstanta úměrnosti a S spin. Vzhledem k podobné struktuře chemických vazeb autori článku [19] předpokládají úměrnost mezi ΔB_0 a iontovým poloměrem substituce $r_{iont, RE^{3+}}$

$$\Delta B_0 = C + \xi r_{iont, RE^{3+}}, \quad (4.11)$$

kde hodnoty konstant C a ξ plynou z měření. Tuto závislost pak potvrzují výsledky experimentu, kde jsou vzaty jako referenční hodnoty pro dobře definované systémy (nulový magnetický moment iontu Lu^{3+} a La^{3+} v $(LuY)IG$, $(LaY)IG$, známý moment iontu Gd^{3+} v $(GdY)IG$). Experimentální výsledky v [19] pro Tm^{3+} pak s dobrou přesností navrženou hypotézu potvrzují.

Kapitola 5

Výsledková část

5.1 Vzorky

V této práci jsou studovány dvě série práškových vzorků hexagonálních feritů struktury M: vzorky $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$ v koncentracích $x = 0.125, 0.250, 0.300$ a vzorky $Sr_{1-x}Pr_xFe_{12}O_{19}$ v koncentracích $x = 0.125, 0.250, 0.375$ připravené doktorem J. Töpferem (Univerzita aplikovaných věd v Jeně, oddělení vědy a technologií, Německo).

Příprava

Vzorky byly připraveny standardními keramickými procesy [20]. Výchozími surovinami pro přípravu byly Fe_2O_3 , $SrCO_3$, Pr_6O_{11} a Nd_2O_3 . Ještě před vážením byly materiály vysušeny ($SrCO_3$ při teplotě $200^\circ C$, Pr_6O_{11} při teplotě $450^\circ C$, Fe_2O_3 a Nd_2O_3 při teplotě $900^\circ C$) a poté všechny suroviny dohromady míchány po dobu 8 h. Následně se vysušená směs kalcinovala při teplotě $1300^\circ C$ po dobu 4 h. Směs byla rozemleta na jemný prášek (v kulovém mlýnku po dobu 4 h) a vysušený prášek slisován do peletek o průměru 10 mm. Poté byly vzorky sintrovány po dobu 24 h při teplotě $1370^\circ C$ a rychle chlazeny ve vodě. Následně byly peletky rozemlety, opět slisovány a sintrovány. Tento postup se opakoval několikrát, až dokud rentgenová difrakce neukázala žádný další vývoj v chemické reakci.

Vlastnosti

Vlastnosti vzorků byly charakterizovány několika standardními metodami

(prášková rentgenová difrakce, skenovací elektronová mikroskopie, termální analýza, magnetometrie), které jsou podrobně popsány (včetně použitých přístrojů) v [20].

Uvedeme hlavní výsledky charakterizující dané vzorky. Hexaferity typu M o složení $Sr_{1-x}Pr_xFe_{12}O_{19}$ byly připraveny pro $0 \leq x \leq 0.5$, avšak pouze pro $x \leq 0.375$, byly vzorky jednofázové. Pro $x = 0.5$ už se ve vzorku objevují i další fáze (hematitová a perovskitová). Obdobně se chovají i vzorky $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$ s $0 \leq x < 0.37$, pro koncentrace $x > 0.3$ už se ve vzorku kromě fáze hexaferitu typu M opět objevuje hematit a perovskit.

V Tab.5.1 jsou uvedeny mřížkové konstanty měřené práškovou rentgenovou difrakcí. Z tabulky je vidět, že zatímco s rostoucí koncentrací vzácných zemin klesá parametr c , parametr a mírně roste. Tento trend lze interpretovat pomocí poloměrů kationtů: ionty vzácných zemin Pr^{3+} a Nd^{3+} mají menší iontový poloměr [21] než Sr^{2+} , a proto v pořadí Pr^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} klesá vzdálenost jednotlivých rovin ve směru c . Protože iont Nd^{3+} má menší poloměr než Pr^{3+} , bude pokles parametru c v závislosti na koncentraci o něco výraznější u sloučenin se substitucí Nd^{3+} .

$Sr_{1-x}Pr_xFe_{12}O_{19}$			$Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$		
x	a (nm)	c (nm)	x	a (nm)	c (nm)
0	0.588	2.305	0	0.588	2.305
0.125	0.589	2.303	0.125	0.589	2.303
0.250	0.589	2.301	0.250	0.589	2.3
0.375	0.589	2.298	0.300	0.589	2.3

Tab.5.1 Přehled mřížkových parametrů pro jednofázové hexaferity typu M $Sr_{1-x}Pr_xFe_{12}O_{19}$ a $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$.

Křivky závislostí mřížkových parametrů na koncentraci iontů vzácných zemin uvedených v [20] nejsou zcela hladké a indikují limity rozpustnosti iontů Pr^{3+} a Nd^{3+} v tuhém roztoku se strukturou typu M. Pomocí dalších metod [20] pak byly tyto limity zpřesněny: $x_{max} = 0.46$ pro Pr a $x_{max} = 0.45$ pro Nd.

Koncentrace Fe^{3+} a Fe^{2+} iontů byly potvrzeny chemickou titrací. Tyto výsledky potvrzují model kompenzace náboje dle vzorce $Sr_{1-x}RE_x^{3+}Fe_{12-x}^{3+}Fe_x^{2+}O_{19}$ ($RE = Pr, Nd$), kdy s rostoucí koncentrací roste i množství Fe^{2+} iontů ve vzorku.

Měření nasycené magnetizace při teplotě 5 K ukazuje, že s rostoucí koncentrací iontů Pr^{3+} a Nd^{3+} roste, k čemuž přispívají částečně zaplněné 4f slupky iontů vzácných zemin.

Magnetokrystalová anizotropie v měřených teplotních intervalech monotónně roste s klesající teplotou a anizotropní pole dosahuje hodnot $\approx 2 T$ při teplotě $\approx 25 K$ pro všechny koncentrace v $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$. Ve vzorcích $Sr_{1-x}Pr_xFe_{12}O_{19}$, $x = 0.125, 0.250, 0.375$ je anizotropní pole vyšší než pro Nd substituce. Anizotropní pole vykazuje větší změny v závislosti na koncentraci pro substituce s Pr^{3+} ionty.

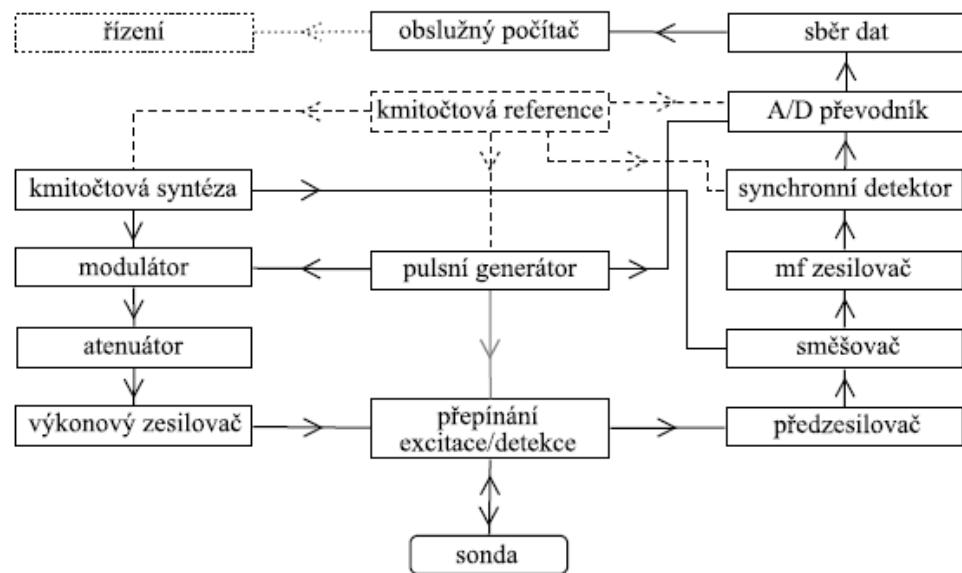
Mössbauerova spektroskopie na vzorcích $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$, $Sr_{1-x}Pr_xFe_{12}O_{19}$ při pokojové teplotě ukazuje magneticky rozštěpené spektrum, které bylo rozloženo a interpretováno jako příspěvky Fe^{3+} iontů v pěti různých krystalografických polohách v krystalové struktuře typu M a příspěvek Fe^{2+} iontů v polohách $2a$. Podrobnější rozklad na větší počet komponent změřená Mössbaurovea spektra neumožňují. Rozklad Mössbauerových spekter měřených při nízkých teplotách by byl vzhledem k překryvu sextetů ještě obtížnější. Substituce Sr^{2+} iontu trojmocnými ionty Nd^{3+}, Pr^{3+} indukuje změnu mocenství u železa z Fe^{3+} na Fe^{2+} v polohách $2a$, aby se kompenzovala valenčně odlišná substituce. Hyperjemné parametry, tj. hyperjemné pole \mathbf{B}_{hf} , izomerní posuv δ a kvadrupolový posuv 2ϵ jsou velmi závislé na okolí iontů kolem iontu železa [20]. Substitucí iontu Sr^{2+} iontem s větší valencí se změní nábojová hustota okolí, k největším změnám hyperjemných parametrů δ , 2ϵ dochází u iontů železa v polohách $4f_2$ a $2b$, které jsou v blízkosti těžkého kationtu. Hyperjemné pole se výrazněji mění u železa v poloze $12k$.

5.2 Spektrometr

NMR spektra byla měřena při teplotě $4.2 K$ bez přítomnosti externího magnetického pole na spektrometru, jehož zjednodušené blokové schéma je zobrazeno na Obr.5.2. Funkce spektrometru spočívá v tom, že excituje vzorek radiofrekvenčním polem dle zvolené pulsní sekvence a zároveň detekuje odezvu jaderné magnetizace.

Správné časování, délka budících pulsů a časování spouštění detekce signálu zajišťuje pulsní generátor. Radiofrekvenční pole o zvolené frekvenci a fázi je generován kmitočtovou syntézou, dále se z něj v modulátoru vyrábí pulsy, které jsou přes nastavitelný attenuátor přivedeny na vstup výkonového zesilovače. Při excitaci je signál z výkonového zesilovače poslan do sondy, obvykle tvořené rezonančním LCR obvodem, zatímco vstup předzesilovače je oddělen. Poté dojde k přepnutí a NMR signál je přiveden na vstup předzesilovače. Zesílený signál se směšuje s dalším signálem pocházejícím z kmitočtové syntézy a tento signál se dále zesiluje v mezifrekvenčním zesilovači, odkud přichází na synchronní de-

tektor. V dvoukanálovém A/D převodníku jsou data digitalizována a převedena do paměti. Důležitou funkcí při sběru dat je možnost koherentní sumace, která zajišťuje, že signál z opakovaných pulsních sérií je v časově si odpovídajících bodech sčítán, čímž se zvyšuje poměr signál/šum. Akumulovaná data (časová závislost signálu) se ukládají do počítače z kterého se zároveň i celé měření obslhuje. Pro přesné načasování pulsních sekvencí, zejména pak pro realizaci koherentní sumace, je nezbytná synchronizace hodinových signálů digitálních obvodů spektrometru, k tomu slouží dostatečně teplotně a časově stabilní kmitočtová reference.



Obr.5.2 Zjednodušené blokové schéma pulsního spektrometru (Převzato z [22]).

5.3 Parametry měření

NMR spektra jader izotopu ^{57}Fe ve studovaných vzorcích byla měřena metodou spinového echa za použití pulsní série CPMG popsané v kapitole 2.3. Vzhledem k velké šířce spekter je třeba měření provádět tak, že se postupně mění frekvence rf pole o vhodný krok, a tak se prochází celý frekvenční obor spektra. Výsledná spektra byla získána jako obálka Fourierových transformací časových průběhů spinových ech změřených při jednotlivých frekvencích. Měření probíhalo

při teplotě 4.2 K při nulovém vnějším magnetickém poli. Sonda spektrometru s měřeným vzorkem byla ponořena přímo v lázni kapalného helia.

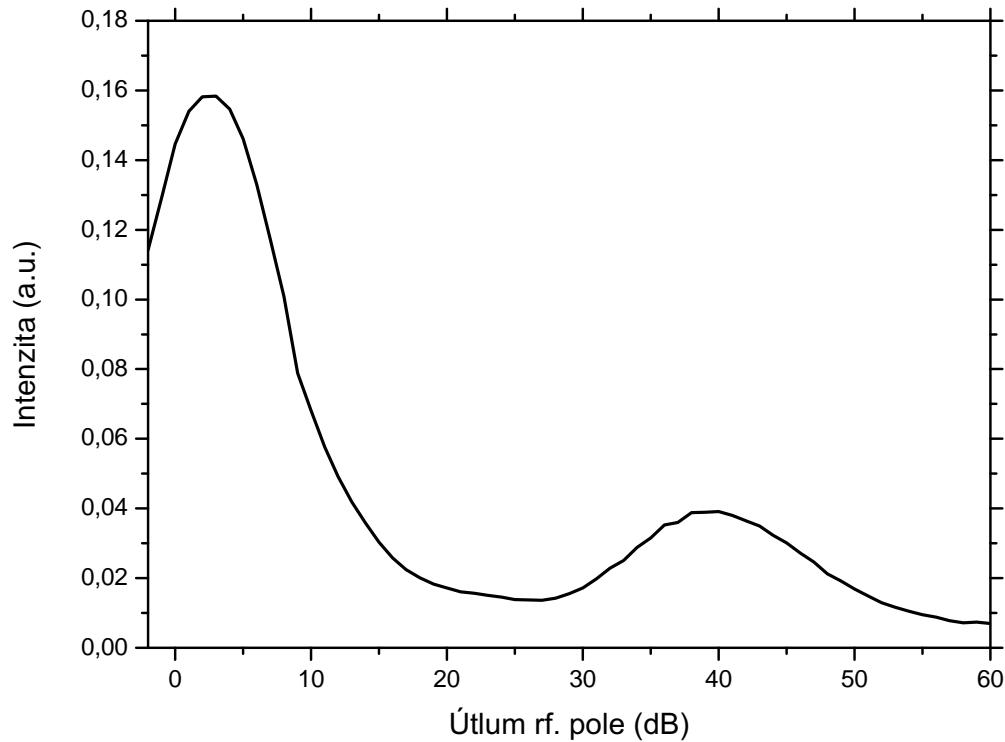
Aby byla kvalita změrených spekter co nejlepší, je nutné dobře nastavit parametry měření jak v excitační tak detekční trase spektrometru. Hodnoty parametrů měření jsou uvedené v Tab.5.3.

Pro správnou excitaci signálu je třeba pamatovat na to, že odezva signálu v pulsní NMR není lineární (viz.kap.2.3), ale vyžaduje optimalizaci parametrů pulsů. Součin délky pulsu a intenzity radiofrekvenčního pole je nutné volit tak, aby signál NMR byl co nejvyšší. Vzhledem k tomu, že pro úhel sklopení jáderné magnetizace v magnetikách je důležitý i zesilovací faktor, který je závislý na složení vzorku (pro rezonanci jader z domén prostřednictvím magnetokrystalové anizotropie), je třeba optimální nastavení těchto parametrů hledat pro každý vzorek samostatně. Je vhodné použít co nejkratší pulsy, aby byla pulsem excitována co nejširší oblast spektra. Intenzita rf pole je ovšem limitována maximální možnou hodnotou danou výkonovým zesilovačem a vlastnostmi sondy. Délka pulsů uvedená v tabulce odpovídá délce $\pi/2$ -pulsu, délka π -pulsu je pak dvojnásobkem.

substituce	útlum (dB)	počet ech	opak. doba (s)	odstup pulsů (μs)	délka pulsů (μs)	počet střed.	krok (kHz)
$Pr_{0.125}$ (A)	12	141	2.5	146	6/12	64	20
$Pr_{0.125}$ (B)	4	121	3	59	2.5/5	128	100
$Pr_{0.250}$ (A)	2	121	2	125	1.5/3	32	40
$Pr_{0.250}$ (B)	3	121	2	125	2.5/5	256	100
$Pr_{0.375}$ (A)	0.5	121	1.5	123	1.5/3	32	40
$Pr_{0.375}$ (B)	1	121	2	125	2.5/5	256	100
$Nd_{0.125}$ (A)	9.5	141	2	138	4/8	32	20
$Nd_{0.125}$ (B)	4	121	2	75	2.5/5	256	100
$Nd_{0.250}$ (A)	3.5	121	2	77	1.5/3	32	40
$Nd_{0.250}$ (B)	1	121	1.5	77	1.5/3	256	100
$Nd_{0.300}$ (A)	3	121	1.5	77	1.5/3	32	40
$Nd_{0.300}$ (B)	0.5	121	1	77	1.5/3	256	100

Tab.5.3 Přehled parametrů experimentu pro jednotlivé koncentrace. Označení (A) v prvním sloupci značí horní čáry spektra $12k, 4f_1, 2a, 4f_2$, (B) spodní $2b$ čáru.

Intenzita radiofrekvenčního pole v pulsech se nastavuje pomocí útlumu (v dB) maximálního výkonu zesilovače. Je důležité nastavit správný útlum, protože pro příliš silné pulsy může docházet k probíjení kondenzátoru sondy. Hodnoty použité pro měření jsou uvedeny v druhém sloupci Tab.5.3. Jsou-li uvedeny dvě hodnoty, vyžadovaly některé části spekter různá buzení a spektrum bylo měřeno buď po částech a nebo pro dvě hodnoty útlumu (výsledná obálka FFT pak byla složena z obou spekter). Protože efekt zesílení (kap.4.1) je menší u magnetických momentů v doménách než ve stěnách, lze vhodným nastavením útlumu radiofrekvenčního pole rozlišit, odkud signál pochází. Příklad experimentu provedeného pro optimalizaci intenzity rf pole je na Obr.5.4.

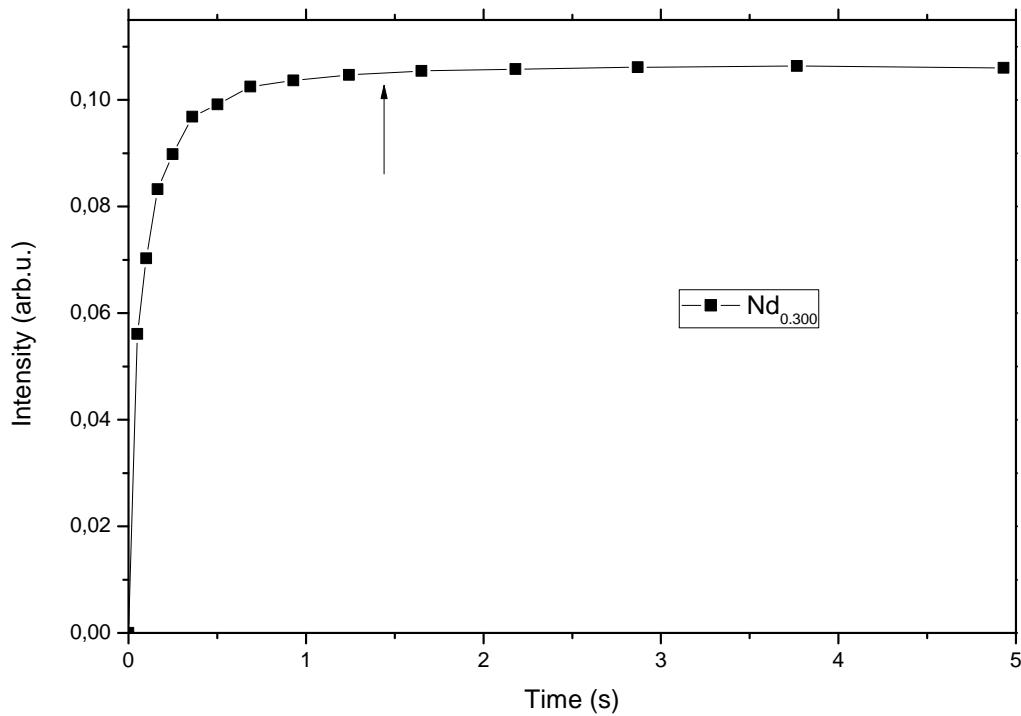


Obr.5.4 Závislost intenzity signálu na amplitudě rf pole. Dvě zřetelná maxima odpovídají signálu z domén ($\approx 5 dB$) a ze stěn ($\approx 40 dB$). Měření bylo provedeno na vzorku se substitucí $Nd_{0.125}$ při teplotě $4.2 K$ a s frekvencí rf pulsů $72.5 MHz$.

Obr.5.4 ukazuje průběh závislosti intenzity signálu na amplitudě, resp. útlumu radiofrekvenčního pole. Zatímco signál z domén je nejintenzivnější pro hodnotu útlumu kolem $5 dB$, signál z doménových stěn je maximálně vybuzen až pro hodnotu $40 dB$.

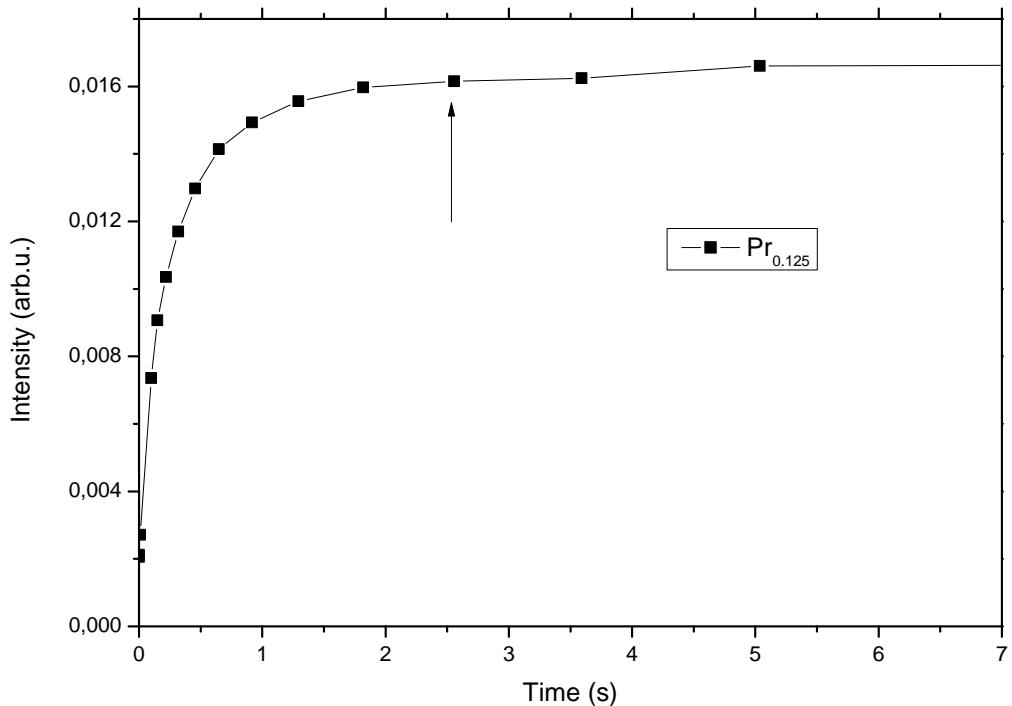
V pátém sloupci Tab.5.3 je uvedený další důležitý parametr - odstup pulsů. Ten je vhodné volit co nejkratší, aby nedošlo v důsledku příčné relaxace k vymizení signálu (doba T_2 v Obr.2.3). Zároveň však musí být dostatečný, aby bylo možné mezi sousedními pulsy detekovat celé spinové echo.

Parametr opakovací doba udává časový interval mezi koncem sekvence n-tého skenu a začátkem sekvence následujícího skenu ($n+1$). Musí být volen dostatečně dlouhý vzhledem ke spin-mřížkové relaxaci (podélná relaxační doba T_1), aby během jeho trvání došlo k relaxaci jaderné magnetizace do rovnovážné polohy. Zároveň je to hlavní faktor ovlivňující celkovou dobu měření.



Obr.5.5 Závislost intenzity signálu na opakovací době pro vzorek se substitucí $Nd_{0.300}$, měřeno při teplotě $4.2 K$ a pro ionty železa v podmíží $12k$. Šípkou je označena volba opakovací doby pro daný vzorek. Spojovalovací čáry jsou zakresleny pouze pro vedení oka.

Na Obr.5.5, 5.6 jsou příklady závislostí intenzity signálu na opakovací době pro obě substituce ve vybraných koncentracích. Šipky v obrázcích ukazují zvolenou opakovací dobu pro dané koncentrace substitucí. S rostoucí koncentrací bylo možné volit kratší opakovací dobu, protože spinový systém relaxoval rychleji. Pro substituci iontem *Nd* postačovala kratší opakovací doba než u substituce *Pr*.



Obr.5.6 Závislost intenzity signálu na opakovací době pro vzorek se substitucí $Pr_{0.125}$, měřeno při teplotě 4.2 K a pro ionty železa v podmíži 12k. Šipkou je označena volba opakovací doby pro daný vzorek. Spojovací čáry jsou zakresleny pouze pro vedení oka.

V detekční trase je nutné zejména nastavit správné zesílení přijímaného signálu. Zisk zesilovače ale musí být zvolen tak, aby signál nepřesáhl lineární oblast jeho charakteristiky, aby nedocházelo k deformaci tvaru signálu.

Pro zvýšení poměru signál/šum slouží parametry středování a počet ech. Středováním scítáme na sebe jednotlivé časové průběhy signálu v opakovaných skenech. Intenzita signálu šumu je v tomto případě úměrná \sqrt{m} , kde m je počet

cyklů. V rámci jedné pulsní sekvence pak můžeme koherentně sčítat časové průběhy jednotlivých ech, čímž je možné dál zvýšit poměr signál/šum.

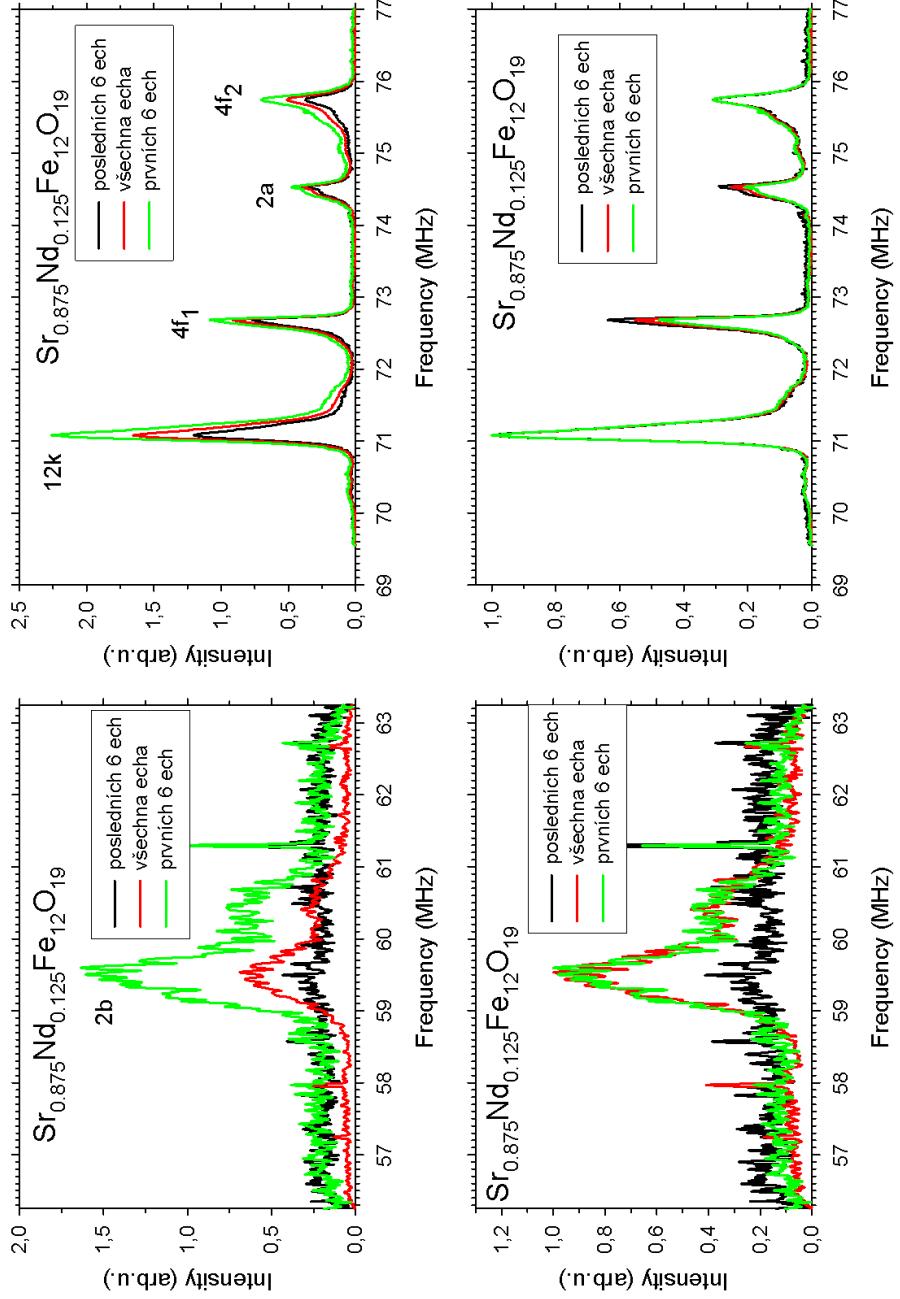
5.4 Výsledky měření spekter NMR

Spektra ^{57}Fe NMR měřená na vzorcích $Sr_{1-x}Pr_xFe_{12}O_{19}$ a $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$ jsou znázorněna na Obr.5.7-5.12. V grafech jsou označeny hlavní čáry odpovídající jednotlivým magnetickým podmrázím tvořeným kationty železa.

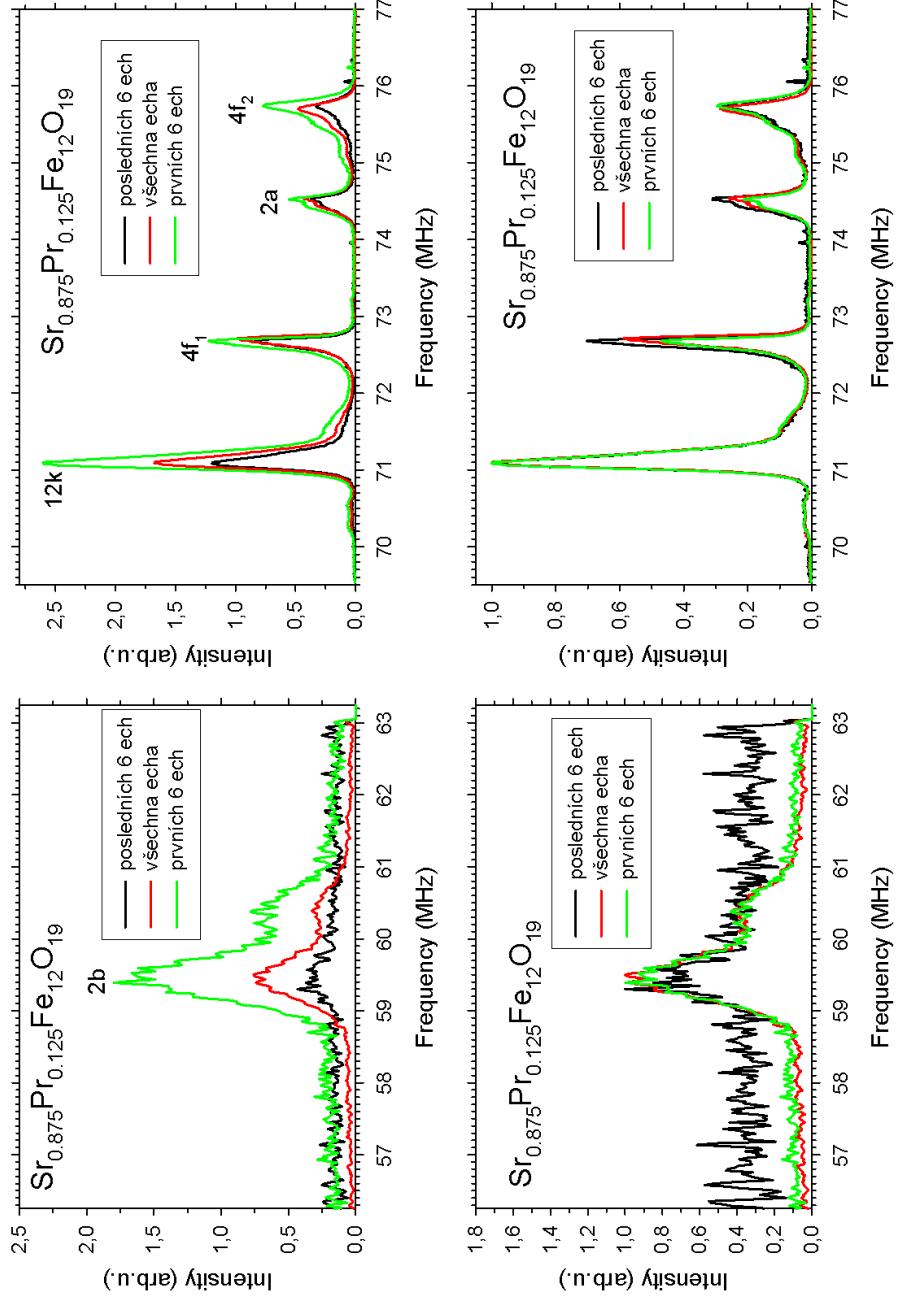
Obr.5.7, 9, 11 zobrazují spektra pro substituci Nd v koncentracích $x = 0.125, 0.250, 0.300$, na Obr.5.8, 10, 12 jsou pak znázorněna spektra pro substituci Pr v koncentracích $x = 0.125, 0.250, 0.375$. Každý obrázek je rozdělen na čtyři části, kdy horní dvojce zobrazuje spektra ve stejné škále intenzit v závislosti na počtu zpracovaných ech (všechna echa, prvních šest ech a poledních šest ech). Pokles intenzit v pořadí spekter se započtením echa 1-6, se všemi echy a z posledních 6 ech je způsobený spin-spinovou relaxací. Spodní dvojce obrázků pak zobrazuje spektra normovaná na jedničku, aby byla patrnější případná změna tvaru spektra způsobená frekvenčně závislou relaxační dobou T_2 (Obr.2.3). V pravé části obrázků lze vidět spektrální průběhy čar $12k$, $4f_1$, $2a$ a $4f_2$ (pro zjednodušení popisu je budeme nazývat „horní čáry“), vlevo pak spektra pro polohu $2b$.

Spektrální intenzity pro vyhodnocení pomocí první nebo poslední šestice ech se viditelně liší až o několik desítek procent. U normovaných spekter je ale zřejmé, že relativní změny spektrálního průběhu jsou mnohem menší. U $2b$ podmrázě, jejíž signál se slabý, se pro spektrum vyhodnocené z menšího počtu ech však značně sníží poměr signál/šum.

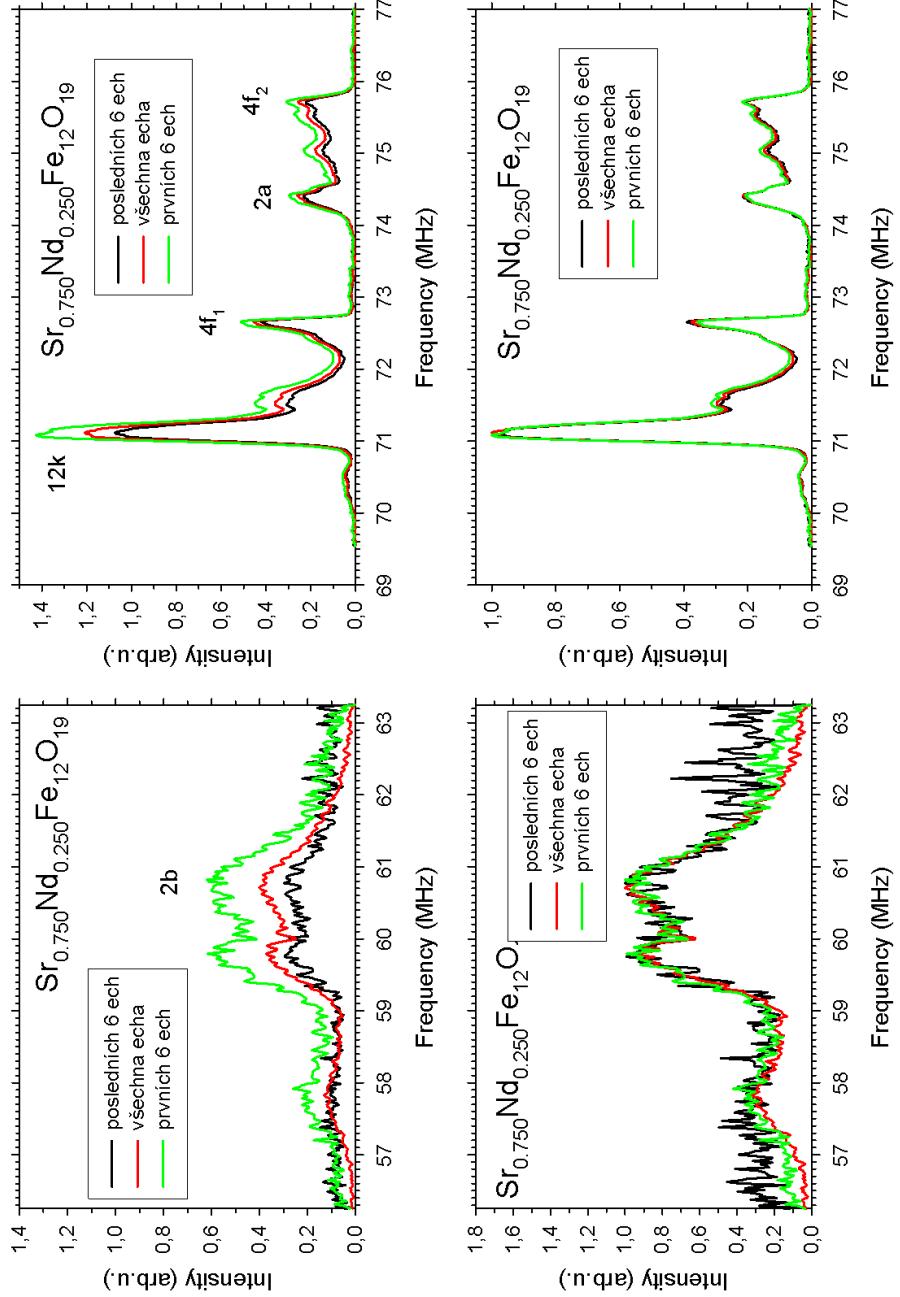
Pozorované změny ve spektrech a satelitní struktura vyvolaná substitucemi budou diskutovány v následujících odstavcích.



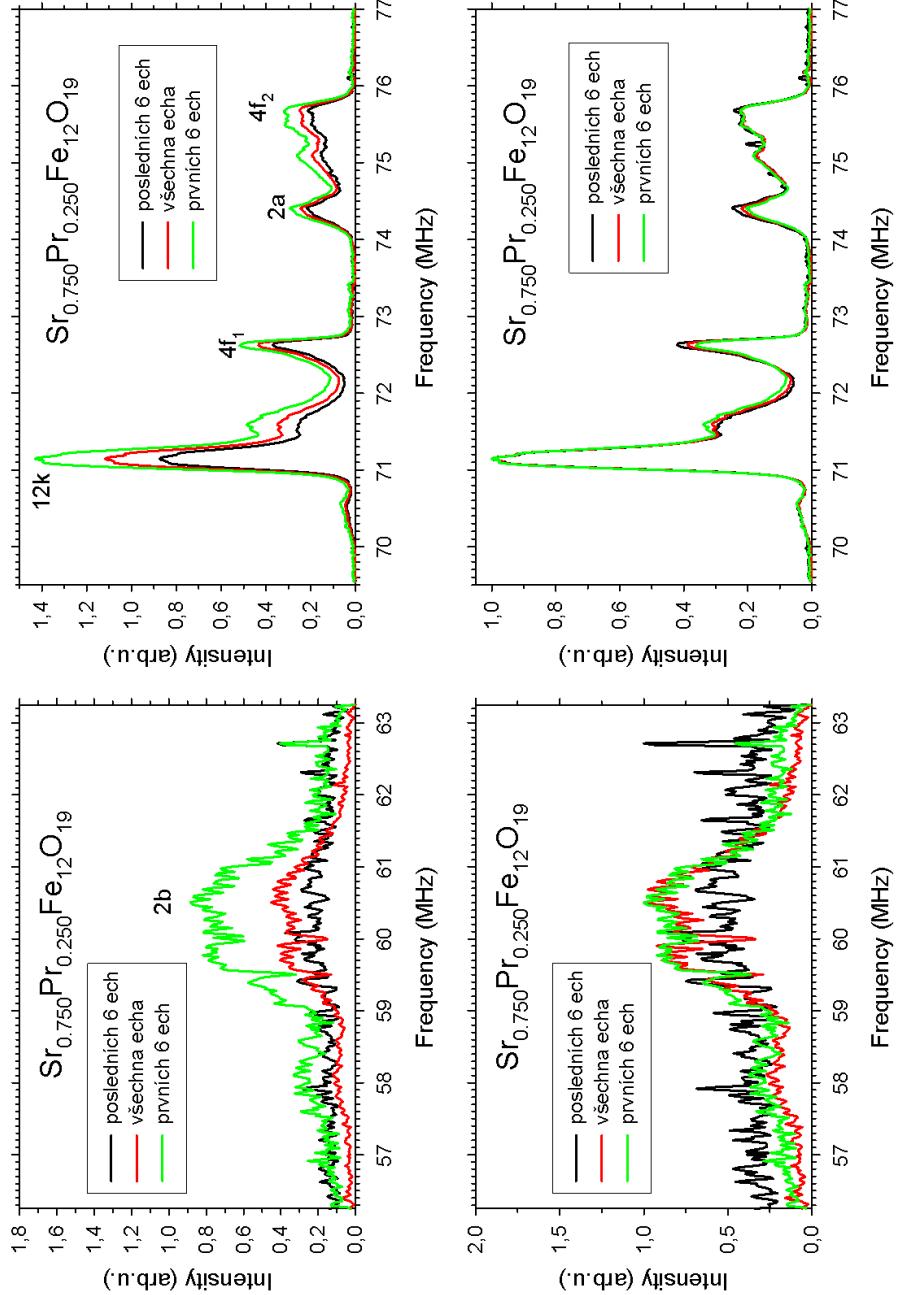
Obr.5.7 Spektrum ^{57}Fe NMR vzorku $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$ pro substituci $Nd_{0.125}$, vlevo signál 2b čáry, vpravo signál 12k, $4f_1$, $4f_2$, $2a$. Nahoře jsou spektra vyhodnocená pro různé volby scítaných ech, dole jsou spektra normovaná na jedničku. (Jednotky intenzit pro 2b jsou voleny nezávislé na spektru čar $12k$, $4f_1$, $2a$, $4f_2$.)



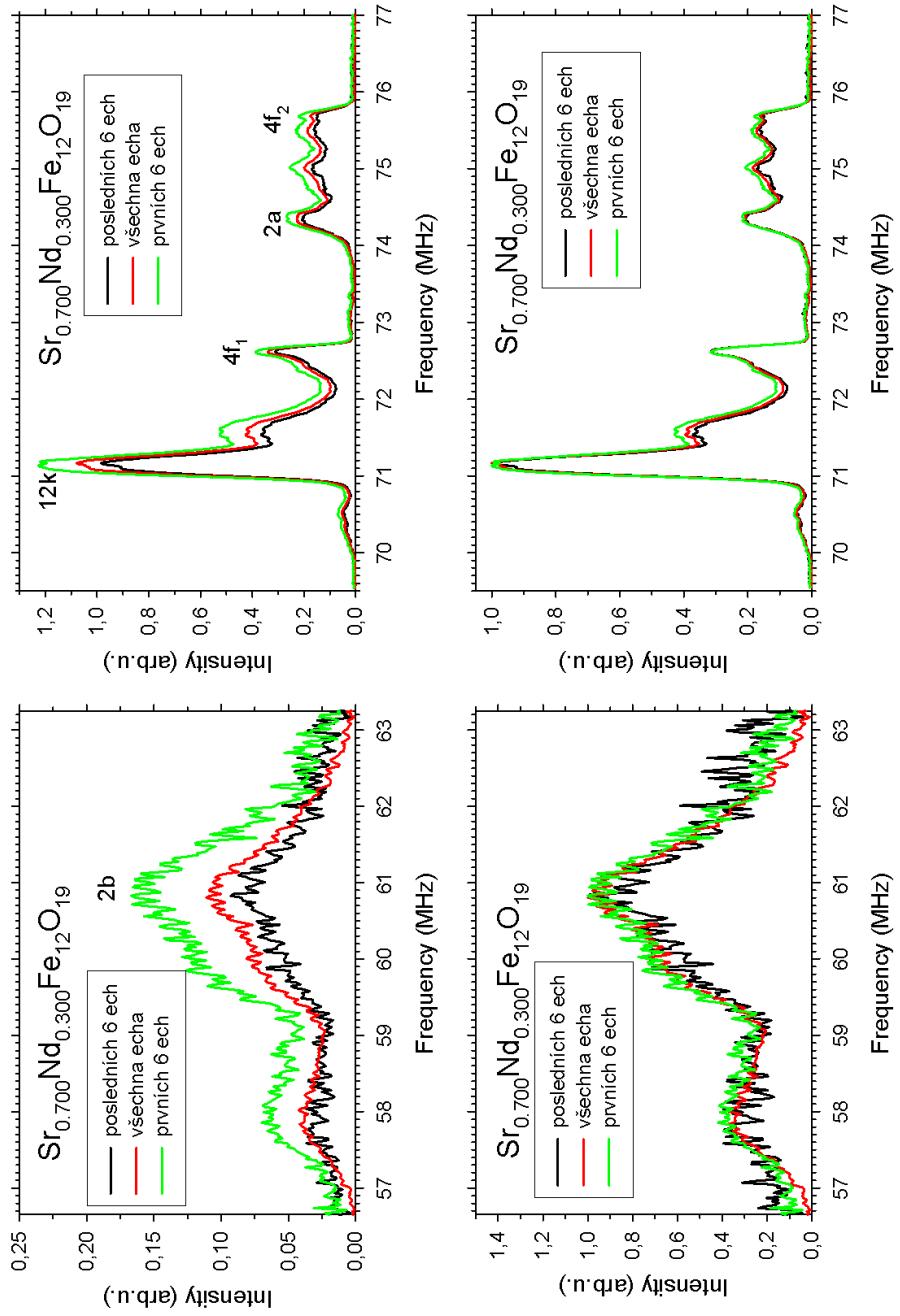
Obr.5.8 Spektrum ^{57}Fe NMR vzorku $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ pro substituci $\text{Pr}_{0.125}$, vlevo signal 2b čáry, vpravo 12k, 4f₁, 4f₂, 2a. Nahore jsou spektra vyhodnocená pro různé volby scítaných ech, dole jsou spektra normovaná na jedničku. (Jednotky intenzit pro 2b jsou voleny nezávislé na spektru čar 12k, 4f₁, 2a, 4f₂.)



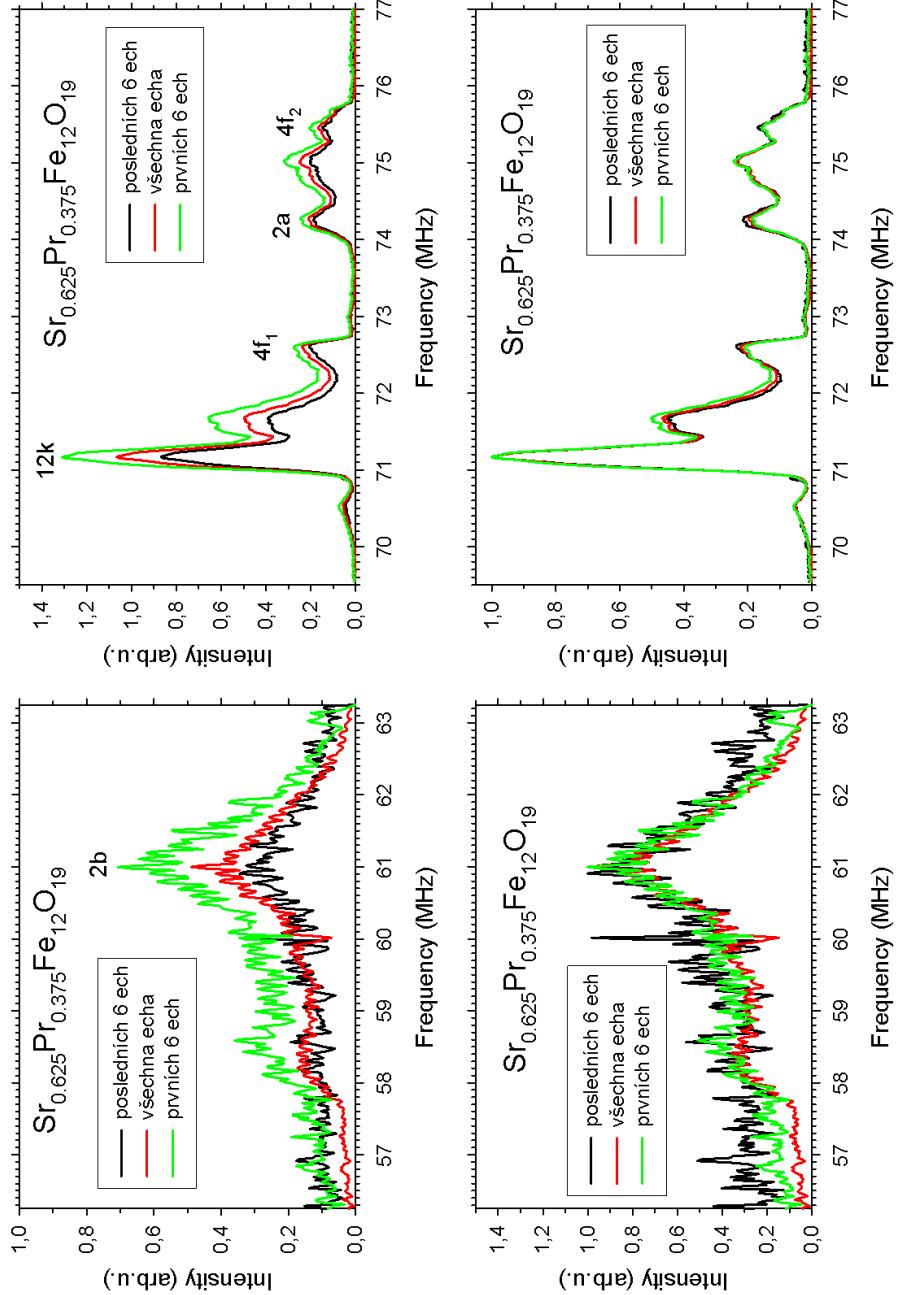
Obr.5.9 Spektrum ^{57}Fe NMR vzorku $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ pro substituci $\text{Nd}_{0.250}$, vlevo signál 2b čáry, vpravo signál 12k , 4f_1 , 4f_2 , 2a . Nahoře jsou spektra vyhodnocená pro různé volby scítaných ech, dole jsou spektra normovaná na jedničku. (Jednotky intenzity pro 2b jsou voleny nezávislé na spektru čar 12k , 4f_1 , 2a , 4f_2 .)



Obr.5.10 Spektrum ^{57}Fe NMR vzorku $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ pro substituci $\text{Pr}_{0.250}$, vlevo signál $2b$ čáry, vpravo signál $12k$, $4f_1$, $4f_2$, $2a$. Nahore jsou spektra vyhodnocená pro různé volby scítaných ech, dle jsou spektra normovaná na jedničku. (Jednotky intenzit pro $2b$ jsou voleny nezávislé na spektru čar $12k$, $4f_1$, $2a$, $4f_2$.)



Obr.5.11 Spektrum ^{57}Fe NMR vzorku $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ pro substituci $\text{Nd}_{0.300}$, vlevo signál 2b čáry, vpravo $12\text{k}, 4f_1, 4f_2, 2\text{a}$. Nahoře jsou spektra vyhodnocená pro různé volby scítaných ech, dole jsou spektra normovaná na jedničku. (Jednotky intenzity pro 2b jsou voleny nezávislé na spektru čar $12\text{k}, 4f_1, 2\text{a}, 4f_2$.)



Obr.5.12 Spektrum ^{57}Fe NMR vzorku $Sr_{1-x}Pr_xFe_{12}O_{19}$ pro substituci $Pr_{0.375}$, vlevo signál $2b$ čáry, vpravo signál $12k$, $4f_1$, $4f_2$, $2a$. Nahore jsou spektra vyhodnocená pro různé volby scítaných ech, dole jsou spektra normovaná na jedničku. (Jednotky intenzit pro $2b$ jsou voleny nezávislé na spektru čar $12k$, $4f_1$, $2a$, $4f_2$.)

5.5 Analýza výsledků a diskuze

Závislost spekter na koncentraci kationtů vzácné zeminy

Na následujících obrázcích jsou srovnána spektra tak, aby ukázala závislost na koncentraci substituce, a to pro horní čáry (tj. $12k, 4f_1, 4f_2, 2a$) (Obr.5.21) a zvlášť pro $2b$ čáry (Obr.5.22). V obrázcích je vždy jeden graf pro daný iont substituce ve všech koncentracích. Znázorněná spektra jsou s výjimkou $2b$ vyhodnocena z první šestice ech. Pro srovnání jsou zobrazena také spektra se substitucí La^{3+} [23] a referenční spektrum nesubstituovaného $SrFe_{12}O_{19}$ [23].

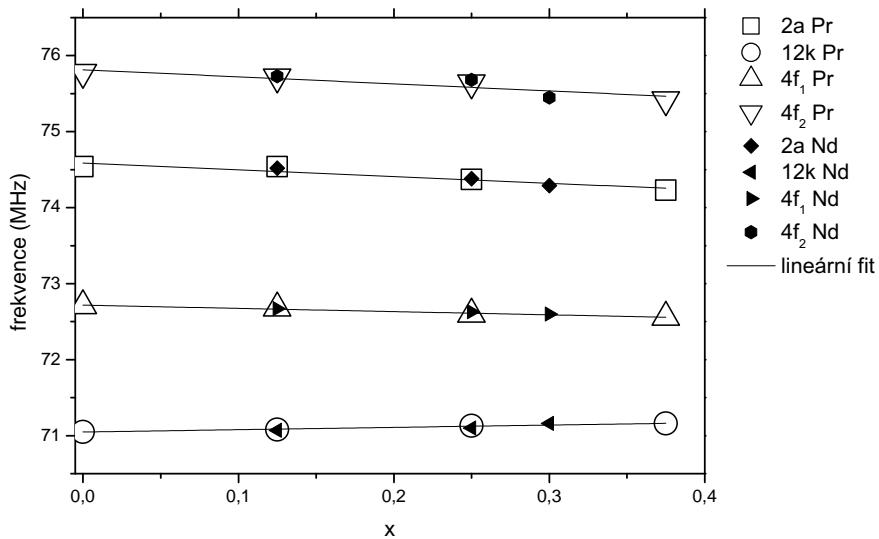
Z obrázků je patrné rozšíření čar, pokles intenzit hlavních čar, především u $4f_1$ a $4f_2$, vytvoření satelitní struktury (S_I mezi hlavními čarami $12k$ a $4f_1$, S_{II} mezi hlavními čarami $2a$ a $4f_2$, široká čára vlevo od $12k$ a satelity po obou stranách $2b$) a rostoucí intenzita satelitních čar s přibývající koncentrací substituce. Tvar změrených NMR spekter horních čar je v souladu s dříve naměřenými spektry na vzorcích $Pb_{0.7}La_{0.3}Fe_{12}O_{19}$, $Ba_{0.85}La_{0.15}Fe_{12}O_{19}$ a $Pb_{0.3}La_{0.7}Fe_{12}O_{19}$ [13]. I tato spektra vykazovala posun a pokles intenzit hlavních čar a satelitní struktury. Příslušnost satelitní struktury S_I k podmříži $4f_1$ pak byla v případě monokrystalického vzorku $Pb_{0.7}La_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ ověřena měřením v externím magnetickém poli.

Maxima hlavních čar $12k$, $2a$, $4f_1$ a $4f_2$ se mírně posunují v závislosti na koncentraci substituce. Rezonanční frekvence byly přímo odečteny z grafu spekter a jsou uvedeny v Tab.5.13. Chybu odečtu odhaduji u čar $2a, 4f_1, 4f_2$ a $12k$ na 10 kHz , u $2b$ na 100 kHz .

vzorek	$f_{2a}(\text{MHz})$	$f_{2b}(\text{MHz})$	$f_{4f_1}(\text{MHz})$	$f_{4f_2}(\text{MHz})$	$f_{12k}(\text{MHz})$
SrM	74.54	59.46	72.71	75.78	71.05
$Pr_{0.125}$	74.54	59.5	72.68	75.72	71.08
$Pr_{0.250}$	74.37	60.5	72.60	75.64	71.13
$Pr_{0.375}$	74.23	59.2	72.56	75.42	71.16
$Nd_{0.125}$	74.52	58.6	72.67	75.73	71.07
$Nd_{0.250}$	74.38	60.4	72.63	75.68	71.10
$Nd_{0.300}$	74.29	60.9	72.60	75.45	71.16

Tab.5.13 Rezonanční frekvence podmříží získané z NMR spekter.

Hodnoty pro vzorek SrM byly získány z [23]. Posuny rezonančních frekvencí jsou pro různé podmříže různě velké, tudíž nemohou být způsobeny makroskopickým demagnetizačním polem. Posunutí frekvencí je monotónní a úměrné koncentraci x , jak je vidět na Obr.5.14.



Obr.5.14 Závislost rezonanční frekvence hlavních čar vzorků $Sr_{1-x}Re_xFe_{12}O_{19}$ ($Re = Pr, Nd$) na x .

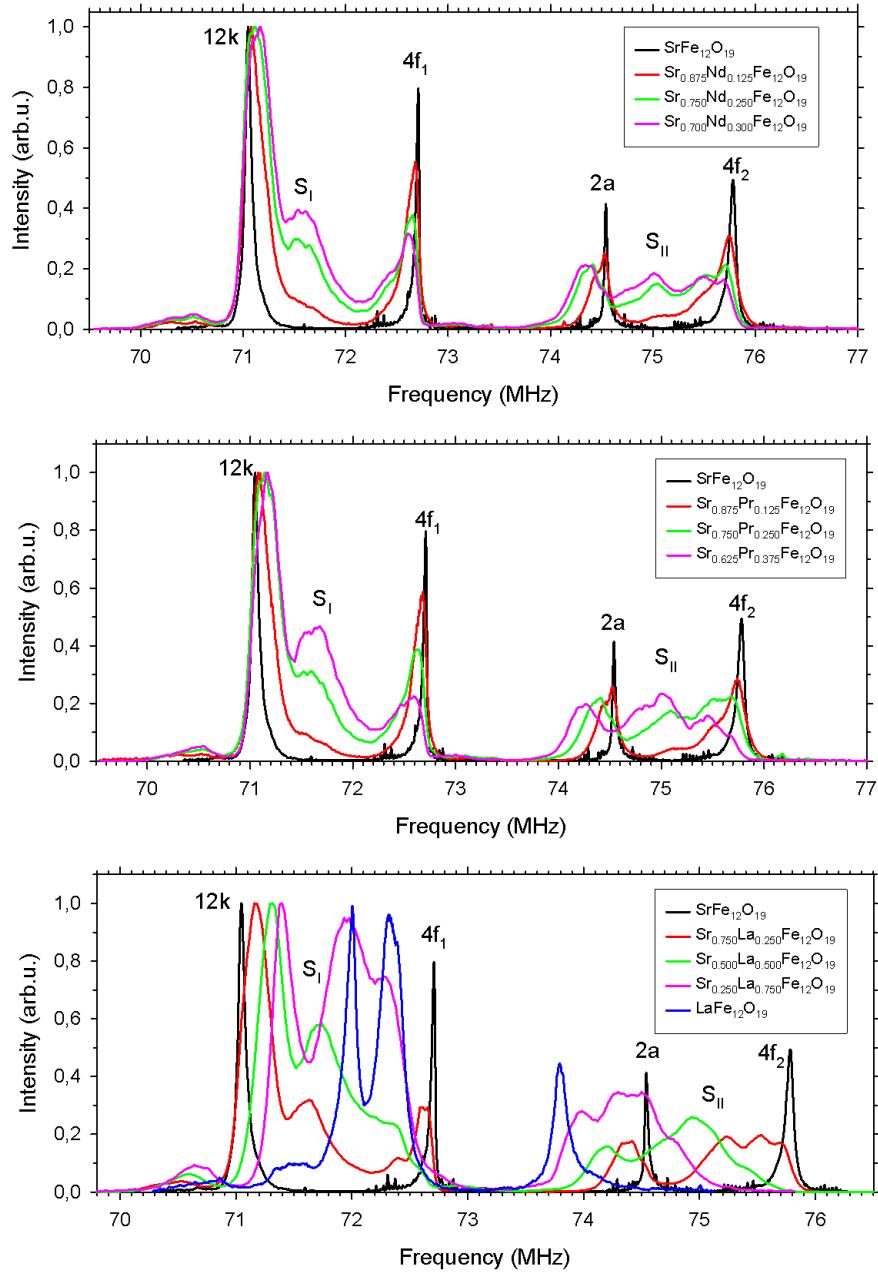
Zjištěný posun maxim rezonančních čar nesouhlasí s výsledky článku [16], kde byl pozorován homogenní posun (tj. posun přibližně stejné absolutní hodnoty, avšak opačných znamének pro $12k$ a $2a$ ve srovnání s $4f_1$ a $4f_2$), pro nějž autoři navrhovali vysvětlení pomocí polaronů (viz. kap.4.2). Pro vysvětlení posunu frekvencí hlavních čar v [16] můžeme vyjít z výsledků prací [18, 6]. V NMR experimentech na submikronových vzorcích BaM byly detekovány homogenní posuny rezonančních frekvencí (oproti frekvencím v monokrystalu nebo polykrystalickému vzorku s částicemi nad kritickou jednodoménovou velikostí a s vytvořenou doménovou strukturou) o velikostech řádově až stovek kHz a s opačným znaménkem pro podmíří se spinem \uparrow , tj. $12k, 2a$ (dochází k posunu k vyšším frekvencím) oproti spinu \downarrow u $4f_1$ a $4f_2$ (zde posun k nižším frekvencím). Tyto posuny se připisují makroskopickým příspěvkům k lokálnímu magnetickému poli daným především demagnetizačním faktorem jednodoménové částice. Rozsah hodnot rezonančních frekvencí daný demagnetizačním polem lze odhadnout při použití hodnoty spontánní magnetizace $\mu_0 M = 0.66 T$ podle [24]. Diference v demagnetizačních polích homogenně zmagnetovaných časticí aproxi-movatelných rotačním elipsoidem, kde magnetizace je paralelní s osou rotace, dává pro mezní poměry (destička - tyčka) právě uvedenou hodnotu $0.66 T$, a ta odpovídá diferenci ve frekvencích $0.91 MHz$; např. pro srovnání destička - koule

dostaneme dvoutřetinový rozdíl, tj. 0.60 MHz . Pro určité hodnoty demagnetizačních polí tak může dojít i u nesubstituovaných vzorků k překryvu nebo částečnému překryvu čar $12k$ a $4f_1$ ($f_{4f_1} - f_{12k} = 1.68 \text{ MHz} < 2 \cdot 0.91 \text{ MHz}$) nebo $2a$ a $4f_2$ ($f_{4f_2} - f_{2a} = 1.26 \text{ MHz} < 2 \cdot 0.91 \text{ MHz}$).

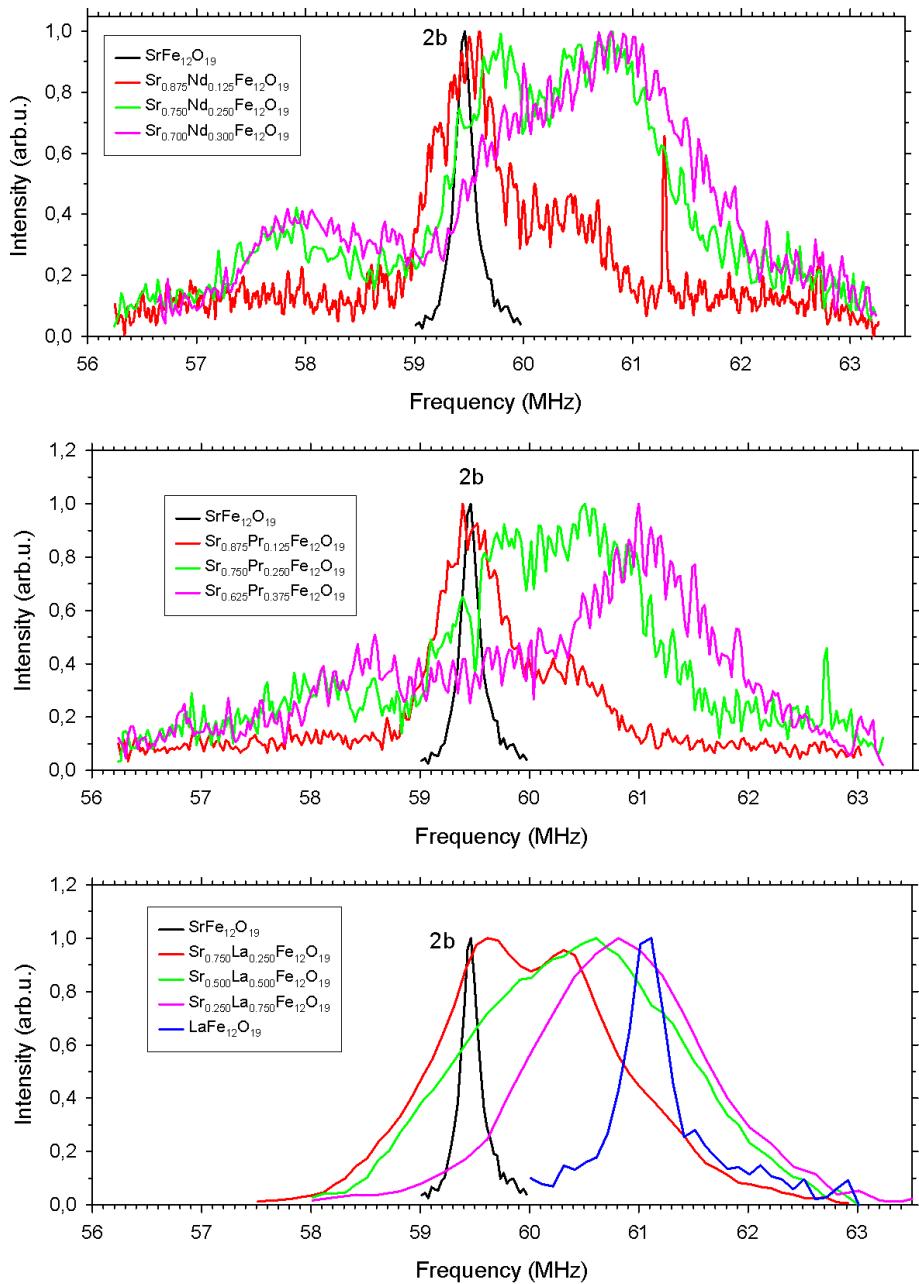
Další vliv na pozice a tvary spektrálních čar mohou mít povrchové vrstvy nanočástic, nekolinearita magnetických momentů, odchylka od tvaru elipsoidu nebo vzájemné interakce mezi česticemi.

Z uvedeného rozboru lze usoudit, že v práci [16] byly patrně měřeny malé částice, lisící se svým tvarem pro vzorky s různými koncentracemi substituce.

Výsledky Mössbauerovy spektroskopie (viz. kap.5.1) ukázaly na změnu hyperjemného pole $12k$, v NMR se rezonanční frekvence $12k$ ale mění jen málo (viz. Obr.5.14). Rozpor je však jen zdánlivý. Mössbauerova spektra jsou měřena při pokojové teplotě (na rozdíl od NMR spekter měřených při 4.2 K). Hyperjemné pole pocházející od vlastního elektronového obalu je s dobrou přesností úměrné magnetizaci podmíříze při dané teplotě [25], přitom magnetizace podmíříze $12k$ vykazuje poměrně rychlý pokles s rostoucí teplotou [8]. Nižší hyperjemné pole podmíříze $12k$ u substituovaného vzorku při pokojové teplotě je tedy spíše známou toho, že teplotní závislost magnetizace podmíříze $12k$ vykazuje o něco rychlejší pokles než u nesubstituovaného SrM .



Obr.5.15 Srovnání spekter ^{57}Fe NMR v substituovaných hexaferitech: substituce Nd (nahoře), Pr (uprostřed) a La (dole) pro všechny koncentrace. Pro porovnání je ve všech grafech zobrazeno spektrum nesubstituovaného SrM (černá čára). V grafech jsou označeny hlavní čáry $12k$, $2a$, $4f_1$ a $4f_2$ a satelitní struktury S_I a S_{II} .

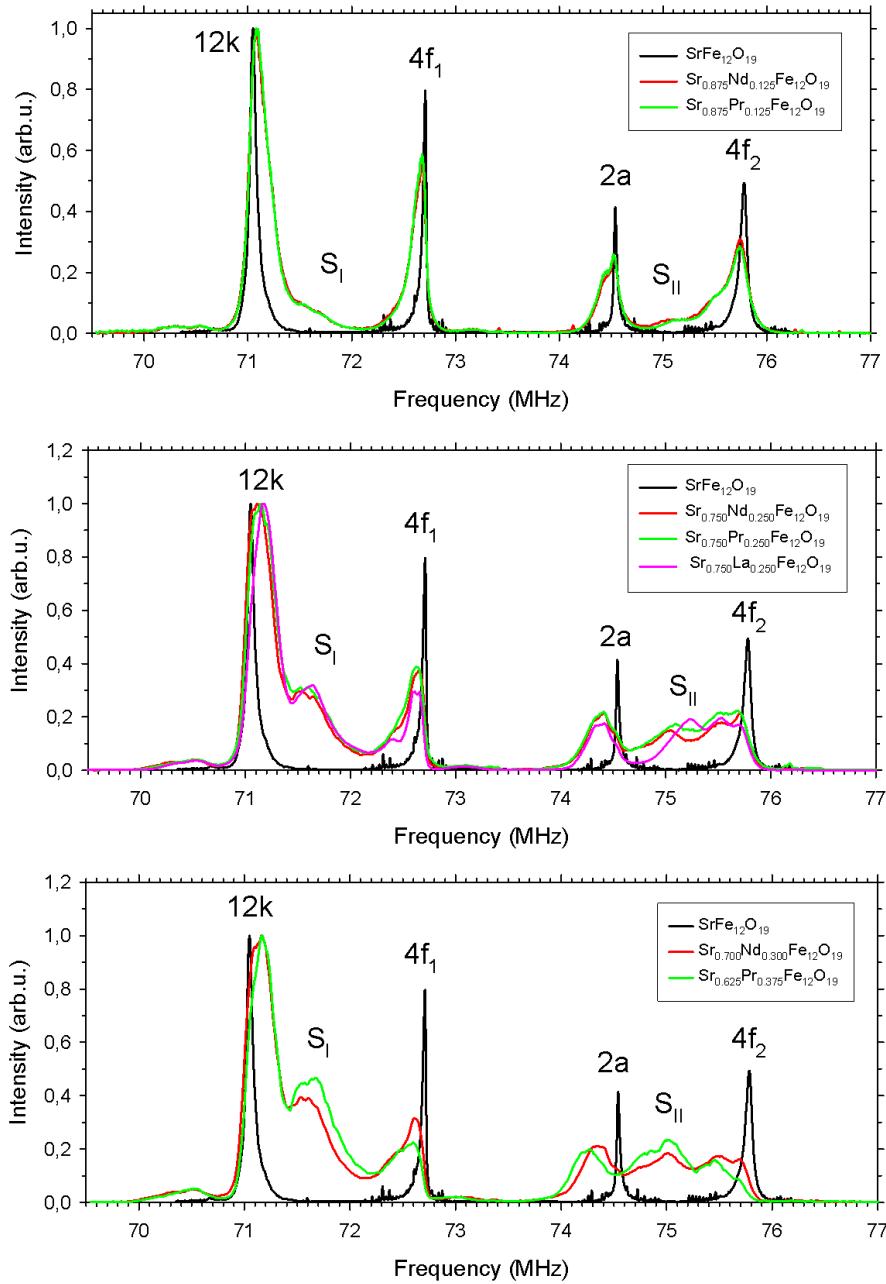


Obr.5.16 Srovnání spekter 2b čáry pro substituce Nd (nahore), Pr (uprostred) a La (dole) ve všech koncentracích. Pro porovnání je ve všech grafech zobrazeno spektrum nesubstituovaného SrM (černá čára).

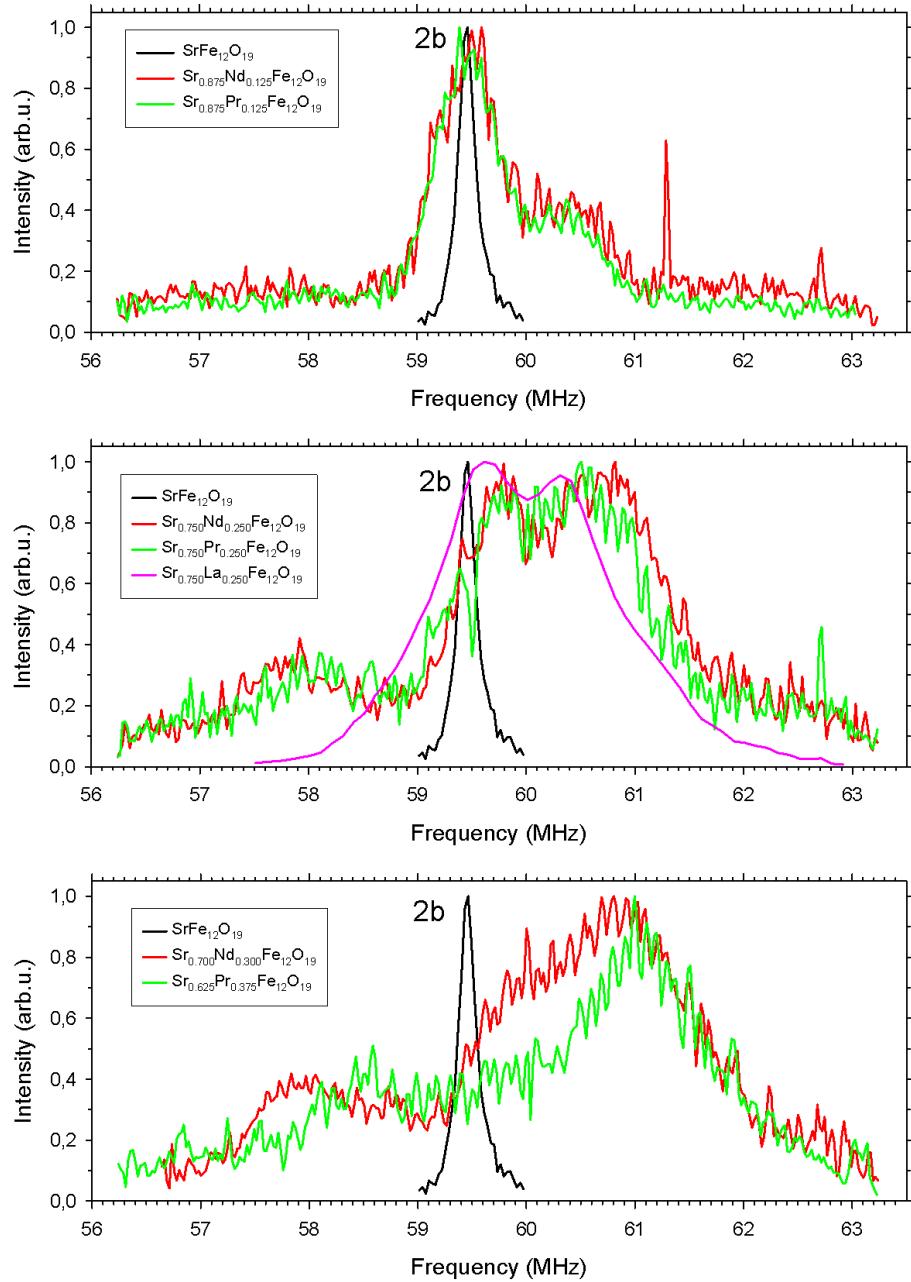
Srovnání spekter podle druhu substituce

Obr.5.17 a 5.18 srovnávají spektra podle druhu substituovaného iontu. Spektra pro horní čáry $12k, 2a, 4f_1, 4f_2$ jsou uvedena na Obr.5.17 a pro $2b$ na Obr.5.18. V obrázcích je pro srovnání zobrazeno i referenční spektrum SrM [23], aby byly zřejmé změny ve tvaru spekter a posuny rezonančních křivek. Jak již bylo uvedeno výše a je též patrné z Obr.5.17, ve spektrech jsou rozlišitelné hlavní čáry odpovídající původním čarám čistého vzorku SrM u podmříží $12k, 4f_1, 2a$ a $4f_2$. Substituce ve vzorku způsobují snížení intenzity hlavních čar, jejich rozšíření a vznik satelitní struktury.

Tvar spekter pro stejné koncentrace substituce je téměř shodný pro Nd a Pr a je velmi podobný spektru vzorku se substitucí lanthanu s obdobnou koncentrací $x = 0.250$ [23]. Spektrum vzorku s lanthanem se liší hlavně v detailech tvaru satelitní struktury S_{II} , což může být způsobeno tím, že iont La nemá magnetický moment, kdežto Nd i Pr ano, navíc La má větší iontový poloměr než Nd i Pr [21].



Obr.5.17 Srovnání spekter ($70 - 77 \text{ MHz}$) obou substitucí pro měřené koncentrace: $x = 0.125$ nahoře, $x = 0.250$ uprostřed a $x = 0.300, 0.375$ dole. Pro porovnání je zobrazeno spektrum $La_{0.250}$ a referenční spektrum čistého SrM .



Obr.5.18 Srovnání 2b čar obou substitucí pro měřené koncentrace: $x = 0.125$ nahoře, $x = 0.250$ uprostřed a $x = 0.300, 0.375$ dole. Pro porovnání je zobrazeno spektrum $\text{La}_{0.250}$ (v prostředním obrázku) a referenční spektrum čistého SrM .

Satelitní struktura spekter

Je-li těžký iont Sr nahrazen iontem vzácné zeminy, dojde ke změně efektivního pole a jejím důsledkem je změna rezonanční frekvence okolních iontů Fe^{3+} . To se v naměřeném spektru projeví jako satelitní struktura v okolí hlavních čar. S rostoucí koncentrací iontů Pr^{3+} , Nd^{3+} bude docházet k růstu intenzity satelitů a poklesu intenzity hlavních čar (klesá počet poloh, kdy je v okolí železa iont Sr). Druhou příčinou změny efektivního pole na rezonujícím jádře může být změna valence kationtu železa v sousedství.

V každé z krystalografických poloh magnetoplumbitové struktury obklopuje železitý iont různé iontové okolí. Protože substitucí dochází k lokálním změnám hlavně v blízkosti substituovaných kationtů, bude nás zajímat okolí těchto iontů do vzdálenosti $\approx 0.6 nm$. Tab.5.25 ukazuje výsledky rozboru pro hexaferit $AF_{e12}O_{19}$, uvedené vzdálenosti byly získány z programu softwarového balíku WIEN2k [26]. Na místech iontů A si můžeme představit těžké ionty Sr , Ba , Pb , La , Pr , Nd , aj.

Spektrální průběhy je možno konfrontovat s předpoklady náhodného rozdělení kationtů substituce a výskytu dvojmocného kationtu železa v podmíží $2a$ kompenzující nábojově odlišnou substituci v pozici těžkého iontu [13]. Substituujeme-li iont v pozici těžkého kationtu, změní se nejvíce okolí poloh $2b$, $4f_2$ a $12k$, jak ukazuje Tab.5.19. Protože v těchto podmížích je iont železa obklopen 3 ionty Sr , můžou nastat možnosti, kdy bude substitucí nahrazen buď žádný, jeden, dva nebo všechny ionty Sr . Poloha $12k$ je obklopena jedním bližším a dvěma vzdálenějsími ionty Sr , a tudíž možné obsazení je buď žádný nebo jeden iont substituce v pozici bližší iontu Fe a žádný, jeden nebo dva ionty substituce dál od iontu Fe v poloze $12k$. Pro náhodné rozdělení iontů substituce by byla pravděpodobnost nahrazení poloh Sr dána binomickým rozdělením dle vztahu:

$$P(\alpha) = \binom{N}{\alpha} x^\alpha (1-x)^{N-\alpha}, \quad (5.1)$$

kde N je celkový počet poloh vyskytujících se v okolí iontu Fe , α počet poloh obsazených ionty substituce, x pravděpodobnost výskytu iontu substituce (=koncentrace) v obsazovaných pozicích a $P(\alpha)$ pravděpodobnost obsazení α poloh ionty substituce. Výpočet byl proveden pro všechny sledované koncentrace Nd i Pr a výsledky ukazuje Tab.5.20.

poloha Fe^{3+}	počet	druh	vzdálenost (nm)	poloha Fe^{3+}	počet	druh	vzdálenost (nm)
2a	6	Fe 12k	0.303	$4f_2$	3	Fe 12k	0.54
2a	6	Fe $4f_1$	0.345	$4f_2$	3	Fe 12k	0.542
2a	12	Fe 12k	0.513	$4f_2$	6	Fe 12k	0.543
2a	6	Fe $4f_2$	0.552	$4f_2$	6	Fe 12k	0.543
2a	2	Fe 2b	0.571	$4f_2$	3	Fe 2a	0.552
2a	6	Fe 2a	0.587	$4f_2$	6	Fe $4f_2$	0.587
2b	3	A	0.339	12k	2	Fe 12k	0.292
2b	6	Fe 12k	0.363	12k	2	Fe 12k	0.295
2b	6	Fe $4f_2$	0.365	12k	1	Fe 2a	0.303
2b	12	Fe 12k	0.551	12k	2	Fe $4f_2$	0.347
2b	2	Fe 2a	0.571	12k	2	Fe $4f_1$	0.349
2b	6	Fe 2b	0.587	12k	1	Fe $4f_1$	0.356
$4f_1$	3	Fe 2a	0.345	12k	1	A	0.362
$4f_1$	6	Fe 12k	0.349	12k	1	Fe 2b	0.363
$4f_1$	3	Fe 12k	0.357	12k	4	Fe 12k	0.509
$4f_1$	3	Fe $4f_1$	0.362	12k	2	Fe 2a	0.513
$4f_1$	1	Fe $4f_2$	0.373	12k	2	Fe 12k	0.529
$4f_1$	3	Fe 12k	0.542	12k	1	Fe $4f_2$	0.54
$4f_1$	3	Fe 12k	0.543	12k	1	Fe $4f_1$	0.541
$4f_1$	3	Fe 12k	0.548	12k	1	Fe $4f_2$	0.542
$4f_1$	6	Fe $4f_1$	0.587	12k	2	Fe $4f_2$	0.543
$4f_2$	1	Fe $4f_2$	0.272	12k	1	Fe $4f_1$	0.543
$4f_2$	6	Fe 12k	0.347	12k	2	Fe $4f_1$	0.548
$4f_2$	3	Fe 2b	0.365	12k	2	Fe 2b	0.551
$4f_2$	3	A	0.365	12k	2	A	0.552
$4f_2$	1	Fe $4f_1$	0.373	12k	6	Fe 12k	0.587

Tab.5.19 Přehled okolních iontů v krystalografických polohách železa, jejich počet, druh a vzdálenost od iontu Fe^{3+} . Tučně jsou vyznačeny vzdálenosti do 0.38 nm.

Použité krystalografické parametry jsou uvedeny v příloze.

		$Pr_{0.125}$	$Pr_{0.250}$	$Pr_{0.375}$
poloha Fe^{3+}	α	$P(\alpha)$		
$2b, 4f_2$	0	0.667	0.422	0.244
$2b, 4f_2$	1	0.287	0.422	0.440
$2b, 4f_2$	2	0.041	0.141	0.264
$2b, 4f_2$	3	0.002	0.016	0.053
$12k$	0	0.875	0.750	0.625
$12k$	1	0.125	0.250	0.375
$12k^1$	0	0.766	0.752	0.391
$12k^1$	1	0.219	0.375	0.469
$12k^1$	2	0.016	0.063	0.141
		$Nd_{0.125}$	$Nd_{0.250}$	$Nd_{0.300}$
poloha Fe^{3+}	α	$P(\alpha)$		
$2b, 4f_2$	0	0.667	0.422	0.343
$2b, 4f_2$	1	0.287	0.422	0.441
$2b, 4f_2$	2	0.041	0.141	0.189
$2b, 4f_2$	3	0.002	0.016	0.027
$12k$	0	0.875	0.750	0.700
$12k$	1	0.125	0.250	0.300
$12k^1$	0	0.766	0.752	0.490
$12k^1$	1	0.219	0.375	0.420
$12k^1$	2	0.016	0.063	0.090

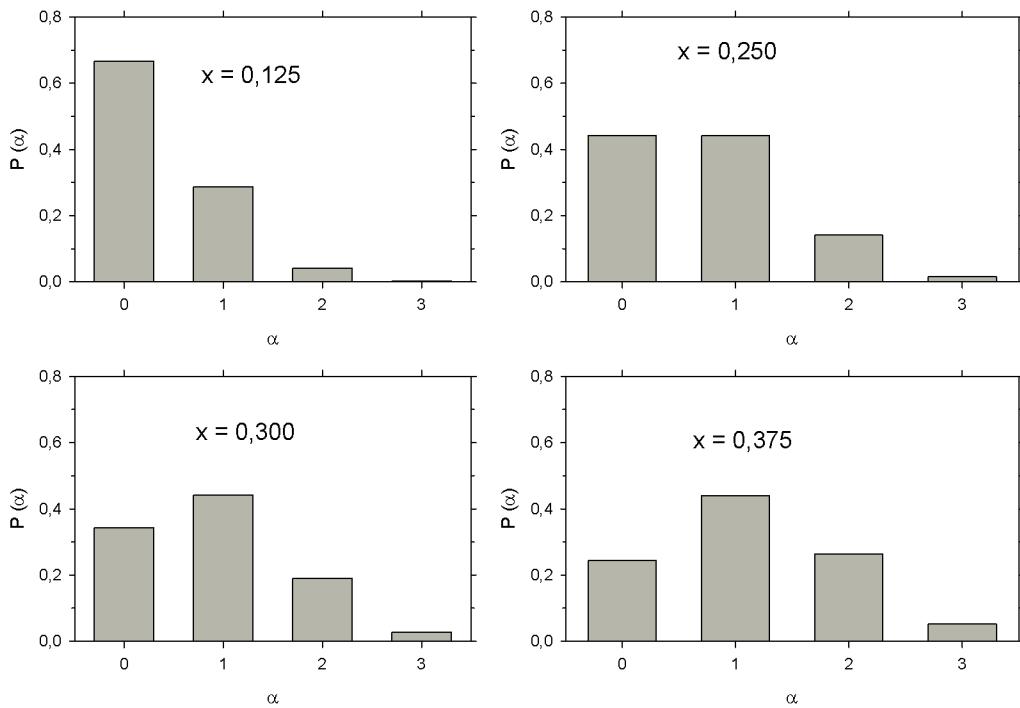
¹ v poloze $12k$ se vyskytují ionty Pr, Nd ve dvou vzdálenostech, proto jsou zde tyto případy rozlišeny

Tab.5.20 Pravděpodobnosti obsazení poloh iontu Sr substitucemi Nd, Pr v sousedství iontů železa $2b, 4f_2, 12k$ pro případ náhodného rozložení.

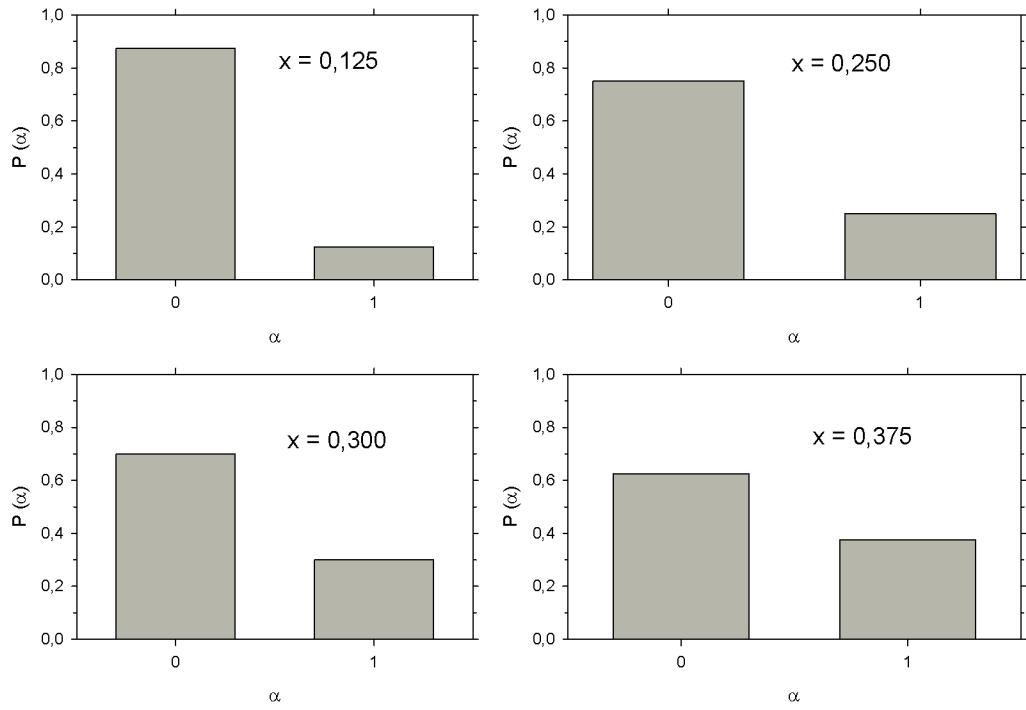
Vzhledem k tomu, že poloha $2a$ je v elementární buňce zastoupena stejně často jako poloha těžkého iontu, lze předpokládat, že za každý substituovaný iont Sr^{2+} iontem Pr^{3+}, Nd^{3+} s vyšší valencí se v poloze $2a$ změní náboj železa z Fe^{3+} na Fe^{2+} a koncentrace iontů železa s nižší valencí v podmírá a bude stejná jako koncentrace substituce RE^{3+} v polohách těžkého kationtu. Pozice $4f_1$ má ve vzdálenosti $0.345 nm$ tři sousedy $2a$. Pravděpodobnosti výskytu dvojmocného železa v $2a$ v okolí polohy $4f_1$ budou tedy stejné jako pro případ těžkého iontu A v poloze $4f_2$ nebo $2b$ (Tab.5.20).

Záměna kationtu v polohách těžkých iontů bude mít vliv na tvar a strukturu satelitů v dané poloze Fe . Následující schématické grafy na Obr.5.21, 5.22 pro sousedy do vzdálenosti $0.4 nm$ ukazují, jakou by měla spektra strukturu,

předpokládáme-li náhodné rozdělení substituce a aditivní změnu rezonanční frekvence [27] (tj. například posun rezonanční čáry satelitu při současné přítomnosti dvou substituovaných iontů v sousedství jádra je dvojnásobkem posunu křivky satelitu, kde je přítomný jen jeden iont substituce). Za těchto předpokladů by také docházelo s rostoucí koncentrací ke změně intenzity satelitu a to tak, že satelit odpovídající dvojnásobné změně v okolí rezonujícího jádra Fe by se stal intenzivnější než ten, který odpovídá pouze jedné změně. Změna valence Fe^{3+} na Fe^{2+} v $2a$ by odpovídalo obdobné schéma, viz. Obr.5.21, 5.22.



Obr.5.21 Schématické znázornění pravděpodobnosti náhodného obsazení polohy těžkého iontu substitucí v okolí podmříže $2b$ nebo $4f_2$ (podle vztahu 5.1). $\alpha = 0$ odpovídá hlavní čáre. Obdobné schéma platí také pro obsazení polohy $2a$ dvojmocným kationtem železa v okolí $4f_1$.



Obr.5.22 Schématické znázornění pravděpodobnosti náhodného obsazení polohy těžkého iontu substitucí v okolí podmříže $12k$ (podle vztahu 5.1). $\alpha = 0$ odpovídá hlavní čáře. Obdobné schéma platí také pro obsazení polohy $2a$ dvojmocným kationtem železa v okolí $4f_1$.

Ve frekvenčním intervalu mezi $12k$ a $4f_1$ je satelitní struktura S_I spektra téměř shodná pro obě substituce Pr, Nd , navíc je i velmi podobná substituci La (Obr.5.17). Na spektrech vzorků se substitucí La [13] měřených při teplotě 4.2 K byla pozorována podobná satelitní struktura. V uvedené práci byla měřena spektra monokrystalu ve vnějším poli, kdy se dva nalezené satelity mezi $12k$ a $4f_1$ posunovaly ve stejném směru jako čára $4f_1$, tedy opačně než čára $12k$. Vznik těchto satelitů lze vysvětlit změnou hyperjemné interakce mezi čárami $4f_1$ a $2a$, což je v souladu s teorií kompenzovaní náboje vznikem Fe^{2+} iontů v poloze $2a$. Intenzity ovšem neodpovídají náhodnému rozdělení Fe^{2+} v pozicích $2a$.

Mimoto jsou pozorovány změny spekter ve frekvenčním oboru subspektra $2b$ a v intervalu rezonance $2a - 4f_2$. Satelitní strukturu S_{II} vyskytující se u rezonanční křivky $4f_2$ lze interpretovat jako signály jader železa v $4f_2$, obklopeného buď jedním, dvěma, nebo třemi ionty substituce. Při náhodném obsa-

zování pozic A kationty RE by spektrální průběh $S_{II} +$ hlavní čára $4f_2$ byl dán superpozicí čtyř čar o integrálních intenzitách úměrných $P(\alpha)$, $\alpha = 0, 1, 2, 3$. Lze konstatovat, že spektrální tvar $S_{II} +$ hlavní čára zhruba odpovídá simulovaným grafům 5.21, 5.22 (se záporným posunem pro rostoucí α , i když patrně platnost náhodného rozložení a aditivity substituce je jen velmi přibližná). Pro jednoznačný rozklad spektra by bylo třeba dalších, avšak těžko definovatelných vazebních podmínek, navíc nelze vyloučit ani další vlivy, např. určitý vliv Fe^{2+} v $2a$ vzdálených o 0.587 nm .

U $2b$ podmříže je satelitní struktura zřejmě dána blízkostí pozice těžkého iontu, jak je vidět z Tab.5.19. Zde by se na základě rozboru o náhodném obsazování poloh iontu Sr daly očekávat obdobné změny ve spektru, jako v předcházejícím případě, viz. Tab.5.20, Obr.5.21. Satelitní struktura $2b$ spektra však takovému schématu neodpovídá, a to zejména tím, že vzniká kromě spektrální čáry s kladným frekvenčním posunem také satelitní čára se záporným. Příčina by mohla být dána strukturní změnou v bipyramidalní pozici vyvolanou substitucí.

U subspektra $12k$ je změna vyvolaná substitucí méně nápadná, objevuje se široká satelitní čára při nižších frekvencích, než má hlavní čára $12k$. Předpokládáme-li náhodné obsazování poloh Sr ionty substituce, měly by se i kolem $12k$ čáry vyskytovat satelitní struktury, odpovídající substituce RE v okolí této polohy. To by mělo za následek vznik dvou struktur, kdy jedna by odpovídala nahrazení bližšího iontu Sr iontem Pr, Nd a druhá by byla složena ze dvou čar odpovídajících obsazení polohy dvou vzdálenějších iontů Sr bud' jedním nebo dvěma ionty substituce. Když uvážíme, že významnější vliv bude mít obsazení bližší polohy těžkého kationtu (vzdálenost 0.362 nm), očekáváme vznik jednoho satelitu, viz. Obr.5.22. Takový satelit se opravdu objevuje, při frekvenci nižší než hlavní čára $12k$, jeho intenzita je však výrazně nižší, než by odpovídalo náhodnému rozdělení. Zbývá ještě uvážit případný vliv Fe^{2+} v sousední $2a$ pozici na rezonanci $12k$. Rozbor okolí dává pro $12k - 2a$ podobné schéma jako pro případ $12k - A$, tj. jeden satelit. Lze však předpokládat, že vyvolaná změna rezonanční frekvence bude malá, neboť se jedná o podmříže se slabou výměnou interakcí.

Kvantitativní posouzení změn efektivního pole

Jak bylo uvedeno v kapitole 4.1, je efektivní pole, a tedy i jeho změna při substituci dána několika příspěvky, z nichž jednoduše lze spočítat (při známé krystalové struktuře) jen příspěvek dipolární. Pro výpočet dipolárního pole Nd^{3+} a Pr^{3+} vycházíme ze vztahu 4.4 a vzhledem k tomu, že dipolární pole je slabé

v porovnání s hyperjemným, počítáme průměr dipolárního pole do směru hexagonální osy c , což je směr magnetizace.

$$B_{dip}^c = -\frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{\mu}{r^3} - 3 \frac{r_c^2 \mu}{r^5} \right) = \left(-\frac{\mu}{r^3} + 3 \frac{r_c^2 \mu}{r^5} \right) \cdot 10^{-7}, \quad (5.2)$$

kde μ je magnetický moment iontu vzácné zeminy (viz. Tab.5.23), r_c složka polohového vektoru mezi pozicí RE a kationtem železa ve směru osy c a r je vzdálenost iontu substituce a iontu železa. Tyto hodnoty byly spočítány z dat uvedených v příloze.

V Tab.5.23 jsou uvedeny parametry magnetických iontů Nd^{3+} a Pr^{3+} . S je spinový moment iontu, L orbitální moment, J celkový moment (podle Hundových pravidel), g_J Landého g-faktor, μ celkový magnetický moment v jednotkách Bohrových magnetonů byl spočítán dle vztahu: $\mu = g_J J \mu_B$. Parametr r vyjadřuje iontový polomér vzácné zeminy pro různé koordinace získaný z [21].

iont	atom.č.	stav	S	L	J	g_J	μ (μ_B)	r_{VIII} (nm)	r_{IX} (nm)	r_{XII} (nm)
Pr^{3+}	59	4f2	1	5	4	0.80	3.20	0.113	0.118	0.129
Nd^{3+}	60	4f3	3/2	6	9/2	0.73	3.29	0.111	0.116	0.127*

Tab.5.23 Přehled parametrů magnetických iontů Nd^{3+} a Pr^{3+} . Hodnota * byla získána extrapolací.

Pro výpočet velikosti změny frekvence vyjdeme ze vztahu $f = \frac{\gamma B}{2\pi}$, kde γ je gyromagnetický poměr jádra izotopu ^{57}Fe rovný $0.866 \cdot 10^7 T^{-1}s^{-1}$. Vypočítané hodnoty dipolárních polí RE na sousedních pozicích a frekvenční posuny jsou uvedeny v Tab.5.24.

podmříž	r_c (nm)	r (nm)	B_{dip}^c ($10^{-2} T$)	f_{dip} (kHz)	spin	změna frekvence
$2b$	0	0.339	-7.7	-109	\uparrow	zvýší se
$12k$	0.32	0.362	8.5	120	\uparrow	sníží se
$4f_2$	-0.12	0.365	-4.1	-58	\downarrow	sníží se
$4f_1$	-0.08	0.611	-1.3	-18	\downarrow	sníží se
$2a$	0.15	0.664	-1	-13	\uparrow	zvýší se

Tab.5.24 Dipólové pole iontů Pr^{3+} a Nd^{3+} v polohách Fe^{3+} .

Je zřejmé, že k významnějšímu posunu dochází pouze v prvních třech případech uvedených v tabulce. Posun daný dipolárním polem RE na $4f_2$ by mohl

být vysvětlením pro malou diferenci v satelitní struktuře S_{II} pro substituci La ve srovnání s RE , viz. Obr.5.17 (prostřední graf). Posuny sledovaných satelitních čar jsou ovšem ve srovnání s dipolárním polem výrazně vyšší, což svědčí o tom, že významnější roli hraje změna B_{iont} , viz. vztah 4.8. Z téměř shodného spektrálního průběhu pro vzorky se stejným obsahem Nd ($S = 1$) a Pr ($S = 3/2$) pak lze uzavřít, že změna ΔB_{pol} (vztahy 4.9, 4.10) bude méně výrazná než ΔB_0 .

Kapitola 6

Závěr

V předkládané práci byla metodou spinového echa změřena NMR spektra dvou sérií hexagonálních feritů magnetoplumbitové struktury se substitucemi trojmocných kationtů vzácných zemin v pozicích dvojmocných kiontů *Sr*. Měření ^{57}Fe NMR polykrystalických vzorků $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$ v koncentracích $x = 0.125, 0.250, 0.300$ a $Sr_{1-x}Pr_xFe_{12}O_{19}$ v koncentracích $x = 0.125, 0.250, 0.357$ bylo provedeno v nulovém vnějším magnetickém poli při teplotě 4.2 K .

Změřená spektra byla porovnána s dosaženými výsledky nemagnetické substituce trojmocným kationtem lanthanu.

Analyzovali jsme nalezenou satelitní strukturu spekter a změny hyperjemného pole vyvolané substitucemi. Výsledky jsou v souladu s předpokladem kompenzace náboje změnou valence Fe^{3+} na Fe^{2+} v $2a$, neodpovídají ale náhodnému rozložení substituce, Fe^{2+} ($2a$) a principu aditivity spektrálních posunů.

Závislost spekter a frekvencí na koncentraci substituce ukázala, že změny hyperjemného pole nejsou dané homogenním posunem spojovaným v [16] s výskytem polaronů. Experimentální výsledky v [16] jsme interpretovali na základě makroskopických polí daných pravděpodobně tvarem krystalitů.

Další směr výzkumu by měl směřovat k měření spekter při vyšších teplotách a popřípadě i ve vnějších magnetických polích, aby bylo dosaženo přesnější interpretace satelitní struktury a vysvětlení mechanismů jejich vzniku.

Literatura

- [1] Stäblein M.: *Hard ferrites and plastoferrites in ferromagnetic materials. A handbook of the properties of magnetically ordered substances Volume 3* (ed. Wohlfarth E.P.), North Holland Publ. Comp., Amsterdam, **Chapter 7**, 1982.
- [2] Harris V.G., et al.: *Recent advances in processing and application of microwave ferrites*, J. Magn. Magn. Mater., Volume 321, s. **2035-2047**, 2009.
- [3] Tenand P., et al.: *Recent improvement of hard ferrite permanent magnets based on La-Co substitution*, J. All. Comp., Volume 370, s. **331-334**, 2004.
- [4] Sedlák B., Kuz'min R.N.: *Jaderné resonanční metody ve fyzice pevných látok*, Státní pedagogické nakladatelství, Praha, 1978.
- [5] Krupička S.: *Fyzika feritů a příbuzných magnetických kysličníků*, Academia, Praha, 1969.
- [6] Štěpánková H.: *Studium hexagonálních feritů magnetoplumbitové struktury metodou jaderné magnetické rezonance*, kandidátská disertační práce, Praha, 1994.
- [7] Kojima H.: *Ferromagnetic materials. A handbook of the properties of magnetically ordered substances Volume 3* (ed. Wohlfarth E.P.), North Holland Publ. Comp., Amsterdam, **Chapter 5**, 1982.
- [8] Procházka V., et al.: *Exchange interaction in barium hexaferrite*, Acta Physica Slovaca, Volume 56, s. **165-168**, 2006
- [9] Pollert E.: *Crystal chemistry of magnetic oxides part 2: Hexagonal ferrites*, Prog. Crystal Growth and Charact., Volume 11, s. **155-205**, 1985.

- [10] Drofenik M., et al.: *Study of LaFe₁₂O₁₉ from Mössbauer spectra*, J. Mater. Sci., Volume 8, s. **924-927**, 1973.
- [11] Morel A., et. al.: *Sublattice occupation in Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Co_xO₁₉ hexagonal ferrite analyzed by Mössbauer spectrometry and Raman spectroscopy*, J. Magn. Magn. Mater., Volumes 242-245, s. **1405-1407**, 2002.
- [12] Sauer Ch., et al.: *High field Mössbauer effect study of LaFe₁₂O₁₉*, J. Phys. Chem. Solids, Volume 39, s. **1197-1201**, 1978.
- [13] Štěpánková H., et al.: *NMR study of La³⁺ substituted hexagonal ferrites with magnetoplumbite structure*, J. Magn. Magn. Mater., Volumes 104-107, s. **409-410**, 1992.
- [14] Seifert D., et al.: *Synthesis and magnetic properties of La-substituted M-type Sr hexaferrites*, J. Magn. Magn. Mater., Volume 321, s. **4045-4051**, 2009.
- [15] Streever R.L.: *Nuclear-Magnetic-Resonance Studies of ⁵⁷Fe in Barium Ferrite*, Phys. Rev., Volume 186, No. 2, s. **285-290**, 1969.
- [16] Pieper M.W., et al.: *Large polarons in rare-earth doped hexaferrites observed by NMR*, J. Magn. Magn. Mater., Volumes 272-276, Part 3, s. **2219-2220**, 2004.
- [17] Küpferling M., et al.: *Structural phase transition and magnetic anisotropy of La-substituted M-type Sr hexaferrite*, Phys. rev. B, Volume 73, s. **144408**, 2006.
- [18] Štěpánková H., et al.: *Internal magnetic fields in submicron particles of barium hexaferrite detected by ⁵⁷Fe NMR*, J. Magn. Magn. Mater., Volume 322, s. **1323-1326**, 2010.
- [19] Doroshev V.D., et al.: *On the magnetic structure of (TmY)IG*, Physica B., Volume 198, Issue 4, s. **290-298**, 1994.
- [20] Seifert D., et al.: *Rare-Earth-Substituted Sr_{1-x}Ln_xFe₁₂O₁₉ Hexagonal Ferrites*, J. Am. Ceram. Soc., doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.04363.x, 2011.
- [21] Shannon R.D.: *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*, Acta Cryst., A32, s. **751-67**, 1976.

- [22] Řezníček R.: *Spektra jaderné magnetické rezonance magnetitu se substitucí zinku*, bakalářská práce, Praha, 2008.
- [23] Kouřil K., *nepublikované výsledky*.
- [24] Atkinson R., et al.: *Optical and magneto-optical properties of Co/Ti substituted barium ferrite*, J. Magn. Magn. Mater., Volumes 104-107, s. **1005–1006**, 1992.
- [25] Turov E.A., Petrov M.P.: *Nuclear magnetic resonance in ferro-and anti-ferromagnets*, Israel Program for Scientific Translations, s. **4**, 1972.
- [26] Blaha P., et al.: *WIEN2K. An augmented planewave local orbitals program for calculating crystallproperties*, Technischen Universitat Wien, ISBN 3-9501031-1-2.
- [27] t p nkov  H., et al.: *Dependence of ^{57}Fe hyperfine field in yttrium iron garnet on ionic radius of diamagnetic defects: NMR study*, Journal of Australian Physics, Volume 51, s. **437-452**, 1998.

Příloha

Mřížkové konstanty a parametry x, y, z souřadnic atomů Fe a A v elementární buňce hexaferitu typu M (prostorová grupa $P6_3/mmc$). Použité mřížkové konstanty: $a = 0.5874 \text{ nm}$, $c = 2.28807 \text{ nm}$ [12]. Parametry x, y, z jsou získány optimalizací struktury $LaFe_{12}O_{19}$ softwarovým balíkem WIEN2k [26].

atom	x	y	z
$Fe\ 2b$	0.000	0.000	0.250
$Fe\ 12k$	0.168	0.335	0.890
$Fe\ 4f_2$	0.333	0.667	0.190
$Fe\ 4f_1$	0.333	0.667	0.027
$Fe\ 2a$	0.000	0.000	0.000
A	0.333	0.667	0.750