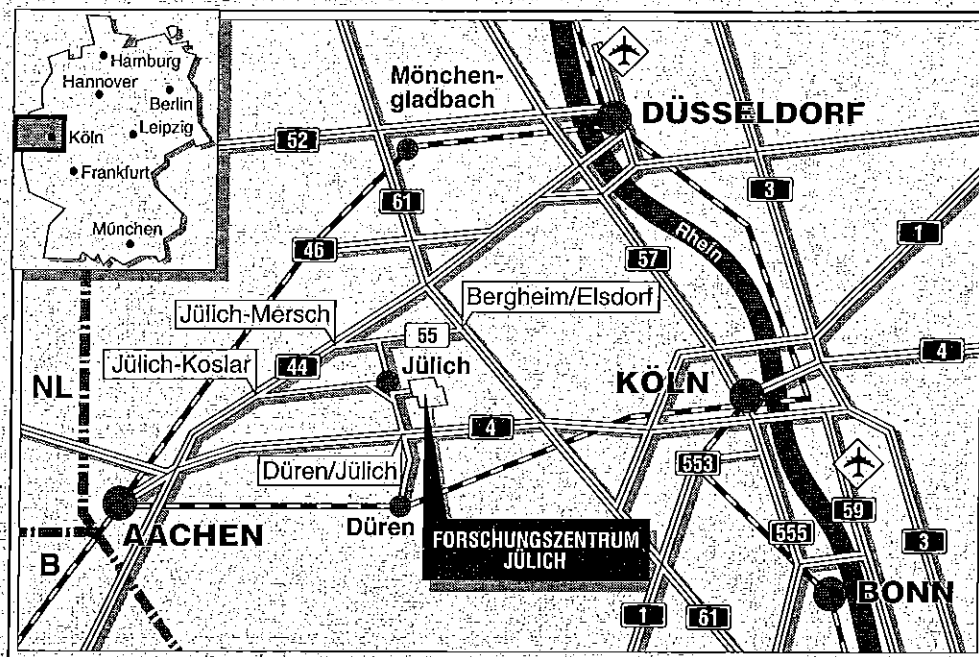


Institut für Festkörperforschung

**^{57}Fe -Kernresonanz zur Untersuchung
von Verunreinigungen und Defekten
in Yttriumeisengranat**

Klaus Wagner



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2947

ISSN 0944-2952

Institut für Festkörperforschung Jül-2947

D 38 (Diss. Universität Köln)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

^{57}Fe -Kernresonanz zur Untersuchung von Verunreinigungen und Defekten in Yttriumeisengranat

Klaus Wagner

Abstract

^{57}Fe -NMR is applied to study impurities and defects in yttrium iron garnet ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$), both in films grown by liquid phase epitaxy and in sintered polycrystalline samples. The NMR spectra and the nuclear relaxation have been investigated. Impurities can enter the garnet structure from the basic oxides (Ca,Si), the flux (Pb) or the crucible (Pt). A cation defect in the garnet structure causes a characteristic satellite structure in the NMR spectrum besides the main line caused by the unperturbed iron nuclei. The satellite structure depends on the lattice site where the defect is located. The satellite intensity is proportional to the defect concentration. The assignment of a given satellite to a specific defect can be made within a series of samples where the defect concentration is changed. Trivalent impurity cations cause satellites with a line-width equal to the corresponding main line, whereas charged impurities produce broader satellites. This shows a correlation of at least one other defect in the neighborhood of the charged one achieving a local charge compensation. One specific defect, the so called anti-site defect Y^{3+} on octahedral iron sites can be observed in all samples in the range from 0.1 to 1 % of the total Y content. In epitaxial films, the number of anti-site defects grows with the lead content.

The nuclear spin-lattice relaxation time T_1 at $T = 4.2$ K shows large differences for different samples. A short T_1 in the range of 10 ms, often connected with the relation $T_2 \approx 2 T_1$, is attributed to the existence of Fe^{2+} . With the addition of divalent impurities the relaxation behavior changes resulting in $T_1 \gg T_2$ with T_1 in the range of seconds, which can be explained by the suppression of Fe^{2+} -formation by the incorporated impurities. The nuclear relaxation is correlated with the optical absorption at $\lambda = 1.3 \mu\text{m}$ of the garnet films in the way that a short T_1 is associated with a high absorption also caused by Fe^{2+} and vice versa.

1. Einleitung	1
2. Allgemeine Eigenschaften von YIG	3
2.1. Kristallstruktur	3
2.2. Nachbarschaftsverhältnisse	4
2.3. Magnetische Eigenschaften	5
2.4. Präparation	7
2.4.1. Keramische Technologie	7
2.4.2. Flüssigphasenepitaxie (LPE)	8
2.5. Defekte	9
2.5.1. Festlegung der Bezeichnungen	9
2.5.2. Ladungskompensation	9
3. Grundlagen der NMR in YIG	11
3.1. Methode	11
3.2. Beiträge zum Hyperfeinfeld	12
3.3. Verstärkungsfaktor	15
3.4. Superpositionsmodell	16
3.5. Einfluß von Defekten auf das Hyperfeinfeld	17
3.5.1. Linienlage	17
3.5.2. Intensitätsverhältnis	18
3.5.3. Spektren von substituiertem YIG	20
3.5.4. Substitution auf dem a-Platz	21
3.5.5. Substitution auf dem c-Platz	23
3.5.6. Substitution auf dem d-Platz	24
3.6. Relaxation	26
3.6.1. Longitudinale Relaxation	27
3.6.2. Transversale Relaxation	28
3.6.3. Relaxation durch Verunreinigungen	28
4. Experimentelle Aspekte der NMR	31
4.1. Spin-Echo Methode	31
4.2. Pulssequenzen	31
4.3. T_2 -Messung	33

Inhaltsverzeichnis

4.4. T_1 -Messung	33
4.5. Spektrum	35
4.6. NMR-Spektrometer	36
4.7. Probenkreise	39
4.7.1. Resonanzkreise	39
4.7.2. Breitbandkreise	40
5. Messungen von Spektren mittels CP-Pulssequenzen	41
5.1. CP-Spektren	41
5.2. Transversale Relaxation	43
6. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	47
6.1. Proben	47
6.1.1. Polykristalline Proben	48
6.1.2. YIG:Ca-Schichten	49
6.1.3. YIG:Si-Schichten	50
6.1.4. YIG:Pb-Schichten	50
6.2. Analyse der Hauptlinien	52
6.2.1. Richtung der Magnetisierung	52
6.2.2. Linienbreite	53
6.2.3. Resonanzfrequenzen	55
6.3. Analyse der Satellitenstruktur	58
6.3.1. Polykristalline Proben	58
6.3.2. YIG:Pb-Schichten	60
6.3.3. YIG:Ca-Schichten	63
6.3.4. YIG:Si-Schichten	64
6.3.5. Einfluß einer reduzierenden Behandlung	65
6.3.6. Übersicht der Satellitenstruktur	68
6.4. Relaxation	73
6.4.1. T_1 in YIG:Ca und YIG:Si	73
6.4.2. Relaxation in YIG:Pb-Schichten	74
6.5. Tabellen zu NMR-Resultaten	78
7. Zusammenfassung	81
8. Literaturverzeichnis	83

1. Einleitung

Seit der Entdeckung der ferrimagnetischen Eisengranate im Jahre 1956 wurden diese intensiv untersucht. Bemerkenswerte Eigenschaften zeigt dabei insbesondere reiner Yttriumeisengranat $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, kurz YIG von Yttrium Iron Garnet, der unter anderem eine hohe Transparenz im Mikrowellenbereich und im Infraroten (1.5 - 5 μm Wellenlänge) aufweist. Besonders zu erwähnen ist noch die extrem schmale Linienbreite in der Spinwellenresonanz von reinem YIG, die bis hinunter zu 1 Am^{-1} bei $T = 4.2 \text{ K}$ betragen kann [Spe61]. Daneben lassen sich durch gezielte Substitutionen (z.B. Bismut oder seltene Erden anstelle von Yttrium) die magnetischen und magnetooptischen Eigenschaften der Eisengranate stark beeinflussen. Diese Eigenschaften stimulierten viele Anwendungsmöglichkeiten wie Mikrowellenbauteile, Speichermaterialien sowie magnetooptische Medien für die integrierte Optik [Döt92]. Eine umfassende Übersicht über magnetische Granate hat G. Winkler gegeben [Win81].

Von großem Interesse vor allem für bestimmte Anwendungen, ist die Untersuchung von Verunreinigungen und Defekten im Granat. Dies gilt vor allem für Kationen mit einer von drei verschiedenen Wertigkeit, da in reinem YIG alle Kationen dreiwertig sind. Derartige falschvalente Kationen erfordern einen Ladungsausgleich und wirken sich im YIG beispielsweise sehr stark auf die optische Absorption im Infraroten aus. Der Einbau von Verunreinigungen bei den hier interessierenden YIG-Schichten steht mit der Herstellungsmethode, der Flüssigphasenepitaxie (kurz: LPE von Liquid Phase Epitaxy), in unmittelbarem Zusammenhang. Dabei wächst ein etwa 1 - 10 μm dicker Granatfilm aus einer unterkühlten Schmelzlösung auf einem Substrat auf. Fremdatome können dabei aus dem Lösungsmittel (Pb), dem Tiegelmateriale (meist Pt) oder aus Verunreinigungen der Ausgangsoxide Y_2O_3 und Fe_2O_3 in die Granatstruktur eingebaut werden. In dieser Arbeit geht es um den Nachweis und die mit Kernresonanz mögliche Charakterisierung solcher Verunreinigungen. Damit kann auch auf den Mechanismus der Ladungskompensation geschlossen werden.

Die Kernspinresonanz (kurz NMR von Nuclear Magnetic Resonance) kann zur Untersuchung von Granatschichten verwendet werden [Hos86]. So konnte in bismutsubstituierten YIG-Schichten mittels NMR-Messungen festgestellt werden, welche Plätze von Bi-Ionen bevorzugt beim Wachstum besetzt werden [Cam93]. Hier geht es aber darum, Verunreinigungen mit

Konzentrationen der Größenordnung von 0.01 Formeleinheiten (formula units, kurz f.u.) des Granats zu untersuchen.

Im NMR-Spektrum spiegelt sich die lokale Umgebung eines Sondenkernes über das lokale Magnetfeld wider. Defekte in der Nachbarschaft dieses Kernes zeigen sich im Spektrum als Satelliten bezüglich der Hauptlinie, die von der ungestörten Umgebung eines Sondenkernes erzeugt wird. Da der Granat zu den Halbleitern gehört und damit kein Skineffekt auftritt, wird mit der NMR das gesamte Probenvolumen erfaßt. Aus der Satellitenintensität und -lage lassen sich nicht nur die Konzentration des Defektes angeben, sondern auch auf welchem Platz im Kristallgitter die Störung lokalisiert ist. Neben dem Spektrum können auch die NMR-Relaxationszeiten wichtige Aussagen über vorhandene Defekte liefern, wie beispielsweise Verunreinigungen durch seltene Erden [Rob61]. In massiven Proben konnte für einige Fremdatome direkt die Resonanz von Fremdatomen untersucht werden [LeD73, LeD74]. In dieser Arbeit, die sich im Wesentlichen mit YIG-Schichten befaßt, wird als Sondenkern ausschließlich ^{57}Fe verwendet.

Zur Untersuchung von Verunreinigungen stehen als weitere Methoden beispielsweise die chemische Analyse, die Elektronenmikrosonde, Brechungsindexmessungen oder die Benutzung von radioaktiven Sonden [Rob74] zur Verfügung. Die geringe Masse dünner Filme sowie das mit der Schicht verbundene Substrat führt bei der chemischen Analyse allerdings zu relativ großen Ungenauigkeiten. Bei der Diskussion der erzielten NMR-Spektren wird auch auf Ergebnisse der genannten Methoden, soweit vorhanden, Bezug genommen.

Die Kapitel 2 bis 4 behandeln grundlegende Aspekte des YIG und der NMR an diesem Material, so daß nicht unbedingt auf die Originalliteratur zurückgegriffen werden muß. Dabei gibt Kapitel 2 über strukturelle Daten von YIG Auskunft. Kapitel 3 stellt bekannte Fakten der NMR-Untersuchungen dar und Kapitel 4 beschreibt die experimentellen Verfahren zur NMR. In Kapitel 5 wird schließlich dargestellt, wie die notwendige Empfindlichkeit für die Untersuchung von Verunreinigungen und Defekten bei der Messung der NMR-Spektren erzielt wurde. Im abschließenden Kapitel werden schließlich die Meßergebnisse vorgestellt und die erzielten Resultate analysiert und diskutiert.

2. Allgemeine Eigenschaften von YIG

In diesem Kapitel werden einige grundlegende Eigenschaften des Granats vorgestellt. Neben strukturellen Aspekten, die für die Interpretation der NMR-Spektren wichtig sind, geht es um Fragen der Ladungskompensation und die magnetischen Eigenschaften der Eisengranate. Auch die Standardverfahren der Probenpräparation werden kurz dargestellt.

2.1. Kristallstruktur

Granate sind oxidische Ionenkristalle mit der Zusammensetzung $\{C\}_3[A]_2(D)_3O_{12}$. Die Klammern weisen auf die unterschiedliche Koordination zum Sauerstoff hin. Eine Elementarzelle enthält 8 Formeleinheiten Granat. Im YIG besetzen die Yttriumionen die c-Plätze, während die Eisenionen die a- und d-Plätze besetzen. Alle Kationen sind dreifach positiv geladen. Obwohl der Granat eine kubische¹ Kristallstruktur besitzt, weisen alle drei Untergitter a, c und d eine niedrigere Symmetrie auf. Tabelle 1 faßt diese Angaben zusammen. So weist der Dodekaederplatz eine orthorhombische Symmetrie mit einer orthogonalen Achse in einer der [100]- und zwei weiteren Achsen entlang der [110]-Richtungen auf. Der oktaedrische a-Platz besitzt eine trigonale Verzerrung mit Symmetrieachsen entlang den Würfeldiagonalen, also den [111]-Richtungen. Der Tetraeder schließlich ist entlang einer der vierfachen Inversionsdrehachsen verzerrt mit tetragonalen Achsen entlang den [100]-Richtungen. Unter Berücksichtigung der Symmetrieeigenschaften der verschiedenen Plätze reduziert sich die Anzahl nichtäquivalenter Plätze auf die in Tabelle 1 angegebenen Werte. Dies bedeutet für die Kernresonanz, daß die Anzahl der Hauptlinien in einem Spektrum für eine beliebige Richtung der Magnetisierung im Kristall gerade durch die Zahl nichtäquivalenter Plätze bestimmt wird. Dieser Sachverhalt wird in Kapitel 3 näher erläutert.

¹ Strenggenommen kann ein Kristall mit spontaner Polarisierung, gleich ob elektrischer oder magnetischer Art, nicht einer kubischen Raumgruppe angehören. Da Abweichungen von der kubischen Struktur im Eisengranat aber mit klassischen Röntgenmethoden nicht gesehen werden, spielen sie nur eine untergeordnete Rolle und können daher vernachlässigt werden [Gel78].

Tabelle 1: Daten zur Kristallstruktur von YIG aus [Tol78]

Platz	c	a	d	h
Bezeichnung	Dodekaederplatz	Oktaederplatz	Tetraederplatz	
Ion im YIG	Y^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{3+}	O^{2-}
Koordinationszahl zu O^{2-}	8	6	4	
Plätze in Elementarzelle	24	16	24	96
Punktsymmetrie (Schoenflies, international)	$D_2, 222$	$C_{3i}, \bar{3}$	$S_4, \bar{4}$	$C_i, 1$
Symmetrieachsen	eine [100], zwei [110]	[111]	[100]	
Anzahl nichtäquivalenter Plätze	6	4	3	
Koordinaten ¹	0, 1/4, 1/8 0, 3/4, 3/8 0, 1/4, 5/8 0, 3/4, 7/8	0, 0, 0 0, 1/2, 1/2 1/4, 1/4, 1/4 1/4, 3/4, 3/4	0, 1/4, 3/8 0, 3/4, 1/8 0, 1/4, 7/8 0, 3/4, 5/8	-0.0272 0.0569 0.1503

¹ Angaben in Bruchteilen der Gitterkonstanten $a = 1.2376 \text{ nm}$ ($T = 296 \text{ K}$).

Die weiteren Kationenplätze der Elementarzelle werden durch zyklisches Vertauschen der Koordinaten und durch Addition von $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ erhalten. Die Position der Sauerstoffionen wird durch den in Tabelle 1 angegebenen Parametersatz beschrieben. Aus der Sicht eines Sauerstoffions gibt es vier nächste Kationennachbarn, von denen zwei auf c-Plätzen und je eines auf a- und d-Plätzen lokalisiert sind.

2.2. Nachbarschaftsverhältnisse

Die Symmetrie der Kationenplätze wurde im vorhergehenden Abschnitt angegeben. Daraus und den Koordinaten dieser Plätze läßt sich die Anzahl und die Entfernung der benachbarten Ionen berechnen. Die Anzahl der Sauerstoffnachbarn eines Kations entspricht gerade seiner Koordinationszahl. Die Zahlenwerte sind in den folgenden Tabellen aufgelistet und stammen aus [Win81]. Dabei sind die Umgebungen der Eisenplätze von besonderem Interesse, weil sich Defekte in deren Nachbarschaft als Satelliten im NMR-Spektrum auswirken.

Tabelle 2: Umgebung des c-Platzes

Nachbarion	Anzahl	Entfernung (nm)
Fe(a)	4	0.346
Fe(d)	2	0.309
Fe(d)	4	0.379
O	4	0.236
O	4	0.244

Tabelle 3: Umgebung des a-Platzes

Nachbarion	Anzahl	Entfernung (nm)
Y	6	0.346
Fe(d)	6	0.346
Fe(d)	6	0.558
Fe(a)	8	0.536
Fe(a)	6	0.616
O	6	0.202

Tabelle 4 : Umgebung des d-Platzes

Nachbarion	Anzahl	Entfernung (nm)
Y	2	0.309
Y	4	0.379
Fe(a)	4	0.346
Fe(a)	4	0.558
Fe(d)	4	0.379
Fe(d)	8	0.579
O	4	0.187

2.3. Magnetische Eigenschaften

YIG gehört zu den ferrimagnetischen Oxiden. Dabei ordnen die magnetischen Momente innerhalb der einzelnen Eisenuntergitter a und d ferromagnetisch, die Kopplung zwischen a- und d-Untergitter ist jedoch antiferromagnetisch. Bei $T = 0 \text{ K}$ bleibt dann ein resultierendes magnetisches Moment in Höhe von $5\mu_B$ pro Formeleinheit. Die Y^{3+} -Ionen tragen kein permanentes magnetisches Moment.

Die Richtung der Magnetisierung im Kristall wird durch Beiträge zur magnetischen Energie bestimmt, den sogenannten Anisotropiebeiträgen. Diese hängen vom Winkel zwischen einer ausgezeichneten Richtung und der Magnetisierung ab.

Einen wesentlichen Beitrag liefert die *Kristallanisotropie*. Sie hängt von dem Winkel zwischen $\mathbf{M}$ und den kristallographischen Achsen ab und lautet für kubische Kristalle

$$E_K = K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) + \dots \quad (1)$$

mit temperaturabhängigen Anisotropiekonstanten K_i . Diese bestimmen die kristallographisch leichten Achsen der Magnetisierung im Kristall. Für YIG sind dies die $\langle 111 \rangle$ -Richtungen. Bei $T = 4.2 \text{ K}$ beträgt $K_1 = -2.5 \text{ kJm}^{-3}$, K_2 liegt etwa eine Größenordnung darunter [Win81]. Die α_i sind die Richtungskosinusse von $\mathbf{M}$ mit den kubischen Achsen. Einige Verunreinigungen von 3d- und 4f-Übergangsmetallen wie Co^{2+} , Ru^{3+} , Tb^{3+} oder auch Fe^{2+} können schon in kleinen Mengen (0.001 - 0.01 f.u.) das Vorzeichen von K_1 ändern [Win81].

Die Ursache der *Formanisotropie* liegt in den je nach Magnetisierungsrichtung wirksamen Streufeldern. Diese erzeugen ein entmagnetisierendes Feld $\mathbf{H}_D = -N\langle\mathbf{M}\rangle$, das von der Probengeometrie abhängt. Der Entmagnetisierungsfaktor N , im allgemeinen ein Tensor, wird in dünnen Schichten wegen der geometrischen Größenverhältnisse besonders einfach: $N=1$ senkrecht zur Schichtebene. In Schichtebene tritt kein Beitrag auf. Die entsprechende Formanisotropieenergie lautet dann

$$E_F = \frac{1}{2} \mu_0 M^2 \cos^2 \theta, \quad (2)$$

mit dem Winkel θ zwischen $\mathbf{M}$ und der Schichtnormalen und der Vakuumpermeabilität μ_0 .

Einen weiteren Beitrag stellt die *uniaxiale Anisotropie* dar:

$$E_u = K_u \sin^2 \theta. \quad (3)$$

Der Winkel θ wird wie in (2) festgelegt. Die uniaxiale Anisotropiekonstante K_u lässt sich in einen spannungs- und einen wachstumsinduzierten Beitrag aufspalten. Die spannungsinduzierte uniaxiale Anisotropie hängt mit der Magnetostriktion zusammen. Diese spielt dann eine Rolle, wenn ein YIG-Film auf einem Substrat anderer Gitterkonstante aufwächst. Die entsprechende Anisotropiekonstante lautet für Schichten mit $[111]$ -Wachstumsrichtung:

$$K_u^s = -\frac{3}{2} \frac{E}{1-\mu} \frac{\Delta a^\perp}{a_f} \lambda_{[111]}, \quad (4)$$

mit dem Young'schen Modul $E = 2.055 \cdot 10^{11} \text{ Jm}^{-3}$, der Poissonkonstanten $\mu = 0.296$, der Magnetostruktionskonstanten $\lambda_{[111]} = -5.5 \cdot 10^{-6}$ und der Schichtgitterkonstanten a_f . Die Zahlenwer-

te stammen aus [Han83]. Die Gitterfehlانpassung senkrecht zur Schichtebene $\Delta a^\perp$ berechnet sich aus der Substratgitterkonstanten a_s für (111)-orientierte Schichten zu

$$\Delta a^\perp = \frac{1+\mu}{1-\mu} (a_s - a_f). \quad (5)$$

Der wachstumsinduzierte Beitrag K_u^g hat seine Ursache im Einbringen von Fremdatomen wie beispielsweise seltene Erden oder Bismut in den Kristall. Häufig werden diese Fremdionen bevorzugt auf speziellen Plätzen im c-Untergitter eingebaut, so daß eine Symmetrieverminderung auftritt. Die zugehörige Anisotropiekonstante kann bei Kenntnis der gesamten uniaxialen Anisotropie und des spannungsinduzierten Anteils berechnet werden:

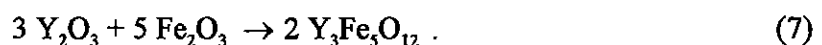
$$K_u = K_u^s + K_u^g. \quad (6)$$

2.4. Präparation

Die Standardverfahren zur Herstellung von YIG werden hier kurz vorgestellt, obwohl die Präparation nicht Bestandteil dieser Arbeit ist. Dies geschieht vor allem im Hinblick auf die jeweils herstellungsbedingt vorhandenen Verunreinigungen. Unabhängig vom verwendeten Verfahren können Verunreinigungen, die schon in den Oxiden Y_2O_3 und Fe_2O_3 enthalten sind, in den Granat eingebaut werden. Eine detaillierte Darstellung verschiedener Präparationsmethoden findet sich in [Win81].

2.4.1. Keramische Technologie

Zur Herstellung von polykristallinem YIG wird meist ein einfaches keramisches Verfahren benutzt. Dabei werden pulverisiertes Yttriumoxid und Eisenoxid gesintert. Bei geeigneten Temperaturen (ca. 1000 - 1250 °C), also weit unterhalb der Schmelztemperatur von 1470 °C, bildet sich YIG über die Festkörperreaktion



Bei Abweichungen vom stöchiometrischen Verhältnis Y:Fe von 3:5, genauer bei Yttriumüberschuß, oder bei niedriger Sintertemperatur kann in Konkurrenz zum YIG als Zwischenphase das perowskitartige Yttriumorthoferriit $YFeO_3$ entstehen:



Die Dichte ρ von gesintertem YIG wird durch die Herstellungsparameter beeinflusst. Es wurden Werte bis zu $\rho = 5.16 \text{ g cm}^{-3}$ berichtet [Här75], also nur knapp unterhalb der theoretischen Dichte von $\rho = 5.17 \text{ g cm}^{-3}$, die sich aus den Gitterparametern von YIG bestimmt.

2.4.2. Flüssigphasenepitaxie (LPE)

Eisengranate können nicht aus *ihrer* Schmelze hergestellt werden, da sie sich dann zersetzen. Daher werden zur Herstellung von Einkristallen spezielle Verfahren unter Verwendung von Lösungsmitteln benötigt. Ein Standardverfahren zur Herstellung dünner einkristalliner Eisengranatschichten ist die Flüssigphasenepitaxie (kurz: LPE von Liquid Phase Epitaxy). Typische Schichtdicken liegen bei $5 \text{ }\mu\text{m}$. Die Ausgangsmaterialien des Granats werden in einer Schmelze aus PbO und B_2O_3 mit ca. 90 Gewichts% PbO gelöst. Das Gewichtsverhältnis Y:Fe in der Lösung liegt bei etwa 0.1, also weit von der stöchiometrischen Zusammensetzung des Granats (Gewichtsverhältnis $\text{Y:Fe} = 0.955$) entfernt, bedingt durch unterschiedliche Einbaukoeffizienten von Y und Fe in der Lösung.

Die Granatschichten wachsen auf einem Substrat mit vorgegebener Orientierung auf. Hierzu wird oft Gadoliniumgalliumgranat (GGG) verwendet, da dessen Gitterkonstante bei Raumtemperatur der des YIG sehr gut entspricht: $a_{\text{GGG}} = 1.2382 \pm 0.0001 \text{ nm}$ [Ger93]. Die Differenz beider Gitterkonstanten bei Raumtemperatur beträgt also nur 0.0006 nm oder $0.05 \text{ }\%$. Die untersuchten Proben sind, sofern nicht anders angegeben, auf (111)-orientiertem GGG aufgewachsen.

Durch die Wahl der Wachstumsparameter läßt sich die Zusammensetzung der Granatschicht - und so auch deren Eigenschaften - steuern. Wichtige Parameter sind die Unterkühlungstemperatur $\Delta T = T_s - T_g$ (T_s : Sättigungs- und T_g : Wachstumstemperatur), die Rotationsgeschwindigkeit ω_{rot} des Substrathalters und die Zusammensetzung der Lösung. Tiegel und Substrathalter bestehen normalerweise aus Platin. Typische Verunreinigungen in YIG bei dieser Herstellungsmethode sind Blei aus dem Lösungsmittel und Platin vom Tiegel. Der Bleigehalt läßt sich durch die Unterkühlungstemperatur ΔT einstellen. Eine hohe Unterkühlung wirkt verstärkend auf den Einbau von Blei.

2.5. Defekte

2.5.1. Festlegung der Bezeichnungen

Als *Defekt* wird jegliche Abweichung von der idealen Kristallstruktur bezeichnet. Neben diesem Oberbegriff werden noch weitere, speziellere Begriffe benutzt. So werden alle Defekte, die nicht einer Inkorporation von Fremdatomen entsprechen, *intrinsische Defekte* genannt. Zu den intrinsischen Defekten in YIG zählen dann:

- 1) *Antisite-Defekte*, die einer Besetzung der falschen Gitterplätze entsprechen. In YIG sind das Yttriumionen auf Oktaederplätzen und Eisenionen auf Dodekaederplätzen.
- 2) *Falschvalente Ionen*, die in der Summenformel auftreten, aber eine falsche Wertigkeit aufweisen. Hierzu zählen Fe^{2+} - und Fe^{4+} -Ionen.
- 3) *Leerstellen*.
- 4) *Zwischengitterplätze*.

Unter der Bezeichnung *Verunreinigung* werden alle Fremdatome zusammengefasst, die nicht zur Zusammensetzung des reinen Kristalls beitragen. Falls Verunreinigungen bewußt zugesetzt werden, wird auch von *Substitution* oder *Dotierung* gesprochen.

2.5.2. Ladungskompensation

Wie schon am Anfang dieses Kapitels erwähnt, liegen in reinem YIG alle Kationen dreiwertig vor. Verunreinigungen können die Materialeigenschaften beeinflussen. Darauf wurde schon im Abschnitt über die magnetischen Eigenschaften der Eisengranate verwiesen. Falls jedoch Kationen mit einer nichtdreiwertigen Valenz im YIG vorhanden sind, muß zusätzlich noch ein Ladungsausgleich herbeigeführt werden. Dies geschieht durch die Erzeugung von zusätzlichen Defekten.

Im YIG gibt es zahlreiche Beispiele für zwei- und vierwertige Verunreinigungen. Dazu zählen Ca^{2+} und Si^{4+} , die beide als Verunreinigungen der Ausgangsmaterialien, also der Oxide auftreten können. In den LPE-Schichten kommen noch Pt^{4+} und Pb hinzu, wobei Pb sowohl zwei- als auch vierwertig vorliegen kann. Die hier untersuchten YIG-Schichten enthalten gerade die in diesem Abschnitt genannten Verunreinigungen.

Zu den Materialeigenschaften, die durch zwei- und vierwertige Kationen wesentlich beeinflusst werden, zählen unter anderem die elektrische Leitfähigkeit und die optische Absorption. Reiner YIG, ein Halbleiter mit Bandlücke von ca. 1 eV, zeigt bei Dotierung mit 0.05 f.u. Me^{4+} bzw. Me^{2+} (Me bezeichnet ein Metallion) eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit um 3 bzw. 7 Größenordnungen [Win81]. Eine hohe optische Absorption von YIG-Schichten im Infrarotfenster ($1.2 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 5 \mu\text{m}$) wird Fe^{2+} - und Fe^{4+} -Ionen zugeschrieben, die als Folge von Verunreinigungen mit Pt und Pb auftreten [Jov92]. Die Bildung von nichtdreiwertigen Eisenionen hängt jedoch davon ab, ob ein Ladungsausgleich durch die Verunreinigungen selbst erreicht werden kann. Können nichtdreiwertige Eisenionen vermieden werden, so sollte die optische Absorption gering sein.

Die Ladungskompensation läßt sich für den Fall, daß nur zwei- und vierwertige Kationen als Fremdatome vorhanden sind, folgendermaßen formulieren:

$$\sum_i x_i^{4+} + 2x_{\text{Ov}} = \sum_j x_j^{2+} + 3x_{\text{Cv}} . \quad (9)$$

Dabei sind auf der linken Seite alle Defekte aufgeführt, die mit einer Abnahme der Elektronenzahl verbunden sind, also vierwertige Kationen und Sauerstoffleerstellen. Rechts vom Gleichheitszeichen finden sich die Defekte, die zu einem Elektronenüberschuss führen, also zweiwertige Kationen und Kationleerstellen. Der Faktor 2 in Verbindung mit dem Gehalt an Sauerstoffleerstellen x_{Ov} geht in (9) ein, da einer solchen Leerstelle zwei fehlende Elektronen entsprechen. Entsprechendes gilt auf der anderen Seite für den Gehalt an Kationleerstellen x_{Cv} . Zu den zwei- bzw. vierwertigen Defekten zählen natürlich auch intrinsische Defekte wie Fe^{2+} - und Fe^{4+} -Ionen.

Die Ladungskompensation in (9) kann auf zwei verschiedene Arten erreicht werden. Eine Möglichkeit besteht in der Bildung von intrinsischen Defekten, also Leerstellen und zwei- oder vierwertigen Eisenionen, die zweite Möglichkeit ist die der Selbstkompensation durch im Kristall vorhandene zwei- und vierwertige Verunreinigungen. Experimentelle Ergebnisse [Win81] und Computersimulationen [Don94] zeigen, daß die Selbstkompensation energetisch günstiger ist.

3. Grundlagen der NMR in YIG

Dieses Kapitel behandelt die Grundlagen der NMR, wobei vor allem auf magnetisch geordnete Materialien eingegangen wird. Dabei werden Beispiele für die Einsatzmöglichkeit der Methode am Eisengranat vorgestellt.

3.1. Methode

NMR kann prinzipiell für alle Kerne mit einem Kernspin $I \neq 0$ angewendet werden. Durch die Wechselwirkung eines Magnetfelds $\mathbf{B}$ mit dem Kernmoment $\boldsymbol{\mu} = \frac{\gamma \hbar}{2\pi} \mathbf{I}$ spalten die Kernniveaus in $2I+1$ äquidistante Zustände auf. Der Energieabstand benachbarter Niveaus beträgt $\Delta E = \frac{\hbar}{2\pi} \gamma B = h\nu_L$, wobei die Larmorfrequenz

$$\nu_L = \frac{\omega_L}{2\pi} = \frac{\gamma}{2\pi} B \quad (10)$$

diejenige ist, die Übergänge zwischen benachbarten Niveaus induziert. Sie liegt typischerweise im Radiofrequenzbereich, $\gamma/2\pi$ wird als gyromagnetisches Verhältnis bezeichnet. Für das Auftreten von Resonanzabsorption ist die unterschiedliche Besetzung der Kernniveaus entscheidend. Diese berechnet sich im thermischen Gleichgewicht für den üblicherweise vorliegenden Fall, daß die Niveaufspaltung ΔE klein gegen $k_B T$ ist, zu [Sch85]

$$\frac{2\pi}{h} \langle I_z \rangle = \frac{\gamma \hbar}{3k_B(2\pi)} I(I+1) \frac{B}{T} \quad (11)$$

und liegt bei etwa 10^{-5} für typische Werte von Fe im YIG: $B = 50$ T, $T = 4.2$ K. Die Größe des Magnetfelds B wird im Eisengranat durch das Hyperfeinfeld bestimmt. Dieses wird im nächsten Abschnitt behandelt. Wegen der Kleinheit von (11) werden die Experimente zumeist bei tiefen Temperaturen ($T = 4.2$ K) durchgeführt. Für ^{57}Fe gelten die Werte aus Tabelle 5.

Tabelle 5 : Eigenschaften des ^{57}Fe -Kerns [Car77]

$\gamma/2\pi$	1.38 MHz/T
I	$\frac{1}{2}$
natürliche Häufigkeit	2.2%

3.2. Beiträge zum Hyperfeinfeld

In magnetisch geordneten Festkörpern wird die Resonanzfrequenz (10) nicht primär durch ein externes Magnetfeld bestimmt, sondern vielmehr durch das Hyperfeinfeld, das durch die Kopplung der magnetischen Momente der Elektronenhülle mit den Kernspins hervorgerufen wird [Tur72]. Dabei sieht der Kern einen mittleren Elektronenspin $\langle S \rangle$, da die elektronischen Spins etwa um einen Faktor 1000 schneller als die Kernspins präzedieren. Die Kopplungsstärke wird durch den Tensor A beschrieben:

$$\mathbf{B}_{\text{HF}} = \frac{2\pi}{\gamma h} \mathbf{A} \langle \mathbf{S} \rangle . \quad (12)$$

Das gesamte Hyperfeinfeld (12) wird zweckmäßigerweise in mehrere Beiträge aufgespalten [Eng90]:

$$\mathbf{B}_{\text{HF}} = \mathbf{B}_f + \mathbf{B}_{\text{dip}} + \mathbf{B}_c . \quad (13)$$

Den Hauptbeitrag liefert $\mathbf{B}_f$, das den Einfluß der *eigenen* Elektronenhülle auf den Kern beschreibt. $\mathbf{B}_{\text{dip}}$ beinhaltet das Dipolfeld, das von allen anderen magnetischen Ionen erzeugt wird. $\mathbf{B}_c$ wird hervorgerufen durch die lokalen Bindungsverhältnisse im Kristall. Die beiden letztgenannten Beiträge enthalten neben isotropen auch anisotrope Komponenten. Im Folgenden wird nur der Fall betrachtet, daß der Tensor A axiale Symmetrie besitzt. Dann hängt das Hyperfeinfeld nur von dem Winkel ϑ zwischen Magnetisierungsrichtung und lokaler Symmetrieachse ab. Damit kann (13) in die skalare Form

$$B_{\text{HF}} = B_i + B_a (3 \cos^2 \vartheta - 1) \quad (14)$$

umgeschrieben werden, wobei B_i und B_a den isotropen bzw. anisotropen Beitrag zum Hyperfeinfeld darstellen. B_i enthält alle isotropen Anteile, also auch die von $\mathbf{B}_{\text{dip}}$ und $\mathbf{B}_c$. Durch Multiplikation von (14) mit dem gyromagnetischen Verhältnis ergibt sich die entsprechende Beziehung für die Resonanzfrequenzen ν^j ohne externes Feld. Unter Berücksichtigung aller lokalen Symmetrieachsen, also aller auftretenden Winkel ϑ_j , läßt sich dann schreiben:

$$\nu^j(\vartheta_j) = \nu_0 + \nu_1 (3 \cos^2 \vartheta_j - 1), \quad (15)$$

wobei ν_0 und ν_1 wiederum die isotropen bzw. anisotropen Beiträge sind. Die Anzahl j der nichtäquivalenten Plätze der Untergitter a und d (siehe Tabelle 1) bestimmt auch die möglichen Resonanzfrequenzen ν_j . Es gibt im allgemeinen Fall vier verschiedene Resonanzfrequenzen für den a -Platz und drei für den d -Platz. Die entsprechenden Werte für ν_0 und ν_1 sind in Tabelle 6 wiedergegeben. Es wird deutlich, daß die Anisotropie ν_0 für den a -Platz die des d -Platzes um eine Größenordnung überwiegt.

Tabelle 6: Isotrope und anisotrope Beiträge zur NMR-Resonanzfrequenz bestimmt an einem YIG-Einkristall bei $T = 4.2$ K [Rob62]

Untergitter	ν_0 (MHz)	ν_1 (MHz)
a	75.755	-0.345
d	64.86	-0.04

Für eine beliebige Richtung der Magnetisierung in der $(0\bar{1}1)$ -Ebene zeigt Abb.1 die Richtungsabhängigkeit der Resonanzfrequenzen von (15) für jede der Linien des a -Platzes. Hieran wird insbesondere deutlich, daß schon kleine Abweichungen der Magnetisierung aus einer der $\langle 111 \rangle$ -Richtungen zu einer Linienaufspaltung führt. Dies stellt ein wichtiges Kriterium dar, um experimentell die Magnetisierungsrichtung zu bestimmen. Denn wie schon in Kapitel 2.3 erwähnt, sind die $\langle 111 \rangle$ -Richtungen die magnetisch leichten Achsen bezüglich der Kristallanisotropie. Betreffend Abb.1 sei darauf hingewiesen, daß dort die Parameter aus [Cam92] zur Darstellung der Winkelabhängigkeit der Resonanzfrequenzen benutzt wurden. Diese ergaben sich aus der Messung einer epitaktischen YIG-Schicht und lauten $\nu_0(a) = 75.808$ MHz und $\nu_1(a) = -0.366$ MHz. Diese Werte weichen leicht von denjenigen in Tabelle 6 ab. Auf mögliche Ursachen dieser Abweichung wird im experimentellen Teil eingegangen.

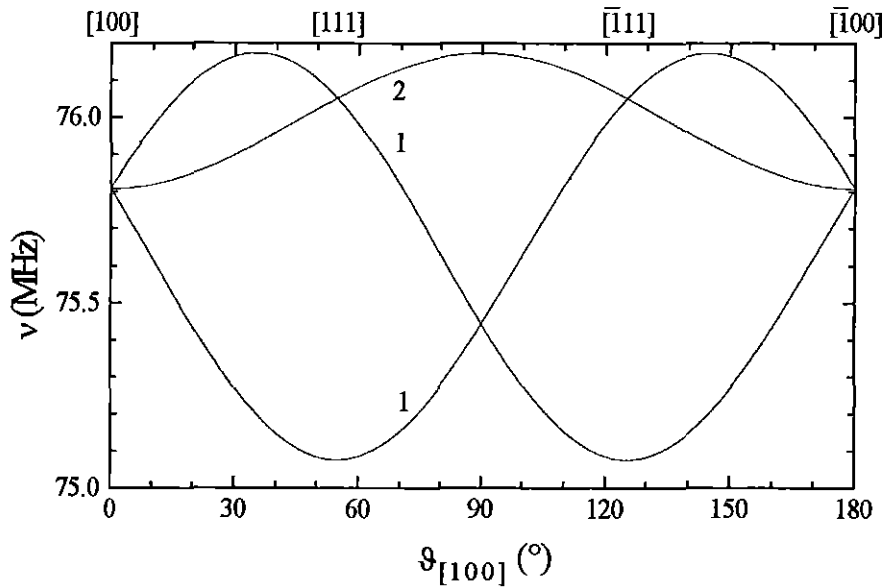


Abb. 1: Winkelabhängigkeit der a-Platz Resonanzfrequenzen in YIG in einer (011)-Ebene. ϑ bezeichnet den Winkel zwischen Magnetisierungsrichtung und der [100]-Richtung. Die Zahlen im Bild geben die Linienintensität an (nach [Cam92]). Die Lage einiger ausgezeichneter Richtungen ist am oberen Bildrand angegeben.

In reinem YIG findet man bei $T = 4.2$ K ohne externes Feld ein 3-Linien-Spektrum mit Resonanzfrequenzen gemäß Tabelle 7. In diesem Fall liegt die Magnetisierung $\mathbf{M}$ entlang einer magnetisch leichten Richtung, also parallel zu einer $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Dann fallen die Linien des d-Platzes zusammen, da dessen Symmetrieachsen, die $\langle 100 \rangle$ -Richtungen, alle den gleichen Winkel $\vartheta_j = 54.74^\circ$ ($j = 1, 2, 3$) zur Magnetisierungsrichtung aufweisen. Anders sieht die Situation für den a-Platz aus. Dort geben die beiden Linien die unterschiedliche Richtung der lokalen Symmetrieachsen, also der $\langle 111 \rangle$ -Richtungen, im Bezug auf $\mathbf{M}$ wieder. Die a_1 -Linie entspricht dem Fall, daß lokale Symmetrieachse und Magnetisierungsrichtung parallel zueinander liegen, entsprechend $\vartheta_1 = 0^\circ$. Dagegen spiegelt die a_2 -Linie die anderen drei lokalen Symmetrieachsen wieder, die dann alle einen Winkel von $|\vartheta_j| = 70.53^\circ$ ($j = 2, 3, 4$) zur Magnetisierungsrichtung aufweisen. So erklärt sich auch das Intensitätsverhältnis der a_1 - zur a_2 -Linie von 1:3. Das Intensitätsverhältnis der d-Linie zur Summe der beiden a-Linien von 3:2 entspricht natürlich der Anzahl der Gitterplätze im Granatgitter nach Tabelle 1.

Tabelle 7: Resonanzfrequenzen von reinem YIG (Probe P1) bei $T = 4.2 \text{ K}$ und $B_{\text{ext}} = 0 \text{ T}$

Platz	ν (MHz)	Intensitätsverhältnis
d	64.96	6
a_1	75.052	1
a_2	76.05	3

Abb.1 verdeutlicht auch, warum man bestrebt ist, die Resonanz in den Domänen und nicht in den Domänenwänden anzuregen. Da in einer Wand die Richtung der Magnetisierung dreht, erscheint ein Wandspektrum unstrukturiert, während ein Domänenspektrum, entsprechend der Magnetisierungsrichtung, scharfe Linien zeigt.

3.3. Verstärkungsfaktor

Eine weitere Konsequenz der Hyperfeinwechselwirkung besteht im Auftreten eines Verstärkungsfaktors η [Tur72]. Dieser verstärkt sowohl das NMR-Signal als auch das angelegte Hochfrequenzfeld B_1 . Dessen Verstärkung in Domänen beruht darauf, daß durch das B_1 -Feld die Magnetisierung etwas aus der Richtung herausgedreht wird, die durch ein äußeres (B_{ext}) und das Anisotropiefeld (B_{ani}) vorgegeben ist. Durch die Hyperfeinwechselwirkung wird so auch das Hyperfeinfeld ausgelenkt, dabei entsteht eine Komponente $B_{\text{HF}}^\perp$ als Projektion des Hyperfeinfeldes in Richtung von B_1 . Der Verstärkungsfaktor wird dann

$$\eta = \frac{B_{\text{HF}}^\perp}{B_1} \approx \frac{B_{\text{HF}}}{B_{\text{ext}} + B_{\text{ani}}} \quad (16)$$

In YIG liegt das Hyperfeinfeld in der Größe von etwa 50 T, während das äußere Feld einen Wert von 0.3 T nicht überschreitet, wie beispielsweise zur Sättigung einer Schicht in Normalenrichtung benötigt wird. Dann beträgt der Verstärkungsfaktor η selbst im gesättigten Zustand über 150. Das effektive B_1 -Feld, das letztlich für die Kernanregung sorgt, wird nicht durch B_1 , sondern durch

$$B_{1,\text{eff}} = |B_1 + B_{\text{HF}}^\perp| \approx \eta B_1 \quad (17)$$

bestimmt, wobei die Näherung aufgrund des hohen Verstärkungsfaktors erlaubt ist. Dann kann B_1 gegen B_{HF} vernachlässigt werden.

In Domänenwänden dagegen bewirkt das B_1 -Feld im wesentlichen reversible Verschiebungen der Wände und somit eine noch stärkere Drehung der Magnetisierung, also auch eine größere Komponente von $B_{HF}^\perp$ als in den Domänen. Wandverstärkungsfaktoren sind normalerweise 10-100 mal größer als Domänenverstärkungsfaktoren.

Die Signalverstärkung beruht erneut auf der Hyperfeinwechselwirkung. Die präzedierende Kernmagnetisierung führt zu einer Präzession der elektronischen Magnetisierung, welche in der Empfangsspule beobachtet wird. Daher wird auch die Signalintensität um den Faktor η verstärkt.

3.4. Superpositionsmodell

Der Einfluß von nichtmagnetischen Defekten auf das Spektrum wirkt sich hauptsächlich auf den Beitrag B_c in (13) aus. B_c wird gewöhnlich mit Hilfe eines halbempirischen Modells, dem sogenannten Superpositionsmodell [Eng85,Bor91,Cam93] analysiert. Es beruht auf der Annahme, daß die Beiträge der einzelnen $Fe^{3+}O^{2-}$ -Bindungen zum Hyperfeinfeld additiv und unabhängig voneinander sind und daß jeder Beitrag eine Axialsymmetrie bezüglich der Magnetisierungsrichtung besitzt. Dann läßt sich schreiben:

$$B_c = \sum_{i=1}^N (b_0^{(i)} + b^{(i)} \cos^2 \phi_i), \quad (18)$$

wobei N die Zahl der $Fe^{3+}O^{2-}$ -Bindungen angibt (a-Platz: $N = 6$, d-Platz: $N = 4$), $b_0^{(i)}$ und $b^{(i)}$ werden isotropes und anisotropes "intrinsisches" Feld genannt und hängen nur von der Art des Defektes ab. ϕ_i bezeichnet den Winkel zwischen Magnetisierungsrichtung und der Bindung $Fe^{3+}O^{2-}$. Diese Winkel lassen sich aus der Granatstruktur berechnen und sind für den Fall $M \parallel \langle 111 \rangle$ in Tabelle 8 angegeben.

Für stöchiometrischen Granat sind, getrennt für d- und a- Platz, alle Bindungsabstände zwischen Eisen- und Sauerstoffionen gleich (Tabelle 3 und 4), womit sich (18) vereinfacht zu

$$B_c = Nb_0 + b \sum_{i=1}^N \cos^2 \phi_i. \quad (19)$$

Tabelle 8: Werte von $\cos^2\phi_i$, wobei ϕ_i den Winkel zwischen der Fe^{3+}O^2 -Bindung und einer $\langle 111 \rangle$ -Richtung darstellt

Fe ³⁺ - Platz	$\cos^2\phi_i$
d	0.04, 0.05, 0.29, 0.95
a ₁	0.41
a ₂	0.05, 0.18, 0.69

3.5. Einfluß von Defekten auf das Hyperfeinfeld

3.5.1. Linienlage

Durch einen beliebigen Defekt in der Granatstruktur werden die Beiträge B_{dip} und B_c modifiziert. Das Dipolfeld ändert sich, wenn der Defekt ein anderes magnetisches Moment als das ersetzte Ion aufweist. Die Änderung von B_c äußert sich in einer Modifikation der Parameter b_0 und b in (19):

$$\Delta B_c = \sum_{i=1}^K \Delta b_0^{(i)} + \Delta b^{(i)} \cos^2\phi_i, \quad (20)$$

wobei ϕ_i wie bisher definiert wird. K gibt die Anzahl der Sauerstoffionen an, über die ein Defekt mit dem Eisenion gebunden ist. Der Dodekaederplatz ist jeweils über zwei Sauerstoffionen mit den Eisenionen gebunden ($K = 2$), während an den anderen Plätzen nur eine Bindung vorliegt ($K = 1$). Obwohl die Winkel ϕ_i bekannt sind, läßt sich ΔB_c nicht berechnen, da die Parameter Δb_0 und Δb nicht bekannt sind. Diese müssen vielmehr empirisch bestimmt werden.

Für die Interpretation der Satellitenlagen in NMR-Spektren kann folgende Abschätzung, die sich bei dreiwertigen, diamagnetischen Substitutionen recht gut bewährt hat, herangezogen werden [Eng85]: Je geringer der Abstand eines ^{57}Fe -Ions zu einem Defekt ist, desto größer sollte die Änderung im Hyperfeinfeld sein, die durch den Defekt verursacht wird. So befinden sich die nächsten Eisennachbarn zu einem a-Platz auf d-Plätzen und umgekehrt (Tabelle 3,4). Daher sollte eine Substitution auf einem d-Platz eine weitaus stärkere Änderung im Spektrum des a-Platzes hervorrufen als eine Substitution auf einem a-Platz. Entsprechendes wird für das Spektrum des d-Platzes erwartet. Außerdem werden für Ionen mit ähnlichen physikalischen

Eigenschaften (elektronische Struktur, Koordinationszahl zu Sauerstoff und Ionenradius) auch ähnliche Änderungen des Hyperfeinfeldes erwartet.

Nicht nur Defekte in der nächsten Nachbarschaft eines Sondenkerns beeinflussen das NMR-Spektrum, sondern auch weiter davon entfernte Defekte. Diese ändern das Hyperfeinfeld nur wenig, was sich dann in einer Verbreiterung der Hauptlinie bemerkbar macht. Daher wird ein Anwachsen der Linienbreite mit steigender Defektkonzentration erwartet. Experimentelle Ergebnisse (siehe z.B. Abschnitt 3.5.3.) zeigen, daß in vielen Fällen schon die übernächsten Nachbarn nicht mehr von der Hauptlinie getrennt sind. Die Ausnahme stellen Defekte dar, die auf dem a-Platz lokalisiert sind.

3.5.2. Intensitätsverhältnis

Die Hyperfeinfeldänderung durch einen Defekt, ausgedrückt durch ΔB_o , führt zu einer Satellitenstruktur im Spektrum. Unter Berücksichtigung der Symmetrien läßt sich für die Ersetzung eines Kations in der Nachbarschaft eines Fe-Ions die Anzahl und das Intensitätsverhältnis der Satelliten angeben, die dieser Substitution entsprechen. Bei einer statistischen Verteilung berechnet sich die Wahrscheinlichkeit P_k^n , daß n der k nächsten Nachbarn eines Fe-Ions ersetzt werden mit der Binomialverteilung zu

$$P_k^n = \frac{k!}{n!(k-n)!} (c_s)^n (1 - c_s)^{k-n}, \quad (21)$$

wobei die Gesamtzahl k der nächsten Nachbarn eines Fe-Ions in den Tabellen 2 bis 4 angegeben wurde. Die Konzentration c_s der Substitution ist mit deren Gehalt in Formeleinheiten (f.u.) x_s durch

$$x_s = c_s \cdot \begin{cases} 2 & \text{für Substitution auf a - Platz} \\ 3 & \text{für Substitution auf c, d - Platz} \end{cases} \quad (22)$$

verknüpft. Der Unterschied zwischen Gehalt und Konzentration kann anhand der Formel für YIG erläutert werden. So bezeichnet x den Bismutgehalt in $Y_{(3-x)}Bi_xFe_5O_{12}$, was gleichbedeutend zu $Y_{3(1-c)}Bi_{3c}Fe_5O_{12}$ ist. Die Konzentration c eignet sich, um den Anteil von Bismut relativ zu Yttrium anzugeben, dieser beträgt $c/(1-c)$.

Die *gesamte* relative Satellitenintensität für $n = 1$ in (21), also einem Defekt in der nächsten Nachbarschaft eines Fe-Ions, berechnet sich dann zu

$$\frac{I_{\text{sat}}^{\text{tot}}}{I_{\text{main}}} = \frac{P_k^1}{P_k^0} = k \frac{c_s}{1 - c_s} \approx k c_s. \quad (23)$$

Die Näherung gilt für kleine Defektkonzentration, also $c_s \ll 1$. Sie kann in dieser Arbeit ohne Einschränkung verwendet werden, da nur kleine c_s Werte betrachtet werden.

Liegt ein Defekt vor, so findet sich im NMR-Spektrum aus Symmetriegründen meist nicht ein einzelner Satellit mit k -facher Vielfachheit. Vielmehr teilt sich die gesamte relative Satellitenintensität (23) in mehrere Komponenten auf, beispielsweise wenn in (20) verschiedene Winkel ϕ_i auftreten. Hier wird nur auf den Fall $\mathbf{M} \parallel \langle 111 \rangle$ eingegangen. So finden sich für die vier $\text{Fe}^{3+}\text{O}^{2-}$ -Bindungen des d-Platzes vier verschiedene Werte für $\cos^2\phi$ und damit vier einfache Satelliten. Dagegen fallen alle sechs $\cos^2\phi$ -Werte für ein Eisenion auf dem a_1 -Platz zusammen. Es ergibt sich dann immer ein Satellit mit 6-facher Vielfachheit. Im Falle eines Defektes auf dem a-Platz (8 nächste Nachbarn) kommt allerdings noch ein weiterer Satellit mit 2-facher Vielfachheit hinzu. Dieser zweifache Satellit entspricht dem Fall, daß die Verbindungslinie $\text{Fe(a)}\text{-Defekt(a)}$ parallel zu $\mathbf{M}$ liegt (das heißt: der Defekt liegt auf einem a_1 -Platz), während die weiteren sechs Möglichkeiten $\text{Fe(a)}\text{-Defekt(a)}$ einen Winkel $\vartheta = 70.53^\circ$ zur Magnetisierungsrichtung aufweisen, was einem Defekt auf einem a_2 -Platz entspricht. Diese Aufspaltung wird nicht durch eine Änderung von B_e hervorgerufen, da alle Winkel ϕ zwischen der $\text{Fe}^{3+}\text{O}^{2-}$ -Bindung und $\mathbf{M}$ für den a_1 -Platz gleich sind. Vielmehr bewirkt in diesem Falle die Änderung des Dipolfeldes B_{dip} die Aufspaltung in zwei Satelliten im Verhältnis 2:6, weil hier der Winkel ϑ zwischen lokaler Symmetrieachse und $\mathbf{M}$ eingeht. Es kommt also darauf an, ob der Defekt auf einem a_1 - oder a_2 -Platz liegt.

Für einen Eisenion auf den a_2 -Platz sind alle Satellitenintensitäten zweifach. Es gibt drei solcher Plätze mit jeweils verschiedenen lokalen Symmetrieachsen, was sich in den drei $\cos^2\phi$ -Werten in Tabelle 8 widerspiegelt. Daher resultiert eine gegenüber dem a_1 -Platz eine um den Faktor drei kleinere relative Satellitenintensität. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengefaßt.

Tabelle 9: Satellitenstruktur in YIG verursacht durch einen Defekt für $M \parallel \langle 111 \rangle$

Defekt auf Gitterplatz	NMR-Linie	Anzahl der Satelliten	Nachbarschaft ¹	$\frac{I_{\text{sat}}}{I_{\text{main}} c_s}$
c	d	2	n.n.	1
	a ₁	1	n.n.	6
	a ₂	3	n.n.	2
d	d	4	n.n.	1
	a ₁	1	n.n.	6
	a ₂	3	n.n.	2
a	d	4	n.n.	1
		4	n.n.n.	1
		1	n.n.	6
		1	n.n.	2
	a ₁	1	n.n.n.	6
		4	n.n.	2
		3	n.n.n.	2

¹ n.n. : nächster Nachbar

n.n.n.: übernächster Nachbar

Tabelle 9 und die Beziehung (22) spielen bei der Analyse der Spektren die entscheidende Rolle, da hier die Satellitenintensität mit der Platzbesetzung verknüpft wird.

3.5.3. Spektren von substituiertem YIG

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Lage der Satelliten, die durch eine Substitution in der Nachbarschaft eines Fe-Ions entstehen, nur empirisch bestimmt werden können. Daher stellen bekannten Ergebnisse eine wichtige Grundlage für die Interpretation von NMR-Spektren von YIG-Proben dar.

Sind für ein Fremdatoms dessen Ionenradius und mögliche Koordinationszahlen bekannt, so kann die mögliche Platzbesetzung des Fremdatoms im Granatgitter abgeschätzt werden. So besetzen kleine Kationen mit Ionenradius bis ca. 0.047 nm den Tetraederplatz, größere mit Radien zwischen 0.053 und 0.083 nm den Oktaederplatz und solche mit Ionenradien größer als 0.096 nm den Dodekaederplatz [Win81]. Einige Elemente wie Pb können allerdings ver-

schiedene Plätze im Granatgitter besetzen und dabei unter Umständen auch verschiedene Wertigkeiten annehmen. Nicht zuletzt Fe selbst gehört zu dieser Gruppe. Eine Übersicht der Ionenradien der wichtigsten in dieser Arbeit diskutierten Substitutionen in YIG wird in Tabelle 10 gegeben. Diese Daten aus [Sha76] stellen die effektiven Ionenradien dar, die sich mit Hilfe von Referenzverbindungen berechnen lassen.

Tabelle 10: Ionenradien von Substitutionen in YIG (aus [Sha76])

	Tetraederplatz (d)		Oktaederplatz [a]		Dodekaederplatz {c}	
	Ion	r_{ion} (nm)	Ion	r_{ion} (nm)	Ion	r_{ion} (nm)
reiner YIG	Fe^{3+}	0.049	Fe^{3+}	0.065	Y^{3+}	0.102
intrinsische Defekte	Fe^{2+}	0.063	Fe^{2+}	0.078	Fe^{2+}	0.092
			Y^{3+}	0.09	Fe^{3+}	0.078
Substitutionen	Ga^{3+}	0.047	(Ga^{3+})	0.062	Lu^{3+}	0.097
	Si^{4+}	0.026	In^{3+}	0.08	:	:
			Mn^{3+}	0.065	La^{3+}	0.119
			Mn^{2+}	0.083	Bi^{3+}	0.113
			Pt^{4+}	0.0625	Ca^{2+}	0.112
			Pb^{4+}	0.0775	Pb^{4+}	0.094
					Pb^{2+}	0.129

3.5.4. Substitution auf dem a-Platz

In [Eng85,Cam92B] wurde der Einfluß einer In-Substitution bis zu 0.32 f.u. auf die NMR-Spektren vorgestellt. Anhand der gefundenen Satellitenstruktur konnte gezeigt werden, daß die diamagnetischen In^{3+} -Ionen ($r_{\text{m}} = 0.08$ nm) die Oktaederplätze besetzen. Dies kann anhand von Abb.2 erläutert werden. Dort wird das d- (links) und das a_1 -Platz Spektrum (rechts) einer polykristallinen $\text{YIG:In}_{0.08}$ -Probe, gemessen bei $T = 4.2$ K und $B_{\text{ext}} = 0$ T, dargestellt. Im d-Platz Spektrum können acht Satelliten ($s(d_1)$ bis $s(d_8)$) mit einer relativen Intensität von ca. 4% erkannt werden. Dies wird besonders gut an dem aufgelösten Satelliten $s(d_1)$ deutlich. Unter Benutzung von (22) und Tabelle 9 berechnet sich aus der Intensität ein Gehalt von 0.08 f.u. in Übereinstimmung mit dem angegebenen Wert. Die mit $s(d_1)$ bis $s(d_4)$ bezeichneten Satelliten lassen sich den in Tabelle 8 genannten Winkeln zwischen der Bindung $\text{Fe}^{3+}(\text{d})-\text{O}^{2-}$ und einer $\langle 111 \rangle$ -Richtung in umgekehrter Reihenfolge zuordnen [Eng85]. Die Satelliten $s(d_5)$ bis $s(d_8)$

müssen dann der Besetzung der vier übernächsten a-Plätze bezüglich eines Eisenions mit Indium entsprechen.

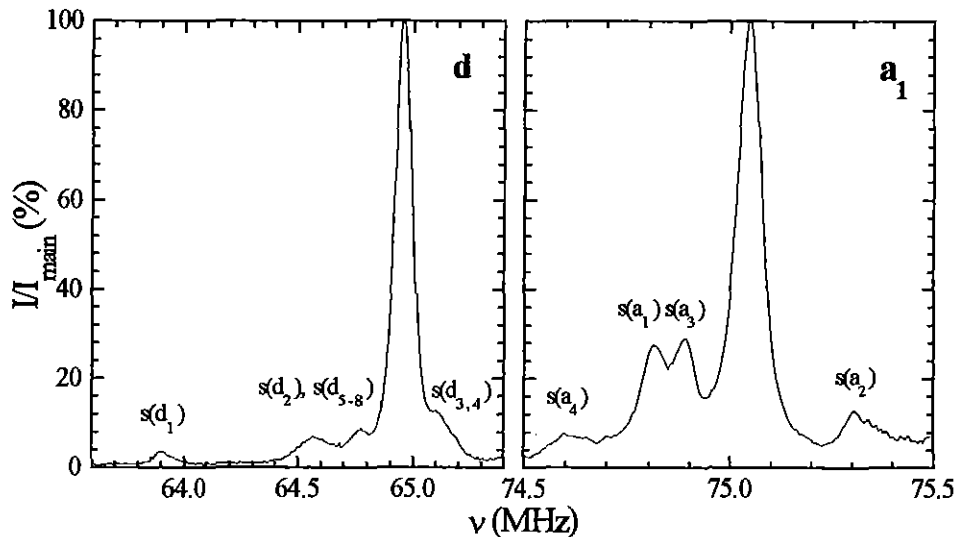


Abb.2: NMR-Spektrum von YIG:In_{0.08}, links d-Platz, rechts a₁-Platz (nach [Cam92B])

Im Spektrum des a₁-Platzes (Abb.2 rechts) finden sich vier charakteristische Satelliten ($s(a_1)$ bis $s(a_4)$). Das Intensitätsverhältnis der Satelliten $s(a_1)$ bis $s(a_3)$ entspricht dem Verhältnis $I(s(a_1)) : I(s(a_2)) : I(s(a_3)) = 6:2:6$, also den in Tabelle 9 genannten Werten. Auch die aus $x_{\text{In}} = 0.08$ f.u. berechnete Intensität von 24% für die intensiven Satelliten entspricht gut dem Meßresultat. Die Zuordnung der Satelliten erfolgte hier in der Weise, daß $s(a_1)$ und $s(a_2)$ den nächsten und $s(a_3)$ den übernächsten In-Nachbarn eines $\text{Fe}^{3+}(\text{a})$ entsprechen. Die Unterscheidung von $s(a_1)$ und $s(a_3)$ beruht nur auf der Annahme, daß die Hyperfeinfeldänderung mit wachsendem Abstand des Defektes vom Sondenkern abnimmt. Der Satellit $s(a_4)$ entspricht einer Doppelbesetzung von zwei benachbarten a-Plätzen mit In. Unter Annahme einer statistischen Verteilung kann dessen relative Intensität (ca. 6%) am besten einer Besetzung von je einem nächsten und einem übernächsten a-Platz mit In erklärt werden. In diesem Falle multiplizieren sich die relativen Intensitäten der Einfachbesetzung. Einsetzen der berechneten Werte der beiden entsprechenden intensiven Satelliten von je 24% liefert dann 5.8%, erneut in guter Übereinstimmung mit der Messung. Dagegen berechnet sich die Intensität für den Fall, daß doppelte

Besetzung der 6-fachen nächsten (oder alternativ: übernächsten) Nachbarn vorliegt, unter Benutzung von (21) und $c_s = \frac{1}{2} x_{In} = 0.04$ zu

$$\frac{P_6^2}{P_6^0} = 15 \left(\frac{c_s}{1 - c_s} \right)^2 \approx 15 (c_s)^2 = 2.4\% ,$$

also deutlich geringer als der experimentelle Befund.

Der Satellit $s(a_4)$ weist eine Frequenzaufspaltung $\Delta v(s(a_4)) = v(s(a_4)) - v_{main} = -0.45$ MHz auf. Für die Satelliten $s(a_1)$ und $s(a_3)$ ergeben sich $\Delta v(s(a_1)) = v(s(a_1)) - v_{main} = -0.25$ MHz und $\Delta v(s(a_3)) = v(s(a_3)) - v_{main} = -0.16$ MHz. Somit entspricht $\Delta v(s(a_4)) = \Delta v(s(a_1)) + \Delta v(s(a_3))$ bis auf 10%. Nach dem Superpositionsmodell sollten sich die Beiträge Δb_0 und Δb für jede der durch einen Defekt geänderten Bindungen addieren, da die Linearität und Unabhängigkeit die Grundannahmen des Modells sind. Der Fehler des Modells beläuft sich in dem hier diskutierten Fall der Besetzung von zwei benachbarten a-Plätzen dann gerade zu 10%.

Charakteristisch für das Spektrum einer a-Platz Substitution ist die große Frequenzaufspaltung von $s(d_1)$ und die Tatsache, daß selbst die Besetzung der übernächsten Nachbarn eines Fe-Ions mit Fremdatomen noch zu deutlich erkennbaren Satelliten führt.

3.5.5. Substitution auf dem c-Platz

Die relativ großen Ionen der seltenen Erden besetzen im YIG üblicherweise die Dodekaederplätze. Die NMR-Spektren des a_1 -Platzes des mit diesen Elementen substituierten YIG weisen einen, die des d-Platzes zwei Satelliten auf (Tabelle 9). Der Beitrag der Frequenzaufspaltung $\Delta v = v_{sat} - v_{main}$, der nicht vom magnetischen Moment der Substitution abhängt, nimmt mit wachsendem Ionenradius zu, wie in Abb.3 dargestellt. Die Satelliten im d-Platz Spektrum werden mit $s(d_1)$ und $s(d_2)$, der des a_1 -Platz Spektrums mit $s(a_1)$ bezeichnet. Es wurde berücksichtigt, daß in reinem YIG natürlich keine Satelliten auftreten. Zum Vergleich mit anderen Substitutionen auf dem c-Platz enthält Abb.3 auch noch die einer Bi-Substitution entsprechenden Werte Δv .

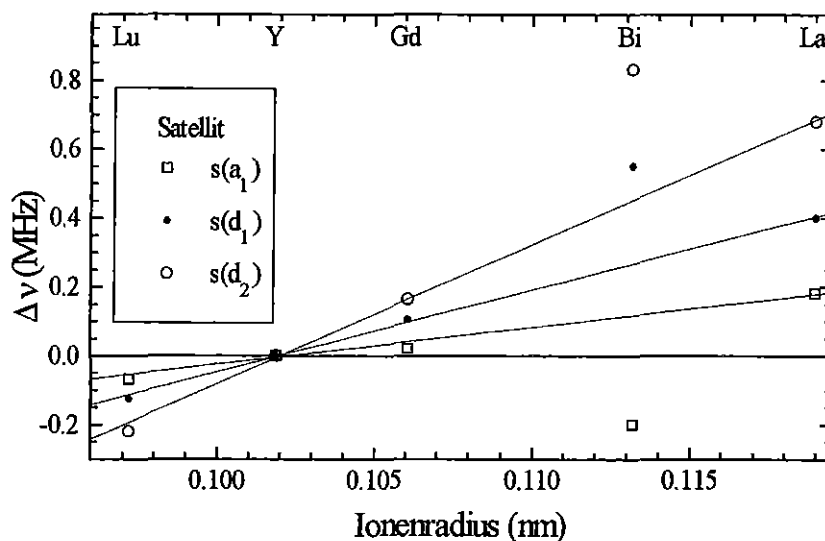


Abb. 3 : Nichtmagnetischer Beitrag zur Frequenzaufspaltung Δv für eine c-Platz Substitution mit seltenen Erden (nach [Eng93]) in Abhängigkeit vom Ionenradius. Zum Vergleich sind die Werte einer Bi-Substitution (aus [Cam93]) mit eingezeichnet, diese sind aber nicht in der linearen Anpassung berücksichtigt.

Es zeigt sich allerdings ein wesentlicher Unterschied zwischen den Spektren einer Bi-Substitution zu der mit seltenen Erden: Bei einer Bi-Substitution ($r_{\text{Bi}} = 0.113 \text{ nm}$) ergeben sich unterschiedliche Vorzeichen für die Frequenzaufspaltung im d- und im a_1 -Platz Spektrum. Folgende Werte wurden gemessen [Cam93] : $\Delta v(s(a_1)) = -0.2 \text{ MHz}$, $\Delta v(s(d_1)) = 0.55 \text{ MHz}$ und $\Delta v(s(d_2)) = 0.83 \text{ MHz}$. Dieses Beispiel zeigt sich deutlich, daß eine Vorhersage der Satellitenfrequenzen allein anhand der Ionenradien der Substitution nicht möglich ist. Vielmehr spielt deren elektronische Konfiguration eine wichtige Rolle, die sich aber zur Zeit nicht berechnen läßt.

3.5.6. Substitution auf dem d-Platz

Beispiele für NMR-Ergebnisse von Substitutionen auf dem Tetraederplatz finden sich ebenfalls in [Eng85]. Hierbei handelt es sich um Ga und Al. Zwar ist bekannt, daß diese Ionen auch den Oktaederplatz besetzen können [Win81]. Der Einbau erfolgt aber bevorzugt auf dem Tetraederplatz, so daß bei kleinem Substitutionsgehalt (bis 0.1 f.u.) die Besetzung des Oktaederplatz-

zes vernachlässigt werden kann. Abb.4 zeigt das gesamte NMR-Spektrum einer YIG:Ga-Probe mit $x_{Ga} = 0.065$ f.u. .

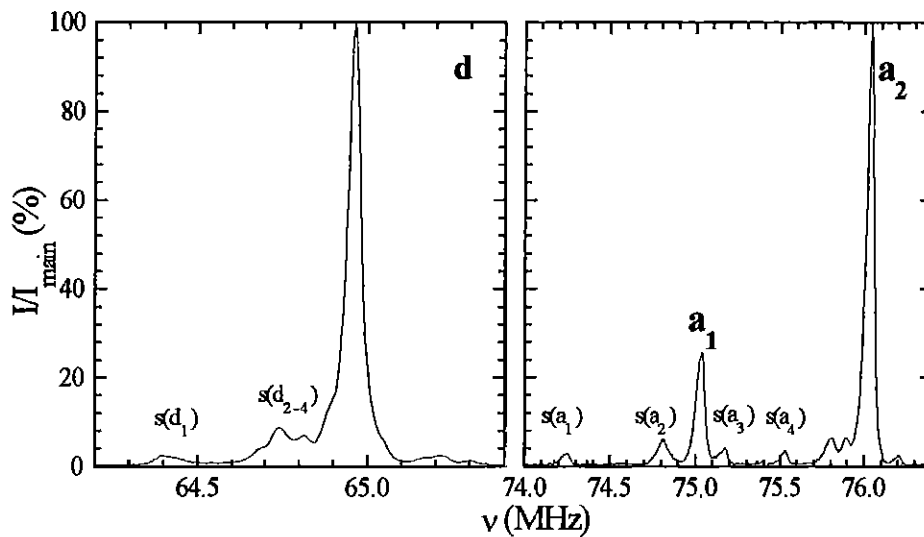


Abb.4: NMR-Spektrum von YIG:Ga_{0.065}, links d-Platz, rechts a-Platz (nach [Eng85])

Sowohl im d- als auch im a-Platz Spektrum ergibt die Ga-Substitution vier Satelliten $s(d_1)$ bis $s(d_4)$ und $s(a_1)$ bis $s(a_4)$. Der Satellit $s(a_1)$ gehört zu der a_1 -Linie, während die weiteren Satelliten $s(a_2)$ bis $s(a_4)$ zum a_2 -Platz zugeordnet werden müssen. Alle vier Satelliten im a-Platz Spektrum sind von gleicher absoluter Intensität. Die weiteren Strukturen im a-Spektrum nahe der a_2 -Linie werden von einer anderen Verunreinigung als Gallium verursacht. Daher wird auch nahe der a_1 -Linie ein Beitrag dieser zusätzlichen Verunreinigung erwartet, was zur Folge hat, daß die Intensität des Satelliten $s(a_2)$ zu groß erscheint.

Bemerkenswert für eine Substitution auf dem d-Platz ist eine große Frequenzaufspaltung $\Delta\nu = \nu_{sat} - \nu_{main}$ der Satelliten im a-Platz Spektrum, so daß die Satelliten des a_2 -Platzes sogar im Bereich der Hauptlinie des a_1 -Platzes erscheinen.

3.6. Relaxation

In diesem Abschnitt werden die für den Eisengranat wirksamen Relaxationsprozesse diskutiert. Die Relaxationszeiten T_1 und T_2 tauchen als Zeitkonstanten in den Blochschen Gleichungen [Sli78] auf, die die zeitliche Entwicklung der Kernmagnetisierung $\mathbf{m}$ hin zum thermischen Gleichgewicht beschreiben:

$$\frac{d}{dt}\mathbf{m} = \gamma(\mathbf{m} \times \mathbf{B}) + \mathbf{R} \quad (24)$$

Der Relaxationsterm $\mathbf{R}$ hat folgende Gestalt:

$$\mathbf{R} = \left(-\frac{m_x}{T_2}, -\frac{m_y}{T_2}, \frac{m_0 - m_z}{T_1} \right)^T \quad (25)$$

Dabei bezeichnet m_0 die Kernmagnetisierung, die im thermischen Gleichgewicht entlang dem Magnetfeld $\mathbf{B}$ liegt. Dieses liege in z-Richtung.

In die Relaxationsraten, das sind die inversen Relaxationszeiten T_1^{-1} und T_2^{-1} , gehen voneinander unabhängige Relaxationsmechanismen additiv ein, d.h. derjenige Beitrag mit der kürzesten Relaxationszeit dominiert jeweils die Relaxation:

$$\frac{1}{T_1} = \sum_i \left(\frac{1}{T_1}\right)_i, \quad \frac{1}{T_2} = \sum_i \left(\frac{1}{T_2}\right)_i \quad (26)$$

In der Relaxationstheorie wird ein Zusammenhang durch den Zusammenhang zwischen Relaxationsraten und den Fluktuationen des lokalen Feldes $\delta\mathbf{H} = \mathbf{H}_{\text{loc}} - \langle \mathbf{H}_{\text{loc}} \rangle$ hergestellt. Diese sind die Quellen für Relaxationsprozesse. Die Relaxationszeiten können dann über Korrelationsfunktionen desjenigen Systems S ausgedrückt werden, das diese Fluktuationen hervorruft. Unter der Bedingung, daß die den Fluktuationen von $\delta\mathbf{H}$ entsprechenden Korrelationszeiten τ_c klein gegen die NMR-Relaxationszeiten sind, gelten die Kubo-Tomita-Formeln [Tur72]:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \frac{\gamma^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \{\delta H^+(t) \delta H^-(0)\} \rangle_S \cos(\omega_L t) dt, \\ \frac{1}{T_2} &= \frac{1}{2T_1} + \gamma^2 \int_{-\infty}^{\infty} \langle \{\delta H^z(t) \delta H^z(0)\} \rangle_S dt \end{aligned} \quad (27)$$

wobei $\delta H^{\pm}$ die transversalen und δH^z die longitudinalen Fluktuationen bezeichnet. Weiterhin bedeutet $\{AB\} = \frac{1}{2}(AB + BA)$. Nur die transversalen Komponenten tragen zu T_1 bei. In (27) wird deutlich, daß die T_1 -Prozesse der Fourierkomponente der Korrelationsfunktion $\langle \dots \rangle_S$ bei

der Larmorfrequenz entsprechen. Diese gehen auch in T_2 mit ein. Die longitudinalen Fluktuationen des lokalen Feldes beeinflussen allerdings ausschließlich T_2 .

3.6.1. Longitudinale Relaxation

T_1 wird als longitudinale oder Spin-Gitter-Relaxationszeit bezeichnet. Sie beschreibt Prozesse, die mit einem Energietransfer vom Kernspinsystem ans Gitter verbunden sind. Das sind genau die Übergänge bei der Larmorfrequenz.

Mögliche Beiträge zur Spin-Gitter-Relaxation im Granat sind eng mit Spinwellen verknüpft. Allerdings ist der direkte Spinwellenanregung nicht möglich, da deren niedrigste Energie weit aus größer als die für das Umklappen eines Kernspins ist. Daher sind nur Streuprozesse unter Beteiligung von mehreren Spinwellen möglich, bei denen dann gleichzeitig auch Kernspinübergänge geschehen [Bee68]. Diese Prozesse sind jedoch bei tiefen Temperaturen nicht sehr häufig, wie sich in experimentellen Ergebnissen an sehr reinen YIG-Kugeln zeigt. An sehr reinen Proben mit Verunreinigungen von seltenen Erden von weniger als 1 ppm und von Si und Ca mit weniger als 10 ppm wurde bei $T = 4.2$ K und $B_{\text{ext}} = 0$ T ein Wert $T_1 = 170$ s gemessen [Mye69]. In der gleichen Arbeit wurde auch auf mögliche Oberflächenbeiträge zu T_1 hingewiesen, da unter gleichen Meßbedingungen an Proben mit gleicher Reinheit aber kleinerer Kristallgröße ein T_1 von etwa 1 s gefunden wurde. Durch Gitterstörungen wird die Relaxationsrate erheblich vergrößert. Wenn spezielle Verunreinigungen für die Relaxation verantwortlich sind, kann T_1 bei $T = 4.2$ K bis hinunter zu 10 ms betragen. Dieser Fall wird im Anschluß an die transversale Relaxation behandelt.

Rechnungen [Bee68, Har64] zeigen, daß für viele Relaxationsmechanismen eine Frequenzabhängigkeit von T_1 der Art

$$\frac{1}{T_1} \propto \nu^2 \quad (28)$$

aufweisen, weil in die Formeln für die Relaxationsrate die Hyperfeinkopplungskonstante A quadratisch eingeht. Daher wird für die Hauptlinien des a-Platzes ein um einen Faktor 0.75 kürzeres T_1 als für die d-Linie erwartet, wenn für beide Bereiche der gleiche Relaxationsmechanismus dominiert.

3.6.2. Transversale Relaxation

T_2 stellt die transversale Relaxationszeit dar. Sie ist ein Maß für die Zeit, in der die einzelnen Kernspins, die zum Signal beitragen, in Phase bleiben. Solche Dephasierungsprozesse sind nicht notwendigerweise mit einem Energietransfer verbunden. Nach (27) ist jedoch klar, daß auch T_1 -Prozesse notwendigerweise mit in die Zeitkonstante T_2 mit eingehen.

Einen Beitrag zur transversalen Relaxation stellt die Dipol-Kopplung zwischen gleichen Spins dar. Sie ist jedoch im Granat für die ^{57}Fe -Spins von untergeordneter Bedeutung, da die Kopplung stark mit dem Abstand abnimmt und die ^{57}Fe -Kerne im Granatgitter stark verdünnt vorliegen (vgl. Tabelle 5).

In magnetisch geordneten Substanzen liefert die Suhl-Nakamura-Wechselwirkung einen weiteren Beitrag [Tur72]. Hierbei erzeugt ein Kernspinflip ein virtuelles Magnon, das von einem anderen Kern vernichtet wird, wobei auch dessen Spin umklappt. Diese Wechselwirkung besitzt eine lange Reichweite, da hauptsächlich Magnonen mit kleinem Wellenvektor beitragen, und ist proportional zur Anzahl der beteiligten Kerne mit gleicher Resonanzfrequenz. Wegen der geringen natürlichen Häufigkeit von ^{57}Fe (Tabelle 5), sollte eine Isotopenanreicherung mit ^{57}Fe zu einer Abnahme von T_2 führen. Das wird auch tatsächlich beobachtet [Ber90].

3.6.3. Relaxation durch Verunreinigungen

Im allgemeinen gilt für die Relaxationszeiten in Festkörpern $T_1 \geq T_2$, meistens liegen sogar Größenordnungen zwischen beiden Zeiten. Im Granat wurde schon früh gefunden, daß in einigen Proben dieses Verhältnis seine Gültigkeit verliert [Rob61]. Ursache hierfür sind Verunreinigungen durch Ionen einiger seltener Erden oder 3d-Metallionen wie Fe^{2+} . Diese Ionen müssen einige Voraussetzungen erfüllen, um ein wirksames Relaxationszentrum zu sein. So muß der Grundzustand der Verunreinigungen einen Bahndrehimpuls ℓ tragen, z.B. besitzt Fe^{3+} eine halbgefüllte 3d-Schale und damit $\ell = 0$, während Fe^{2+} einen Bahndrehimpuls trägt. Die Energieniveaus dieser Verunreinigungen müssen anisotrop sein, d.h. die Energieaufspaltung zwischen Grundzustand und dem ersten Anregungsniveau hängt von der Richtung der Magnetisierung ab. Dann wird in einem Resonanzexperiment (FMR, NMR) die Magnetisierung zu einer Präzession angeregt, so daß eine Umverteilung der Besetzungszahlen zwischen den Ener-

gieniveaus stattfindet. Die Relaxation wird besonders effektiv, wenn $\omega\tau = 1$ gilt, wobei ω die Präzessionsfrequenz und τ die Korrelationszeit der Verunreinigungen bezeichnet. So kann ein Energietransport vom Spinsystem hin zu dem Subsystem dargestellt durch die Verunreinigungen stattfinden. Diese wiederum können ihre Energie über Phononen an das Gitter abgeben. Der letztgenannte Prozeß geht im allgemeinen so schnell vonstatten, daß schon eine geringe Menge der Verunreinigungen genügt, um den gesamten Relaxationsprozeß zu dominieren. Dieser Vorgang ist unter dem Namen "slow relaxation" bekannt. Diese Bezeichnung erscheint hier irreführend. Es muß darauf hingewiesen werden, daß dieser Mechanismus nicht aus dem Bereich der Kernresonanz, sondern von der ferromagnetischen Resonanz her stammt. Dort wurde er in Zusammenhang mit der Linienbreite diskutiert [Har63, Hee64, VVI64]. Hierbei beobachtet man ein Maximum der Linienbreite ΔH in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich wo $\omega_{FM}\tau = 1$ wird, wobei ω_{FM} die Frequenz der ferromagnetischen Resonanz bezeichnet.

Ein anderer Relaxationsmechanismus der ferromagnetischen Resonanz wird durch den Ladungstransfer von 3d-Elektronen, z.B zwischen Fe^{2+} und Fe^{3+} dargestellt. Auch hier gibt es ein Maximum in der Temperaturabhängigkeit der Linienbreite [Spa64]. Die notwendige Voraussetzung, anisotrope Energieniveaus, ähnelt der des "slow relaxation"-Mechanismus. Das gilt auch für die resultierende Temperaturabhängigkeit der Linienbreite ΔH :

$$\Delta H \propto \frac{\omega_{FM}\tau}{1 + (\omega_{FM}\tau)^2} \quad (29)$$

τ^{-1} wird hier als Hüpf Frequenz der 3d-Elektronen interpretiert und folgt einem Arrhenius-Gesetz

$$\tau^{-1} \propto e^{-\frac{E_b}{k_B T}} \quad (30)$$

mit der Energiebarriere E_b . Das Maximum der Linienbreite ΔH bei $\omega_{FM}\tau = 1$ in (29) kann folgendermaßen veranschaulicht werden. Für $\omega_{FM}\tau \gg 1$ ist die Präzession zu schnell für die Hüpfprozesse und im anderen Grenzfall $\omega_{FM}\tau \ll 1$ wird das thermische Gleichgewicht zeitlich erhalten, also keine Energie von der Anregung (ω_{FM}) an das Gitter übertragen.

Bei der Kernresonanz sieht man ein Minimum in der Temperaturabhängigkeit von T_1 bei tiefen Temperaturen, wenn die Larmorfrequenz die Bedingung $\omega_L\tau = 1$ erfüllt. Das Minimum in T_1

liegt bei tieferen Temperaturen als das Maximum der Linienbreite ΔH der ferromagnetischen Resonanz. Dies erklärt sich mit der Temperaturabhängigkeit von τ in (30) und den um Größenordnungen verschiedenen Frequenzen beider Methoden: $\omega_{\text{NMR}} \cong 70 \text{ MHz}$ und $\omega_{\text{FM}} \cong 10 \text{ GHz}$. Zudem beobachtet man im Temperaturbereich des T_1 -Minimums auch, daß $T_2 > T_1$ werden kann [Rob61]. Wenn die longitudinalen Fluktuationen gegenüber den transversalen Beiträgen zu vernachlässigen sind, ergibt sich aus (27) die Beziehung $T_2 = 2T_1$. Dafür muß das Spektrum der transversalen Fluktuationen $\delta H^{\perp}$ die Larmorfrequenz enthalten [Win62, Miz66].

4. Experimentelle Aspekte der NMR

Dieses Kapitel beschreibt die experimentellen Methoden und die Geräte, die für die NMR-Messungen benutzt wurden.

4.1. Spin-Echo Methode

Um das Kernresonanzsignal zu detektieren, wird die Spin-Echo Methode benutzt. Hierbei werden Übergänge zwischen den Kernniveaus durch Hochfrequenzpulse angeregt. Die Pulse sind charakterisiert durch

- 1) den Drehwinkel $\alpha = \gamma(\eta-1)B_1\tau_p$, wobei γ das gyromagnetische Verhältnis, η den Verstärkungsfaktor, B_1 die Amplitude des Hochfrequenzfeldes und τ_p die Pulsdauer bezeichnet,
- 2) ihre Frequenz ν und
- 3) ihre Anregungsbandbreite, die sich durch Fouriertransformation der Pulsform bestimmt.

Bei der Spin-Echo Methode sind die Anregung (Pulse) und das induzierte Signal (Spin-Echo) zeitlich voneinander getrennt. So vermeidet man Störungen durch das Abklingen eines 90° -Pulses, das sich dem freien Induktionsabfall (FID) überlagert. Grundsätzlich liefert der FID die gleichen Informationen wie das Spin-Echo. Wegen der erwähnten zeitliche Nähe zum Anregungspuls (Abb.5) und der Tatsache, daß der FID in Festkörpern im Allgemeinen schnell abklingt, wird das Spin-Echo meistens bevorzugt. Weiterhin lassen sich durch Multipulsfolgen mehrere Echos erzeugen und so eine Verkürzung der Meßzeit erzielen.

4.2. Pulssequenzen

Alle hier verwendeten Pulssequenzen basieren im Wesentlichen auf der Hahnschen 90° - 180° -Folge² [Hah50], die schematisch in Abb.5 wiedergegeben ist und im folgenden stichpunktartig beschrieben wird. Die Darstellung erfolgt in einem mit der Frequenz $\omega = \gamma B$ rotierendem Koordinatensystem. Das Magnetfeld B liege in z-Richtung. Alle Pulse in einer Folge haben die gleiche Frequenz.

² Obwohl in der Originalarbeit eine 90° - 90° -Folge behandelt wurde, wird hier die 90° - 180° -Folge beschrieben, da sie anschaulicher ist.

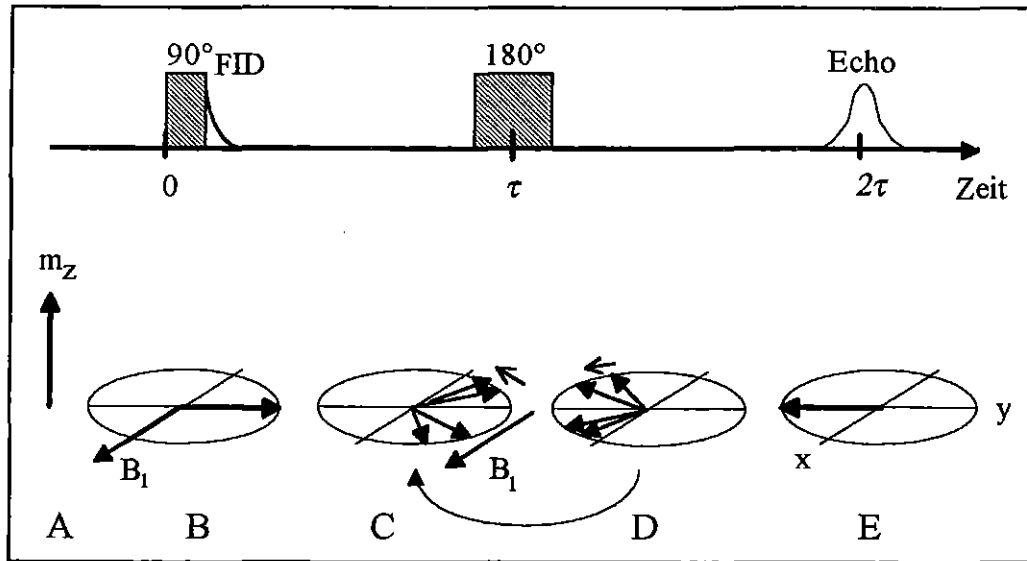


Abb.5 : Hahnsches Spin-Echo Experiment (nach [Hah50])

- A** Im thermischen Gleichgewicht orientiert sich die Kernmagnetisierung parallel zu einem Magnetfeld B entlang der z -Richtung, d.h. $m = m_z$.
- B** Bei $t = 0$ dreht ein 90° -Puls entlang der x -Achse m in die y -Richtung.
- C** Die einzelnen Spins kommen mit der Zeit außer Phase, da sie mit leicht verschiedenen Frequenzen aufgrund von Feldinhomogenitäten präzedieren, der FID zerfällt.
- D** Nach einem 180° -Puls entlang der x -Achse zur Zeit $t = \tau$ werden die Spinorientierungen umgedreht. Die Spins laufen nun wieder aufeinander zu.
- E** Zur Zeit $t = 2\tau$ sind alle die Spins wieder in Phase, die bis dahin an keinem Relaxationsprozess teilgenommen haben. Das Echo erscheint in der $-y$ -Richtung mit einer Stärke I , die in Verallgemeinerung auf beliebige Drehwinkel $\alpha_i = \gamma(\eta-1)B_1\tau_{P,i}$ und unter Berücksichtigung des Verstärkungsfaktors η aus (16) durch

$$I \propto \eta \sin \alpha_1 \sin^2 \frac{\alpha_2}{2} \quad (31)$$

gegeben wird. Da die Echointensität I eine kleine Größe darstellt (vgl. (11)), muß die Sequenz A bis E zur Verbesserung des Signal-Rausch Verhältnisses mehrmals durchlaufen werden.

Mit dem Verständnis der Echoentstehung ist nun das Rüstzeug geschaffen, um kompliziertere Pulsfolgen zu analysieren.

4.3. T_2 -Messung

Zur Messung der transversalen Relaxationszeit wird der Abstand τ zwischen den beiden Echos pulsen variiert. Mit wachsendem τ nimmt die Echointensität I aufgrund von Relaxationsprozessen ab. In YIG geschieht diese Abnahme exponentiell mit der Zeitkonstanten T_2 :

$$I(2\tau) = I(0) e^{-\frac{2\tau}{T_2}}. \quad (32)$$

Die Carr-Purcell (CP) Pulssequenz [Car54] hingegen benutzt die Möglichkeit der Refokussierung des Echos bei 2τ . Daß dies möglich ist, kann anhand von Abb.5 sofort eingesehen werden, da die Situation für die Kernmagnetisierung zur Zeit 2τ bis auf die Phasenlage genau der nach dem 90° -Puls entspricht. So liefert dann die Pulsfolge mit einem 90° -Puls bei $t = 0$ und N 180° -Pulsen bei $t = (2n-1)\tau$ dann N alternierende Echos bei $t = 2n\tau$ ($n = 1, \dots, N$). Hierbei wird für alle Pulse die gleiche Phasenlage vorausgesetzt. Verbesserungen dieser Methode, die Fehlerquellen wie nichtideale 180° -Pulse beseitigt, die bei der CP-Folge kumulativ sind, lassen sich durch ein Ändern der Phasenlage der Pulse realisieren. Dies wird durch die Meiboom-Gill (CPMG) Phasenkorrektur [Mei58] der CP-Pulsfolge erreicht. Hierbei wird der erste Puls, also der 90° -Puls, gegenüber den 180° -Pulsen in der Phase um -90° verschoben. Die 180° -Pulse weisen alle die gleiche Phasenlage auf. Legt man beispielsweise den 90° -Puls wie in Abb.5 entlang der positiven x-Richtung, so müssen die folgenden 180° -Pulse entlang der y-Richtung angelegt werden. Der wesentliche Unterschied der CPMG zur CP-Folge ist, daß hier die 180° -Refokussierungspulse genau die gleiche Phasenlage wie die Kernmagnetisierung nach dem 90° -Puls besitzen. Damit üben die 180° -Pulse nur ein kleines Drehmoment auf die Kernmagnetisierung aus. Fehler durch nichtideale 180° -Pulse löschen sich dann für jedes gerade Echo sogar aus, wie sich zeigen läßt.

Die Anwendung solcher Multipulsfolgen macht Sinn, da man pro Echo-Folge wesentlich mehr Echos erhält als mit der Hahn-Folge, was direkt die Meßzeit verkürzt.

4.4. T_1 -Messung

In Abb.5 wurde als Ausgangszustand eine dem thermischen Gleichgewicht entsprechende Kernmagnetisierung vorausgesetzt. Nach einem Spin-Echo Experiment relaxiert diese dann

mit einer Zeitkonstanten T_1 zurück in die z-Richtung. Die Messung von T_1 erfolgt zumeist unter Verwendung von Erholungsfolgen (recovery), bei denen zunächst ein oder mehrere Präparationspulse die Kernmagnetisierung in einen definierten Zustand überführen. Anschließend wartet man eine Zeit t_R , in der die Kernmagnetisierung relaxieren kann und wendet dann eine Hahn-Folge an, um die Größe der z-Komponente der Kernmagnetisierung mit dem Spin-Echo zu messen. Dessen Intensität kann geschrieben werden als

$$I(t_R) = I(\infty) (1 - A e^{-\frac{t_R}{T_1}}), \quad (33)$$

mit $A = 2$ für die 'inversion recovery' (IR) oder $A = 1$ für die 'saturation recovery' (SR). Diese Methoden beziehen ihren Namen durch die jeweilige Art des Präparationspulses. Bei der IR wird die Kernmagnetisierung durch einen 180° -Puls invertiert, während bei der SR die z-Komponente der Kernmagnetisierung durch eine Sättigungspulsfolge zum Verschwinden gebracht wird (manchmal reicht dafür auch ein 90° -Puls).

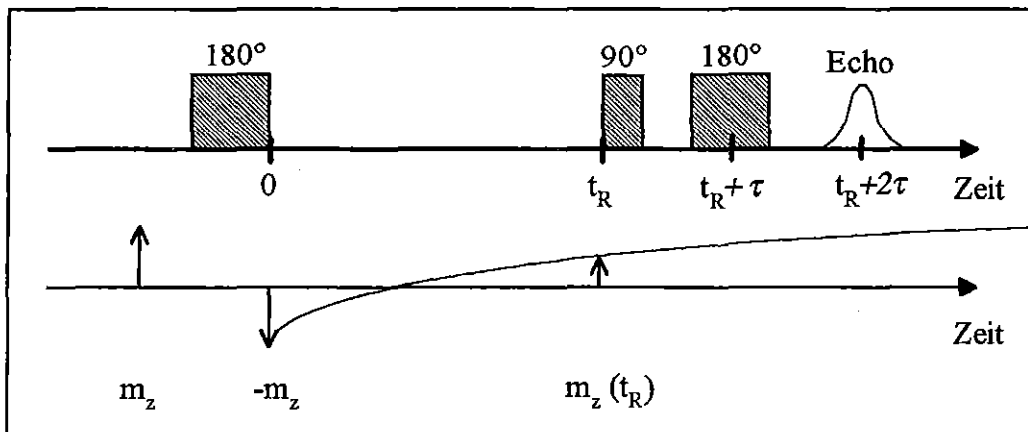


Abb.6: Veranschaulichung der 'inversion recovery' (IR). Bei $t = 0$ wird die Kernmagnetisierung m_z durch den 180° -Präparationspuls invertiert. Die bei $t = t_R$ beginnende Spin-Echo Folge zeigt an, wie weit m_z wieder zurück in die Gleichgewichtslage relaxiert ist.

Ebenfalls mit $A = 1$ in (33) funktioniert auch die einfache Hahn-Folge, wobei nach dem Spin-Echo die Zeit t_R gewartet wird, bevor man die Pulssequenz erneut startet ('progressive saturation', kurz PS). Die Methoden unterscheiden sich in ihrer Dauer und des dynamischen Bereichs, d.h. der Differenz $|I(0) - I(\infty)|$. Diese beträgt $A I(\infty)$, ist also um einen Faktor zwei günstiger für die IR verglichen mit den anderen erwähnten Methoden. Allerdings ist die IR auch die zeitaufwendigste Methode, da zu Beginn der Pulsfolge jeweils bis zur vollständigen Relaxation (ca. $5 T_1$) gewartet werden muß. Das PS-Verfahren hingegen kann nur benutzt werden,

wenn $T_1 \gg T_2$, da Refokussierungseffekte infolge einer weiterhin vorhandenen transversalen Kernmagnetisierung entstehen können. Die hier vorgestellten Methoden zur T_1 -Messung werden in vielen Lehrbüchern beschrieben, siehe z.B. [Mar80].

Im Experiment wird hier die PS-Methode nur für lange T_1 (> 5 s) benutzt, ansonsten wird die IR verwendet. Hierbei muß beachtet werden, daß eine genaue Einstellung eines 180° -Pulses oftmals nicht gelingt, so daß die Kernmagnetisierung nur teilweise invertiert wird. Daher wird anstelle von (33) die Form

$$I(t_R) = C - D e^{-\frac{t_R}{T_1}} \quad (34)$$

zur Anpassung der Meßwerte mit freien Fitparametern C und D verwendet. C enthält dann auch Beiträge, die nicht vom Signal stammen wie Rauschen oder einen Offset. Unzuverlässige Resultate für T_1 entstehen bei der IR vor allem dann, wenn der Endwert $I(\infty)$ nicht bestimmt wurde. Es soll noch betont werden, daß bei allen in dieser Arbeit vermessenen Eisengranatproben, für die verschiedene Methoden zur Bestimmung von T_1 benutzt worden sind, kein Unterschied auftrat. Die gemessenen Intensitäten folgen sehr gut einer exponentiellen Erholung der Kernmagnetisierung, wie es für ein Spinsystem mit $I = \frac{1}{2}$ zu erwarten ist.

4.5. Spektrum

Die wichtigste Art der Messungen besteht in der Aufnahme von Spektren der Granatproben. Das Echo (oder auch der FID) enthält als Zeitsignal alle Informationen über die Frequenzverteilung in einem Bereich Ω um die Anregungsfrequenz herum und wird wie folgt definiert:

$$\Omega = \min(\Delta\omega_{\text{ex}}, \Delta\omega_{\text{res}}, \Delta\omega_{\text{rec}}). \quad (35)$$

Dabei bezeichnet $\Delta\omega_{\text{ex}} \propto \tau_p^{-1}$ die Anregungsbandbreite, $\Delta\omega_{\text{res}}$ die Bandbreite des Resonanzkreises und $\Delta\omega_{\text{rec}} = t_d^{-1}$ die nutzbare Bandbreite des Empfängers, die zu der Zeitauflösung t_d des Analog-Digital-Konverters umgekehrt proportional ist. Durch eine Fouriertransformation kann die Frequenzverteilung des Echo-Signals sichtbar gemacht werden. Diese Methode wird verwendet, um mehrere Linien im Spektrum bei einer Anregungsfrequenz beobachten zu können. Dies trifft im Falle des Granats vor allem für reine Proben zu, wo für einen Festkörper sehr schmale Linien mit Halbwertsbreiten bis hinunter zu 10 kHz auftreten.

Das Echo stellt tatsächlich ein Hochfrequenzsignal dar, was aus Abb.5 nicht sofort deutlich wird, da diese im rotierenden Koordinatensystem dargestellt wurde. Nach der Rücktransformation ins Laborsystem wird dies jedoch klar: Das in der Spule (Laborsystem) induzierte Signal "rotiert" mit der Frequenz $\omega = \gamma B$ um die Spulenchse. Das bedeutet auch, daß sowohl die x- als auch die y-Komponente der Kernmagnetisierung gemessen werden (vgl. Abb.5). Das Signal trägt also neben der Frequenz- auch Phaseninformationen. Daher muß es einer komplexen Fouriertransformation unterzogen werden.

Oftmals interessieren aber nicht nur die Frequenzen der Linien, sondern vor allem deren Intensitätsverhältnis. Insbesondere wenn die Breite des Spektrums groß gegen Ω ist, muß dieses bei mehreren Anregungsfrequenzen gemessen werden. Die Frequenz darf dabei um nicht mehr als Ω geändert werden. Im Granat sind Schritte von 50 kHz üblich bei einer Breite des Spektrums von ca. 3 MHz. Der beschränkende Faktor wird meist durch einen Resonanzkreis hoher Güte gegeben. Bei der Fouriertransformation von benachbarten Anregungsfrequenzen entsteht ein Überlapp der Teilspektren ($i = 1, \dots, N$). Dabei wird für jede einzelne Frequenz im Spektrum jeweils nur die maximale Intensität im Bereich des Überlapps verwendet, d.h.:

$$I(\omega) = \max_{i=1}^N (|I^i(\omega)|), \quad (36)$$

wobei N die Anzahl der Teilspektren kennzeichnet, die zu der Frequenz ω beitragen. Von jedem Teilspektrum $I^i(\omega)$ in (36) wird allerdings nur der Betrag bei der Erzeugung des Spektrums verwendet.

4.6. NMR - Spektrometer

Ein NMR-Spektrometer muß im wesentlichen drei Aufgaben erfüllen. Diese lassen sich folgendermaßen aufteilen:

- 1) Zur Anregung von Kernen benötigt man einen *Sender*, bestehend aus Impulsgenerator und Leistungsverstärker.
- 2) Der *Probenkreis*, in dem das Hochfrequenzfeld auf die Probe einwirkt und das Echo-Signal aufgenommen wird.
- 3) Das Kernresonanzsignal wird von einem *Empfänger* verarbeitet.

Ein Blockschaltbild des Spektrometers mit den wesentlichen Komponenten zeigt Abb.7. Es besteht aus einem breitbandigen Leistungsverstärker, dem Richtkoppler und Probenkreis sowie einem Gerät der Firma SMIS (Surrey Medical Imaging Systems), das für die Messung breiter Spektren magnetischer Festkörper besonders in der Software erst angepaßt werden mußte. Der Resonanzkreis mit dem Abstimmkondensator befindet sich in einem Kryostaten, der Messungen zwischen 1.1 und 300 K erlaubt. Alle in dieser Arbeit beschriebenen Messungen wurden ohne äußeres Magnetfeld durchgeführt bei den durch das Hyperfeinfeld bestimmten Frequenzen zwischen 63 und 77 MHz.

Die Steuerung der einzelnen Komponenten des Spektrometers erfolgt über eine Einsteckkarte in einem Computer, die mit 20 MHz Taktfrequenz arbeitet und eine Zeitauflösung bezüglich der Programmierung der Pulssequenzen von 100 ns ermöglicht.

Das Spektrometer nutzt im wesentlichen die Möglichkeit des Synthesizers aus, die Frequenz ν und die Phasenlage ϕ digital sehr schnell und reversibel zu schalten. Der Sender wird zur Erzeugung von Hochfrequenzpulsen im Bereich von 10 - 300 MHz mit einzeln einstellbarer Phasenlage benutzt. Dazu wird eine Reihe von GaAs-Schaltern benutzt, die aus der kontinuierlichen Hochfrequenz die Pulse 'herausschneiden'. Die so erhaltene gepulste Hochfrequenz wird über einen Abschwächer (wo die Amplitude des Hochfrequenzfeldes B_1 eingestellt wird) und einen Leistungsverstärker dem Probenkreis zugeführt. Die Art der Pulserzeugung mit den schnellen GaAs-Schaltern ermöglicht eine Reihe von Pulsfolgen, die beispielsweise für CPMG-Sequenzen oder auch Sättigungspulsfolgen für T_1 -Messungen benötigt werden. Die Flexibilität bei der Erzeugung von Pulssequenzen mit jeweils beliebiger Phasenlage stellt den wesentlichen Vorzug dieses Spektrometers gegenüber dem früher verwendeten Aufbau dar.

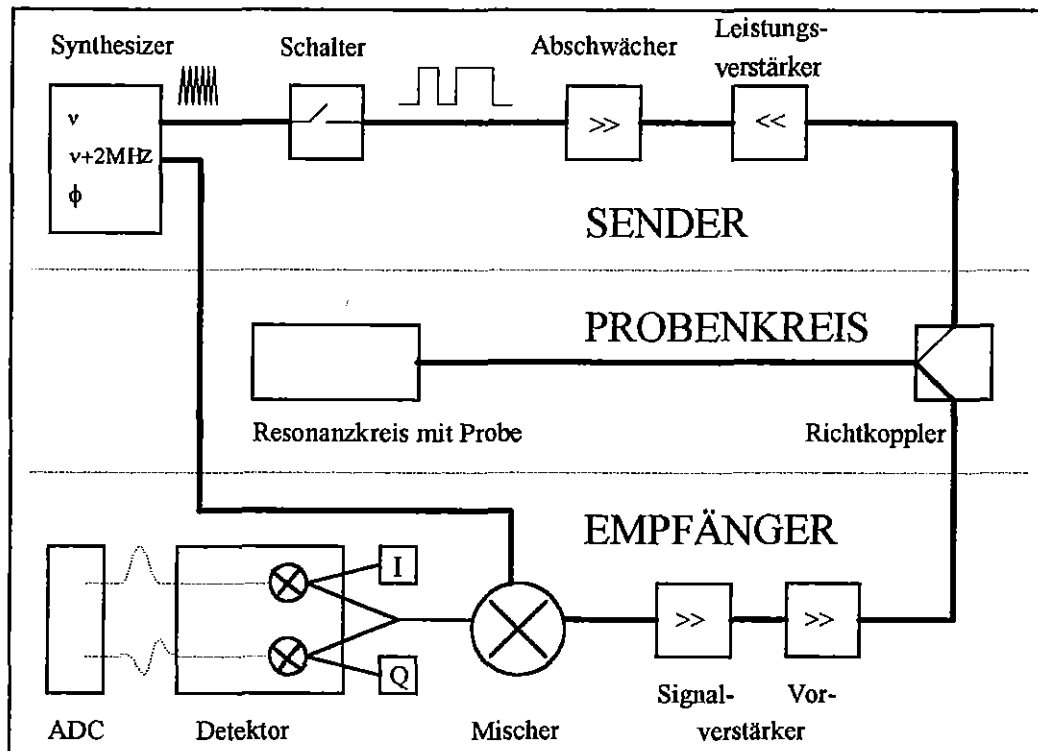


Abb. 7: Blockschaltbild des Spektrometers. Im Empfangsteil wird die Variante mit 400 kHz Bandbreite gezeigt (vgl. Text)

Das im Probenkreis induzierte Signal wird im Empfänger zunächst verstärkt. Danach wird es in einem Mischer auf eine Zwischenfrequenz mit einer Bandbreite von 2 ± 1 MHz heruntergemischt. Dazu dient der Synthesizer nun als Lokoszillator mit einer Frequenz, die gegenüber der Sendefrequenz um genau 2 MHz verschoben ist. In einem weiteren Schritt muß dieses Zwischenfrequenzsignal in ein DC-Signal umgewandelt und digitalisiert werden. Hierfür stehen zwei grundsätzlich verschiedene Verfahren, abhängig von der gewählten Empfängerbandbreite, zur Verfügung. Bei einer normalen Empfang wird das Zwischenfrequenzsignal aufgespalten und phasenempfindlich gleichgerichtet (mittels zweier um 90° phasenverschobener Referenzsignale I und Q von jeweils 2 MHz) und anschließend digitalisiert. Die kürzeste Digitalisierungszeit von $2.5 \mu\text{s}$ für die beiden Kanäle erlaubt in diesem Modus eine Bandbreite bis zu 400 kHz. Für Breitbandanwendungen hingegen wird zunächst das Zwischenfrequenzsignal mit einer Rate von bis zu 10 MHz digitalisiert und dann erst im Rechner demoduliert. Bei beiden Verfahren erhält man ein Signal bestehend aus Real- und Imaginärteil.

Da der Synthesizer sowohl für den Sende- als auch für den Empfangsteil benötigt wird (wobei beim Wechseln von Senden auf Empfang sich dessen Frequenz jeweils um 2 MHz ändert), entstehen einige Einschränkungen:

- 1) Der minimale Abstand zweier Hochfrequenzpulse mit frei wählbarer Phasenlage in einem Spin-Echo Experiment beträgt ca. 4 μ s.
- 2) Wegen interner Verarbeitungszeiten, die bei der großen Empfängerbandbreite anfallen, können hier keine CP-Folgen programmiert werden.
- 3) Verwendet man CP-Folgen, so kann nur mit der kleinen Empfängerbandbreite gearbeitet werden. Bei einem minimalen Pulsabstand von 30 μ s und 400 kHz Bandbreite können pro Echo nur 2 Punkte digitalisiert werden, diese Zahl erhöht sich mit wachsendem Pulsabstand. In YIG beträgt die Echodauer wegen der scharfen Linien mit Breiten bis hinunter zu 10 kHz bis zu 100 μ s, so daß die Pulse nicht beliebig nahe aufeinander folgen können. Da die transversale Relaxationszeit zumeist über 10 ms liegt, ist die Relaxation zwischen aufeinanderfolgenden Pulsen nicht von Bedeutung.

4.7. Probenkreise

Der Probenkreis im weitesten Sinne, also vom Ausgang des Leistungsverstärkers bis zum Eingang in den Vorverstärker, muß die Hochfrequenzimpulse zur Probe leiten, das damit induzierte Echo aufnehmen und in den Empfangskreis einspeisen. Außerdem muß dafür Sorge getragen werden, daß die Hochfrequenzimpulse nicht in den Empfangskreis gelangen und diesen übersteuern. Dies wird um so wichtiger je größer die Leistung der Hochfrequenzpulse ist, da das Kernresonanzsignal im Mikrovoltbereich und die B_1 -Amplitude im Kilovoltbereich liegen kann. Wegen des Verstärkungsfaktors für die Anregung (vgl. Kapitel 3.3) wird für Eisengrante nur ein kleines B_1 -Feld benötigt, so daß für die Entkopplung von Sender und Empfänger ein 10 dB Richtkoppler verwendet werden kann.

4.7.1. Resonanzkreise

Die Probe befindet sich in der Spule eines LC-Resonanzkreises, wie im linken Bild von Abb.8 dargestellt wird. Die gesamte Anordnung befindet sich bei der Meßtemperatur, also üblicherweise in flüssigem Helium. Die Hochfrequenzpulse und das Echo werden induktiv mit einer Leiterschleife eingekoppelt, die so gewählt wird, daß die Impedanz mit 50 Ω an den Richt-

koppler und die verbindende Koaxialleitung angepaßt ist. Solche Resonanzkreise besitzen eine Güte $Q = \frac{\omega L}{R}$ von etwa 100 (R bezeichnet den unvermeidbaren ohmschen Widerstand der Spule). Die Güte geht in das Signal/Rausch-Verhältnis ein und zwar in der Wurzel. Der Resonanzkreis muß allerdings bei jeder Frequenzänderung manuell auf die Resonanzfrequenz abgestimmt werden. Dazu wird der Abstand der Kondensatorplatten geändert.

4.7.2. Breitbandkreise

Breitbandkreise bieten eine interessante Alternative zu Resonanzkreisen vor allem bei breiten Spektren, da nur so eine automatische Messung ohne Abstimmung bei jeder Meßfrequenz möglich ist [Web81]. Die hier verwendete Version besteht aus einer Spule, um die ein geerdetes Kupferblech als kapazitiver Belag angebracht wird, wie im rechten Teil von Abb.8 dargestellt [Hul75]. Ein Ende der Spule, die auch hier die Probe enthält, wird direkt mit der Signalleitung verbunden. Das andere Spulenende wird mit einem Widerstand R mit dem Kupferblech verbunden. Eine gute Anpassung zum Sender wird mit einem $50\ \Omega$ Widerstand (dieser Wert entspricht der Impedanz der Signalleitung) erreicht, da dann die reflektierte Leistung minimal wird. Andererseits wird dann auch das Meßsignal klein, da es zwei gleichwertige Wege nehmen kann: über den $50\ \Omega$ Widerstand gegen Erde oder über die $50\ \Omega$ Signalleitung zum Empfänger. Zur Erzielung eines größeren Signals wird oft eine offenes Ende (unendlicher Widerstand) benutzt, allerdings um den Preis einer höheren reflektierten Leistung. Typisch für diese Art von Probenkreis ist eine geringe Güte von der Größenordnung 1, die sich über $Q = \omega\tau$ bestimmt, wobei τ der Laufzeit eines Signals durch diese Anordnung entspricht [Low74]. Schließlich ist das B_1 -Feld hier über das Spulenvolumen viel inhomogener als bei Resonanzkreisen, speziell bei zylindrischer Spulensymmetrie [Low74].

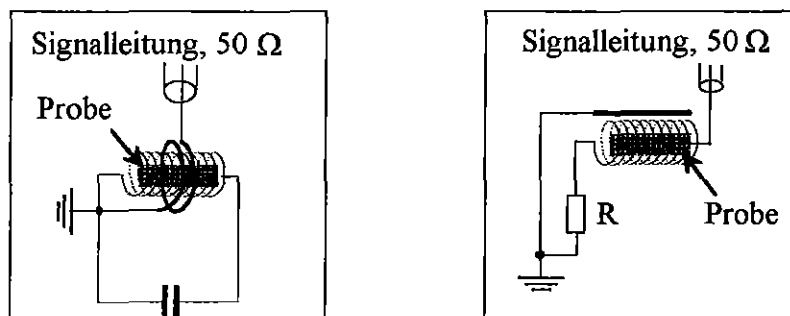


Abb.8: Probenkreise: links LC-Resonanzkreis, rechts Breitbandkreis.

5. Messungen von Spektren mittels CP-Pulssequenzen

Im vorigen Kapitel wurde schon auf die Möglichkeit der Verwendung von CP-Folgen hingewiesen. Hier soll nun deren Brauchbarkeit genauer dargestellt werden, vor allem im Hinblick auf die erzielbare Verbesserung bei der Messung von Spektren von Eisengranatschichten.

5.1. CP-Spektren

Zur Messung der Spektren wurde fast ausschließlich die CPMG-Pulsfolge verwendet, wobei pro Anregungsfrequenz oft weit über 100 Echos beobachtet werden konnten. Diese Zahl hängt natürlich immer von dem gewählten Pulsabstand τ und der transversalen Relaxationszeit T_2 ab. Bei dieser Pulsfolge besitzen alle Echos die gleiche Phasenlage. Daher kann durch einfaches Aufsummieren der Echos das Signal/Rausch-Verhältnis gegenüber einer Hahn-Folge wesentlich verbessert werden, was besonders bei einer langen longitudinalen Relaxationszeit von Bedeutung ist.

In Abb.9 wird ein d-Platz Spektrum einer YIG-Schicht gezeigt, das mittels CPMG- und Hahn-Pulsfolge aufgenommen wurde. Die maximale Intensität wurde jeweils auf die Hauptlinie bei 64.96 MHz normiert ($I_{\max} = 100$). Im CP-Spektrum lassen sich schwache Strukturen, wie etwa der Satellit bei 65.95 MHz, auflösen. Dieses ist vor allem für das Spektrum des d-Platzes von Bedeutung, da hier nach Tabelle 9 alle Satelliten aus Symmetriegründen nur einfach sind. Die Meßbedingungen waren für die dargestellten Spektren identisch, denn das mittels Hahn-Pulsfolge erzeugte Spektrum ist in der Tat nichts anderes als das erste Echo aus der CP-Pulsfolge.

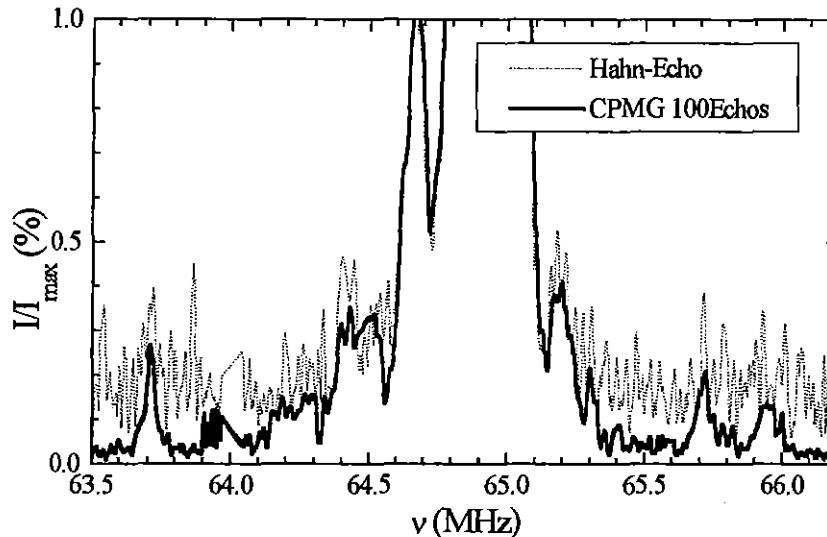


Abb. 9: Ausschnitt des d-Platz Spektrums einer YIG-Schicht (Au5) bei $T = 4.2 \text{ K}$ zum Vergleich zwischen Hahn-Echo- und CPMG-Pulsfolge (100 Echos) bei gleicher Meßzeit.

Um die Verbesserung zu quantifizieren, wird nun abgeschätzt, wie groß die absolute Anzahl von Defekten sein muß, damit sie im Spektrum noch aufgelöst werden kann. Die verwendeten Proben weisen typischerweise eine Schichtdicke von $5 \mu\text{m}$ und eine Fläche von 2 cm^2 auf. Mit den Daten für YIG ($\rho = 5.17 \text{ g cm}^{-3}$, molare Masse($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) = $737.98 \text{ g mol}^{-1}$) enthält eine solche Probe $2.1 \cdot 10^{19}$ Fe-Kerne. Da mit der Kernresonanz nur das in natürlicher Häufigkeit enthaltene ^{57}Fe gesehen wird, entspricht das $4.6 \cdot 10^{17}$ Kernen.

Im CP-Spektrum können Satelliten mit einer Amplitude von 0.1% der Hauptlinie, wie bei 65.95 MHz, noch gut bestimmt werden. Diese Amplitude entspricht nach (22) einem Gehalt von 0.003 f.u., da der entsprechende Defekt auf dem c-Platz lokalisiert ist. Daraus berechnet sich die Anzahl dieser Defekte zu $2.8 \cdot 10^{14}$. Defekte dieser Größe können also bei $T = 4.2 \text{ K}$ und $B_{\text{ext}} = 0 \text{ T}$ noch deutlich identifiziert werden, vorausgesetzt daß deren Position im Spektrum nicht mit anderen Linien zusammenfällt. Da ^{57}Fe aber in der natürlichen Häufigkeit von 2.2 % vorliegt, wird nur etwa jeder fünfzigste Defekt detektiert. Die tatsächliche Anzahl des beschriebenen Defektes ist also um einen Faktor 50 größer.

5.2. Transversale Relaxation

Bislang wurde der Einfluß der transversalen Relaxation auf die mit CP-Folgen gewonnenen Spektren vernachlässigt. Tatsächlich nimmt die Intensität aufeinanderfolgender Echos durch Relaxationsprozesse ab. Sofern im ganzen Frequenzbereich des Spektrums jedoch keine Variation im T_2 vorliegt, spielt diese Intensitätsabnahme keine Rolle für die relative Intensität der einzelnen Linien.

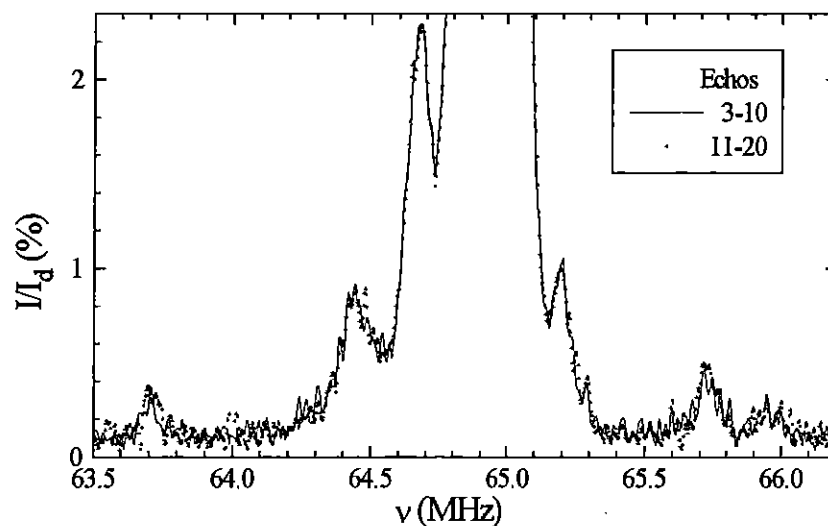


Abb.10: Ausschnitt des d-Platz Spektrums einer YIG-Schicht (Probe Au2) bei $T = 4.2$ K.

Die Messungen am Eisengranat zeigen im Bereich des d-Platzes keine signifikante Frequenzabhängigkeit in T_2 . Das zeigt sich in Abb.10, wo die Satellitenstruktur des d-Platz Spektrums einer YIG-Schicht dargestellt wird. Die Auswertung erfolgte unter Berücksichtigung der Echos 3 - 10 bzw. 11 - 20. Die Intensität wird jeweils auf die Maximalintensität ($I_d = 100$) normiert. Beide Kurven fallen im ganzen Frequenzbereich sehr gut zusammen. Daraus folgt, daß im Zeitraum wo die 20 Echos aufgenommen wurden, keine Frequenzabhängigkeit von T_2 vorliegt.

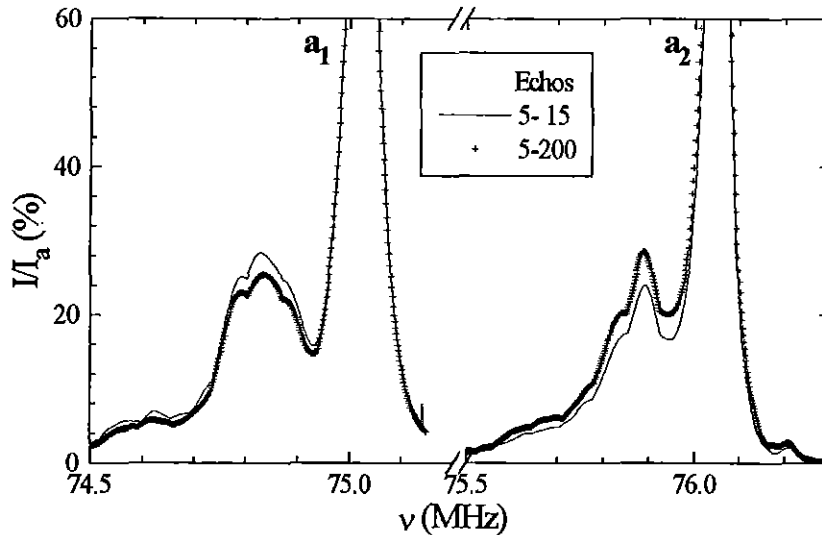


Abb.11: Ausschnitt des a-Platz Spektrums einer YIG-Schicht (Y/F57-16H) bei $T = 4.2$ K.

Dagegen variiert T_2 im Bereich des a-Platzes stark. Ein typisches Beispiel zeigt Abb.11. Dort wird ein a-Platz Spektrum einer YIG-Schicht dargestellt. Die Auswertung erfolgte unter Berücksichtigung der Echos 5 - 15 bzw. 5 - 200. Die Intensität im Spektrum wird jeweils auf die der zugehörigen Hauptlinie ($I_a = 100$) normiert und zwar getrennt für die a_1 - und a_2 -Linie. Im Unterschied zu Abb.10 fallen hier beide Ergebnisse nicht zusammen. Es wird also eine Frequenzabhängigkeit von T_2 beobachtet. Im Bereich der a_1 -Linie nimmt die Intensität der Satellitenstruktur bei 74.8 MHz relativ zu der der Hauptlinie ab, wenn über mehr Echos summiert wird. Das bedeutet für den Satelliten ein kürzeres T_2 verglichen mit der a_1 -Linie. Für die Umgebung der a_2 -Linie verhält es sich genau anders. Hier ist das T_2 der Hauptlinie kürzer als das der zugehörigen Satelliten, erkennbar an einer Zunahme der relativen Intensität nach Summation über die Echos 5 - 200. In Abb.11 kann auch der Fehler bei der Bestimmung der relativen Satellitenintensität abgeschätzt werden, der bedingt durch die Summation über mehrere Echos entsteht. Bei der Summation über 200 Echos beläuft sich der Fehler auf etwa 10 - 20 %. Dieser Fehler kann durchaus in Kauf genommen werden, bedenkt man die Zeitersparnis bzw. die erzielbare Empfindlichkeit.

Es steht noch ein Vergleich der transversalen Relaxationszeit der Hauptlinien des a-Spektrums aus. Hier zeigt sich für $\mathbf{M} \parallel \langle 111 \rangle$ folgendes Verhalten: $T_2(a_1) > T_2(a_2)$. Wenn aber $\mathbf{M}$ aus dieser Richtung abweicht und die a_2 -Linien aufspalten, gilt die soeben erwähnte Beziehung nicht

mehr, wie Abb.12 zeigt. Im linken Teil des Bildes sind im a -Platz Spektrum, das mit einer Hahn-Folge aufgenommen wurde, drei Hauptlinien mit vergleichbarer Amplitude sichtbar. Die Halbwertsbreiten und damit auch das Intensitätsverhältnis der aufgespaltenen a_2 -Linien und der a_1 -Linie stehen im Verhältnis $I(a_{2,1}) : I(a_{2,2}) : I(a_1) = 2:1:1$. Mit Hilfe von Abb.1 kann unter Berücksichtigung der Resonanzfrequenzen der Hauptlinien die Magnetisierungsrichtung bestimmt werden. Sie liegt um 8° von einer der $[11\bar{1}]$ -Richtungen entfernt und zwar hin in Richtung der Schichtebene.

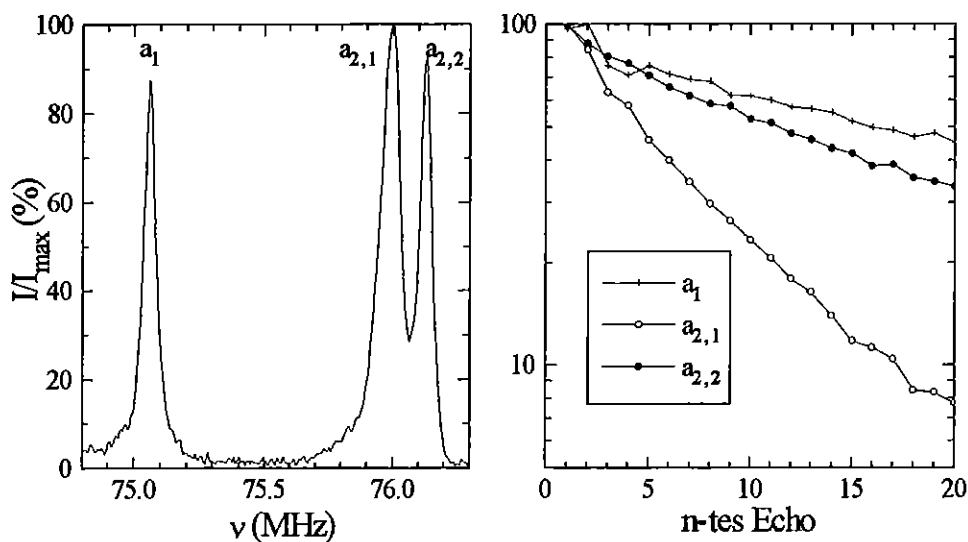


Abb.12; links: a -Platz Spektrums einer YIG-Schicht (Si5), für die $\mathbf{M}$ nicht entlang $\langle 111 \rangle$ liegt. Rechts: transversale Relaxation der im Spektrum bezeichneten Hauptlinien. Die Messung erfolgte bei $T = 4.2$ K.

Im rechten Bild wird die in einer CP-Folge auftretende Intensitätsabnahme infolge transversaler Relaxation wiedergegeben. Es fällt auf, daß die doppelt so breite Linie $a_{2,1}$ wesentlich schneller als die beiden anderen Linien relaxiert. Dieses Verhalten kann durch die Suhl-Nakamura-Wechselwirkung erklärt werden. Je mehr Kerne mit der gleichen Resonanzfrequenz vorhanden sind, desto mehr Relaxationszentren gibt es und umso kürzer wird T_2 . Auch Proben mit $\mathbf{M} \parallel \langle 111 \rangle$ folgen diesem Verhalten, so daß dann wie erwähnt $T_2(a_1) > T_2(a_2)$ gilt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden: Üblicherweise wird in den CP-Spektren keine Korrektur auf die transversale Relaxation vorgenommen. Für eine signifikante Frequenzabhän-

gigkeit in T_2 gibt es im Bereich des d-Platzes keine Anzeichen, wie in Abb.10 gezeigt. Für das a-Platz Spektrum kann das Problem $T_2(a_1) > T_2(a_2)$ insofern vernachlässigt werden, da nur das Spektrum im Bereich des a_1 -Platzes betrachtet wird. Der Grund hierfür liegt nicht an der Relaxationszeit, sondern an der Komplexität des a_2 -Platz Spektrums. Falls eine deutliche Frequenzabhängigkeit von T_2 im a_1 -Platz Spektrum vorliegt, wird die Anzahl der Echos, über die summiert wird, so weit wie möglich reduziert, um den Einfluß der transversalen Relaxation zu minimieren.

6. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden Verunreinigungen und Defekte in YIG mit der NMR analysiert. Im Mittelpunkt des allgemeinen Interesses steht die Fragestellung, wie Verunreinigungen die optischen Eigenschaften von YIG beeinflussen. Die Möglichkeiten der NMR, hierzu beizutragen, besteht in einer Strukturanalyse durch das NMR-Spektrum und in der Messung des dynamischen Verhaltens durch Untersuchung des Relaxationsverhaltens. Von besonderem Interesse sind Substitutionen in YIG durch nichtdreiwertige Ionen. Da der gesamte Kristall als ganzes neutral ist, muß die falsche Valenz einer solchen Substitution durch einen weiteren Defekt kompensiert werden. Die Ladungskompensation wurde an YIG-Schichten studiert, die als Verunreinigungen hauptsächlich Pb, Ca oder Si-Ionen enthalten. Als Referenz für reinen, das heißt nicht bewußt dotierten, YIG dienen polykristalline Proben.

Bekannt sind schon NMR-Spektren von YIG:Pb-Schichten mit einem hohem Bleigehalt von $x_{\text{pb}} = 0.1$ f.u. [Cam92,Cam93]. Hier werden die Untersuchungen auch auf schwächer dotierte Proben ausgedehnt, was erst durch das in Kapitel 5 beschriebene Meßverfahren mit CP-Pulsfolgen möglich wurde. Die Interpretation der Spektren konnte durch die Einbeziehung der polykristallinen Proben erweitert werden.

Üblicherweise werden die Messungen bei $T = 4.2$ K und ohne externes Magnetfeld ($B_{\text{ext}} = 0$ T) durchgeführt. Aus Intensitätsgründen sind tiefe Temperaturen nach (11) und Nullfeldmessungen wegen des hohen Verstärkungsfaktors nach (16) und (31) vorteilhaft. Die Amplitude des Hochfrequenzfeldes B_1 wird so eingestellt, daß nur die Kernresonanz in Domänen und nicht in Domänenwänden angeregt wird.

6.1. Proben

Die untersuchten Proben sind in den folgenden Tabellen aufgelistet. Die YIG-Schichten wurden mittels LPE hergestellt, wie in Kapitel 2.4.2 beschrieben. Sofern nicht anders angegeben, weisen sie eine (111)-Orientierung auf. Bei den polykristallinen Proben handelt es sich um gesinterten YIG nach dem in Kapitel 2.4.1 erwähnten Verfahren.

6.1.1. Polykristalline Proben

Drei polykristalline Proben standen für NMR-Messungen zur Verfügung, von denen jedoch keine Herstellerangaben über deren Zusammensetzung vorlagen. Diese wurde mittels NMR-Messungen und für die Proben P1 und P2 durch chemische Analyse (durchgeführt von der Zentralabteilung für chemische Analysen des Forschungszentrums Jülich GmbH) bestimmt. Die Bezeichnungen der Proben sind in Tabelle 11 angegeben.

Tabelle 11: Liste der untersuchten polykristallinen Proben

Probenbezeichnung des Herstellers	Bezeichnung in dieser Arbeit	Hersteller
K16S/ 192 P 3360	P1	W. Tolksdorf, Hamburg
K16S/ 220 P 3457 Nr.5	P2	
Šrámek'90	P3	J. Šrámek, Prag

Die chemische Analyse mittels Massenspektrometrie (ICP-MS³) der Probe P1 auf deren Verunreinigungen ergab, daß die Konzentrationen der einzelnen Elemente in der Größenordnung von etwa 10 ppm (Gewichtsanteil) liegen. Lediglich Elemente wie Ca, Si, Mn und einige Alkalimetalle weisen höhere Konzentrationen auf. Die Elemente mit einem Gehalt von größer 10⁻³ f.u. und andere hier interessierende Substanzen sind in Tabelle 12 aufgelistet. Aus den Ergebnissen der chemischen Analyse lassen sich die erwarteten Satellitenintensitäten unter Annahme der Platzbesetzung nach Tabelle 9 berechnen. Das bedeutet, daß Mn den a-, Na, K und Ca jeweils c- und Si die d-Plätze besetzt. Satelliten von seltenen Erden, Pt und Pb ergeben nach Tabelle 12 im NMR-Spektrum relative Intensitäten von unter 0.003 % und können nicht beobachtet werden. Die Probe P2 zeigt ähnliche Werte im Gehalt an Verunreinigungen.

³ Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaionenquelle (engl.: Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry).

Tabelle 12: Ergebnisse der chemischen Analyse hinsichtlich der wichtigsten Verunreinigungen in der polykristallinen YIG-Probe (P1). Die daraus berechneten Intensitäten in einem NMR-Spektrum sind unter Berücksichtigung der Platzbesetzung ebenfalls angegeben

Element	Gehalt (10^{-3} f.u.)	Platzbesetzung	berechnete Intensität I/I_{main} (%)	
			d-Spektrum	a_1 -Spektrum ¹
Na	1 ± 0.3	c	0.03 ± 0.01	0.2 ± 0.06
Si ²	< 2.1	d	< 0.07	< 0.4
K	1.1 ± 0.5	c	0.04 ± 0.02	0.2 ± 0.1
Ca ³	< 1.8	c	< 0.06	< 0.36
Mn	1.1 ± 0.1	a	0.055 ± 0.005	0.33 ± 0.03
seltene Erden	Summe ca. 0.1		-	-
Pt	< 0.004		-	-
Pb	0.03 ± 0.01		-	-

¹ relative Intensität des 6-fachen Satelliten

² Keine genaue Angabe möglich, da Si eine zu Ar vergleichbare Atommasse besitzt.

³ Keine genaue Angabe möglich, da Ca eine zu N₂ vergleichbare Atommasse besitzt.

6.1.2. YIG:Ca-Schichten

Eine Probenserie mit Calcium dotierter YIG-Schichten wurde an der Karlsuniversität Prag hergestellt. Dort wurden auch Mikrosondenuntersuchungen zu den Verunreinigungen vorgenommen. Die relativen Unsicherheiten der angegebenen Mikrosondenergebnisse liegen bei ca. 6 % für den Pb-Gehalt und bei 10 - 15 % für den Pt-Gehalt [Nov94]. Die Daten sind in Tabelle 13 zusammengefaßt.

Tabelle 13: Liste der YIG:Ca-Proben

Probe	Mikrosondenergebnisse (f.u.)		
	x_{Ca}	x_{Pb}	x_{Pt}
Ca1	0	0.004	0.007
Ca4	nicht gemessen		
Ca6	0.018	0.004	0.008
Ca8	0.045	0.04	0.018

6.1.3. YIG:Si-Schichten

Siliziumdotierte YIG-Schichten wurden ebenfalls an der Karlsuniversität Prag hergestellt. Auch hier liegen Mikrosondenergebnisse zu den Verunreinigungen vor, die in Tabelle 14 wiedergegeben werden. Platin konnte nur in Spuren nachgewiesen werden ($x_{\text{Pt}} \leq 0.003$ f.u.).

Tabelle 14: Liste der YIG:Si-Proben

Probe	Mikrosondenergebnisse (f.u.)	
	x_{Si}	x_{Pb}
Si1	0.008	0.011
Si3	0.014	0.012
Si4	0.045	0.015
Si5	0.023	0.015

6.1.4. YIG:Pb-Schichten

Zwei Serien von Proben, die im wesentlichen nur mit Blei dotiert sind, wurden an der Universität Osnabrück hergestellt. Die Serie Y/F (Tabelle 15) wurde in einem Platintiegel hergestellt, während die Au-Serie (Tabelle 16) in einem Goldtiegel präpariert wurde. Allerdings konnte Pt auch in der Au-Serie nicht ganz vermieden werden, da der Substrathalter auch hier aus Gründen der mechanischen Stabilität aus Platin bestand. Außerdem mußte die Sättigungstemperatur gegenüber der Y/F-Serie um 90 °C auf 840 °C gesenkt werden, da Au bei höheren Temperaturen zu weich wird. Abweichungen von den üblichen Herstellungsparametern der Proben (das sind (111)-orientiertes GGG-Substrat, Schichtdicke d von rund 5 μm und Rotationsgeschwindigkeit des Probenhalters $\omega_{\text{rot}} = 90 \text{ min}^{-1}$) sind in der Spalte "besondere Merkmale" angegeben. Der Wert $\Delta a^\perp$ in den folgenden Tabellen bezeichnet die Gitterfehlpassung senkrecht zur Schichtebene (vgl. Kapitel 2.3 Gl.(5)). Die Werte α der optischen Absorption bei $\lambda = 1.3 \mu\text{m}$ aus [Ger93] werden ebenfalls angegeben. Der Gehalt an Verunreinigungen der Serie Y/F58 wurde durch Messungen des Brechungsindexes abgeschätzt. Es wird erwartet, daß der Brechungsindex in gleicher Weise wie bei der Serie Y/F57 mit dem Gehalt an Verunreinigungen variiert, da beide Serien unter gleichen Bedingungen hergestellt wurden [Ger93]. Die Angaben der Serie Y/F57 zu den Verunreinigungen basieren auf Mikrosondenuntersuchungen. Die mit

'H' gekennzeichneten Proben der Y/F-Serie und die Proben der Au-Serie wurden einer reduzierenden Behandlung durch einstündiges Tempern bei 450 °C in H₂-Atmosphäre unterzogen.

Tabelle 15: Daten der untersuchten YIG:Pb-Schichten der Y/F-Serie (sofern bekannt)

Probe	$\Delta a^{\perp}$ (pm)	x_{Pb} (f.u.)	x_{Pt} (f.u.)	α (cm ⁻¹)	besondere Merkmale
Y/F19-25	0.96	0.009	0.004	0.5	
Y/F57-4	-0.8	0.101	0.017	14.2	
Y/F57-16	-1.1	0.104	0.019	17.6	
Y/F57-16H	< -1.1	0.104	0.019		
Y/F57GGM2	1.8	0.1			GGM-Substrat ¹
Y/F58-1	0.4	0.021	0.01	2.5	
Y/F58-6	1.1	0.003	0.002	25	d = 1.65 μm
Y/F58-7	-0.8	0.093	0.016	15	
Y/F58-7H ²	-1.6/-1.9	0.093	0.016	1 / 6	
Y/F58-8	1	0.009	0.004	23	
Y/F58-8H	1	0.009	0.004	30	
Y/F58-11	1	0.009	0.004	20	$\omega_{\text{rot}} = 160 \text{ min}^{-1}$
Y/F58-12	-1.2	0.126	0.02	21	
Y/F58-12H	-1.6	0.126	0.02	15	
Y/F58-32	-0.1	0.011			(110)-orientiert

¹ Substrat mit anderer Gitterkonstante als GGG

² Die unterschiedlichen Werte deuten auf Inhomogenitäten hin, die nach dem Tempern entstanden sind

Tabelle 16: Untersuchte YIG:Pb-Schichten der Au-Serie

Probe	$\Delta a^{\perp}$ (pm)	x_{Pb} (f.u.)	x_{Fe} (f.u.)	x_{Y} (f.u.)
Au1	0	0.076	4.75 $\pm$ 0.09	3.18 $\pm$ 0.09
Au2	0.7	0.04	4.85 $\pm$ 0.01	3.13 $\pm$ 0.01
Au3	0	0.054	4.83 $\pm$ 0.01	3.12 $\pm$ 0.01
Au4	0.9	0.026	4.95 $\pm$ 0.01	3.03 $\pm$ 0.01
Au5	1	0.012	4.86 $\pm$ 0.02	3.13 $\pm$ 0.02

Bei der Au-Serie konnten mit der Mikrosonde nur Spuren von Pt ermittelt werden, die in der Größenordnung von $x_{\text{Pt}} < 0.005$ f.u. liegen. Verunreinigungen von Au konnten nicht festgestellt werden.

6.2. Analyse der Hauptlinien

Aus den Hauptlinien eines ^{57}Fe -NMR-Spektrums von YIG können wichtige Informationen erhalten werden. Dabei handelt es sich um

- 1) die Magnetisierungsrichtung im Kristall,
- 2) die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung,
- 3) die Linienbreite und
- 4) die Frequenz der Hauptlinien.

Punkt 2) wird hier nicht behandelt. Es sei aber darauf hingewiesen, daß die NMR-Frequenzen in YIG eine sehr empfindliche Meßgröße für die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung darstellen [Gon67]. Diese kann bei sehr scharfen Linien (Linienbreite der a_1 -Linie von 15 kHz) selbst bei tiefen Temperaturen ($T < 10\text{ K}$) registriert werden. Die Resonanzfrequenzen der Hauptlinien verschieben sich um 6 bis 8 kHz, wenn eine Meßtemperatur von $T = 1.2\text{ K}$ anstelle von $T = 4.2\text{ K}$ benutzt wird (vgl. Abb.14).

6.2.1. Richtung der Magnetisierung

Die Resonanzfrequenzen der Linien des a-Platzes erlauben unter Benutzung von Abb.1 die Bestimmung der Magnetisierungsrichtung. Im Nullfeld wird $\mathbf{M}$ nur durch die Kristall- und die Uniaxialanisotropie bestimmt. Für reinen YIG liegt $\mathbf{M} \parallel \langle 111 \rangle$. Abweichungen davon zeigen sich in einer Verbreiterung oder Aufspaltung der a_2 -Linie. Eine Aufspaltung der a_2 -Linie kann nur beobachtet werden, wenn die entsprechenden Resonanzfrequenzen weiter auseinanderliegen als die Linienbreite der a_1 -Linie. Das heißt, daß der Vergleich der Linienbreiten der Hauptlinien des a-Platz Spektrums ein empfindliches Kriterium darstellt, um kleine Abweichungen der Magnetisierungsrichtung aus den $\langle 111 \rangle$ -Richtungen festzustellen. Eine andere Möglichkeit wäre das Amplitudenverhältnis der Hauptlinien $I(a_2) : I(a_1)$, das für $\mathbf{M} \parallel \langle 111 \rangle$ 3:1 beträgt. Dieses Verhältnis wird allerdings noch von der transversalen Relaxationszeit T_2 beeinflusst (vgl. Kapitel 5.2), so daß diese Methode hier keine Verwendung findet.

Der Vergleich der Linienbreiten des a-Platz Spektrums (siehe Tabelle 20) der untersuchten Proben zeigt für die Serien Ca, Au und mit einer Ausnahme bei der Y/F-Serie keine Abweichung von $\mathbf{M}$ aus einer $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Bei den Zahlenwerten der Linienbreite kann eine Un-

sicherheit von ca. 10 % angenommen werden. Liegt das Verhältnisses der Linienbreiten von a_2 zu a_1 im Bereich von $1 \pm 20 \%$, so wird das als $M \parallel \langle 111 \rangle$ interpretiert. Bei der Probe Y/F58-6 ist die a_2 -Linie gegenüber der a_1 -Linie um 70% verbreitert, aber nicht aufgespalten. Die polykristallinen Proben zeigen ein ähnliches Verhalten, allerdings mit einem Verhältnis der Linienbreiten von $a_2 : a_1$ im Bereich 2:1 bis 5:1 (Tabelle 20). Dies kann in diesen Proben damit zusammenhängen, daß die Kompensation der Streufelder, die an Korngrenzen auftreten, nicht vollständig möglich ist. Die YIG:Si-Proben weisen alle aufgespaltene a_2 -Linien auf. Ein Beispiel (Si5) wurde bereits in Abb.12 gezeigt. Bei dieser Probe liegt die Magnetisierung im Nullfeld um 8° aus den $\langle 111 \rangle$ -Richtungen. Dies kann ein Anzeichen für die Existenz von Fe^{2+} oder Verunreinigungen von seltenen Erden in den Si-Proben sein (vgl. Kapitel 2.3), welche K_1 beeinflussen.

6.2.2. Linienbreite

Die Linienbreite selbst kann als ein integrales Maß der Defektkonzentration angesehen werden. Dies ist folgendermaßen zu verstehen: Die Linienbreite resultiert aus Defekten, die sich weit entfernt von einem Sondenkern befinden, das heißt nicht innerhalb der nächsten Nachbarschale lokalisiert sind. Durch einen Defekt ändert sich das Hyperfeinfeld am Sondenkern. Falls diese Änderung klein gegenüber dem ungestörten Fall ist, wird die Linie verbreitert. Im anderen Fall, also bei großer Änderung des Hyperfeinfeldes bildet sich ein Satellit. Wie in Kapitel 3.5 gezeigt, tragen alle Defekte, die weiter als die übernächsten Nachbarn von einem Sondenkern entfernt sind, nur noch zur Verbreiterung der Linie bei.

Tabelle 20 gibt die Linienbreiten der untersuchten Proben wieder. Die Unsicherheit kann mit ca. 10% angegeben werden. Trägt man die Linienbreite (FWHM von Full Width at Half Maximum) gegen den Substitutionsgehalt der Hauptverunreinigung auf, wie in Abb.13 gezeigt, so zeigt sich folgendes Verhalten:

- 1) Die Zunahme der Linienbreite erfolgt linear mit dem Substitutionsgehalt
- 2) Für verschiedene Probenserien ergeben sich unterschiedliche Steigungen
- 3) Die Steigung hängt von der Art der Substitution ab.

In Abb.13 wurden auch bismutdotierte YIG-Schichten als Beispiel für eine Substitution mit dreiwertigen Kationen aufgenommen, die zum Teil aus [Cam92] stammen.

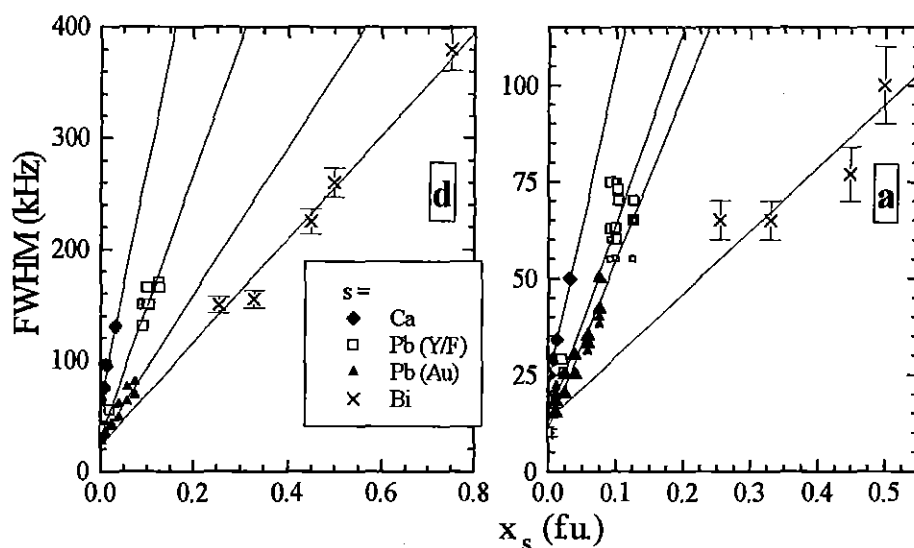


Abb.13: Zunahme der Linienbreite (FWHM) mit dem Substitutionsgehalt x_s für die d-Linie (links) und die a-Linien (rechts).

Tabelle 17: Werte der Geradenanpassung (37) der in Abb.13 dargestellten Ergebnisse

Substitution	Serie	d-Linie		a-Linien	
		A (kHz)	B (MHz/f.u.)	A (kHz)	B (MHz/f.u.)
Ca		62 ± 3	2.1 ± 0.2	23 ± 1	0.81 ± 0.05
Pb	Y/F	29 ± 3	1.2 ± 0.04	13 ± 3	0.51 ± 0.03
Pb	Au	26 ± 4	0.66 ± 0.08	11 ± 2	0.44 ± 0.05
Bi		20 ± 10	0.47 ± 0.02	13 ± 8	0.16 ± 0.02

Eine Geradenanpassung der Form

$$\text{FWHM}(x_s) = A + B x_s \quad (37)$$

der in Abb.13 dargestellten Ergebnisse liefert die in Tabelle 17 angegebenen Werte der Parameter A und B. Die auf $x_s = 0$ extrapolierte Linienbreite, also der Parameter A, entspricht bis auf die Ca-Serie den Linienbreiten der polykristallinen Proben, wie für "reine" Proben nach Tabelle 20 erwartet wird. Bei der Ca-Serie liegt der Wert etwa doppelt so hoch. Das kann mit der Vernachlässigung der anderen Verunreinigungen neben Ca zusammenhängen. Es kann jedoch klar erkannt werden, daß Bi wesentlich weniger als Ca oder Pb zur Linienbreite beiträgt.

Dies kann nicht mit dem Ionenradius der Substitution erklärt werden, da dieser für Ca^{2+} und Bi^{3+} fast identisch ist (vgl. Tabelle 10). Die unterschiedliche Zunahme der Linienbreite muß vielmehr durch die Valenz der Verunreinigung verursacht werden. Von den vorgestellten Substitutionen besitzt allein Bi die für den Granat richtige, also dreiwertige, Valenz. Bei der Zugabe von Pb oder Ca hingegen muß erst ein Ladungsausgleich erfolgen, was weitere Defekte zur Folge hat. Diese tragen dann ebenfalls zur Verbreiterung der Linie bei.

6.2.3. Resonanzfrequenzen

In Kapitel 3.2.1 wurde darauf hingewiesen, daß an YIG-Schichten abweichende Werte zu den in Tabelle 6 angegebenen Hyperfeinfeldparametern $\nu_0(a)$ und $\nu_1(a)$ gefunden wurden. Diese Parameter bestimmen nach (15) die Frequenz der Hauptlinien in YIG. Es zeigte sich, daß alle Schichten, die als Verunreinigung im wesentlichen nur Pb enthalten, ein ungewöhnliches Verhalten der Resonanzfrequenzen des a-Platzes aufweisen.

Die Proben der Serien Y/F und Au weisen einen linearen Zusammenhang zwischen der Resonanzfrequenz der a_1 -Linie und der Gitterfehlانpassung senkrecht zur Schichtebene $\Delta a^\perp$ auf, während die a_2 -Linie im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant bleibt (Abb.14). Dies gilt auch für den Fall, daß die Gitterfehlانpassung bei gleichem Bleigehalt durch das Substrat vorgegeben wird (siehe Probe Y/F57GGM2 in Tabelle 15). Sogar nach einer reduzierenden Behandlung in H_2 -Atmosphäre ändert sich mit der Gitterfehlانpassung auch die Resonanzfrequenz der a_1 -Linie. Die d-Linie wurde nicht in diese Betrachtung mit einbezogen, da ihre Breite die der a-Linien deutlich übertrifft (Tabelle 20) und ebenso wie die a_2 -Linie keine nennenswerte Änderung der Resonanzfrequenz zeigt. Die Proben der Ca und Si-Serie können ebenfalls nicht mit in diese Untersuchung integriert werden. Einerseits liegen keine Angaben über die Gitterfehlانpassung vor, andererseits entziehen sich die Si-dotierten Proben der Analyse, da die Magnetisierung im Nullfeld nicht in einer der $\langle 111 \rangle$ -Richtungen liegt.

Als Fehlerbalken der Resonanzfrequenzen wurden in Abb.14 diejenigen Frequenzen eingezeichnet, wo die Intensität gegenüber der Amplitude um 2% abgenommen hat. Um die Frequenzverschiebung durch Änderung der Meßtemperatur auf $T = 1.2 \text{ K}$ zu demonstrieren, wurden die entsprechenden Werte mit eingezeichnet.

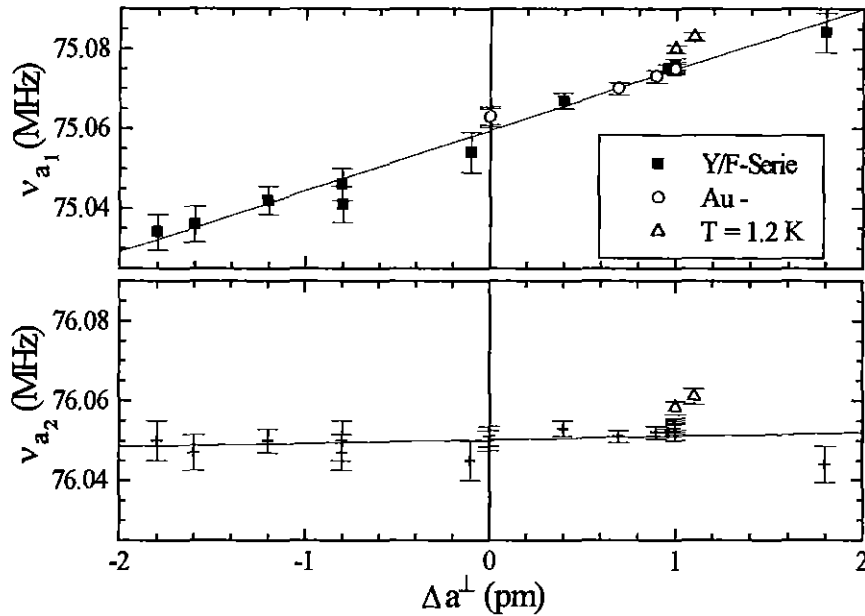


Abb. 14: Resonanzfrequenzen der a -Linien als Funktion der Gitterfehlpassung $\Delta a^\perp$ (oben a_1 -, unten a_2 -Linie) für YIG:Pb-Schichten. Um das ähnliche Verhalten der Serien Y/F und Au zu verdeutlichen, wurden im oberen Bild verschiedene Symbole verwendet. Messungen bei $T = 1.2$ K (Δ) zeigen ca. 8 kHz höhere Resonanzfrequenzen als bei $T = 4.2$ K.

Mit einer Geradenanpassung der Art

$$\begin{aligned} \nu_{a_1}(\Delta a^\perp) &= \nu_{a_1}(0) + X_1 \Delta a^\perp \\ \nu_{a_2}(\Delta a^\perp) &= \nu_{a_2}(0) + X_2 \Delta a^\perp \end{aligned} \quad (38)$$

werden für die Resonanzfrequenzen folgende Werte berechnet:

$$\begin{aligned} \nu_{a_1}(0) &= (75.060 \pm 0.001) \text{ MHz}, & X_1 &= (15.2 \pm 0.6) \text{ MHz/nm und} \\ \nu_{a_2}(0) &= (76.050 \pm 0.001) \text{ MHz}, & X_2 &= (0.9 \pm 0.7) \text{ MHz/nm.} \end{aligned}$$

Der Wert $\nu_{a_1}(0)$ der YIG-Schichten entspricht nicht ganz der Resonanzfrequenz von polykristallinem YIG bei $T = 4.2$ K (75.052 MHz aus Tabelle 7). Diese Abweichung ist durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von YIG und GGG bedingt. Die Gitterfehlpassung $\Delta a^\perp$ wurde bei Raumtemperatur gemessen und verschiebt sich bei tieferen Temperaturen zu positiven Werten, wenn man den Verlauf beider Gitterkonstanten für $T > 296$ K zu tieferen Temperaturen extrapoliert [Ger93].

Die in Abb.14 gefundene Abhängigkeit kann nicht mit der Magnetisierungsrichtung erklärt werden. Für alle diese Proben liegt $\mathbf{M} \parallel \langle 111 \rangle$. Eine Abweichung von $\mathbf{M}$ aus dieser Richtung wirkt sich nach Abb.1 wesentlich stärker auf die Resonanzfrequenz der a_2 -Linie als auf die der a_1 -Linie aus. Dies widerspricht aber dem experimentellen Ergebnis.

Eine Änderung der Gitterparameter im YIG wirkt sich auf die lokalen Bindungsverhältnisse und so auch auf das Hyperfeinfeld aus. So wurde eine lineare Abnahme der Resonanzfrequenzen aller drei Hauptlinien in massivem YIG mit zunehmendem hydrostatischem Druck beobachtet [Rie82,Dor89]. Die absolute Änderung beträgt allerdings nur etwa 2-3 kHz kbar⁻¹ bei $T = 4.2$ K, entsprechend einer relativen Änderung von einigen 10⁻⁵ kbar⁻¹. In den Schichten liegt eine uniaxiale Verspannung, da sich ja nur die Frequenz der a_1 -Linie ändert. Eine Möglichkeit der Erklärung der experimentellen Ergebnisse besteht in der Annahme, daß die Hyperfeinfeldparameter in (15) von der Gitterfehlانpassung $\Delta a^\perp$ abhängen. Ein einfacher Ansatz zur quantitativen Beschreibung kann durch

$$\begin{aligned} v_{a_1}(\Delta a^\perp) &= v_0(\Delta a^\perp) + v_1(\Delta a^\perp)(3 \cos^2 \vartheta_{a_1} - 1) \\ v_{a_2}(\Delta a^\perp) &= v_0(\Delta a^\perp) + v_1(\Delta a^\perp)(3 \cos^2 \vartheta_{a_2} - 1) \end{aligned} \quad (39)$$

gegeben werden mit dem Winkel ϑ zwischen lokaler Symmetrieachse und $\mathbf{M} \parallel \langle 111 \rangle$. Dann wird $\vartheta_{a_1} = 0^\circ$ und $\vartheta_{a_2} = 70.5^\circ$. Mit (38) lassen sich die Hyperfeinfeldparameter v_0 und v_1 berechnen mit dem Resultat

$$\begin{aligned} v_0(\Delta a^\perp) &= (75.802 \pm 0.001) \text{ MHz} + (4.4 \pm 0.5) \frac{\text{MHz}}{\text{nm}} \Delta a^\perp \\ v_1(\Delta a^\perp) &= -(0.372 \pm 0.001) \text{ MHz} + (5.4 \pm 0.4) \frac{\text{MHz}}{\text{nm}} \Delta a^\perp \end{aligned} \quad (40)$$

es werden also sowohl der isotrope (v_0), wie auch der anisotrope Beitrag (v_1) modifiziert. Ohne den Korrekturterm $\Delta a^\perp$ entsprechen die Parameter in (40) recht gut den in [Cam92] ermittelten. Der Einfluß der Gitterfehlانpassung zeigt sich auch in bismutdotierten YIG-Schichten. Dabei genügt es, den Unterschied der Resonanzfrequenzen der a-Linien zu betrachten, der sich mit (15) zu

$$\Delta v_{\text{main}} = v_{a_2} - v_{a_1} = -\frac{8}{3} v_1 \quad (41)$$

berechnet. Aus Messungen mit $\mathbf{M} \parallel [111]$ zeigte sich bei einer Probe mit $\Delta a^\perp = -4.6$ pm ein Frequenzunterschied der a-Linien von $\Delta v_{\text{main}} = 1.04$ MHz und bei einer Probe mit $\Delta a^\perp = -6.7$

pm ein $\Delta\nu_{\text{main}} = 1.08$ MHz. Diese experimentellen Werte für $\Delta\nu_{\text{main}}$ stimmen gut mit denjenigen überein, die sich aus (40) berechnen:

$$\Delta\nu_{\text{main}}(\Delta a^{\perp} = -4.6 \text{ pm}) = 1.06 \pm 0.01 \text{ MHz} \text{ und } \Delta\nu_{\text{main}}(\Delta a^{\perp} = -6.7 \text{ pm}) = 1.09 \pm 0.01 \text{ MHz}.$$

Dies weist darauf hin, daß die Abhängigkeit der Resonanzfrequenzen von der Gitterfehlانpassung einen generellen Charakter und nicht nur ein Artefakt einzelner Probenserien darstellt.

6.3. Analyse der Satellitenstruktur

Mit Hilfe der Darstellung in Kapitel 3.5 über Anzahl und Intensitätsverhältnis von Satelliten wurde die Grundlage für die Analyse der Satellitenstruktur gegeben. Durch die Beispiele in den Abb. 2 bis 4 kann zudem noch die Lage der zu einem Defekt zugehörigen Satelliten abgeschätzt werden. Allerdings zeigte sich schon in Abschnitt 3.5.5, daß selbst das Vorzeichen der Frequenzaufspaltung $\Delta\nu = \nu_{\text{sat}} - \nu_{\text{main}}$ nicht vorhergesagt werden kann, wie der Vergleich zwischen Bi und seltenen Erden mit ähnlichen Ionenradien ergab.

Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt in der Art, daß zunächst an einigen aussagekräftigen Beispielen die jeweils gefundene Satellitenstruktur gezeigt wird. Dabei erhalten die einzelnen Satelliten eine Bezeichnung in der Weise, daß Satelliten, die bei der gleichen Frequenz liegen, auch mit der gleichen Bezeichnung versehen werden. Es werden nur die Spektren des d- und des a₁-Platzes betrachtet, nicht aber das a₂-Platz Spektrum, da dieses eine zu komplexe Struktur besitzt. Die Zuordnung der vorliegenden Defekte zu den Satelliten im NMR-Spektrum wird schließlich am Ende dieses Abschnitts erfolgen.

6.3.1. Polykristalline Proben

Die Probe P1 ist aus Sicht der NMR die reinste Probe, da deren relative Satellitenintensität verglichen mit den anderen polykristallinen Proben die kleinsten Werte aufweist. Doch selbst in dieser Probe findet sich eine große Anzahl von Satelliten, wie aus den Ausschnitten des Spektrums in Abb. 15 hervorgeht. Obwohl diese Probe mit die schmalsten Linien aufweist (Tabelle 20), können einzelne Satelliten nahe den Hauptlinien nicht aufgelöst werden. Die gemessene Satellitenstruktur wird zunächst einfach mit wachsender Frequenz durchnummeriert.

Die Satelliten des d-Platz Spektrums werden mit $s(d_1)$ bis $s(d_{11})$, die im Bereich des a_1 -Platzes mit $s(a_1)$ bis $s(a_8)$ bezeichnet.

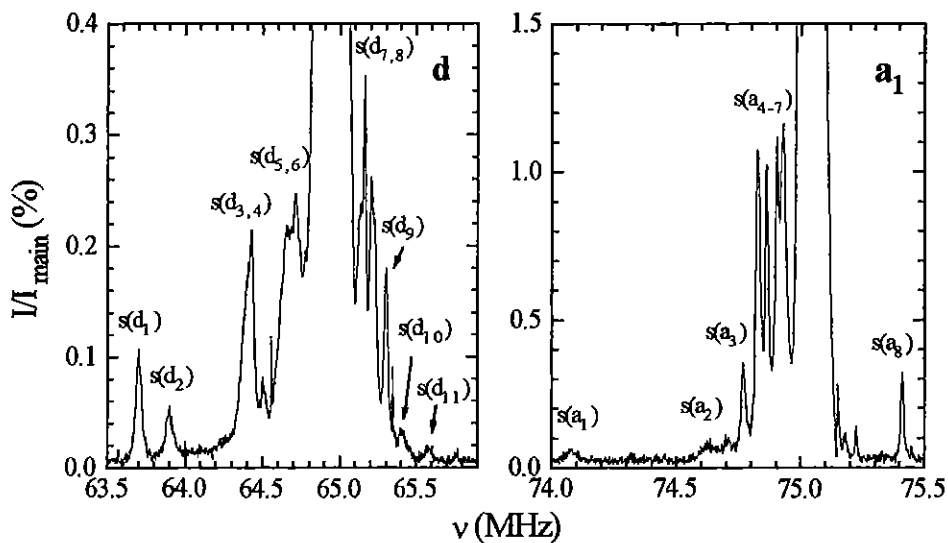


Abb.15: NMR-Spektrum von polykristallinem YIG (P1), links: d-Platz, rechts: a_1 -Platz.

Da $s(d_1)$ bei 63.7 MHz die größte Frequenzaufspaltung im d-Platz Spektrum aufweist, liegt es nach den Bemerkungen in Kapitel 3.5.1 nahe, daß dieser Satellit von einem Defekt auf dem a-Platz verursacht wird. Eine weitere Bestätigung dieser Aussage ergibt sich durch den Vergleich mit Abb.2, da große Ähnlichkeiten zu dem Spektrum von YIG:In bestehen. So lassen sich auch die Positionen der weiteren Satelliten, die diesem Defekt entsprechen, bestimmen. $s(d_3)$ bis $s(d_8)$ und $s(a_8)$ sowie zwei der vier Satelliten $s(a_{4-7})$ werden ebenfalls diesem Defekt auf dem a-Platz zugeordnet. Aus den relativen Satellitenintensitäten von $s(d_1)$ bzw. $s(a_8)$ berechnet sich mit (22) ein Gehalt von 0.002 bzw 0.003 f.u. für diesen Defekt. Die Übereinstimmung der Resultate vom d- und a_1 -Platz Spektrum ist nicht sehr gut und deutet auf die Grenzen der Untersuchungsmethode hin.

Auch $s(d_2)$ mit einer relativen Intensität von 0.05 % entspricht wegen der großer Frequenzaufspaltung einem Defekt auf dem a-Platz mit einem Gehalt von 0.001 f.u.. Dazu passt aus Intensitätsgründen im a_1 -Platz Spektrum sehr gut $s(a_3)$. Die weiteren Satelliten können erst beim Vergleich mit den anderen Probenreihen diskutiert werden.

Der Vergleich der chemischen Analyse mit dem NMR-Spektrum zeigt, daß die Satelliten $s(d_2)$ und $s(a_3)$ sehr gut einer Verunreinigung durch Mn entsprechen. Diese sollte nach Tabelle 12 die intensivsten Satelliten verursachen. Tatsächlich finden sich im Spektrum aber weitaus intensivere Satelliten, wie die schon erwähnten $s(d_1)$, $s(d_3)$ bis $s(d_8)$ und $s(a_{4-7})$, die von einem Defekt auf dem a-Platz stammen. Dieser Defekt kann nach Tabelle 12 nicht durch Verunreinigungen erklärt werden, stellt also einen intrinsischen Defekt dar. Dieser Punkt wird in der Zusammenfassung dieses Abschnitts noch ausführlich diskutiert werden.

6.3.2. YIG:Pb-Schichten

Aufgrund der Herstellungsmethode wird für YIG-Schichten ein gegenüber den undotierten Polykristallen ein noch komplexeres NMR-Spektrum hinsichtlich der Satellitenstruktur erwartet. Zudem wächst die Linienbreite mit zunehmendem Pb-Gehalt stark an. Daher wird eine Identifizierung der auftretenden Satelliten am besten bei möglichst schwach verunreinigten Proben gelingen. Als Referenz soll daher eine Probe mit geringem Gehalt an Verunreinigungen dienen, die in Abweichung von den üblichen Meßbedingungen bei $T = 1.2 \text{ K}$ zwecks weiterer Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses gemessen wurde. Das Satellitenspektrum des d- und a_1 -Platzes der Probe Y/F58-8 wird in Abb.16 dargestellt. Im Vergleich zum Spektrum der polykristallinen Probe P1 finden sich bei der YIG-Schicht erneut die Satelliten $s(d_1)$ bis $s(d_9)$ und $s(a_2)$ bis $s(a_8)$ wieder, allerdings mit höherer relativer Intensität als in der polykristallinen Probe. Die einer Mn-Verunreinigung zugeordneten Satelliten $s(d_2)$ und $s(a_3)$ treten in der YIG-Schicht nicht auf. Allerdings finden sich neue, nur in Schichten vorhandene Satelliten $s(d_{12})$ bis $s(d_{15})$ und $s(a_{9,10})$. Daher ist anzunehmen, daß diese auf Blei- und Platinverunreinigungen zurückzuführen sind. Dabei sollten Satelliten, die durch $\text{Pb}^{2+}(\text{c})$ verursacht werden, eine ähnliche Lage wie durch das isoelektronische Bi^{3+} hervorgerufene Satelliten (Kapitel 3.5.5) aufweisen. Lediglich der um ca. 15 % größere Ionenradius von $\text{Pb}^{2+}(\text{c})$ verglichen mit $\text{Bi}^{3+}(\text{c})$ (Tabelle 10) kann zu einer geänderten Frequenzaufspaltung der Pb-Satelliten führen. Auf diese Weise werden $s(d_{14,15})$ als die beiden durch $\text{Pb}^{2+}(\text{c})$ entstandenen Satelliten identifiziert. Allerdings kann der entsprechende Satellit im Spektrum des a_1 -Platzes nicht zugeordnet werden. Im Frequenzbereich des entsprechenden Bi-Satelliten (74.85 MHz) liegen gerade die weitaus stärkeren Satelliten $s(a_{4-7})$, so daß der zu Pb^{2+} gehörige Satellit nicht zu sehen ist.

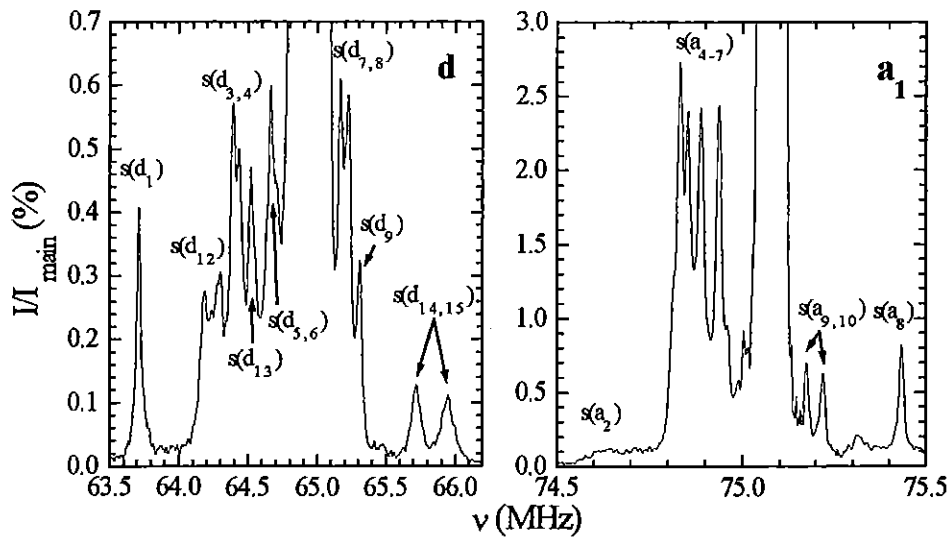


Abb. 16: NMR-Spektrum der Probe Y/F58-8, links d-, rechts a₁-Platz ($T = 1.2 \text{ K}$).

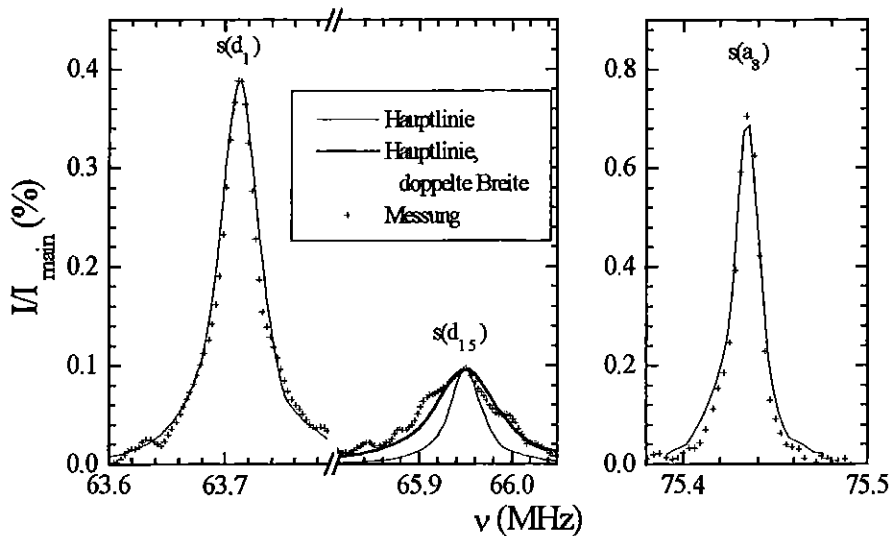


Abb. 17: Linienbreiten ausgewählter Satelliten der Probe Y/F58-8 aus Abb. 16 wieder. Bei der Anpassung zu $s(d_1)$ mußte die Hauptlinie um einen Faktor zwei verbreitert werden (kräftige Linie).

Weiteren Aufschluß geben die Linienbreiten der Satelliten. Als Beispiele werden $s(d_1)$, $s(d_{15})$ und $s(a_8)$ aus Abb. 16 in Abb. 17 vergrößert wiedergegeben. Die durchgezogenen Linien entsprechen der Hauptlinie, die in x-Richtung auf die Frequenz des jeweiligen Satelliten verschoben und in der Intensität an die des Satelliten angepaßt wurde. Dabei wird deutlich, daß die Linienform von $s(d_1)$ und $s(a_8)$ mit der der zugehörigen Hauptlinie identisch ist. Dagegen weist

$s(d_{15})$ gut die doppelte Breite der Hauptlinie auf, wie an der gestrichelten Linie in Abb.17 erkennbar. Gleiches wie für $s(d_{15})$ gilt auch für $s(d_{14})$.

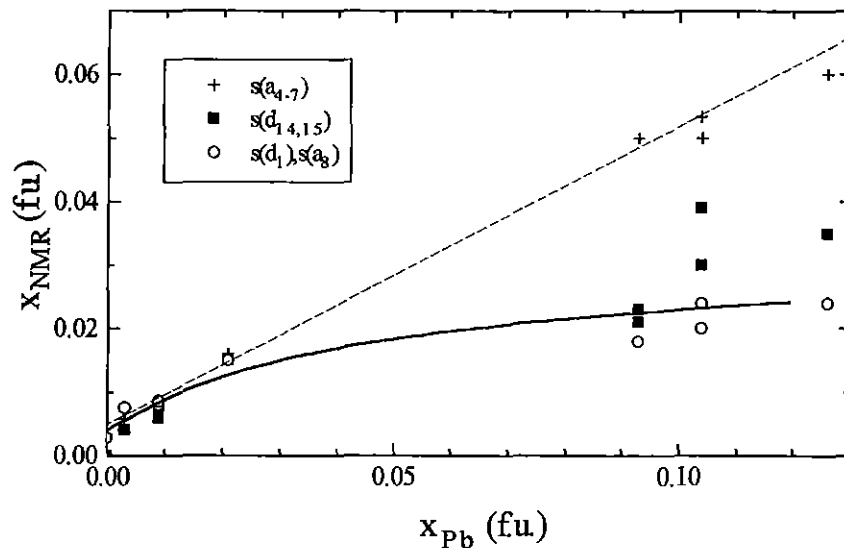


Abb. 18: Aus NMR-Spektren ermittelter Gehalt einiger Defekte der Serie Y/F aufgetragen gegen den Gesamtbleichgehalt nach Tabelle 15. Zum Vergleich wurden bei $x_{Pb} = 0$ noch die Ergebnisse der polykristallinen Probe (P1) hinzugefügt. Die durchgezogene Linie stellt die Zunahme der Intensität von $s(d_1)$ mit dem Bleichgehalt dar, während die gestrichelte Linie die Intensitätszunahme von $s(a_{4,7})$ andeutet.

Mit wachsendem Bleichgehalt nimmt, wie in Abb.13 gesehen, die Linienbreite stark zu. Daher können nur noch die Satelliten, die weit von den Hauptlinien entfernt liegen, analysiert werden. Dabei handelt es sich um $s(d_1)$, $s(d_{14,15})$, $s(a_{4,7})$ und $s(a_8)$. Abb.18 zeigt für diese Satelliten die aus den NMR-Spektren ermittelten Defektgehalt in Abhängigkeit vom Gesamtbleichgehalt. Dabei wird deutlich, daß für $s(d_1)$ und $s(a_8)$ und $s(d_{14,15})$ die NMR-Ergebnisse nicht linear mit dem Gesamtbleichgehalt ansteigen. Vielmehr tritt eine Art Sättigung auf, wie für $s(d_1)$ und $s(a_8)$ angedeutet wird. Dagegen nimmt die Intensität der Satelliten $s(a_{4,7})$ recht gut linear mit dem Gesamtbleichgehalt zu. Da $s(a_8)$ und Teile von $s(a_{4,7})$ auf den gleichen Defekt zurückzuführen sind, liegt die Annahme nahe, daß zu $s(a_{4,7})$ noch weitere Defekte beitragen.

6.3.3. YIG:Ca-Schichten

Die Untersuchung von Proben mit verschiedenem Ca-Gehalt erlaubt die Bestimmung der durch diese Substitution hervorgerufenen Satelliten. Sind diese bekannt, so können auch die anderen Probenserien auf Ca hin untersucht werden. Teile der Spektren der mit Ca dotierten YIG-Schichten zeigt Abb.19. Erneut finden sich die Satelliten, die auch schon in der Probe Y/F58-8 in Abb.16 vorkommen. Lediglich $s(d_{14,15})$ können hier so gut wie nicht gesehen werden. Dagegen treten in den Ca dotierten Proben $s(d_{11})$ und $s(a_{11})$ zusätzlich auf.

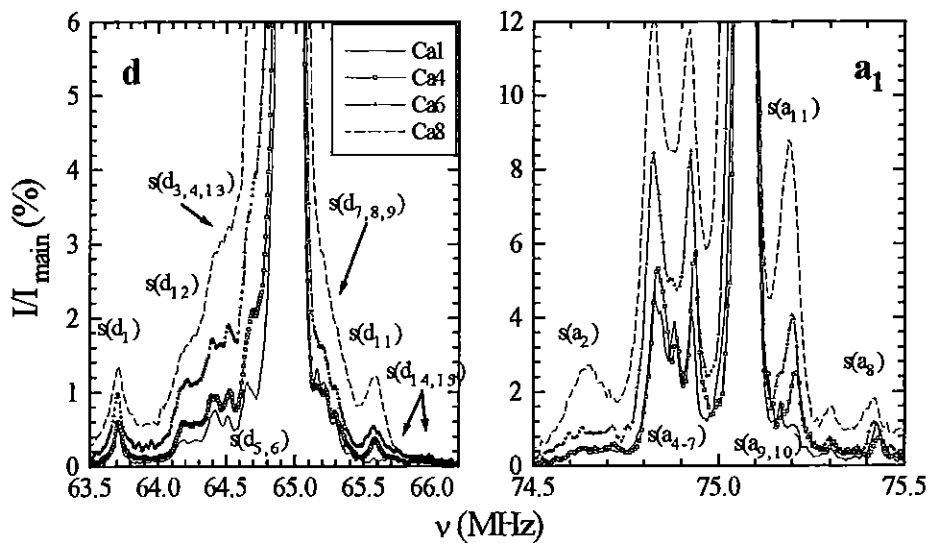


Abb. 19: NMR-Spektren der YIG:Ca-Schichten, links d-, rechts a₁-Platz

Tabelle 18: Ca-Gehalt der YIG:Ca-Proben aus NMR- und Mikrosondendaten

Probe	x_{Ca} (f.u.) aus $s(d_{11})$	x_{Ca} (f.u.) aus $s(a_{11})$	x_{Ca} (f.u.) (Mikrosonde)
Ca1	< 0.002	< 0.002	0
Ca4	0.008	0.009	nicht gemessen
Ca6	0.013	0.015	0.018
Ca8	0.03	0.035	0.045

Aus den Angaben in Tabelle 10 geht hervor, daß Ca^{2+} den c-Platz besetzt. Daher sollen im d-Platz Spektrum zwei Satelliten und im a₁-Platz Spektrum ein von Ca verursachter Satellit auf-

treten. Über deren Frequenzabstand zur entsprechenden Hauptlinie können nach den Ausführungen in Kapitel 3.5.5 jedoch keine eindeutigen Vorhersagen gemacht werden. Dies gilt unter anderem deshalb, weil sich die elektronischen Konfigurationen von Ca^{2+} und von Seltenerdionen oder Bi^{3+} unterscheiden. Trotzdem können $s(d_{11})$ und $s(a_{11})$ mit Ca^{2+} in Verbindung gebracht werden, da der aus Abb.19 gewonnene Gehalt an Ca (Tabelle 18) recht gut mit den Mikrosondenergebnissen aus Tabelle 13 übereinstimmt. Es fällt jedoch auf, daß die NMR-Ergebnisse verglichen mit den Mikrosondenwerten für die Proben Ca6 und Ca8 immer kleinere Werte liefern. Die Unterschiede im Ca-Gehalt zwischen $s(d_{11})$ und $s(a_{11})$ sind recht gering und liegen in der Größe von 15 %. Die Linienbreiten von $s(d_{11})$ und $s(a_{11})$ liegen etwa 25 % über der Breite der entsprechenden Hauptlinie. Der zweite, fehlende Satellit im d-Platz Spektrum, der von Ca verursacht wird, wird nicht gefunden, er liegt höchstwahrscheinlich zu nahe an der Hauptlinie.

6.3.4. YIG:Si-Schichten

Si besetzt nach Tabelle 10 als vierwertiges Kation den Tetraederplatz. Die entsprechenden Satelliten können mit Hilfe der Proben mit verschiedenem Si-Gehalt zugeordnet werden. Die Spektren der Proben Si1 und Si4 werden in Abb.20 dargestellt. Auch hier finden sich die gleichen Satelliten wie bei der Probe Y/F58-8 in Abb.16. Die Satelliten, die von Si verursacht werden, lassen sich am einfachsten im Spektrum des a-Platzes identifizieren, worauf schon in Kapitel 3.5.1 und in Abb.4 hingewiesen wurde. So entspricht in Abb.20 $s(a_1)$ bei 74.1 MHz dem 6-fachen Satelliten der a_1 -Linie und $s(a_{12})$ bei 74.7 MHz einem der 2-fachen Satelliten der a_2 -Linie. Verglichen mit der Substitution durch Ga (Abb.4) wird für Si eine um ca. 0.1 MHz größere Frequenzaufspaltung dieser Satelliten festgestellt. Im d-Platz Spektrum hingegen kann wegen der kleinen Frequenzaufspaltung die durch eine Substitution auf dem d-Platz verursacht wird, nur einer der vier erwarteten Si-Satelliten erkannt werden, dies ist $s(d_{10})$ bei 65.4 MHz. Erneut sind die Satelliten breiter als die Hauptlinie, so weist $s(a_1)$ gegenüber der a_1 -Linie die doppelte Breite auf. Schließlich zeigt sich, daß der Si-Gehalt aus der Analyse von $s(a_1)$ deutlich unter dem Mikrosondenwert liegt (Tabelle 19).

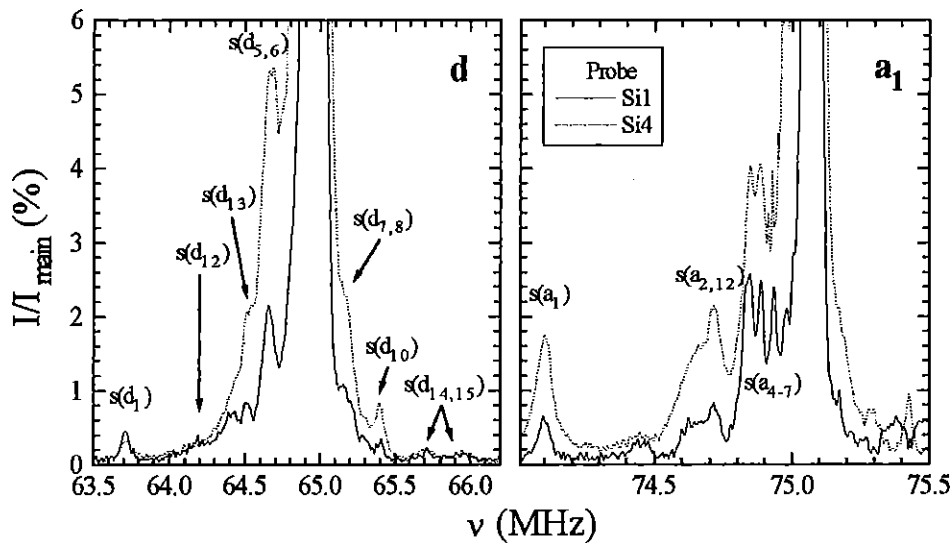


Abb.20: NMR-Spektren der YIG:Si-Schichten, links d-, rechts a_1 -Platz

Tabelle 19: Si-Gehalt der YIG:Si-Proben aus NMR- und Mikrosondenmessungen

Probe	x_{Si} (f.u.) aus $s(a_1)$	x_{Si} (f.u.) (Mikrosonde)
Si1	0.005	0.008
Si4	0.015	0.045 (0.061) ¹

¹ verschiedene Messungen ergaben deutliche Abweichungen

6.3.5. Einfluß einer reduzierenden Behandlung

Die in Tabelle 15 mit H bezeichneten Proben der Y/F-Serie wurden einer reduzierenden Behandlung unterzogen, wobei ein einstündiges Tempern bei $T = 450^\circ\text{C}$ in H_2 erfolgte. Nach der Behandlung ändern sich deren Gitterfehlanspassung und die optische Absorption. Die Änderungen hängen zudem stark vom Bleigehalt ab. Bei bleiarmer Proben ($x_{\text{pb}} \leq 0.01$ f.u.) wird eine Erhöhung der optischen Absorption beobachtet. Die Gitterfehlanspassung bleibt unverändert. Bei bleireichen Proben ($x_{\text{pb}} > 0.02$ f.u.) dagegen nimmt die optische Absorption deutlich ab und die negative Gitterfehlanspassung vergrößert sich.

Erklären läßt sich dieses Verhalten folgendermaßen [Ger93]: Bei bleireichen Proben bilden sich in den unbehandelten Proben zwei- und vierwertige Bleiionen. Dies geschieht aus Grün-

den des Ladungsausgleichs. Durch die Reduktion wird das den c-Platz besetzende Pb^{4+} zu Pb^{2+} umgeladen und zur Kompensation der Ladungsbilanz (9) die entsprechende Anzahl Sauerstoffleerstellen gebildet. Da Pb^{2+} eine starke Gitteraufweitung bewirkt, ändert sich die Gitterfehlanelanpassung nach der Reduktion in der beschriebenen Weise. Der Rückgang in der optischen Absorption wird verständlich, da Pb^{4+} stärker als Pb^{2+} absorbiert. Ganz anders verhält es sich bei kleinem Bleigehalt. Hier sieht die Ladungsbilanz (9) der unbehandelten Proben derart aus, daß Blei nur als Pb^{2+} vorliegt. Weiterhin gibt es Fe^{2+} in den Proben. Dies muß auf einen Überschuss von vorhandenen vierwertigen Ionen wie Pt^{4+} und Sauerstoffleerstellen zurückgeführt werden. Ansonsten würde kein Fe^{2+} gebildet werden (vgl. Kapitel 2.5.2). Die Reduktion bewirkt, daß noch mehr Eisen von Fe^{3+} zu Fe^{2+} reduziert wird und so die optischen Absorption erhöht.

Mit NMR wurde die Probe Y/F58-8H ($x_{\text{pb}} = 0.009$ f.u.) als ein Beispiel für bleiarmer Proben gemessen. Im Spektrum konnten gegenüber der unbehandelten Probe (Abb.16) keine Änderungen festgestellt werden. Das bedeutet, daß Fe^{2+} nicht mit einem der in Abb.16 bezeichneten Satelliten in Verbindung steht.

Bei den bleireichen Proben der Y/F-Serie verursacht die Änderung der Gitterfehlanelanpassung wie gesehen eine Absenkung der Resonanzfrequenz der a_1 -Linie (Abb.14). In der Satellitenstruktur finden sich signifikante Unterschiede nur bei den reduzierten Proben der Y/F-Serie, deren optischen Absorption deutlich abnimmt. Die gleichen Änderungen im Spektrum nach reduzierender Behandlung finden sich viel deutlicher an den Proben der Au-Serie, da in dieser Serie die Linienbreiten kleiner sind. Ein Beispiel zeigt Abb.21. Dort wird das Spektrum des d- und a_1 -Platzes der Probe Au2 mit einem Bleigehalt von $x_{\text{pb}} = 0.04$ f.u. zusammen mit der reduzierten Probe dargestellt. Dabei fällt auf, daß im Gegensatz zu Abb.16 bei der unbehandelten, bleireichen Probe $s(d_{14})$ stärker als $s(d_{15})$ ist. Bei der Probe Y/F58-8 wiesen beide Satelliten gleiche Intensität auf. Der zu starke Satellit $s(d_{14})$ weist auf einen weiteren Defekt hin. Nach der Reduktion geht die klare Trennung zwischen $s(d_{14})$ und $s(d_{15})$ verloren, die Intensität verschmiert sich im Frequenzbereich zwischen den beiden Satelliten. Weiterhin wird eine deutliche Abnahme von $s(a_2)$ beobachtet.

Der zusätzliche Defekt bei der Probe Au2 im Bereich von $s(d_{14})$ kann mit den Bemerkungen über die optische Absorption nur $\text{Pb}^{4+}(\text{c})$ zugeschrieben werden. Nach dem Tempern geht die-

se zusätzliche Intensität bei $s(d_{14})$ ja verloren. Die breite Verschmierung der Intensität zwischen $s(d_{14})$ und $s(d_{15})$ weist darauf hin, daß die aus Gründen der Ladungsneutralität entstandenen Sauerstoffleerstellen in der lokalen Umgebung der reduzierten Bleiionen liegen.

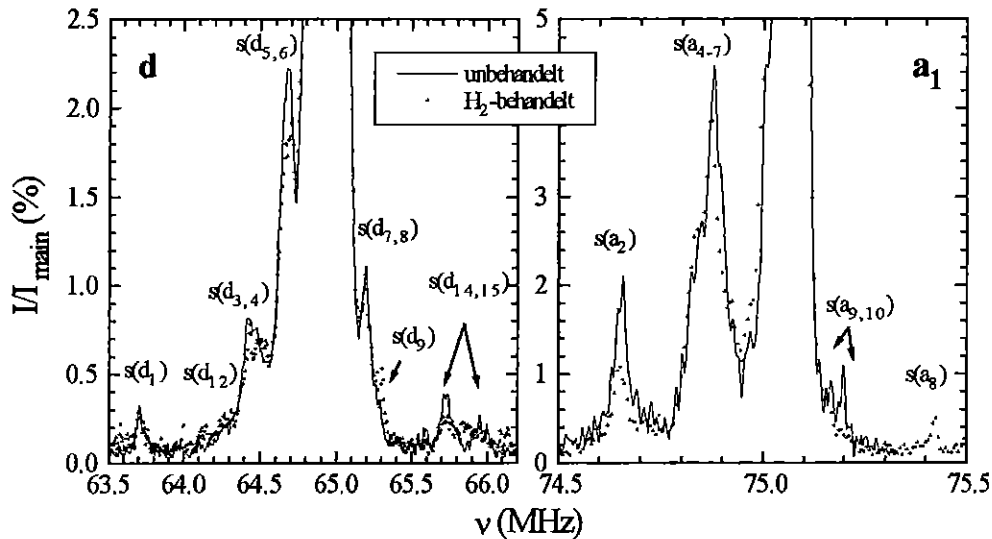


Abb.21: Einfluß einer reduzierenden Behandlung auf das NMR-Spektrum. Dargestellt sind die Proben Au2 und Au2H. Zu beachten sind die Änderungen bei $s(d_{14})$ und $s(a_2)$.

Der Satellit $s(a_2)$ im Spektrum des a_1 -Platzes, der nach Abb.2 und Kapitel 3.5.4 einem Fe-Ion mit zwei Defekten in der Nachbarschaft entspricht, weist vor dem Tempern eine Intensität auf, die wesentlich über einer statistischen Verteilung der Defekte liegt. Bei einer Intensität von $s(a_{4,7})$, also den entsprechenden Satelliten der Einfachbesetzung, von 5 % sollte $s(a_2)$ bei statistischer Verteilung nur eine Intensität von 0.25 % aufweisen, also deutlich niedriger als das Meßresultat von ca. 2 %. Das bedeutet eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für eine Paarbildung von Defekten in der unbehandelten Probe. Es kann aber durch die Spektren nicht geklärt werden, um welche Defekte es sich handelt, weil gerade im a -Platz Spektrum die Satelliten, die zu Defekten auf dem a - und c -Platz gehören, eine ähnliche Frequenzaufspaltung erzeugen. Nach der Reduktion nimmt $s(a_2)$ etwas ab. Die Änderung bei $s(a_2)$ deutet zusammen mit der bei $s(d_{14})$ darauf hin, daß $s(a_2)$ mit den durch die Reduktion entstandenen Sauerstoffleerstellen in Bezug steht, indem die Korrelation der gepaarten Defekte durch die Entfernung von Sauerstoff in ihrer Umgebung verlorenght.

6.3.6. Übersicht der Satellitenstruktur

Zum Abschluß der Diskussion der Spektren werden die erzielten Resultate zusammengefaßt. Es wird die Linienbreite der Satelliten diskutiert sowie eine Zuordnung der einzelnen Verunreinigungen und Defekte zu den bezeichneten Satelliten gegeben. Dabei wird auch das in LPE-Schichten vorhandene Pt berücksichtigt.

Linienbreite

Schon bei der Diskussion der Hauptlinien wurde deutlich, daß der Anstieg der *Hauptlinienbreite* in YIG mit zunehmendem Substitutionsgehalt wesentlich von der Art der Substitution abhängt (Abb.13). Die Ergebnisse der *Satellitenbreiten* relativ zur Hauptlinie zeigen, daß die Breiten der durch Ca, Si und Pb verursachten Satelliten über denen der Hauptlinien liegen. Anders sieht es bei dem Defekt aus, der unter anderem die Satelliten $s(d_1)$ und $s(a_2)$ verursacht. Hier stimmen die Breiten von Satellit und Hauptlinie überein (Abb.17). Gleiches gilt für die bekannten Resultate [Eng85,Cam92] von Substitutionen mit diamagnetischen Verunreinigungen wie In, Ga, Al und Bi. Diese Substitutionen sind zudem alle dreiwertig. Die Substitutionen mit Ca, Si und Pb sind auch diamagnetisch, besitzen aber alle für YIG eine falsche Valenz, so daß ein Ladungsausgleich herbeigeführt werden muß. Dieser wirkt sich dann nicht nur auf die Hauptlinie aus, sondern noch stärker auf die Satelliten, wie anhand von Abb.22 erläutert wird.

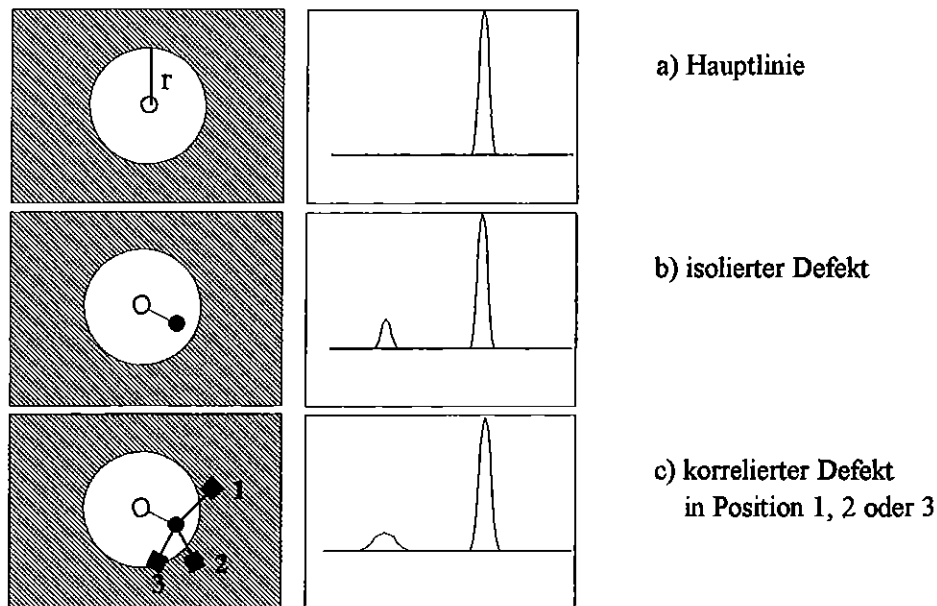


Abb.22: Modell zur Entstehung der Linienbreite. In der linken Hälfte wird die lokale Umgebung eines Sondenkerns (kleiner offener Kreis) dargestellt. Defekte innerhalb des Kreises mit Radius r führen zu Satelliten, während Defekte außerhalb des Kreises (schraffiert) nur zur Linienverbreiterung beitragen. Die rechte Hälfte zeigt die Auswirkungen auf das NMR-Spektrum. Die Fälle a) bis c) werden im Text vorgestellt.

In (a) wird angenommen, daß Defekte mit einem Abstand zum Sondenkern größer als r nur eine kleine Änderung des Hyperfeinfeldes bewirken und so nur zur Linienbreite beitragen. Für einen isolierten Defekt (b) mit einem Abstand kleiner als r zum Sondenkern entsteht ein Satellit mit gleicher Linienbreite wie die Hauptlinie, weil die Umgebung des ungestörten Sondenkerns sich nur um den einen Defekt von (b) unterscheidet. Dieser Defekt trägt aber nicht zur Linienbreite bei, sondern bewirkt vielmehr den Satelliten. In (c) schließlich werden die Auswirkungen eines korrelierten Defekts vorgestellt, d.h. in der lokalen Umgebung des Defekts (●) bildet sich bevorzugt ein weiterer Defekt (■). Falls dieser an verschiedenen Positionen auftreten kann, entweder bei 1 oder bei 2 oder bei 3, und zudem keine große Hyperfeinfeldänderung verursacht, so tritt für jede der Möglichkeiten 1,2,3 ein zusätzlicher und je nach Position unterschiedlicher Beitrag zum Hyperfeinfeld auf. So wird der Satellit gegenüber der Hauptlinie verbreitert. Die Hauptlinie selbst wird davon direkt nicht beeinflusst, da sie dem ungestörten

Fall entspricht. Trotzdem nimmt deren Linienbreite auch zu, da die gesamte Defektanzahl zunimmt.

Der mit NMR bestimmte Gehalt von Verunreinigungen mit Pb, Si und Ca liegt systematisch unter den Werten der Mikrosonde (siehe beispielsweise Tabelle 18 und 19). Dieser Sachverhalt kann auch mit dem Modell in Abb.22 erklärt werden. Gibt es nämlich einen zu einem Defekt korrelierten weiteren Defekt, der auch nächster Nachbar des Sondenkerns ist, so führt dies nicht zu einer Verbreiterung des Satelliten, sondern zu einem neuen Satelliten mit einer der Doppelbesetzung entsprechenden Frequenz. Dieser kann aber nur in einigen Fällen beobachtet werden, wie z.B. $s(a_2)$.

Zuordnung der Satelliten

1) $s(d_1)$, $s(d_{3,4,5,6,7,8})$, $s(a_{4,7,8})$

Diese Satelliten erscheinen in allen Schichten und den polykristallinen Proben. Der aus den Spektren ermittelte Gehalt liegt zwischen 0.002 f.u. (P1) und 0.02 f.u. (Y/F58-12). Zur Identifikation lassen sich folgende Punkte angeben:

1. Aus der Anzahl der Satelliten und deren Intensitätsverhältnis geht hervor, daß es sich um einen Defekt auf dem a-Platz handelt.
2. Die Linienform der Satelliten entspricht genau der der Hauptlinie (Abb.17). Hieraus kann gefolgert werden, daß es sich um einen Defekt mit dreiwertiger Valenz handelt.
3. Der Vergleich zwischen chemischer Analyse (Tabelle 12) und NMR-Spektrum der reinen Probe P1 (Abb.15) zeigt, daß die Konzentration der Satelliten höher ist als die jeder Verunreinigung und es sich also um einen intrinsischen Defekt handeln muß.

Anhand dieser Punkte kann die Zuordnung eindeutig erfolgen. Da der Oktaederplatz normalerweise durch Fe^{3+} -Ionen besetzt wird, bleiben als intrinsische Defekte nur Kationenleerstellen und der Antisite-Defekt $Y^{3+}(a)$ (vgl. Kapitel 2.5.2). Kationenleerstellen scheiden jedoch aus, da sie einem geladenen Defekt im YIG entsprechen in dem Sinne, daß sie gegenüber dem dreiwertig positiven Kation drei Elektronen zuviel besitzen. Es zeigte sich aber, daß Defekte mit einer von drei verschiedenen Valenz eine Erhöhung der Linienbreite der Satelliten verursachen. Eine weitere Bestätigung für $Y^{3+}(a)$ wird durch Computersimulationen gegeben [Don93]. Diese Rechnungen bestätigen, daß die Bildung von Antisite-Defekten energetisch günstiger als die Bildung von Leerstellen ist.

Eine letzte Bemerkung zu diesem Defekt betrifft dessen Intensitätszunahme mit wachsendem Pb-Gehalt (Abb. 18). Dieses Verhalten wurde im Falle einer Bleisubstitution schon früher diskutiert [Gla74]. Mit wachsendem Bleigehalt wurde eine Zunahme der Gitterkonstante gemessen, die nicht allein auf Pb zurückgeführt werden konnte, wohl aber unter der Annahme, daß mit wachsendem Pb-Gehalt auch die Zahl von $Y^{3+}(a)$ zunimmt. $Y^{3+}(a)$ bewirkt ebenso wie $Pb^{2+}(c)$ eine Aufweitung des Gitters (vgl. Tabelle 10).

2) $s(d_{11})$, $s(a_{11})$

Diese Satelliten konnten nur in den polykristallinen Proben (Tabelle 21) und in der Ca-Serie beobachtet werden. Daher werden sie $Ca^{2+}(c)$ zugeordnet.

3) $s(d_{10})$, $s(a_{1,12})$

Die Satelliten des a-Platz Spektrums zeigen die für eine Substitution auf dem d-Platz typische große Frequenzaufspaltung (vgl. Abb. 4) und können nur in den polykristallinen Proben (Tabelle 21) und der Si-Serie erkannt werden. Daher erfolgt die Zuordnung zu $Si^{4+}(d)$.

4) $s(d_2)$, $s(a_3)$

Diese Satelliten finden sich nur in den polykristallinen Proben P1 und P2. Aufgrund der großen Frequenzaufspaltung von $s(d_2)$, die charakteristisch für eine Substitution auf dem a-Platz ist (vgl. Abb. 2) und der guten Übereinstimmung der NMR-Ergebnisse mit den Werten der chemischen Analyse für Mn werden diese Satelliten $Mn(a)$ zugeordnet.

5) $s(d_{14,15})$

Diese Satelliten treten nur in Schichten auf. Die Anzahl der Satelliten weist auf eine c-Platz Substitution hin. Die Frequenzaufspaltung weist Ähnlichkeiten mit der von $Bi^{3+}(c)$ auf. Daher erfolgt die Zuordnung mit dem zu Bi^{3+} isoelektronischen $Pb^{2+}(c)$. Mit wachsendem Pb-Gehalt der Y/F- und Au-Serie (vgl. Abb. 18 und Tabelle 21) nimmt die Intensität der Satelliten zu, für hohen Bleigehalt (> 0.02 f.u.) der Serie Y/F allerdings nicht linear, sondern schwächer. Dieses Verhalten kann durch den verstärkten Einbau von $Pb^{4+}(a)$ erklärt werden, wodurch Ladungsneutralität durch Selbstkompensation erreicht wird.

Bei der Ca-Serie zeigt sich eine starke Diskrepanz zwischen den Mikrosondenwerten für Pb und den Intensitäten von $s(d_{14,15})$. Letztgenannte sind viel kleiner (Tabelle 21). Dies

deutet erneut darauf hin, daß Pb^{4+} dann den a-Platz besetzt. Außerdem wird deutlich, daß eine Ca-Substitution den Einbau von Pb^{2+} unterdrückt, da Pb^{2+} die Ladungsbilanz stört.

Wenn eine ungleiche Intensität beider Satelliten beobachtet wird $I(s(d_{14})) > I(s(d_{15}))$, wie in der Au-Serie (Abb.21 und Tabelle 21) oder bei den bleireichen Proben der Y/F-Serie, die außerdem nach einer Reduktion verschwindet, dann wird der Intensitätsüberschuß bei $s(d_{14})$ mit $\text{Pb}^{4+}(\text{c})$ identifiziert.

Einer Pb-Substitution entsprechende Satelliten im a-Platz Spektrum können nicht aufgelöst werden. Es besteht aber Grund zu der Annahme, daß diese Satelliten im Bereich von $s(a_{4,7})$ liegen. Dies wurde in Kapitel 6.3.5 diskutiert und spiegelt sich auch in Abb.18 wider. Dort wachsen die Satelliten $s(a_{4,7})$ stärker als $s(d_{14,15})$ an.

6) $s(d_{12})$

Diese Satellitenstruktur bei 64.2-64.3 MHz tritt ebenfalls nur in Schichten auf. Selbst in schwach verunreinigten Proben (Abb.16) können einzelne Satelliten nicht aufgelöst werden. Die Intensität von $s(d_{12})$ variiert stark in der Y/F- und Ca-Serie, dagegen kaum in der Au- und Si-Serie, wo sie sehr gering ist (Abb.19 und Tabelle 21).

Es erscheint naheliegend, $s(d_{12})$ den Verunreinigungen in Schichten zuzuordnen, die noch nicht identifiziert wurden, also um Pt oder $\text{Pb}^{4+}(\text{a})$. Diese Ionen besetzen beide als vierwertiges Kation den a-Platz. Diese werden in der Ca-Serie zur Ladungskompensation benötigt, so daß in dieser Serie das starke Anwachsen von $s(d_{12})$ mit dem Ca-Gehalt vernünftig erscheint (Abb.19). Gleiches gilt auch für die Y/F-Serie.

Zwei Gründe sprechen jedoch stark für $\text{Pt}^{4+}(\text{a})$. Einer ist, daß $s(d_{12})$ wesentlich stärker in der Y/F-Serie (Pt-Tiegel) erscheint als in der Au-Serie (Goldtiegel), siehe Tabelle 21. Dies steht auch in Übereinstimmung mit den Angaben zum Pt-Gehalt beider Serien (vgl. Tabelle 15 und 16). Der zweite Grund wurde im Abschnitt 6.3.5 genannt. Bei den bleiarmeren Proben der Serie Y/F58 soll aus Gründen der Ladungskompensation kein Pb^{4+} vorhanden sein. Trotzdem findet sich bei diesen Proben $s(d_{12})$ (Abb.16).

Schließlich passt Pt gut auf den Oktaederplatz, da dessen Koordinationszahl überwiegend sechs beträgt und Pt^{4+} , der stabilste Oxidationszustand, einen zu $\text{Fe}^{3+}(\text{a})$ sehr ähnlichen Ionenradius besitzt [Gla74]. Daher wird der Satellit $s(d_{12})$ mit $\text{Pt}^{4+}(\text{a})$ identifiziert.

7) Die weiteren Satelliten $s(d_9)$, $s(d_{13})$, $s(a_5)$ und $s(a_{10})$ konnten nicht zugeordnet werden.

6.4. Relaxation

In diesem Abschnitt wird das Relaxationsverhalten der Hauptlinien dargestellt.

6.4.1. T_1 in YIG:Ca und YIG:Si

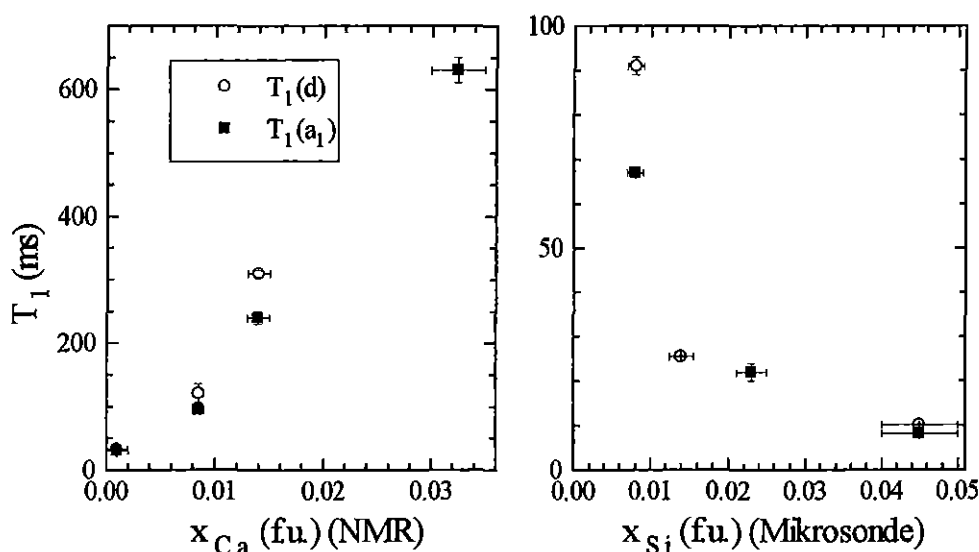


Abb.23: Longitudinale Relaxationszeiten (T_1) der YIG:Ca-Schichten (links) und der YIG:Si-Schichten (rechts) bei $T = 4.2$ K.

Die Substitution mit nichtdreiwertigen Kationen beeinflusst deutlich die longitudinale Relaxationszeit T_1 . Dies wird sichtbar beim Vergleich von T_1 für die Proben der Si- und Ca-Serie in Abhängigkeit vom jeweiligen Substitutionsgehalt. Dabei ändert sich der Verlauf nicht, wenn statt der Mikrosondenwerte die NMR-Ergebnisse zum Substitutionsgehalt verwendet werden. Die gemessenen T_1 -Werte der d- und a_1 -Linien sind in Abb.23 wiedergegeben. Das T_1 der d-Linien liegt über dem der a_1 -Linien, was nach (28) auch erwartet wird. Weiterhin wird deutlich, daß die Zugabe von Ca die Relaxationszeiten verlängert, während eine Dotierung mit Si das Gegenteil bewirkt. Dieses Verhalten zeigt, daß die Ladungskompensation das Relaxationsverhalten beeinflusst. Die auf Substitutionsgehalt null extrapolierten Relaxationszeiten beider Serien stimmen nicht überein. Der Vergleich zeigt, daß die Relaxationszeiten stark durch weitere Parameter beeinflusst werden, die hier nicht berücksichtigt werden können, da sie unbekannt sind. Hier kann beispielsweise die Reinheit der Ausgangsmaterialien genannt werden.

6.4.2. Relaxation in YIG:Pb-Schichten

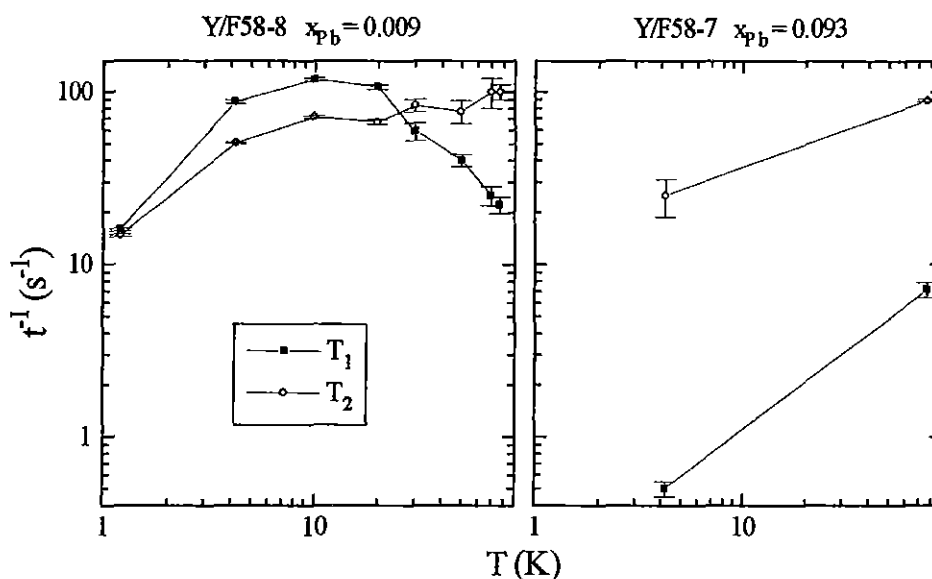


Abb. 24: Temperaturabhängigkeit des Relaxationsverhalten der d-Linie einer bleiarmen Probe (links) und einer bleireichen Probe (rechts) der Serie Y/F58.

Das Relaxationsverhalten der Y/F-Serie hängt ebenfalls stark vom Substitutionsgehalt ab. Dieses wird beispielsweise in der Temperaturabhängigkeit der Relaxationsraten, der inversen Relaxationszeiten, sichtbar (Abb. 24). Die Abbildung zeigt $(T_1)^{-1}$ und $(T_2)^{-1}$ der Proben Y/F58-7 ($x_{Pb} = 0.09$ f.u.) und Y/F58-8 ($x_{Pb} = 0.009$ f.u.) im Temperaturbereich von $T = 1 - 100$ K. Dabei gilt für die Probe mit hohem Bleigehalt die normale Beziehung $T_1 \gg T_2$. Die Zunahme der Relaxationsraten mit steigender Temperatur kann mit einer zunehmenden Wahrscheinlichkeit von Spinwellenanregungen erklärt werden. Der Vergleich von T_1 beider Proben zeigt weiterhin, daß die Spin-Gitter Relaxation der bleireichen Probe wesentlich schwächer ist als die der bleiarmen Probe. In den bleiarmen Proben dieser Serie muß es also gegenüber den bleireichen einen zusätzlichen Relaxationsmechanismus mit charakteristischen Eigenschaften geben. So wird die Spin-Gitter-Relaxationsrate maximal bei etwa $T = 10$ K. In diesem Temperaturbereich gilt die Beziehung $T_2 > T_1$ und der Grenzfall $T_2 = 2T_1$ wird erreicht, der dann gilt, wenn sehr starke transversale magnetische Fluktuationen des lokalen Feldes vorliegen (Kapitel 3.6). Dieses Verhalten wird in weiteren Proben gefunden, insbesondere auch in den polykristallinen Proben P1 und P2 ohne große Mengen an Verunreinigungen.

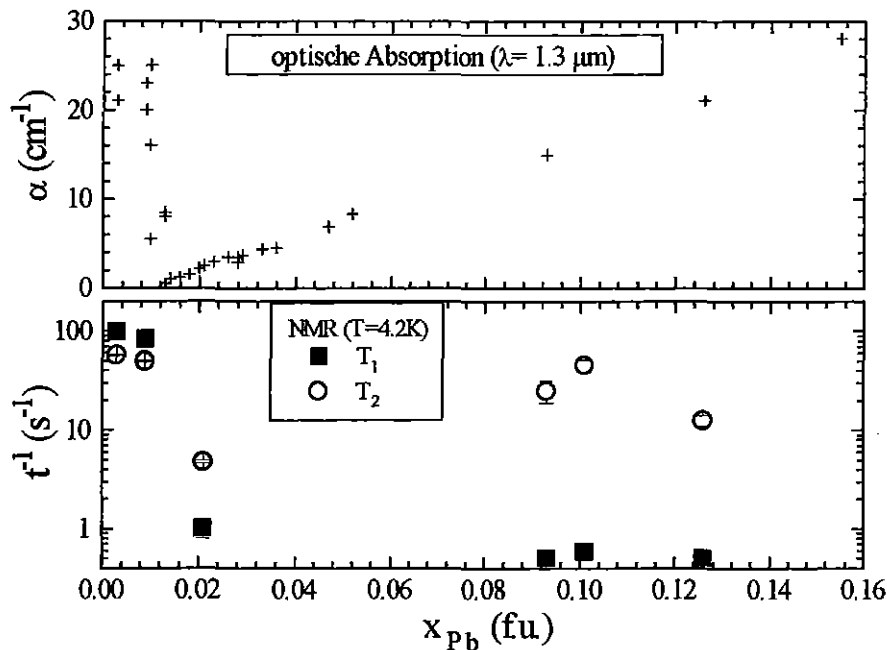


Abb. 25: optische Absorption aus [Ger93] (oben) und NMR-Relaxationsraten der d-Linie (unten) der Serie Y/F58 in Abhängigkeit vom Bleigehalt.

Da alle Proben einer Serie aus der gleichen Schmelze stammen, kann man erwarten, daß der Einfluß von eingebauten seltenen Erden als Fremdionen nicht wesentlich unterschiedlich ist. Da sich in der Probenserie das Relaxationsverhalten aber wesentlich ändert, kommen seltene Erden als Relaxationszentrum nicht in Betracht. Es muß also eine andere Ursache für die Relaxation gefunden werden, die aber einen ähnlichen Charakter wie die seltenen Erden aufweist. Hier bietet sich ein intrinsischer Defekt im Granat an, nämlich Fe^{2+} -Ionen. Diese stellen, ebenso wie die meisten der seltenen Erden, ein Zentrum mit einer starken Spin-Bahn Kopplung dar und muß, genauso wie seltene Erden im Granat und verwandten Oxiden, als Relaxationszentrum betrachtet werden (vgl. Kapitel 3.6.3).

Aus Messungen der optischen Absorption ergibt sich ein weiteres Argument für die Existenz von Fe^{2+} . Das wird beim Vergleich von Relaxation und optischer Absorption besonders deutlich. Dazu sind in Abb. 25 der Absorptionskoeffizient α bei $\lambda = 1.3 \mu\text{m}$ und die Relaxationsraten der d-Linie bei $T = 4.2 \text{ K}$, also im Bereich des Maximums der longitudinalen Relaxationsrate der bleiarmer Proben, gegen den Pb-Gehalt aufzutragen.

Für kleinen Bleigehalt ($x_{\text{Pb}} < 0.012$ f.u.) wird neben einer schnellen Relaxation mit $T_1 < T_2$ bei $T = 4.2$ K auch eine hohe optische Absorption beobachtet. In diesem Bereich nimmt die optische Absorption stark mit wachsendem Bleigehalt ab. Deren Minimum liegt bei einem Bleigehalt von etwa $x_{\text{Pb}} = 0.012$ f.u. [Ger93]. Mit weiterer Zugabe von Pb steigt die optische Absorption wieder an, während für das Relaxationsverhalten $T_2 \ll T_1$ gilt. Im Bereich hohen Bleigehalts bleibt T_1 in etwa konstant. Die Erklärung des Verlaufs der optischen Absorption wird unter der Annahme eines Ladungsausgleichs in der Probe erklärt. Die Ionen, die zur optischen Absorption beitragen, sind Fe^{2+} und Pb^{4+} [Ger93]. Das Minimum der Absorption wird erreicht, wenn beide Typen von Ionen nicht auftreten. Die hohe optische Absorption bei geringem Bleigehalt wird mit Fe^{2+} erklärt. Dieses muß gebildet werden, da nicht genug zweiwertige Ionen als Verunreinigungen vorhanden sind um vierwertige Verunreinigungen zu kompensieren. In diesem Bereich liegt Blei nur zweiwertig vor. Bei weiterer Zugabe von Pb wird dies solange als zweiwertiges Ion eingebaut, bis kein Fe^{2+} mehr gebildet werden muß. Bei weiterer Zugabe von Pb erfolgt eine Selbstkompensation durch die Verunreinigungen durch Bildung von zwei- und vierwertigem Blei. Für die Absorption wird nur Pb^{4+} , nicht aber Pb^{2+} verantwortlich gemacht.

Eine andere Probe mit geringem Bleigehalt von $x_{\text{Pb}} = 0.009$ f.u. (Y/F19-25), erneut aus Pt-Tiegel, zeigte bei $T = 4.2$ K ein T_1 von rund 1 s (d-Linie), was von dem der Y/F58-Serie abweicht. Dort wurde bei diesem Bleigehalt bei gleichen Meßbedingungen ein T_1 von 10 ms gemessen. Auch die Absorption der Probe Y/F19-25 mit $\alpha = 0.5 \text{ cm}^{-1}$ unterscheidet sich deutlich von dem der Proben mit vergleichbarem Bleigehalt in Abb.25. Das deutet darauf hin, daß der Einbau von Defekten stark von den jeweiligen Wachstumsbedingungen (Schmelzzusammensetzung, Wachstumsparameter) abhängt, so daß wahrscheinlich auch die bislang vernachlässigten Größen in der Ladungsbilanz wie Sauerstoffleerstellen oder weitere zweiwertige Verunreinigungen noch berücksichtigt werden müssen.

Nach der Behandlung in reduzierender Atmosphäre wird oft eine mehr oder weniger starke Abnahme von T_1 beobachtet. Da für die bleireichen Proben ein Teil des vierwertigen zu zweiwertigem Pb reduziert wird, wie aus den optischen Messungen z.B. durch die Abnahme der Absorption gefolgert wird, muß die Ladungsbilanz durch Sauerstoffleerstellen ausgeglichen werden. Diese zusätzlichen Defekte können als zusätzliche Relaxationszentren dienen.

Mit Fe^{2+} -Zentren, kann auch die schnelle Relaxation in Abb.23 sowohl in der Ca- als auch in der Si-Serie erklärt werden. Eine Erhöhung des Gehalts von Ca^{2+} bewirkt, ebenso wie beim Pb, eine deutliche Vergrößerung von T_1 . Dies wird durch die Unterdrückung von Fe^{2+} durch eine andere zweiwertige Verunreinigung (Ca^{2+} oder Pb^{2+}) erklärt. Dagegen nimmt T_1 mit zunehmender Si-Dotierung ab. In diesem Falle muß zum Ladungsausgleich mehr Fe^{2+} gebildet werden. Pb dagegen scheint keinen nennenswerten Beitrag, gleich in welchem Oxidationszustand, zur Relaxation beizutragen.

Es sollte aber noch darauf hingewiesen werden, daß für die Spin-Gitter-Relaxation der Au-Serie wesentlich längere T_1 -Werte als bei der Y/F-Serie gemessen wurden. Insbesondere liegt selbst für die bleiarmen Proben der Au-Serie ($x_{\text{Pb}} = 0.012$ f.u.) das T_1 der d-Linie bei etwa 5 s bei $T = 4.2$ K. Dies kann bedeuten, daß in dieser Serie kein Fe^{2+} gebildet wird, bedingt durch die geringe Konzentration Pt^{4+} . Das deutete sich ja schon bei den Spektren an bei der Diskussion von $s(d_{13})$.

Weiterhin zeigen die Au- und Y/F-Serie für den Bereich langer Relaxationszeiten ($T_1 > 1$ s) ein ca. 5 - 10 mal längeres T_1 der a-Linien verglichen mit dem T_1 der d-Linie. Dagegen zeigt T_1 für die bleiarmen Proben der Y/F58-Serie, also den Bereich der schnellen Relaxation, eine Frequenzabhängigkeit gemäß (28). Diese Abhängigkeit findet sich auch bei den Ca- und Si-Proben. Die Ursache für die Abweichung von (28) bei den Proben mit langer Spin-Gitter Relaxationszeit ist unklar. Die absoluten Werte von T_1 bei $T = 4.2$ K bis etwa 30 s (Tabelle 22) liegen dabei schon im Bereich der besten Einkristalle (Kapitel 3.6.1). Häufiger sind allerdings Werte von T_1 in der Größenordnung von 1 bis 5 s. Hier treten zusätzliche Beiträge auf, die T_1 verkürzen. Das können Ober- und Grenzflächenbeiträge, aber auch andere Verunreinigungen und Defekte sein, die noch nicht analysiert sind.

6.5. Tabellen zu NMR-Resultaten

Tabelle 20: Linienbreiten (FWHM) der untersuchten Proben

Probe	FWHM (kHz)			FWHM(a_2)/ FWHM(a_1)
	d	a_1	a_2	
P1	28	12	62	5
P2	30	13	45	3.5
P3	30	10	25	2.5
Ca1	65	25	30	1.2
Ca4	70	25	30	1.2
Ca6	100	35	35	1
Ca8	125	45	45	1
Si1	60	23	60	2.6
Si3	75	30		
Si4	85	37	75	2
Si5		50		
Y/F19-25	32	12	14	1.2
Y/F57-4	150	60	55	0.9
Y/F57-16H	155	75	75	1
Y/F57GGM2	165	63	75	1.2
Y/F58-1	50	29	26	0.9
Y/F58-6	30	15	25	1.7
Y/F58-7	150	63	55	0.9
Y/F58-7H	130	75	60	0.8
Y/F58-8	40	15	17	1.1
Y/F58-11	38	16	18	1.1
Y/F58-12	170	70	65	0.9
Y/F58-32	125	65	80	1.2
Au1	75	45	40	0.9
Au2	50	28	28	1
Au3	70	35	35	1
Au4	42	22	20	0.9
Au5	33	18	22	1.2

Tabelle 21: Aus NMR-Spektren ermittelter Gehalt in f.u. einiger Defekte (Bezeichnungen nach Kapitel 6.3). ('-' : nicht vorhanden, leeres Feld : nicht bestimmt)

Probe	Y ³⁺ (a)	Si ⁴⁺ (d)	Ca ²⁺ (c)	Pt ⁴⁺ (a) ¹	Pb ²⁺ (c)	Pb ⁴⁺ (c) ²
	s(d ₁),...	s(d ₁₀),s(a _{1,12})	s(d ₁₁),s(a ₁₁)	s(d ₁₂)	s(d ₁₄)	s(d ₁₅)
P1	0.003	0.0005	0.0005	-	-	-
P2	0.006	0.001	0.001	-	-	-
P3	0.003	0.006	0.0035	-	-	-
Ca1	0.01	-	<0.002	0.006	0.005	-
Ca4	0.01	-	0.009	0.008	0.001	-
Ca6	0.015	-	0.014	0.014	0.003	-
Ca8	0.02	-	0.033	0.02	-	-
Si1	0.007	0.005	-	<0.004	0.006	-
Si3	0.007	0.01	-		0.006	-
Si4	0.005	0.015	-	<0.004	0.006	-
Y/F57-16	0.024				0.03	0.015
Y/F57-16H	0.02				0.039	-
Y/F58-1	0.015				0.015	-
Y/F58-6	0.007	-	-	0.003	0.004	-
Y/F58-7	0.02	0.009		(0.03)	0.015	0.015
Y/F58-7H	0.018	0.015			0.02	-
Y/F58-8	0.008	-	-	0.005	0.007	-
Y/F58-8H	0.009	-	-	0.005	0.006	-
Y/F58-11	0.009	-	-	0.005	0.006	-
Y/F58-12	0.024				0.035	
Y/F58-12H	0.024				0.035	
Au1	0.008			<0.004	0.02	0.018
Au2	0.005				0.015	0.008
Au3	0.008			<0.004	0.021	0.021
Au4	0.004				0.006	0.004
Au5	0.004			0.002	0.006	0.005
Au1H	0.007	0.006			nicht aufgelöst (vgl. Abb.21)	
Au2H	0.005	0.002				
Au3H	0.008	0.004		<0.004		
Au4H	0.004					
Au5H	0.003					

¹ Ermittelt aus der Amplitude bei 64.3 MHz

² Abgeschätzt aus der Differenz der Intensitäten I(s(d₁₄)) - I(s(d₁₅))

Tabelle 22: Relaxationszeiten der Hauptlinien bei $T = 4.2 \text{ K}$.Fehlerangaben in Klammern: $2.1(2)$ bedeutet 2.1 ± 0.2 .

Probe	$T_1 \text{ (s)}$			$T_2 \text{ (ms)}$		
	d	a_1	a_2	d	a_1	a_2
P1	0.0056	0.0046	0.0047	10.2	8.5	7.5
P2	0.0069	0.0054	0.0056	12.1(2)	10.4(1)	8.3(1)
P3	2.1(2)	1.9(2)	1.9(2)	112(4)	168(4)	40.1(2)
Ca1	0.032(1)	0.030(1)	0.030(1)			
Ca4	0.12(2)	0.095(5)				
Ca6	0.31(1)	0.23(1)	0.26(1)			
Ca8		0.65(1)	0.61(1)			
Si1	0.080(2)	0.067(1)	0.068(1)	114(3)	110(2)	84(1)
Si3	0.025			34.0(2)		
Si4	0.001	0.008	0.008	13.7(5)	11.5(1)	5.5(1)
Si5		0.022(2)				
Y/F19-25	0.90(4)	15(2)	10.0(5)	230(20)	410(60)	90(5)
Y/F57-4	1.7(1)	4.9(2)	4.3(2)	30(5)	130(5)	12(1)
Y/F57-16H	1.5(1)	2.6(3)	3.4(1)	85(5)	330(10)	67(5)
Y/F57GGM2	1.2(2)	2.9(5)	2.9(3)	190(20)	400(50)	100(10)
Y/F58-1	1.0(2)	7(1)	8(1)	210(5)		
Y/F58-6	0.01			17.5(2)		
Y/F58-7	1.8(2)	7.6(6)	5.7(2)	40(10)	90(5)	9(1)
Y/F58-7H	1.4(2)	3.1(4)	3.8(2)	16(2)	80(10)	6.4(4)
Y/F58-8	0.012	0.009	0.009	20.2(2)	17.5(2)	15.4(2)
Y/F58-8H	0.008	0.01	0.008	19.8(2)	17.8(2)	16.0(1)
Y/F58-12	1.6(1)		4.1(4)	70(10)		
Y/F58-12H	1.4(1)	2.6(2)	2.5(1)	38(2)		
Y/F58-32	7.7(5)	6(1)	12(2)			150(20)
Au1	3.5(1)	15(2)	14(1)	70(3)	165(5)	16(1)
Au2	5.5(2)	34(4)	20(3)	83(2)	200(40)	30(1)
Au3	2.6(1)	11(1)	13.1(4)	43(1)	170(20)	24(2)
Au4	4.8(1)	27(1)	24(1)	35(1)	105(5)	15(1)
Au5	5.6(1)	21(1)	17(1)	120(3)	230(10)	56(1)
Au1H	1.1(1)	1.3(1)	1.0(1)			
Au2H	1.7(2)	2.3(1)	1.5(1)			
Au3H	2.5(1)	8.6(4)	7.6(4)			
Au4H	2.1(1)	5.0(3)	3.5(2)			
Au5H	3.3(3)	20(1)	18(1)			

7. Zusammenfassung

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß mit der Kernresonanz auch kleine Konzentrationen an Verunreinigungen und Defekten nachweisbar sind, wenn diese zu gut aufgelösten Satelliten im Spektrum führen. Der Vergleich verschiedener Probenserien erlaubt dann die Identifizierung der gefundenen Satellitenstruktur. So läßt sich der Antisite-Defekt $Y^{3+}(a)$ in allen untersuchten Proben finden. Dessen Konzentrationen liegen bei 0.1 % für undotierte polykristalline Proben und bei 0.4 % für nur schwach verunreinigte Schichten. Dies ist interessant, da dieser Defekt sonst nur indirekt z.B. über den Einfluß auf die Gitterkonstante beobachtet werden kann.

Bislang wurden nur Verunreinigungen von dreiwertigen Kationen untersucht. In diesem Fall besitzen die Satelliten und die Hauptlinien gleiche Linienbreiten. Dies gilt auch für den Antisite-Defekt $Y^{3+}(a)$. Erstmals wurde hier die ^{57}Fe -Kernresonanz zur Untersuchung von Verunreinigungen wie Ca^{2+} , Si^{4+} und Pt^{4+} neben Pb (siehe auch [Cam93]) eingesetzt. Bei diesen Verunreinigungen handelt es sich im YIG um 'geladene' Defekte, da sie Valenzen aufweisen, die von denen der Kationen des reinen YIG verschieden sind. Die jeweils erforderliche Ladungskompensation wirkt sich auf die NMR-Spektren aus, da die Breite der Hauptlinien proportional zu der Gesamtzahl der vorhandenen Defekte ist. Erstmals konnte gezeigt werden, daß Satelliten, die durch derartige 'geladene' Verunreinigungen verursacht werden, breiter als die entsprechenden Hauptlinien sind. Die Zunahme der Linienbreite der Satelliten wird mit einer lokalen Korrelation zu weiteren Defekten erklärt, die aus Gründen der Ladungskompensation benötigt werden.

Im Relaxationsverhalten zeigte sich, daß viele nur schwach verunreinigte Proben nicht die dort erwarteten langen Relaxationszeiten besitzen. Vielmehr weisen diese Proben oft eine sehr kurze longitudinale Relaxationszeit bei $T = 4.2\text{ K}$ auf. Die transversale Relaxationszeit wird bei diesen Bedingungen länger als die longitudinale, wobei der Grenzfall $T_2 = 2T_1$ erreicht wird. Das bedeutet, daß die Fluktuationen der transversalen Feldbeiträge ($\delta H^{\perp}$) dominieren. Dieses Relaxationsverhalten konnte in dieser Arbeit auf Fe^{2+} -Ionen und nicht, wie für YIG in der Literatur bisher, auf seltene Erden zurückgeführt werden. Dies bestätigen auch die Messungen der

optischen Absorption. Dort wurde die Existenz von zweiwertigem Eisen in YIG-Schichten zur Erklärung der sehr starken Absorption herangezogen [Ger93].

Das Signal/Rausch-Verhältnis in den NMR-Spektren wurde durch die Verwendung von Carr-Purcell Pulsfolgen mit Meiboom-Gill Phasenkorrektur (kurz CPMG) entscheidend verbessert. Diese erlauben es, in der gleichen Meßzeit wie bei der Hahnschen Spin-Echo-Folge teilweise mehr als 100 Signale aufzusummieren. Vor allem bei einer langen Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 kann so die Meßzeit drastisch verkürzt werden und so die Satellitenspektren in akzeptabler Zeit gemessen werden.

Zusammenfassend wurde damit die NMR-Pulstechnik im Rahmen dieser Arbeit zu einer besonders empfindlichen und hochauflösenden Methode der Fehlstellenuntersuchung in YIG weiterentwickelt und auf die Charakterisierung der für die optische Absorption wichtigen, 'geladenen' Verunreinigungen angewandt.

8. Literaturverzeichnis

- [Bee68] D. Beeman, P. Pincus
Phys. Rev. **166**, 359 (1968)
- [Ber90] V.N. Berzhanskii, S.N. Polulyakh
Sov. Phys. Solid State **31**, 1423 (1990)
- [Bor91] V.A. Borodin, V.D. Doroshev, T.N. Tarasenko, M.M. Savosta, P. Novák
J. Phys.: Condensed Matter **3**, 5881 (1991)
- [Cam92] A.A.G. Campos
Dissertation Universität zu Köln, Jül-2687 (1992)
- [Cam92B] A. Campos, H. Dötsch, H. Lütgemeier, P. Novák, S. Sure
Posterbeitrag zur EPS (1992), unveröffentlicht
- [Cam93] A. Campos, H. Lütgemeier, P. Novák
J. Magn. Magn. Mater. **125**, 279 (1993)
- [Car54] H.Y. Carr, E.M. Purcell
Phys. Rev. **94**, 630 (1954)
- [Car77] G.C. Carter, L.H. Bennett, D.J. Kahan
Metallic Shifts in NMR, Part I: Review Chapters NMR Tables
Pergamon, Oxford-New York-Toronto-Sydney-Paris-Frankfurt (1977)
- [DeG61] P.G. de Gennes, F. Hartmann-Boutron
Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris) **253**, 2922 (1961)
- [Don93] H. Donnerberg, C.R.A. Catlow
J. Phys.: Condens. Matter **5**, 2947 (1993)
- [Don94] H. Donnerberg, C.R.A. Catlow
Phys. Rev. B (im Druck)
- [Dor89] V.D. Doroshev, S.F. Ivanov, A.N. Molchanov, M.M. Savosta
Sov. Phys. Solid State **31**, 491 (1989)
- [Döt92] H. Dötsch, P. Hertel, B. Lührmann, S. Sure, H.P. Winkler, M. Ye
IEEE Trans. Mag. **28**, 2979 (1992)
- [Eng85] J. Englich, M. Brabenec, P. Novák, H. Lütgemeier
J. Magn. Magn. Mater. **50**, 74 (1985)
- [Eng90] J. Englich, P. Novák, H. Lütgemeier
Hyperfine Interactions **59**, 283 (1990)

- [Eng93] J. Englich, J. Kohout, P. Novák, H. Lütgemeier
Posterbeitrag EMMA'93 (1993), wird publiziert in IEEE Trans. Magn. (1994)
- [Gel78] S. Geller
in *Physics of magnetic Garnets*, Seite 2
North-Holland, Amsterdam-New York-Oxford (1978)
- [Ger93] R. Gerhardt
Diplomarbeit, Universität Osnabrück (1993)
- [Gla74] H.L. Glass, M.T. Elliott
J. Crystal Growth **27**, 253 (1974)
- [Gon67] R. Gonano, E. Hunt, H. Meyer
Phys. Rev. **156**, 521 (1967)
- [Hah50] E.L. Hahn
Phys. Rev. **80**, 580 (1950)
- [Han83] P. Hansen, K. Witter, W. Tolksdorf
Phys. Rev. B **27**, 6608 (1983)
- [Har63] F. Hartmann-Boutron
Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris) **256**, 4412 (1963)
- [Har64] F. Hartmann-Boutron
J. Appl. Phys. **35**, 889 (1964)
- [Här75] K.H. Härdtl
Amer. Ceram. Soc. Bull. **54**, 201 (1975)
- [Hee64] A.J. Heeger, T.G. Blocker, S.K. Ghosh
Phys. Rev. **134**, A399 (1964)
- [Hos86] Y. Hosoe, K. Takanashi, H. Yasuoka, R. Suzuki, Y. Sugita, S. Chikazumi
J. Phys. Soc. Jap. **55**, 731 (1986)
- [Hul75] J.K. Hulbert
J. Phys. E: Sci. Instrum. **9**, 283 (1976)
- [Jov92] C. Jovanovic, S. Sure, E. Clausing, C. Scharfschwerdt, M. Neumann, H. Alwes,
K. Lorenz, H. Dötsch, W. Tolksdorf, P. Willich
J. Appl. Phys. **71**, 436 (1992)
- [LeD73] K. Le Dang, P. Veillet, R. Krishnan
Phys. Rev. B **8**, 3218 (1973)
- [LeD74] K. Le Dang, P. Veillet, R. Krishnan
Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris) **278**, 1047 (1974)

- [Low74] I.J. Lowe, M. Engelsberg
Rev. Sci. Instrum. **45**, 631 (1974)
- [Mar80] M.L. Martin, G.J. Martin, J.J. Delpuech
Practical NMR Spectroscopy
Heyden, London (1980)
- [Mei58] S. Meiboom, D. Gill
Rev. Sci. Instrum. **94**, 688 (1958)
- [Miz66] T. Mizoguchi, M. Inoue
J. Phys. Soc. Japan **21**, 1310 (1966)
- [Mye69] S.M. Myers, H. Meyer, J.P. Remeika
J. Phys. Chem. Solids **30**, 2687 (1969)
- [Nov94] P. Novák
Private Mitteilung
- [Rie82] P.C. Riedi, G.D. Webber
J. Phys. F: Met. Phys. **13**, 1057 (1983)
- [Rob61] C. Robert, J.M. Winter
Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris) **253**, 2925 (1961)
- [Rob62] C. Robert, F. Hartmann-Boutron
J. Phys. Rad. **23**, 574 (1962)
- [Rob74] J.M. Robertson, M.J.G. van Hout, J.C. Verplanke, J.C. Brice
Mat. Res. Bull. **9**, 555 (1974)
- [Sch85] G. Schatz, A. Weidinger
Nukleare Festkörperphysik
Teubner, Stuttgart (1985)
- [Sha76] R.D. Shannon
Acta Cryst. **A32**, 751 (1976)
- [Sli78] C.P. Slichter
Principles of Magnetic Resonance (2. Aufl.)
Springer Series in Solid State Physics, Vol. 1., Berlin-Heidelberg-New York
(1978)
- [Spa64] M. Sparks
Ferromagnetic-relaxation Theory
McGraw Hill, New York (1964)
- [Spe61] E.G. Spencer, R.C. Le Craw, R.C. Linares Jr.
Phys. Rev. **123**, 1937 (1961)

- [Tol78] W. Tolksdorf, U. Wolfmeier
in Landolt-Börnstein, Neue Serie III 12a, 2 (1978)
- [Tuc78] A. Tucciarone
in Physics of magnetic Garnets, Seite 360
North-Holland, Amsterdam-New York-Oxford (1978)
- [Tur72] E.A. Turov, M.P. Petrov
Nuclear Magnetic Resonance in Ferro- and Antiferromagnets
Wiley, New York (1972)
- [VVI64] J.H. Van Vleck
J. Appl. Phys. **35**, 882 (1964)
- [Web81] G.D. Webber, P.C. Riedi
J. Phys. E: Sci. Instrum. **14**, 1159 (1981)
- [Win62] J.M. Winter
J. Phys. Rad. **23**, 556 (1962)
- [Win81] G. Winkler
Magnetic Garnets
Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden (1981)

Danksagung

Ganz herzlich danke ich Herrn Prof. Dr. W. Zinn für die Ermöglichung dieser Arbeit am Institut für Festkörperforschung im Bereich Magnetismus und Tieftemperaturphysik und für seine hilfreichen Anregungen.

Herrn Dr. H. Lütgemeier bin ich für seine ständige Ansprechbarkeit und seine wegweisende und motivierende Rolle bei der Betreuung dieser Arbeit zutiefst zu Dank verpflichtet.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Dötsch und seinen Mitarbeitern Herrn S. Sure und R. Gerhardt von der Universität Osnabrück für die vielen Diskussionen und Ihr beständiges Interesse am Themenkomplex der Kernresonanzuntersuchungen, vor allem aber für die Versorgung mit zahlreichen Proben, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Den Mitstreitern aus Prag, speziell Herrn Dr. P. Novák vom Institute of Physics und Dr. J. Englich von der dortigen Karlsuniversität, die die langjährige Tradition gemeinsamer Kernresonanzuntersuchungen an Eisengranatproben fortsetzten, was sich in vielen Messungen und Deutungen derselben niederschlug, die auch an wichtigen Punkten in diese Arbeit einfließen, bin ich zu sehr großem Dank verpflichtet. Dies gilt außerdem für die erwiesene Gastfreundschaft bei gegenseitigen Arbeitsbesuchen und für die angefertigten Mikrosondenmessungen.

Den zuständigen Mitarbeitern der Zentralabteilung für chemische Analysen des Forschungszentrums Jülich GmbH danke ich für die Untersuchungen einiger Proben.

Von den zahlreichen Gästen von nah und fern, die ein stets belebendes Element in der NMR-Arbeitsgruppe darstellten, möchte ich für die zuteilgewordene Hilfestellung und anregende Diskussionsbeiträge meinen Dank aussprechen, wobei insbesondere die Herren Dr. R. Michalak, Dr. A. Egorov, Dr. H.A.M. de Gronckel, Dr. I. Heinmaa und Dr. A.A.G. Campos zu nennen sind.

Nicht zu vergessen seien alle Mitarbeiter des Instituts, wobei Herr S. Schmenn für seine kritischen Anmerkungen zu Stilfragen, Herr C. Osthöver, dessen Verdienste hier nicht im Detail wiederzugeben sind, und die für Transportfragen zuständigen Kollegen hervorzuheben sind, denen mein Dank sicher ist.

JüI-2947

Juli 1994

ISSN 0944-2952