

**MASTER**

**Een NMR onderzoek aan Co/Pd multilagen en Co lagen**

Plompen, A.J.M.

*Award date:*  
1988

[Link to publication](#)

**Disclaimer**

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

**General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

Technische Universiteit Eindhoven  
Fakulteit der Technische Natuurkunde  
Vakgroep Vaste Stof

Een NMR onderzoek aan  
Co/Pd multilagen en Co lagen.  
A.J.M. Plompen.

Verslag van een afstudeer onderzoek  
in de groep Coöperatieve Verschijnselen  
van de Vakgroep Vaste Stof.

Begeleiding: ir. H.A.M. de Gronckel  
Afstudeerhoogleraar: prof.dr.ir. W.J.M. de Jonge

januari 1988

Het hier beschreven afstudeerwerk is nauw gerelateerd aan het onderzoek aan metallische multilagen, zoals die in een samenwerkingsproject met het Philips Natuurkundig Laboratorium wordt uitgevoerd.

## Inhoudsopgave.

pag.

### Samenvatting.

<b>Hoofdstuk 1.</b> Inleiding.	1
<b>Hoofdstuk 2.</b> Cobalt/palladium multilagen en cobalt lagen.	3
2.1. Inleiding.	3
2.2. De preparaten.	3
2.3. De structuur.	4
2.4. De magnetische anisotropie.	5
<b>Hoofdstuk 3.</b> Theorie.	8
3.1. Inleiding.	8
3.2. De spektra.	8
3.2.1. Wisselwerking tussen kernspin en omgeving.	8
3.2.2. Het spectrum van de Zeeman Hamiltoniaan.	11
3.2.3. Zuivere kwadrupool opsplitsing.	12
3.2.4. De hoog-veld benadering.	13
3.2.5. De laag-veld benadering.	19
3.3. Het hyperfijnveld en de elektrische veldgradiënt.	22
3.3.1. De bijdragen tot het hyperfijnveld.	22
3.3.2. De kontaktbijdrage.	24
3.3.3. De baanbijdrage.	25
3.3.4. De dipoolbijdragen.	27
3.3.5. De elektrische veldgradiënt.	33
<b>Hoofdstuk 4.</b> De spin echo techniek.	35
4.1. Inleiding.	35
4.2. Het principe van de spin echo techniek.	35
4.2.1. Overzicht.	35
4.2.2. Vrije precessie en relaxatie.	36
4.2.3. Excitatie met een rf-puls.	37
4.2.4. Het 'tweepuls' experiment en de echo.	39

4.3. De 'pulsed NMR'-opstelling.	41
4.3.1. Opbouw en werking.	41
4.3.2. De echohoogte.	44
4.3.3. Werkwijze bij een frekwentiespektrum.	45
4.3.4. Werkwijze bij een veldsweep.	45
4.4. Reproduceerbaarheid.	46
4.5. Resolutie.	47
4.6. rf veld inhomogeniteit ten gevolge van de indringdiepte.	49
4.7. 'Enhancement'.	50
4.7.1. Het verschijnsel.	50
4.7.2. Rotatie van de magnetisatie.	51
4.7.3. Oscillaties van de domeinwand.	54
4.7.4. Mogelijke gevolgen van enhancement.	56
4.7.5. Experimentele bewijzen voor enhancement.	57
<b>Hoofdstuk 5. Resultaten en interpretatie.</b>	60
5.1. Inleiding.	60
5.2. De metingen aan de multilagen.	60
5.2.1. De spektra in nulveld.	60
5.2.2. De spektra in veld.	64
5.2.3. Diskussie multilagen.	69
5.3. De metingen aan cobalt lagen.	73
5.3.1. Veldsweeps.	73
5.3.2. Frekwentie spektra van de 1,5 $\mu\text{m}$ cobalt laag.	78
5.3.3. Diskussie cobalt lagen.	80
<b>Hoofdstuk 6. Konklusies.</b>	83

Dankwoord.

Literatuur.

Appendix.

## Samenvatting.

Magnetisatie metingen hebben aangetoond, dat de voorkeursrichting van de magnetische anisotropie van Co/Pd multilagen bij afnemende Co laagdikte verandert. Met behulp van kernspin resonantie (NMR) is geprobeerd informatie te verkrijgen over mikroskopische veranderingen, die hieraan ten grondslag liggen. Hiertoe zijn van verscheidene multilagen en Co lagen de resonantie spektra bepaald en vergeleken met bestaande kennis betreffende Co NMR.

Uit de resultaten blijkt, dat er aan de Co/Pd grenslagen interdiffusie heeft plaatsgevonden over een dikte van drie à vier atoomlagen. De structuur van het cobalt in de multilagen is noch hcp, noch fcc, hetgeen waarschijnlijk veroorzaakt wordt door veelvuldig optredende fouten in de structuur. De voorkeursrichting van de magnetisatie van de Co/Pd multilagen blijkt voor de 20 Å en de 12 Å Co dikten in het vlak te liggen. Voor de 8 Å laag ligt de voorkeursrichting noch in het vlak, noch loodrecht erop.

De Co lagen van 1,5  $\mu\text{m}$  en 2000 Å dikte blijken de fcc-structuur te bezitten. De fcc structuur wordt in belangrijke mate verstoord door een veelvuldig optreden van foutief gestapelde 'close-packed' vlakken. Behalve de presentatie en interpretatie van de verrichte metingen vindt u in dit verslag een overzicht van de NMR-theorie aan dit type materialen en enkele kanttekeningen bij de gehanteerde meetwijzen.

## Hoofdstuk 1. Inleiding.

De laatste jaren bestaat er in de industrie een grote belangstelling voor recording media met een hogere informatie dichtheid dan tot nu toe gebruikelijk. Een methode waarmee dit mogelijk kan worden bereikt is de verticale magnetische recording. Om deze techniek te kunnen toepassen zijn er materialen nodig met een dusdanige magnetische anisotropie, dat de magnetisatie loodrecht op het oppervlak van het medium staat. Films bestaande uit multilagen van het ferromagnetische cobalt en het paramagnetische palladium voldoen aan deze eigenschap indien de laagdikte van het cobalt minder dan 7 Å bedraagt.

De ontdekking van dit type materialen was voor de groep Coöperatieve Verschijnselen en het Philips Natuurkundig Laboratorium een reden om in een samenwerkingsverband de magnetische eigenschappen van deze multilagen te onderzoeken. In dit kader werden magnetisatie, röntgen en ferromagnetische resonantie metingen gedaan aan op het Natuurkundig Laboratorium gefabriceerde preparaten. Een belangrijk deel van dit onderzoek is gericht op het gedrag van de magnetische anisotropie als functie van de laagdikte van het cobalt. Met name is hieruit gebleken, dat het oppervlak een belangrijke rol speelt.

In dit afstudeerverslag wordt bekeken of met kernspin resonantie, NMR, iets meer te vertellen is over de mikroskopische structuur van deze lagen. Met name is interessant of met deze techniek informatie is te verkrijgen over de invloed van de laagdikte van het cobalt op de structuur en over het grensvlak tussen cobalt en palladium en daaraan gekoppeld of de verandering in magnetische anisotropie gepaard gaat met mikroskopische structuur veranderingen. De reden, dat NMR voor het beantwoorden van dit type vragen geschikt wordt geacht, ligt in het feit dat de groottheden welke de NMR-spektra bepalen, te weten het hyperfijnveld en de elektrische veldgradiënt, bepaald worden door de ladings- en spinverdeling rondom de kernen.

Het NMR onderzoek aan ferromagnetische metallische multilagen met de opstelling voor gepulste NMR is voor deze groep de eerste kennis-making met dit onderzoeksgebied. Enerzijds werd de opstelling binnen

deze groep ontwikkeld ten behoeve van relaxatietijd studies anderzijds is de ervaring met NMR-spektra opgedaan met continue technieken bij isolatoren. Naast verkennende metingen aan vier multilagen met verschillende cobalt laagdikten en metingen aan enkele 'dikke' cobalt lagen is daarom ook de theorie van NMR-spektra in dit type materialen op een rijtje gezet.

Het onderzoek naar de NMR-spektra werd gestart eind 1985 onder leiding van ir. H.A.M. de Gronckel en bestond aanvankelijk uit een voorbereidende fase, waarin de gevoeligheid van de huidige opstelling werd getest en verbeterd. De samenwerking met de NMR-groep van het KFA uit Jülich in mei 1987 was voor ons een gelegenheid om te controleren in hoeverre de opstelling resultaten afleverde vergelijkbaar met een gepulste techniek van een iets andere opzet.

De opzet van dit verslag is als volgt: in hoofdstuk 2 wordt aangegeven welke preparaten zijn gebruikt en wat hiervan bekend is. In hoofdstuk 3 volgt een stuk theorie over enerzijds de aard van de spektra en anderzijds het hyperfijnveld en de elektrische veldgradiënt. Het experiment en de opstelling komen aan de orde in hoofdstuk 4. De resultaten worden gepresenteerd in hoofdstuk 5, waarna de konklusies volgen in hoofdstuk 6.

## Hoofdstuk 2. Cobalt/palladium multilagen en cobalt lagen.

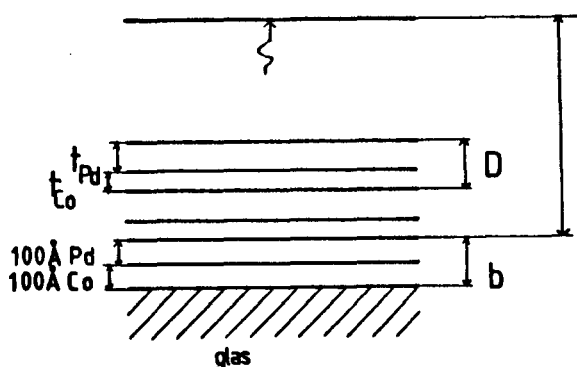
### 2.1. Inleiding.

In dit hoofdstuk wordt een overzicht gegeven van de gegevens over cobalt/palladium multilagen voor zover ze bekend zijn en voor zover ze in dit verslag van belang zijn. De geïnteresseerde lezer wordt verwezen naar het proefschrift van ir. H.J.G. Draaisma [DRA 88].

In paragraaf 2.2. wordt aangegeven hoe de multilagen waaraan NMR is gedaan er uitzien en hoe ze gemaakt zijn. In de volgende paragraaf, 2.3. wordt samengevat wat uit röntgen metingen tot nu toe over de structuur bekend is. In de laatste paragraaf, 2.4. wordt een kort overzicht gegeven over het gedrag van de magnetische anisotropie.

### 2.2. De preparaten.

De Co/Pd multilagen en de Co lagen zijn gemaakt op het Natuurkundig Laboratorium bij Philips. Op een glazen plaatje van  $12 \times 4 \text{ mm}^2$  is eerst een basis laag van  $100 \text{ \AA}$  Ti met daarop  $100 \text{ \AA}$  Pd opgedampt. Vervolgens wordt de periodieke structuur van afwisselend een laag cobalt en een laag palladium aangebracht. Het opdampen gebeurde bij kamertemperatuur. De verkregen gelaagde structuur is schematisch weergegeven in figuur 2.1.



Figuur 2.1. Een schematische weergave van een doorsnede door een multilaag.  $t_{\text{Co}}$ ,  $t_{\text{Pd}}$  en  $D$  zijn de dikte van een Co-laag, een Pd-laag en de modulatie lengte in de periodieke structuur. De periode  $D$  wordt  $N$  maal herhaald.



In tabel 2.1. zijn de parameters, zoals  $t_{Co}$ ,  $t_{Pd}$  en het aantal lagen van de gebruikte preparaten aangegeven.

multilagen	$t_{Co}$ (Å)	$t_{Pd}$ (Å)	N	basislaag (Å)
1	4,1	13,5	170	100 Ti+100 Pd
2	8,2	13,5	138	..
3	12,3	13,5	116	..
4	20	27	63	..
lagen				
1	1000		1	LiF
2	2000		1	glas
3	1,5 $\mu\text{m}$		1	glas

Tabel 2.1. Karakterisering van de gebruikte preparaten. De grootheden zijn gedefinieerd in figuur 2.1.

De cobalt laag van 1.5  $\mu\text{m}$  is opgesputterd en de laag van 2000 Å is opgedampt op glas.

Behalve de metingen aan deze preparaten is er een meting verricht aan een preparaat van 1000 Å Co opgedampt op LiF bij kamertemperatuur. Dit preparaat is afkomstig van het KFA in Jülich en is gebruikt om de NMR opstelling van de groep en die van het KFA te vergelijken.

### 2.3. De structuur.

Cobalt metaal heeft bij kamertemperatuur de hcp-structuur. Een andere kristal structuur, die voorkomt is de fcc-structuur. De fase overgang van hcp naar fcc ligt bij 400 °C. Het is echter geen uitgemakte zaak dat bij kamertemperatuur opgedampte preparaten de hcp structuur hebben en niet ten dele fcc zijn, zo er al bij lagen van 4 tot 10 atomen dik over zo'n structuur gesproken mag worden. De röntgen metingen tot dusver gedaan geven noch bij de dikke lagen noch bij de multilagen uitsluitel over de structuur. Zowel hcp als fcc of een mengsel van beide behoren tot de mogelijkheden.

Röntgen metingen aan multilagen laten een lijn zien welke is opgesplitst ten gevolge van de modulatielengte,  $D$ . Deze lijnen liggen in de buurt van de  $(111)_{\text{fcc}}$ -lijn van Pd, zodat algemeen wordt aangenomen, dat we te maken hebben met een dichtste bolstapeling van Co- en Pd--lagen [DRA 87]. TEM-metingen laten zien, dat er sprake is van textuur met de  $(111)$ -richting loodrecht op het preparaat. De lagen zijn polykristallijn. De oriëntatie van de assen in het vlak is willekeurig. Het beeld, dat men verder krijgt uit TEM-metingen is, dat de structuur veelvuldig stapelfouten vertoont. Bovendien blijken de kristalassen in het  $1,5 \mu\text{m}$  en het  $2000 \text{ \AA}$  preparaat willekeurig geöriënteerd te zijn.

Het is interessant te zien of met NMR de structuur informatie uit te breiden is. Vragen, die zich voordoen zijn: Is er sprake van een enkele fase en zo ja, is deze kubisch of hexagonaal? Kunnen we de bijdrage van de kernen uit het grensvlak onderscheiden? Wat is de invloed van de laagdikte van het cobalt; bij welke laagdikte gaat bijvoorbeeld textuur optreden?

In dit verslag wordt bekeken in hoeverre NMR geschikt is voor het beantwoorden van dergelijke vragen.

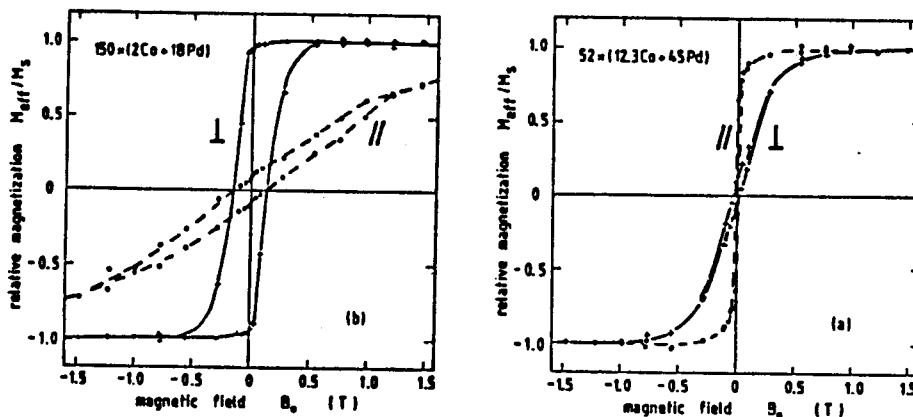
#### 2.4. De magnetische anisotropie.

Deze paragraaf is een korte toelichting op het gedrag van de magnetische anisotropie als functie van de laagdikte van het cobalt,  $t_{\text{Co}}$ . Het is met name dit gedrag, dat de materialen interessant maakt voor technische toepassing en fundamenteel onderzoek.

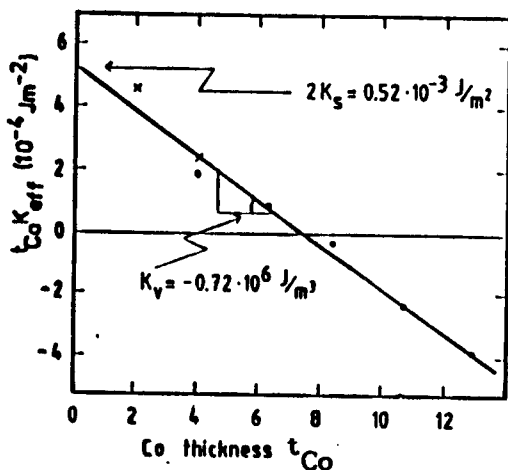
Het blijkt, dat bij Co/Pd multilagen de magnetisatie-kurve als functie van het uitwendig veld anders is wanneer het veld loodrecht op het oppervlak staat, als wanneer dit veld evenwijdig aan het vlak staat. Dit anisotrope gedrag wordt geïllustreerd in figuur 2.2.

De grootte van dit anisotrope gedrag wordt beschreven door de effectieve anisotropie energie per volume eenheid,  $K_{\text{eff}}$ . Deze is gedefinieerd als het oppervlak tussen de M-B kurven met veld loodrecht en veld evenwijdig aan het oppervlak. Als zodanig is dit het verschil

in energie nodig om het preparaat te verzadigen.  $K_{\text{eff}}$  wordt positief gedefinieerd, wanneer de voorkeursrichting van de magnetisatie loodrecht op het vlak staat.



Figuur 2.2. Magnetisatie-Uitwendig veld kurven voor twee multilagen van cobalt en palladium bij kamertemperatuur. De anisotropie blijkt uit het verschil tussen de magnetisatie-kurven voor veld loodrecht en evenwijdig aan het vlak [DRA 87].



Figuur 2.3. Het gedrag van  $K_{\text{eff}}$  als funktie van  $t_{\text{Co}}$ . Voor  $t_{\text{Co}} < 7$  is de normaal op het vlak 'easy-as', voor grotere  $t_{\text{Co}}$  is het vlak 'easy' [DRA 87].

Uit figuur 2.3. blijkt, dat  $t_{\text{Co}} \cdot K_{\text{eff}}$  voldoet aan een lineair verband (2.1.).

$$K_{\text{eff}} = K_v + \frac{2 K_s}{t_{\text{Co}}} \quad 2.1.$$

$K_v$  is de volume bijdrage tot de anisotropie en bedraagt  $-0,72 \cdot 10^6 \text{ Jm}^{-3}$ .  $K_s$  wordt geïnterpreteerd als de oppervlakte bijdrage en heeft de grootte  $0,26 \cdot 10^{-3} \text{ Jm}^{-2}$  [DRA 87]. De volume bijdrage bestaat uit bijdragen van de magnetostatische energie, de magnetokristallijne anisotropie en de magneto-elastische energie [CHI 64]. Elk van deze drie heeft dezelfde ordegrrootte als de hier aangegeven waarde [DRA 87].

Figuur 2.3. laat zien, dat  $K_{\text{eff}}$  positief wordt voor cobalt laagdikten dunner dan  $7.2 \text{ \AA}$ .

Een laatste interessante waarneming betreft de grootte van de verzadigingsmagnetisatie bij de multilagen. Het blijkt, dat deze groter is dan die van puur hcp- of fcc-cobalt. Dit is een aanwijzing, dat bij het paramagnetische palladium sprake kan zijn van een geïnduceerd magnetisch moment, zoals ook bij PdCo legeringen voorkomt [BOZ 61].

## Hoofdstuk 3. Theorie.

### 3.1. Inleiding.

NMR spektra worden bepaald door de wisselwerking van het magnetisch moment van de kern met het hyperfijnveld en de wisselwerking van het kwadrupoolmoment van de kern met de elektrische veldgradiënt.

In dit hoofdstuk wordt eerst bekeken hoe de spektra er uit komen te zien in een viertal limiet gevallen. Dit zal in latere hoofdstukken terug komen bij de interpretatie van de spektra. Tevens zal aan de hand van de literatuur worden aangegeven wat in bulk cobalt en palladium de stand van zaken is.

Het laatste deel van dit hoofdstuk behandelt de oorsprong van het hyperfijnveld,  $B_{hf}$  en de elektrische veldgradiënten, efg. Het betreft hier een oriënterend literatuur onderzoek naar welke effecten bijdragen tot bovengenoemde grootheden. Tevens wordt aangegeven wat in een dunne laag de invloed van deze effecten is.

### 3.2 De spektra.

#### 3.2.1. Wisselwerking tussen kernspin en omgeving.

Een kern met een kernspin,  $I$ , heeft een magnetisch moment,  $\mu_n$ . Dit magnetisch moment wordt gegeven door het produkt van  $\hbar I$  en de gyromagnetische verhouding van de kern,  $\gamma$  (3.1).

$$\mu_n = \gamma \hbar I \quad 3.1.$$

De wisselwerking met de magnetische inductie,  $B$ , ter plaatse van de kern wordt gegeven door de Zeeman Hamiltoniaan (3.2).

$$\mathcal{H}_Z = -\mu_n \cdot B \quad 3.2.$$

B is de som van alle magnetische inducties ter plaatse van de kern. Ze is de som van het uitwendige veld,  $B_{uitw}$ , en het hyperfijnveld,  $B_{hf}$ . Het hyperfijnveld is de som van alle mikroskopische velden ten gevolge van de magnetische momenten van elektronen en kernen in het preparaat.  $B_{hf}$  wordt vaak onderverdeeld in de bijdragen van het eigen atoom en het lokale veld ten gevolge van de magnetische momenten van de andere atomen. In dit verslag zal geen onderscheid tussen deze velden worden gemaakt tenzij hier bij de behandeling van de theorie of het experiment reden toe is.

Behalve een magnetisch moment heeft een kernspin groter dan  $\hbar/2$  ook een kwadrupoolmoment,  $eQ$ , ten gevolge van een niet perfect symmetrische ladingsverdeling. Iets dergelijks is te verwachten bij elliptische kernen. Het kwadrupoolmoment is een tensor grootte waarvan de sterkte  $eQ$  wordt berekend ten opzichte van de as evenwijdig met  $\langle I \rangle$  (3.3).

$$eQ = \int_{\text{kern}} dr \rho(r) r^2 (3 \cos^2 \vartheta - 1) \quad 3.3.$$

$\vartheta$  is de hoek tussen  $r$  en  $\langle I \rangle$ .

Het kwadrupoolmoment heeft een wisselwerking met de elektrische veldgradiënt,  $V_{kl}$ , ter plaatse van de kern. Deze wisselwerking is aanwezig, als de ladingsverdeling rondom de kern een symmetrie heeft, die lager is dan kubisch [BLE 67]. Uitgedrukt in spin operatoren is de Hamiltoniaan  $\mathcal{H}_Q$  (3.4, [ABR 62]).

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \{ 3I_z^2 + \eta(I_+^2 + I_-^2) - I(I+1) \} \quad 3.4$$

In de uitdrukking voor  $\mathcal{H}_Q$  is  $eq$  de sterkte van de efg,  $eq = V_{zz}$ , en is  $\eta$  de asymmetrie parameter,  $\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$ . De oriëntatie van de koördinaatassen ( $x', y', z'$ ) is evenwijdig gekozen met de hoofdrichtingen van de gradiënt tensor,  $V_{kl}$ . De keuze wordt bepaald door het criterium  $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ . Doorgaans wordt aangenomen, dat er geen elektronen op de kern zijn waardoor de efg voldoet aan de Laplace voorwaarde ( $\Delta V = 0$ ). Er zijn dan slechts twee efg parameters nodig om de

interaktie te beschrijven [BLE 67,CER 85]. In appendix 1 wordt aangegeven, dat 3.4. ook geldt indien er wel elektronen op de kern zijn. In dat geval moet de definitie van  $\eta$  en  $\eta$  gewijzigd worden [A1].

Meestal zijn beide interacties aanwezig, zodat de wisselwerking wordt beschreven door de som van  $\mathcal{H}_Q$  en  $\mathcal{H}_Z$  (3.5.).

$$\mathcal{H}_{\text{tot}} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_Q \quad 3.5.$$

De grootte van de opsplitsingen bij een bepaald hyperfijnveld en elektrische veldgradiënt wordt bepaald door de  $\gamma$  respektievelijk de  $Q$  van de kern. Voor cobalt en palladium staan deze vermeld in tabel 3.1.

kern	I	$\gamma/2\pi$ (MHz/T)	$Q$ $10^{-28} \text{ m}^2$	abun- dantie
$^{59}\text{Co}$	7/2	10.054	0.4	100 %
$^{105}\text{Pd}$	5/2	1.945	0.8	22,23%

Tabel 3.1. De kernspin,  $I$ , de gyromagnetische verhoudingen,  $\gamma$ , en de kwadrupoolmomenten,  $Q$ , van  $^{59}\text{Co}$  en  $^{105}\text{Pd}$  [GER 85].

Uit de tabel dat de gyromagnetische verhouding van cobalt ongeveer 5 maal zo groot is als die van palladium, terwijl het kwadrupoolmoment een faktor 2 kleiner is. Bij eenzelfde veldsterkte is de Zeeman wisselwerking bij cobalt dus vijf maal zo sterk als bij palladium, terwijl bij eenzelfde sterkte van de elektrische veldgradiënt de wisselwerkings energie bij palladium twee maal die van cobalt is. In de volgende paragrafen zal blijken, dat deze sterkte verhoudingen ook tot uiting komen in de frekwentie spektra.

In paragraaf 3.3. wordt uitgebreid ingegaan op de herkomst van  $B_{\text{hf}}$  en de efg. In de volgende sub-paragrafen beperken we ons daarom tot het aangegeven van de spektra in de limiet van:

- 1) Alleen hyperfijnveld (par. 3.2.2.).
- 2) Alleen efg (par. 3.2.3.).

- 3)  $B_{hf}$  opsplitsing veel groter dan efg opsplitsing (par. 3.2.4.).
- 4) efg opsplitsing veel groter dan de  $B_{hf}$  opsplitsing (par. 3.2.5.).

### 3.2.2. Het spektrum van de Zeeman Hamiltoniaan.

Bij afwezigheid van een kwadruPOOLinteractie is alleen de wisselwerking van het magnetische moment van de kern met het magnetische veld van belang. Het moment precedeert dan rond het magnetische veld ter plaatse van de kern met de Larmor frekwentie,  $\omega_L = \gamma B$ . Het energie spectrum  $E(m)$  bestaat uit  $2I+1$  ekwidistante nivo's met energie opsplitsing  $\hbar\omega_L$  (3.6.).

$$E(m) = -\gamma\hbar Bm \quad 3.6.$$

Hierin definiëert  $B_{e_z} = B_{hf} + B_{uitw}$  de kwantisatie richting (z), m is het magnetische kwantumgetal.

Er is in deze situatie één resonantie frekwentie,  $\nu_L = \omega_L / 2\pi$  (3.7.).

$$\nu_L = \gamma |B_{hf} + B_{uitw}| \quad 3.7.$$

Om een indruk te geven van de grootte van  $B_{hf}$  in cobalt en palladium lopen we even vooruit op paragraaf 3.3. De dominante bijdrage tot  $B_{hf}$  is de bijdrage van een elektronspin ter plaatse van de kern. Deze bijdrage is de contact term,  $B_{con}$ . Daarnaast zijn van belang de dipoolbijdrage en de baanbijdrage van het elektron,  $B_{dip}$  en  $B_{orb}$ .

Het totale hyperfijnveld in cobalt is in de orde van 20 T [POR 62], hetgeen een resonantie frekwentie van ongeveer 200 MHz betekent. Bij palladium is het iets gekompliceerder, omdat daar alleen een significant hyperfijnveld bestaat als er een moment aanwezig is op het atoom. In een veld van 1,4 T ligt deze bijdrage in de orde van 4 % van het uitwendige veld [SEI 64]. De korresponderende resonantie frekwentie ligt in de orde van 3 MHz voor  $^{105}\text{Pd}$ .



3.2.3. Zuivere kwadrupool opsplitsing.

Als er ter plaatse van de kern alleen een elektrische veldgradiënt aanwezig is, dan is er sprake van zuivere kwadrupoolinteractie ( $I > 1/2$ , 3.8.).

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \{ 3I_z^2 + \eta(I_+^2 + I_-^2) - I(I+1) \} \quad 3.8.$$

Het bijbehorende energie spectrum is in het geval van een axiale efg ( $\eta=0$ ) eenvoudig uit te drukken in het magnetische kwantumgetal,  $m$  (3.9).

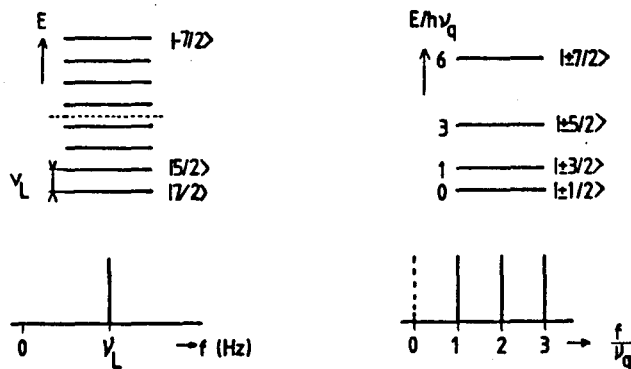
$$E_{ax}(m) = \frac{h\nu_q}{2} \{ m^2 - I(I+1)/3 \} \quad 3.9.$$

Met  $h\nu_q = \frac{3e^2 q Q}{2I(2I-1)}$ .

De resonantie frekwenties behorende bij deze energienivo's worden bepaald door de selectieregel voor magnetische overgangen  $\Delta m = \pm 1$  (3.10.).

$$\nu_{m \leftarrow m+1} = \nu_q |m+1/2| \quad 3.10.$$

Er is een duidelijk verschil met het geval, dat er sprake is van alleen een (hyperfijn) veld. We hebben te maken met meerdere frekwenties



Figuur 3.1. De opsplitsing van de energienivo's van een kern met spin  $I=7/2$  in het geval van alleen een Zeeman wisselwerking (a) en alleen een kwadrupool interactie met een axiaal symmetrische efg (b).

welke op een gelijke afstand  $\nu_q$  van elkaar af liggen (fig. 3.1.). De resonantie frekwenties behorende bij de overgangen  $|m\rangle \leftrightarrow |m+1\rangle$  en  $|m\rangle \leftrightarrow |m-1\rangle$  zijn hetzelfde. In het geval van een cobalt kern ( $I=7/2$ ) zijn er 4 frekwenties en in het geval van palladium ( $I=5/2$ ) 3.

Zoals vermeld geldt de hierboven gegeven vorm voor het spectrum alleen voor axiaal symmetrische efg's. Dat wil zeggen, dat in het vlak loodrecht op de z-(hoofd)richting de kernspin I geen voorkeur heeft voor een bepaalde richting ( $V_{xx}=V_{yy}$ ). Zo'n symmetrie treedt alleen op wanneer de omgeving van de kern een symmetrie-as bezit die meer dan tweetallig is [ABR 62]. Voorbeelden hiervan zijn alle roosters met minimaal orthorombische symmetrie. In kubische of bolsymmetrische omgevingen is de symmetrie zelfs zodanig, dat er geen kwadrupoolwisselwerking is.

Het frekwentie spectrum van palladium (fcc-structuur) en fcc-cobalt vertoont vanwege bovengenoemde reden geen kwadrupoolopsplitsing. Het frekwentie spectrum van hcp-cobalt vertoont deze opsplitsingen wel. Voor de grootte hiervan worden in de literatuur waarden tussen 190 kHz en 250 kHz gerapporteerd [FEK 78, BRÖ 78, KAW 72].

#### 3.2.4. De hoog-veld benadering.

Er is in cobalt bulk sprake van een sterk hyperfijnveld in combinatie met een relatief zwakke efg (par 3.2.2/3.). De ligging van de energienivo's wordt dus voornamelijk bepaald door het hyperfijnveld. Deze situatie is waarschijnlijk ook van toepassing in de Co/Pd multilagen. In deze lagen is echter een verre van perfecte structuur aanwezig. Bovendien heeft een signifikant deel van de Co atomen één of meer Pd atomen als naaste buur met een andere ion-lading en andere rooster parameters (roostermisaanpassing: 9,1% [DRA 87]). De kwadrupool opsplitsing zou daarom belangrijk groter kunnen zijn dan in het geval van bulk cobalt. Op grond van berekeningen verwachten we dat ook in dit geval de hyperfijn wisselwerking voor wat betreft het cobalt domineert (par. 3.3.5.).

Om het spectrum van  $\mathcal{H}_{tot}$  te bepalen kan de kwadrupool Hamiltoniaan het beste worden uitgedrukt met behulp van de hoeken  $\theta$  en  $\varphi$ , welke de

richting van het veld ten opzichte van de hoofdasen van de efg tensor definiëren. De z-as wordt langs het veld gekozen (3.11.).

$$\mathcal{H}_{\text{tot}} = -h\nu_L I_z + \nu_q \{ 3I_z^2 \cos^2 \theta + 3I_x^2 \sin^2 \theta - 3 \sin \theta \cos \theta (I_x I_z + I_z I_x) - I(I+1) \} \quad 3.11.$$

In dit geval is  $\eta=0$ . Het meer algemene geval ( $\eta \neq 0$ ) is terug te vinden bij de Jonge [JON 69]. Als we storingsrekening toepassen dan zijn de eigentoestanden van  $I_z$  de geëigende toestanden om als uitgangspunt te dienen. De verwachtingswaarde van  $\mathcal{H}_{\text{tot}}$  in de toestand  $|m\rangle$  geeft de energie in eerste orde. De correctie op  $E_0(m) = -h\nu_L m$  is  $E'(m)$  (3.12., [JON 69]).

$$E^0(m) = -\nu_L m \quad 3.12.$$

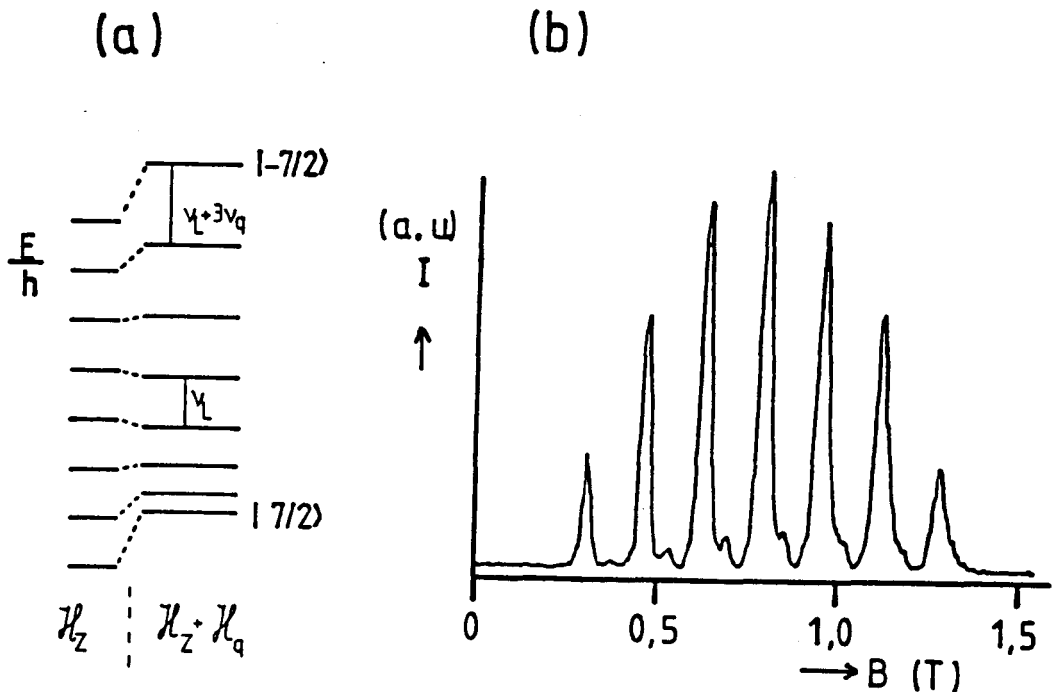
$$E'(m) = \frac{\nu_q}{4} (m^2 - I(I+1)/3) (3 \cos^2 \theta - 1)$$

Hieruit volgt, dat het frekwentie spectrum er in eerste orde uit ziet als  $\nu'_{m \leftarrow m+1}$  (3.13.).

$$\nu'_{m \leftarrow m+1} = \nu_L - \frac{\nu_q}{4} (2m+1) (3 \cos^2 \theta - 1) \quad 3.13.$$

Deze eerste orde berekening laat zien, dat de ene frekwentie  $\nu_L$  wordt opgesplitst in  $2I$  lijnen met gelijke onderlinge afstand. Ze liggen bij halftallige spins symmetrisch rond de niet verschoven centrale overgang  $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ . De niet centrale lijnen worden de satelliet lijnen genoemd (fig. 3.2.).

De grootte van de opsplitsing is afhankelijk van de hoek tussen veld en z'-as van de efg tensor. Ze is maximaal  $\nu_q$  bij  $\theta=0$  en is minimaal als  $\theta \approx 53^\circ$ . In een éénkristal met een uniform veld ter plaatse van de kernen is dus het beeld te zien van figuur 3.2. Indien het veld ter plaatse van de kernen bepaald wordt door het uitwendige veld dan is het mogelijk door draaiing van het kristal ten opzichte van de veldrichting de hoek  $\theta$  te veranderen, zodat de grootte van de opsplitsing groter of kleiner wordt volgens 3.13.



Figuur 3.2. a) Verschuiving van de energienivo's van de Zeeman Hamiltoniaan,  $\mathcal{H}_Z$ , bij een spin-7/2 systeem door de kwadрупool wisselwerking,  $\mathcal{H}_Q$ , in de hoog-veld limiet. b) De kwadрупool opsplitsing in het frekwentie spectrum van de centrale lijn bij  $^{59}\text{Co}$  ( $I=7/2$ ) zoals die in de praktijk wordt waargenomen in het monokristallijne hexagonale  $\text{CsCoCl}_3$ . We zien 7 ekwidistante lijnen; de centrale en zes satelliet lijnen. De meting werd verricht bij één frekwentie 492,5 MHz en variabel veld. Resonantie treedt op voor velden met  $\nu_{m \leftarrow m+1} = 492,5 \text{ MHz}$  (3.13.). Het veld ligt langs de c-as. De temperatuur  $T=4,2 \text{ K}$ . [KUB 79].

Vaak is het preparaat geen éénkristal maar min of meer polykristallijn, zodat de oriëntatie van de kristallietjes en daarmee de oriëntatie van de hoofdassen van de efg tensor willekeurig is. Ook van de door ons gebruikte preparaten is bekend, dat er sprake is van een polykristallijne structuur. We zullen er daarom hier nader op ingaan.

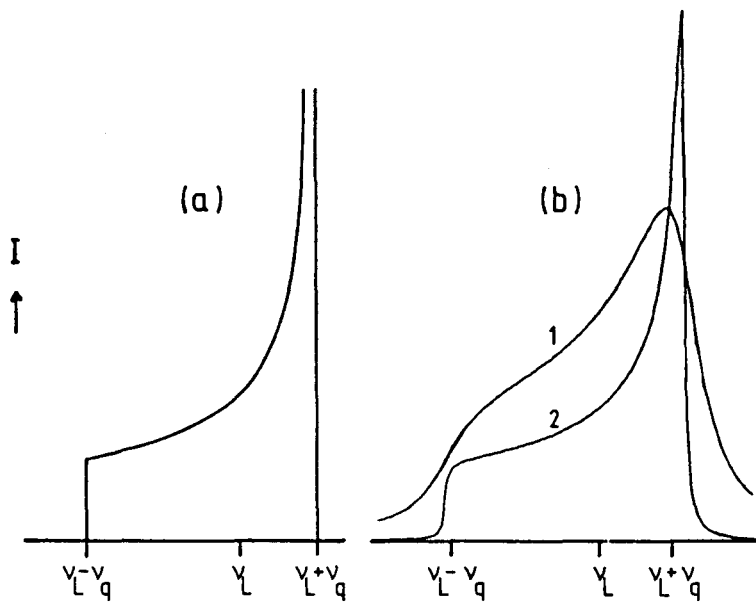
Wanneer in een preparaat ter plaatse van de kernen een uniform magneetveld aanwezig is dan zal de hoek van dat veld met de assen van de efg tensor van kristalliet tot kristalliet verschillen. Als de

oriëntatie van deze kristallieten volslagen willekeurig is, dan zullen van een satelliet lijn alle frekwenties tussen  $\nu_L - \nu_q(m+1/2)$  en  $\nu_L + \nu_q(m+1/2)/2$  voorkomen. De intensiteit wordt daarbij over dit frekwentie gebied uitgesmeerd volgens de verdeling  $P(\nu)$  (3.14, [ABR 62]).

$$P(\nu)d\nu = \frac{1}{\Delta\nu_0\sqrt{3}}\left(1+\frac{2\nu}{\Delta\nu_0}\right)^{-1/2} \quad 3.14$$

$\Delta\nu_0 = -\nu_q(m+1/2)$ ,  $\nu = \nu_{m \leftarrow m+1} - \nu_L$ .  $P(\nu)=0$  buiten het frekwentie gebied tussen  $\nu_L - \nu_q(m+1/2)$  en  $\nu_L + \nu_q(m+1/2)/2$ .

In figuur 3.3. is het resultaat voor één satelliet lijn geschetst.



Figuur 3.3. a) De theoretische verdeling van resonantie frekwenties behorende bij een satelliet lijn in een polykristallijn preparaat met een axiale efg in de hoog-veld benadering [GER 85]. b) Dezelfde verdeling ten gevolge van symmetrische lijnverbreding met een Lorentz funktie van totale breedte  $0,7 \cdot \nu_q$  (1) en  $0,04 \cdot \nu_q$  (2) [GER 85].

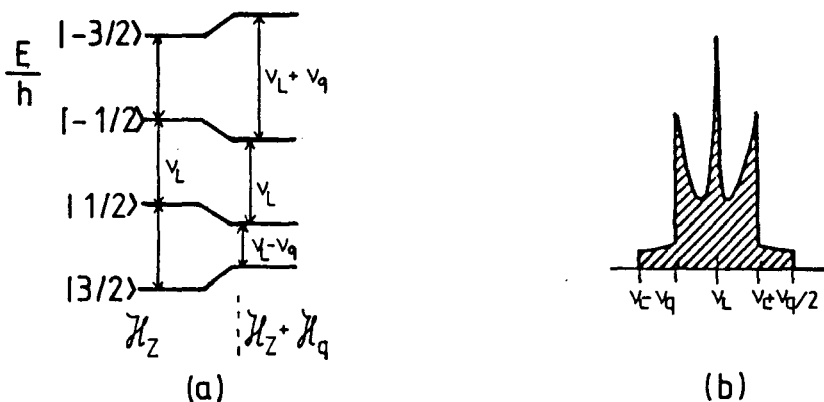
Zoals uit de figuur blijkt worden de resonantie frekwenties van de satelliet uitgesmeerd rond de centrale frekwentie,  $\nu_L$ . Onder en boven  $\nu_L$  bevindt zich even veel intensiteit. Een maat voor de grootte van

deze uitsmering bij de satelliet is de afstand van het maximum tot de centrale lijn. Dit is  $\nu_q(m+1/2)/2$ . De asymmetrie in de verdeling van resonantie frekwenties van een satelliet is het gevolg van de grotere dichtheid van oriëntaties loodrecht op de symmetrie as in combinatie met de hoekafhankelijkheid van de opsplitsing (3.14, [ABR 62,GER 85]). In het geval van de centrale lijn is er verbreding door een hoekafhankelijke verschuiving in tweede orde. In dit geval geven we naar Bloembergen als maat voor de uitsmering de standaard deviatie  $\sqrt{\langle(\Delta\nu)^2\rangle}$  (3.15, [BLO 53]):

$$\sqrt{\langle(\Delta\nu)^2\rangle}_{-1/2 \leftrightarrow 1/2} = 0.967 \frac{\nu_q^2}{16\nu_L} (I(I+1)-3/4) \quad 3.15.$$

Hieruit blijkt, dat ook de centrale lijn ( $\nu_L$ ) verbreed wordt, maar dat de verbreding een faktor  $\nu_q/\nu_L$  kleiner is dan die van de satelliet lijnen.

Zoals reeds eerder vermeld treden er in het geval van een spinsysteem met  $I=7/2$  6 satelliet lijnen op. De verbreding van ieder van die lijnen in een polykristallijn preparaat wordt beschreven door  $P(\nu)$ . Het totale spektrum zal derhalve bestaan uit een superpositie van zes dergelijke 'lijnen' plus de centrale frekwentie (fig. 3.4.).



Figuur 3.4. a) Energie verschuiving in de hoog-veld benadering van een spin-3/2 systeem voor één hoek  $\theta$  (vergelijk fig. 3.3.). b) Het spektrum in een polykristallijn preparaat in het geval van een axiale efg [GER 85].

Uit deze figuur blijkt, dat de satellieten symmetrisch rond de centrale frekwentie zijn gegroepeerd. Er zijn dus zeven pieken ( $I=7/2$  voor  $^{59}\text{Co}$ ) met een ondelinge afstand  $\nu_q/2$ , die hoek onafhankelijk is. In werkelijkheid treden er extra komplikaties op waardoor het scherp gepiekte spektrum een iets ander karakter krijgt. In de afzonderlijke éénkristallen is sprake van verbreding door een inhomogene verdeling van dipolaire velden (par.3.3.4., fig. 3.4.) of een inhomogene verdeling van elektrische veldgradiënten. De lijnvorm van de resonanties in alle bijdragende éénkristallen heeft dus al een zekere breedte waardoor de som over de kristallietjes een afgetopt en minder scherp karakter krijgt.

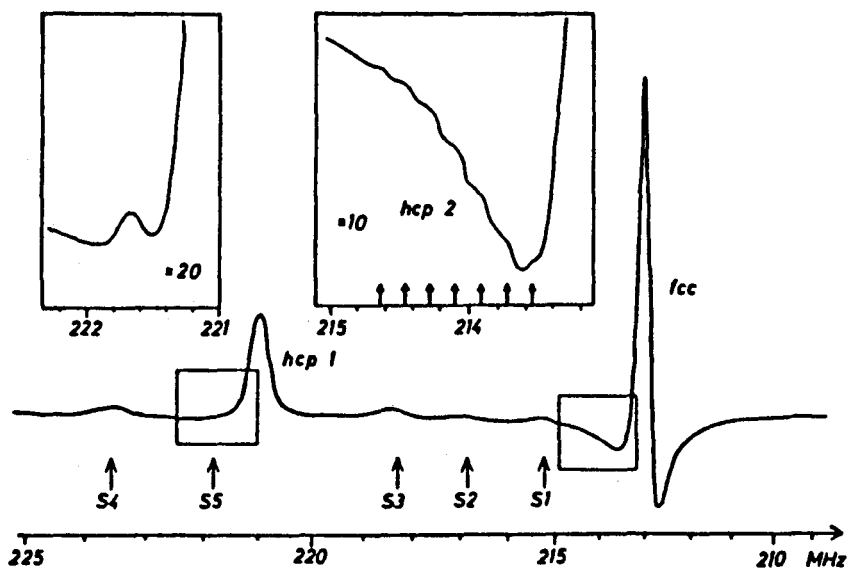
Het is niet altijd zo, dat er in de hoog-veld benadering sprake moet zijn van meerdere resonanties in het spektrum. Behalve de situatie met onderscheidbare resonanties zijn er twee limiet gevallen, waar maar één resonantie optreedt.

1)  $\delta \geq \nu_q$  : De lijnen met een eigen breedte  $\delta$  overlappen en het resultaat is één brede lijn.  $\delta$  is het gevolg van inhomogene verbreding. De totale breedte is in de orde van  $\delta + I\nu_q$ .

2)  $\nu_q > \Delta$  : Hier symboliseert  $\Delta$  de maximale breedte van een lijn voor hij door verbreding zo laag in intensiteit wordt, dat hij in de ruis van de detektor verdwijnt. De satellietlijnen voldoen voor kleinere  $\nu_q$  aan deze voorwaarde dan de centrale resonantie. In een aantal gevallen blijft alleen de centrale overgang over. De breedte van deze lijn is dan  $\delta$  of de breedte uit 3.15 [ABR 62].

Voor hcp-cobalt zijn waarden voor  $\nu_q$  gerapporteerd tussen 190 en 250 kHz. De breedte van de  $5/2 \leftrightarrow 7/2$  overgang is in dat geval 3 maal  $\nu_q$ , ofwel 570 kHz tot 750 kHz. De andere lijnen hebben hun pieken liggen binnen dit gebied. Slechts in twee gevallen zijn deze lijnen opgesplitst waargenomen ([BRÖ 78, KAW 72], fig. 3.5). In veel gevallen wordt in hcp-cobalt en in laagstructuren slechts één brede lijn gezien ([FEK 78]).

Tot nu toe is steeds uitgegaan van symmetrische veldgradiënten. Het is echter niet uitgesloten, dat in bijvoorbeeld laagstructuren asymmetrische veldgradiënten aanwezig zijn en dan met name bij de atomen aan het oppervlak. Omdat we naar alle waarschijnlijkheid bij de



Figuur 3.5. De resonanties van een cobalt preparaat in nulveld bij 295 K. In de uitvergroting is de kwadrupool opsplitsing te zien bij de hcp-resonantie voor  $M_{1c}$ -as [BRO 78]. Tevens is te zien, dat de andere hcp resonantie  $M_{1c}$ -as niet opgesplitst wordt waargenomen. De pijlen S1 t/m 5 geven posities van stapelfouten weer [TOT 61].

cobalt resonanties geen gedetailleerde kwadrupool opsplitsingen zullen zien (fig. 3.5.) lijkt het me verstandig dit onderwerp te laten rusten tot het experiment anders vraagt. De geïnteresseerde lezer wordt verwezen naar Abragam [ABR 62].

### 3.2.5. De laag-veld benadering.

Deze benadering behelst een kwadrupool opsplitsing welke veel groter is dan de Zeeman opsplitsing ( $\nu_q \gg \nu_L$ ). Hoewel volgens de literatuur in cobalt deze limiet niet aan de orde lijkt te zijn, is het toch instructief te zien hoe dit geval zich onderscheidt van de hoog-veld benadering.



Ook nu laten de energienivo's zich benaderen met behulp van eerste orde storingsrekening. We nemen  $\mathcal{H}_Q$  als uitgangspunt en  $\mathcal{H}_Z$  is de storing. Deze laatste geven we weer met behulp van de hoeken  $\theta$  en  $\varphi$ , die de oriëntatie van het veld ten opzichte van de hoofdassen van de efg tensor bepalen (3.16).

$$\mathcal{H}_Z = -h\nu_L \{ I_z \cos\theta + \sin\theta(I_+ e^{-i\varphi} + I_- e^{+i\varphi}) \} \quad 3.16.$$

De eerste orde energie correctie,  $E'(m)$ , wordt gegeven door de verwachtingswaarde van  $\mathcal{H}_Z$  :

$$E'(m) = -h\nu_L m \cos\theta \quad 3.17.$$

$$|m| > 1/2$$

De nivo's met  $m = \pm 1/2$  zijn ontaard en gekoppeld via  $\mathcal{H}_Z$  met als gevolg, dat ontaarde storingsrekening is vereist [ABR 62]. Deze berekening leidt tot twee eigentoestanden,  $|+\rangle$  en  $|-\rangle$ , welke een lineaire combinatie zijn van de oorspronkelijke twee eigentoestanden (3.18.).

$$|+\rangle = |1/2\rangle \cos\delta + |-1/2\rangle \sin\delta \quad 3.18.$$

$$|-\rangle = -|1/2\rangle \sin\delta + |-1/2\rangle \cos\delta$$

$$\text{met: } \tan\delta = \{(g-1)/(g+1)\}^{1/2}$$

$$\text{en: } g = \{ 1 + (1+1/2)^2 \tan^2\theta \}^{1/2}$$

De bijbehorende energieën  $E_+$  en  $E_-$  zijn (3.19.).

$$E_{\pm} = \pm 1/2 g h\nu_L \cos\theta \quad 3.19.$$

De bij de overgang tussen deze twee toestanden behorende resonantie frekwentie bedraagt  $g h\nu_L \cos\theta$ . De  $| \pm 3/2 \rangle$  toestanden hebben beide met de toestanden  $| \pm \rangle$  een  $\Delta m = \pm 1$  overgang (tenzij  $\theta = 0$ ). In het meest algemene geval geeft dit dus vier resonanties, waarvan er twee verdwijnen als  $\theta$  nul wordt (3.20, [ABR 62]).

$$v_{3/2 \leftrightarrow +} = v_q - \frac{3-g}{2} v_L \cos\theta \quad 3.20.$$

$$v_{-3/2 \leftrightarrow -} = v_q + \frac{3-g}{2} v_L \cos\theta$$

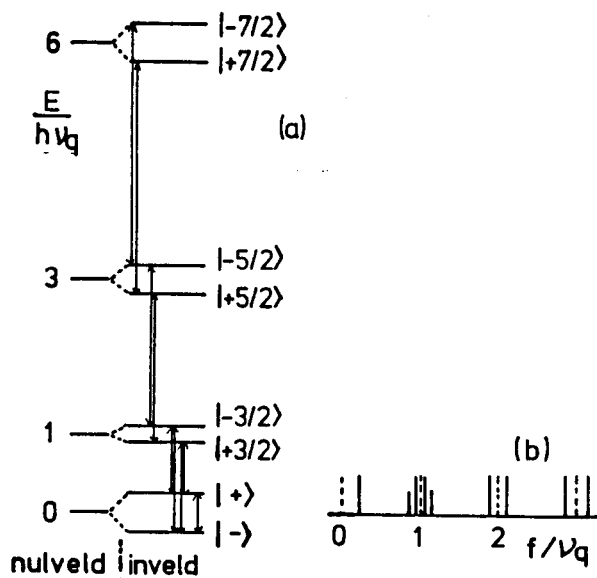
$$v_{3/2 \leftrightarrow -} = v_q - \frac{3+g}{2} v_L \cos\theta$$

$$v_{-3/2 \leftrightarrow +} = v_q + \frac{3+g}{2} v_L \cos\theta$$

Dit in tegenstelling tot de overgangen die niet een  $m=\pm 1/2$  toestand als begin- of eindtoestand hebben. Deze splitsen op tot twee lijnen met een onderlinge afstand van  $v_L \cos\theta$  (3.21.).

$$v'_{m \leftrightarrow m+1} = v_q(m+1/2) - v_L m \cos\theta \quad (m > 0) \quad 3.21.$$

$$v'_{-m-1 \leftrightarrow m} = v_q(m+1/2) + v_L m \cos\theta \quad (m < 0)$$



Figuur 3.6. a) De opsplitsing van de energienivo's in de laag-veld benadering zonder veld en inveld en b) een schets van de bijhorende opsplitsingen in het frekwentie spectrum (- - - nulveld, — inveld).

Het is duidelijk dat, als we met dit type spektra te maken hebben de resonanties als functie van het uitwendig veld uit elkaar of naar elkaar toe bewegen. En als het oplossend vermogen het toestaat zien we groepen van één, twee of vier lijnen.

Aangezien bij polykristallijne materialen alle mogelijke hoeken  $\theta$  voorkomen zullen alle frekwenties tussen de maximale en minimale op-splitsing voorkomen. De verdeling is frekwentie onafhankelijk ( $P(\nu) = \nu_L/2$ ), hetgeen een gevolg is van de hoekafhankelijkheid (3.20, 3.21, [ABR 62]).

### 3.3. Het hyperfijnveld en de elektrische veldgradiënt.

#### 3.3.1. De bijdragen tot het hyperfijnveld.

In paragraaf 3.2.1. is het hyperfijnveld gedefinieerd als het veld ter plaatse van de kern, veroorzaakt door de magnetische momenten van elektronen en kernen in het preparaat. De belangrijkste bijdragen tot het hyperfijnveld zijn 1) De kontaktterm  $B_{con}$ .

2) Het dipoolveld  $B_{dip}$  van de elektronspins.

3) De baanterm,  $B_{orb}$ , welke het veld ten gevolge van de beweging van de elektronen in rekening brengt.

Voor een enkel elektron,  $i$ , zijn deze bijdragen gegeven door  $B_{con,i}$ ,  $B_{dip,i}$ ,  $B_{orb,i}$  (3.24, [ABR 62]).

$$B_{hf,i} = B_{con,i} + B_{dip,i} + B_{orb,i} \quad 3.24$$

$$B_{con,i} = - \frac{\mu_0}{4\pi} g\mu_B |\psi_i(0)|^2 \frac{8\pi}{3} \langle \langle s_i \rangle \rangle$$

$$B_{dip,i} = - \frac{\mu_0}{4\pi} g\mu_B \left\langle \frac{3(r \otimes r) - r^2 I}{r^5} \right\rangle \langle \langle s_i \rangle \rangle$$

$I$  is hier de eenheidsmatrix,  $\otimes$  is het dyadisch produkt.

$$B_{orb,i} = - \frac{\mu_0}{4\pi} g\mu_B \left\langle \frac{1}{r_i} \right\rangle$$

Hier is  $g$  de Landé-faktor van het elektron,  $\mu_B$  het bohrmagneton,  $l_i$  het baanimpulsmoment van het elektron ten opzichte van de kern,  $s_i$  de elektronspin en  $r_i$  de afstand tot de kern.

Met  $\langle\langle s_i \rangle\rangle$  wordt het thermisch gemiddelde van  $s_i$  bedoeld. De uitdrukkingen waarin dit voorkomt zijn geldig, als de elektronspin fluktuaties typische frekwenties hebben, die veel groter zijn dan de typische kernspin frekwenties. Dit laatste komt voor als er een exchange koppeling bestaat tussen de elektronspins. Een exchange koppeling van 1K geeft typische frekwenties in de buurt van  $10^{10}$  Hz. In cobalt ( $J \approx 200$  K, [BRA 66]) is dus ruimschoots aan de voorwaarde voldan.

In de meeste gevallen dragen meerdere elektronen bij tot het hyperfijnveld van een kern. Het totale hyperfijnveld wordt verkregen een sommatie van de afzonderlijke bijdragen (3.25, [ABR 62]).

$$B_{hf} = \sum_i B_{hf,i} \quad 3.25.$$

De grootte van het hyperfijnveld (en de bijdragen  $B_{con}$ ,  $B_{dip}$ ,  $B_I$ ) kan sterk variëren voor verschillende ionen [NAR 68]. De grootteorden van de bijdragen zijn als volgt af te schatten voor de verschillende ionen in magnetische materialen [NAR 68]:

- 1) **Niet magnetische ionen:** Het hyperfijnveld wordt bepaald door de dipoolvelden van omringende spins.  
Grootteorde:  $10^{-2}$  -  $10^{-1}$  T.
- 2) **Cedeeltelijk magnetische ionen:** Dit zijn ionen, waarop een magnetisch moment wordt geïnduceerd door een magnetische buur. Hierdoor ontstaan kontakt en dipool bijdragen ten gevolge van de eigen spin van het ion.  
Grootteorde:  $10^{-1}$  -  $10^0$  T.
- 3) **Magnetische ionen:** Hieronder vallen alle ionen met een magnetisch moment en de materialen waarin deze voorkomen behoren tot de para-, ferro- en antiferromagneten. De belangrijkste bijdrage is nu de kontakterm.  
Grootteorde:  $10^0$  -  $10^3$  T.

De feitelijke berekening van  $B_{hf}$  voor de verschillende ionen is verre van eenvoudig. Voor zover bekend is er nog geen volledige theoretische verklaring gegeven voor hcp-cobalt, fcc-cobalt en legeringen of multilagen van deze materialen.

Het belangrijkste experimenteel vastgestelde feit is, dat het hyperfijnveld antiparallel staat met de spin op het atoom [POR 62]. Omdat de kontakt bijdrage op een evenredigheids konstante na evenwijdig is met de spin op het atoom wordt dit de isotrope bijdrage genoemd. De grootte van het isotrope deel van het hyperfijnveld is voor cobalt in de orde van 20 T (21,7 T bij fcc, 22,4 T bij hcp en 21,5 T voor 0,5 at.% Co in Pd [FEK 78, EHA 62]). De belangrijkste bijdrage tot dit isotrope negatieve hyperfijnveld levert de kontaktterm [JAN 79]. De baanterm levert nog een positieve isotrope bijdrage tot dit veld [FEK 78].

In hcp cobalt is gevonden, dat er een richtings afhankelijke bijdrage aanwezig kan zijn, welke een variatie van het hyperfijnveld als functie van de hoek tussen de spinrichting en de c-as tussen 22,0 T en 22,8 T geeft [FEK 78](3.26.).

$$B_{hf} = -B_0 + B_1 (3\cos^2\theta - 1)/2 \quad 3.26.$$

$$B_0 = 22,5 \text{ T}, B_1 = 5,73 \text{ T}$$

De richtingsafhankelijke bijdrage,  $B_1$ , kan niet het gevolg zijn van de kontaktterm (3.24.). De baanbijdrage en de dipoolbijdrage van het eigen atoom werden hiervoor aangedragen en de overeenstemming met het experiment was goed. Om deze reden wordt het model voor de baanbijdrage gegeven in paragraaf 3.3.3.

Een opvallend gegeven is de grote breedte van cobalt-resonanties de kleinste breedte in het artikel met de meest uitgebreide studie van cobalt [FEK 78] gaf een minimale breedte van 0,1 T in termen van het hyperfijnveld. Dit werd daar geweten aan inhomogene dipoolvelden. Een beschouwing hierover volgt in par. 3.2.4.

### 3.3.2. De kontakt bijdrage.

Het eerste wat opvalt aan de kontaktbijdrage is, dat hij alleen bijdraagt indien de waarschijnlijkheidsdichtheid van het elektron ter plaatse van de kern niet nul is. Deze wisselwerking heeft dus geen enkele dracht, vandaar de naam. Elektron toestanden, die aan de 'kontakt-voorwaarde' voldoen zijn s-elektronen uit de 'core' van het atoom en geleidingselektronen met s-karakter.

Het tweede typische kenmerk is het isotrope karakter: De kontakt bijdrage van één elektron staat antiparallel met de spin van het elektron en de koppelingskonstante is richtingsonafhankelijk.

Het totale 'kontaktveld' is de som van de negatieve bijdragen van de elektronen met spin up en de positieve bijdragen van elektronen met spin down. In eerste instantie zou je op grond hiervan verwachten, dat gevulde s-schillen niet bijdragen. De bijdragen compenseren elkaar immers? Het blijkt, dat dit niet juist is [POR 62]; In vrijwel alle 3d ionen (bv. Fe, Ni, Mn, Cu, Co) zijn grote isotrope negatieve velden gevonden, welke niet zijn te verklaren tenzij bijdragen van core-elektronen worden meegenomen.

De oorzaak hiervan ligt in kleine verschillen in de baanfuncties van spin up en spin down elektronen. Deze kleine verschillen worden veroorzaakt door een mechanisme, dat 'core-polarisatie' wordt genoemd: De onafgepaarde (3d) elektronspins hebben een netto exchange wisselwerking met de overige spins, welke attractief is voor spins parallel aan de onafgepaarde spin. Hierdoor worden deze elektronen iets van de kern getrokken en ontstaat het verschil in dichtheid ter plaatse van de kern [JAN 79]. Ter plaatse van de kern ontstaat zo een negatief veld, dat parallel is met de onafgepaarde spin op het atoom.

Wat betreft de berekeningen van hyperfijnvelden verkeert men in het stadium, dat er voor fcc-cobalt een totale waarde van  $B_{hf}$  is berekend die -22,0 T bedraagt (-21,7 exp. [RIE 81]). Een verklaring voor het verschil tussen fcc en hcp cobalt of voor de velden bij Co-ionen met aangrenzende andere ionen is nog niet bekend.

### 3.3.3. De baanbijdrage.

De baanbijdrage aan het hyperfijnveld wordt veroorzaakt door het baanimpulsmoment van de elektronen in de gedeeltelijk gevulde d-schil. Omdat de impulsmomenten koppelen tot een totaal impulsmoment,  $L$ , kan de baanbijdrage  $B_L$  geschreven worden als [PER 65](3.27).

$$B_L = -2\mu_B \langle L \rangle \langle r_{3d}^{-3} \rangle \quad 3.27.$$

De spin  $S$  en het baanimpulsmoment  $L$  zijn gekoppeld door middel van spin-baan wisselwerking tot een totale  $J$ . Een gevolg hiervan is, dat de verwachtingswaarden van  $L$  en  $S$  langs de kwantisatie-as van  $J$  zijn gericht. Dit betekent, dat die verwachtingswaarden parallel zijn.  $B_L$  is dus evenals het 'kontaktveld' evenwijdig met  $\langle S \rangle$ . De grootte van het veld is richtingsafhankelijk. De verwachtingswaarde van  $L$  is namelijk in een niet kubische omgeving afhankelijk van de oriëntatie van het magnetisch moment ten opzichte van de kristalassen [PER 65].

Een afschatting van de grootte van de baanbijdrage kan gegeven worden indien voldoende experimentele gegevens voorhanden zijn. Omdat in hcp-cobalt de baanbijdrage het kristalanisotrope deel van het hyperfijnveld verklaart, volgen voor dit geval de methode en het resultaat hieronder [FEK 78].

De algemene vorm voor  $\langle B_L \rangle_\zeta$  in een hexagonale structuur is  $B_0 + B_1(3\cos^2\theta - 1)/2$  [PER 65]. Hier is  $\zeta$  de richting van het magnetische moment en is  $\theta$  de hoek met de c-as (3.28).

$$B_{L,\zeta} = B_0 + B_1(3\cos^2\theta - 1)/2. \quad 3.28.$$

$$\text{met } B_0 = \frac{2}{3} \mu_B \langle r_{3d}^{-3} \rangle (\langle L_{//} \rangle + 2\langle L_{\perp} \rangle),$$

$$\text{en } B_1 = \frac{4}{3} \mu_B \langle r_{3d}^{-3} \rangle (\langle L_{//} \rangle - \langle L_{\perp} \rangle).$$

De uitdrukkingen voor  $B_0$  en  $B_1$  volgen uit de definitie van de baanterm en de voorgeschreven hoekafhankelijkheid.

De waarden van  $B_0$  en  $B_1$  kunnen worden berekend met behulp van de effectieve g-waarden,  $g_{//}$  en  $g_{\perp}$  (3.29.).

$$\langle L_{//} \rangle = (g_{//} - 2) \langle S \rangle \quad 3.29.$$

$$\langle L_{\perp} \rangle = (g_{\perp} - 2) \langle S \rangle$$

Met behulp van experimentele gegevens ( $g_{//}, g_{\perp}, M_s, \langle r_{3d}^{-3} \rangle$ ) is de schatting van de parameters  $B_0$  en  $B_1$  11,4 T respectievelijk 0,418 T. De isotrope bijdrage,  $B_0$ , is niet te onderscheiden van de overige isotrope bijdragen aan het hyperfijnveld.  $B_1$  is echter de belangrijkste

bijdrage tot het experimenteel bepaalde kristalanisotrope deel (in principe is ook bij kristalanisotrope bijdragen via de spektra geen onderscheid te maken tussen de afzonderlijke bijdragen). De experimenteel bepaalde waarde van het kristalanisotrope deel van het hyperfijnveld bedraagt 0.573 T. De diskrepantie tussen experiment en theorie (0.573 T resp. 0,418 T) wordt vrijwel geheel opgeheven door de dipoolbijdrage van het eigen atoom (0.148 T) in rekening te brengen. De dipoolbijdrage van de overige atomen is voor wat betreft het kristalanisotrope deel van het hyperfijnveld verwaarloosbaar.

Samenvattend kunnen we stellen, dat de baanterm een significante kristalanisotrope bijdrage tot het hyperfijnveld kan leveren. De grootte hiervan is met voldoende achtergrond informatie af te schatten. Het anisotrope karakter wordt veroorzaakt door de kristalsymmetrie van de direkte omgeving van de kern en is experimenteel te bepalen door de hoekafhankelijkheid van het hyperfijnveld te bepalen, mits het preparaat éénkristallijn is of polykristallijn met textuur. Soms geeft in een polykristallijn materiaal de vorm van de resonantie aanleiding om ook dit type anisotropie te veronderstellen [ABR 62].

### 3.3.4. De dipoolbijdragen.

Bij de dipoolbijdrage aan het hyperfijnveld valt onderscheid te maken tussen de bijdrage van spins van het eigen atoom ( $B_{\text{dip,at}}$ ) en de bijdrage van de magnetische momenten,  $\mu_i$ , uit de omgeving, ( $B_{\text{dip,o}}$  3.30.).

$$B_{\text{dip}} = B_{\text{dip,at}} + B_{\text{dip,o}} \quad 3.30.$$

De dipoolbijdrage van de omgeving wordt in het algemeen benaderd met een model, waarbij de magnetische momenten worden opgevat als puntmomenten ter plaatse van een roosterpositie. We volgen deze benadering met de definities van Colpa ([COL 71], 3.31.).

$$B_{\text{dip,o}}^k(\mathbf{x}) = \frac{\mu_0}{V_{\text{dip}}} \sum_{l=1}^3 C_{kl}(\mathbf{x}) \mu^l \quad 3.31.$$



$V_{\text{dip}}$  is het volume van het preparaat gedeeld door het aantal magnetische dipolen,  $\mu$  is het magnetisch moment,  $k$  en  $l$  geven de Cartesische coördinaten  $x$ ,  $y$  en  $z$  aan.

$$C_{kl}(\mathbf{x}) = V_{\text{dip}} \sum_{\mathbf{r}} \partial_{kl} \frac{1}{|\mathbf{x}-\mathbf{r}|} \quad 3.32.$$

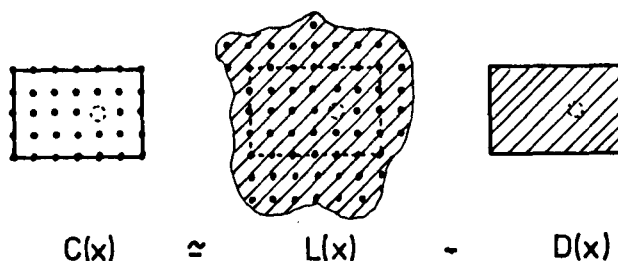
$C_{kl}$  is de tensor, die het essentiële deel van de sommatie bevat. Hij is onafhankelijk van de roosterconstanten (3.32.). De dubbele aksent geeft aan, dat over de rooster posities binnen het preparaat (eerste aksent) wordt gesommeerd met uitzondering van de rooster positie  $\mathbf{x}$  (tweede aksent).

Twee belangrijke aspecten bij de dipoolsom zijn:

- 1) De som divergeert en is daarom afhankelijk van de vorm van het preparaat.
- 2) De som wordt deels bepaald door de structuur van het rooster.

Het is mogelijk, structuur- en vormbijdragen in goede benadering te scheiden. Hiertoe benaderen we de som  $C$  door het verschil van twee tensoren (fig 3.7.):

$$C_{kl}(\mathbf{x}) \approx L_{kl}(\mathbf{x}) - D_{kl}(\mathbf{x}) \quad 3.33.$$



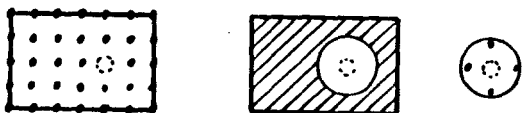
Figuur 3.7. Schematische weergave van de benadering van de som  $C$  met behulp van de  $L$  en de  $D$  tensor. De  $L$  tensor wordt alleen door de structuur bepaald en de  $D$  tensor alleen door de vorm. De arcering stelt de continuüm benadering voor en de bolletjes de diskrete som.

D is de continuüm benadering van de som C over het preparaat; De sommatie over de rooster punten is vervangen door een integraal, zodat alle structuur informatie verloren gaat. Alleen de vorm van het preparaat bepaalt de grootte en de positie afhankelijkheid van D. De D tensor komt overeen met de ontmagnetiserende tensor uit de makroskopische theorie. De tensor L bevat alleen structuur informatie. Ze is gedefinieerd als het verschil tussen de integraal en de som over de hele ruimte. De som is in dit geval weer met uitzondering van het roosterpunt x. L is periodiek met het rooster en wordt Lorentz tensor genoemd.

Bovenstaande benadering geldt alleen voldoende ver van het oppervlak. De reden, dat x niet te dicht bij het oppervlak mag liggen is te zien in figuur 3.7. L-D is niet precies gelijk aan C, omdat L ook het verschil tussen de diskrete en continue benadering buiten het preparaat meeneemt. Deze extra bijdrage is slechts verwaarloosbaar voor voldoende grote afstand van x tot het oppervlak.

L is voor een aantal structuren, zoals hcp, goed numeriek te berekenen, terwijl D voor een aantal lichamen analytisch berekend kan worden. In een aantal gevallen is daarom met deze benadering het dipoolveld zonder al te veel moeite te bepalen.

Om de invloed van de structuur op het dipoolveld te berekenen wordt vaak de zogenaamde Lorentz bol gebruikt. Omdat dit nogal eens verwarring oplevert zal kort het verband worden aangegeven met bovenstaande theorie: In plaats van de veronderstelling, dat de continuüm benadering en de diskrete som pas buiten het preparaat hetzelfde zijn, wordt nu verondersteld, dat binnen een homogeen gemagnetiseerd preparaat dit ook al geldt voor een voldoende grote bol om x. De diskrete som over de bol,  $C_{bol}$ , is dan naar verwachting in goede benadering  $L-D_{bol}$ . De continuüm benadering buiten de bol over de rest van het preparaat geeft  $-D_{prep} + D_{bol}$ . De som van beide is  $L-D_{prep}$  en dit stemt overeen met bovenstaande theorie (fig. 3.5.).



$$C_{prep} \approx D_{prep} - D_{bol} + C_{bol}$$

Figuur 3.5. Het principe van de Lorentz-bol ter berekening van de dipoolsom (of liever C).  $C_{bol}$  wordt benaderd met  $L-D_{bol}$ .

Het is niet a priori duidelijk of de benadering met L en D tensoren toepasbaar is op dunne lagen van 4 tot 10 atoomlagen dik. Om dit na te gaan is voor een kubische structuur de dipoolsom uitgerekend over een homogeen gemagnetiseerde laag van  $N_x$  spins dik en  $2N_x+1$  spins in het vierkant. De posities waarvoor de som is uitgerekend zijn een rooster positie in het midden van de laag en een positie op de rand. Zo is tevens een indruk verkregen over de variatie van de dipoolsom over de dikte van de laag (tabel 3.1.).

$N_x$	$C_{zz}(1)$	$C_{zz}(5)$	$C_{zz}(1)-C_{zz}(5)$	$L_{zz}(5)-D_{zz}(5)$
2000	-0,69052	-0,66442	-0,02610	-0,66442
800	-0,68715	-0,66104	-0,02610	-0,66104
200	-0,67034	-0,64422	-0,02612	-0,64416
96	-0,64630	-0,62007	-0,02623	-0,61983

Tabel 3.2. De dipoolsom  $C_{zz}$  (veld en spins // z-as) voor een simpel kubisch rooster in het hart van een vlak van  $2N_x+1$  spins in het vierkant en 10 spins dik. De eerste kolom bevat de waarde op een roosterpositie in de buitenste laag (nr.1), de tweede kolom geeft de waarde op een roosterpunt in het midden (nr.5), de derde kolom geeft het verschil (nr.1 -nr5.). De laatste kolom geeft de benadering van Colpa [COL 71] voor  $C_{zz}$  in het midden van de laag.

Vergelijking van de numerieke bepaling met de bepaling met behulp van L en D tensoren geeft voor het hart van de laag een goede overeenstemming. Ook voor kleinere  $N_x$  blijft het verschil met deze benadering tot maximaal 1,2 % beperkt. Het verschil tussen het hart van de laag en de rand convergeert voor toenemende  $N_x$  naar -0.02610, ofwel ongeveer 4% van de waarde in het hart van de laag. We zien dit ook voor een laag van 4 spins dik (tabel 3.3).

Kennelijk is de rand van de laag een plaats waar deze benadering niet meer volledig opgaat terwijl het in het hart van de laag nog wel zo is. De benadering van de dipoolsom in termen van L en D tensoren levert daarentegen in de limiet van grote  $N_x$  dezelfde waarden voor de binnenste laag en de buitenste laag (L en D zijn dan gelijk, [COL 71]).

$N_x$	$C_{zz}(1)$	$C_{zz}(2)$	$C_{zz}(1)-C_{zz}(2)$	$L_{zz}(2)-D_{zz}(2)$
2000	-0,69187	-0,66581	-0,02606	-0,66577
1000	-0,69097	-0,66491	-0,02606	-0,66487
512	-0,68926	-0,66320	-0,02606	-0,66315
100	-0,67486	-0,64880	-0,02606	-0,64875

Tabel 3.3. De dipoolsom  $C_{zz}$  (veld en spins // z-as) voor een simpel kubisch rooster in het hart van een vlak van  $2N_x+1$  spins in het vierkant en 4 spins dik. De eerste kolom bevat de waarde op een roosterpositie in de buitenste laag (nr.1), de tweede kolom geeft de waarde op een roosterpunt in het midden (nr.2), de derde kolom geeft het verschil (nr.1 -nr2.). De laatste kolom geeft de benadering van Colpa [COL 71] voor  $C_{zz}$  in het midden van de laag.

- Resumerend kunnen we stellen, dat ten gevolge van de dipolen uit de omgeving :
- 1) Een vormanisotropie aanwezig is: De grootte van het vormanisotrope dipoolveld loodrecht op de laag bedraagt  $-\mu_0 M$  ( $\mu_0 M D_{zz}$ , 3.31, 3.32 en 3.33,  $\mu_0 M = 1,79$  T [RIE 87]) en evenwijdig aan de laag is deze 0. Dit is tenminste wat Colpa's benadering geeft voor grote  $N_x$  ( $D_{zz}$  resp.  $D_{xx}$ ).
  - 2) Er een kristalanisotrope bijdrage ( $L_{zz}-L_{xx}$ ) aan de dipoolsom is. In hcp-cobalt bedraagt deze hooguit 1% van  $\mu_0 M$  [COL 71].
  - 3) De theorie van Colpa is in goede benadering te gebruiken om de som te berekenen en na te gaan, wat de structuur invloed is en wat de vorm invloed.
  - 4) Er is een variatie in het dipoolveld in de laag. In een simpel kubisch rooster leidt dit tot een waarde aan de rand, die 4% groter is dan in het hart van de laag. Het verschil tussen rand en midden kan het beste gezien worden als een structuur effect.

De structuur bijdrage kent dus (behalve een isotroop deel) een kristalanisotroop deel welk niet te onderscheiden zal zijn van andere kristalanisotrope bijdragen, zoals die van de baanterm. Ze is ten opzichte van deze baanterm verwaarloosbaar in hcp cobalt.

De variatie over de laagdikte geeft een opsplitsing van 700 kHz tussen lijnen in het hart en op de rand van de laag in het geval van  $^{59}\text{Co}$ .

De dipoolbijdrage van het eigen atoom, betreft alleen de onafgepaarde spins. De hoekafhankelijkheid van deze term wordt bepaald door de symmetrie van de omgeving en de deformatie van de golffuncties door die omgeving. In het geval van kubische symmetrie is de bijdrage nul. In hexagonaal cobalt met de magnetisatie langs de c-as is er een bijdrage mogelijk [FEK 78], welke is afgeschat op 0,15 T evenwijdig aan de c-as [PER 65]. De hoekafhankelijkheid is dezelfde als bij de baanterm. Het is deze bijdrage die in de vorige paragraaf samen met de baanterm de kristal anisotropie van het hyperfijnveld bleek te verklaren.

Tot slot willen we nog opmerken, dat de dipoolbijdrage vaak aansprakelijk wordt gesteld voor verbreding van lijnen in bulk cobalt. Fekete et al. [FEK 78] laten zien, dat voor mikroskopisch kleine putjes (orde  $10^{-6}$  m) op het oppervlak een verbreding ontstaat van 0,1 T over een laag van ongeveer 1  $\mu\text{m}$ . Bij hen verklaart dit de lijnbreedte. Bij onze dunne lagen zijn mikroskopisch kleine putjes misschien nog wat grof. Voor dunne lagen kunnen we echter met minder toe. Het veld van een cobalt ion (met magnetisch moment  $M \cdot v_{\text{at}}$ ) ter plaatse van zijn naaste buur is van de orde  $\mu_0 M / 4\pi$  (0.14 T). Een rommelig oppervlak met putjes en bultjes van enkele atomen geeft dus fluktuaties in het veld van deze orde. Hetzelfde geldt voor vakatures. In combinatie met een  $\nu_q$  van ongeveer 200 kHz is de totale lijnbreedte in dit geval in de orde van 2 MHz (par. 3.2.4).

### 3.3.5. De elektrische veldgradiënt.

De elektrische veldgradiënt op de kern is het gevolg van een asymmetrische ladingsverdeling rond de kern. Het is gebruikelijk onderscheid te maken tussen een atomaire bijdrage aan de efg,  $V_{at,z}$ , en een rooster bijdrage,  $V_{r,zz}$ . De index zz geeft de tweede afgeleide van de potentiaal naar z aan. De totale zz komponent van de efg,  $V_{zz}$ , wordt zo:

$$V_{zz} = V_{at,zz} + V_{r,zz} \quad 3.34.$$

De volledig met elektronen opgevulde schillen zijn sferisch symmetrisch en dragen daarom niet bij aan de wisselwerking [A1]. De atomaire bijdrage is dan ook afkomstig van de halfgevulde schillen. Een afschatting van Hodges voor hexagonaal cobalt laat zien, dat deze term hier verwaarloosbaar is, omdat de d-schillen nagenoeg sferisch bezet zijn [HOD 68].

De rooster bijdrage aan de efg is een combinatie van bijdragen van de puntladingen van de kernen en de ladingswolken van de elektronen. Het simpelste model voor een metaal gaat dan ook uit van op rooster posities gelokaliseerde puntladingen ter grootte  $Z'e$ , welke de kernen afgeschermd door de 'core'-elektronen voorstellen met daar omheen de volledig homogeen verdeelde valentie elektronen (3.35.).

$$V_{r,zz} = (1-\gamma_{\omega})(1-K) \frac{Z'e}{v_{at}\epsilon_0} \left[ \sum_{\text{kern}} \frac{3\cos^2\theta - 1}{r_1^3} - \int \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3 v_{at}} dr \right] \quad 3.35.$$

$\theta$  is de hoek tussen r en z-as,  $v_{at}$  is het atomaire volume.

Het deel tussen accoladen is in de meeste praktische gevallen gelijk aan de zz komponent van de Lorentz tensor uit de vorige paragraaf. Alleen voor posities op of dicht bij de rand van een overgang naar een ander materiaal moet de exakte uitdrukking gebruikt worden (d.i.  $C_{zz}+D_{zz}$  3.32, 3.33). In het geval van de kwadrupool wisselwerking moet van deze uitdrukking het isotrope deel worden afgetrokken om

te komen tot de eq en  $\eta$  van de Hamiltoniaan in 3.4 [A1]. De faktor  $1-\gamma_\infty$  ( $=8.14$ ) brengt in rekening, dat de eigenlijke rooster bijdrage versterkt wordt, omdat hij de golffuncties van het atoom deformeert [ABR 62, BLE 67]. De faktor  $1-K$  ( $=2$ ) brengt in rekening, dat de gedeformeerde golffuncties van de geleidingselektronen rond het atoom een extra versterking geven ([RAC 76], numerieke waarden voor  $K$  en  $\gamma_\infty$  [FEK 78]). Wanneer met bovenstaande uitdrukking de efg in hexagonaal cobalt berekend wordt, leidt dit tot een berekende  $\nu_q$  van 176 kHz. Dit stemt zeer goed overeen met de door Fekete en Brömer experimenteel gevonden waarde van 170 kHz [FEK 78, BRO 78].

Voor een roosterpositie aan de rand van een laag kan de efg groter zijn doordat de symmetrie van de omringing voor een belangrijk deel verstoord is. In het meest extreme geval zitten er aan één kant geen andere atomen meer. In dat geval kunnen we in 3.34 geen gebruik maken van de L tensor maar moeten we C+D gebruiken. Bij een simpel kubisch rooster is dan met behulp van tabel 3.2/3  $V_{zz}$  te berekenen. Dit geeft een kwadrupool opsplitsing  $\nu_q$  ter grootte van 1 MHz. Indien de opsplitsing ten gevolge van inhomogene verbreding niet is waar te nemen dan leidt dit tot een totale breedte van 7 à 8 MHz voor de oppervlakte lijnen.

Ten slotte stippen we nog aan de mogelijkheid van inhomogene efg's. Dat wil zeggen; Grootte en/of richting van de efg kunnen sterk variëren in het preparaat. Omdat de efg een lokaal bepaalde grootte is zullen variaties in de structuur meteen tot uitdrukking komen. Stapelfouten in het rooster waardoor zowel fcc-stapelring als hcp-stapelring voorkomt geven efg variaties welke korresponderen met variaties in  $\nu_q$  tussen 0 (fcc) en 200 kHz (hcp). Een andere mogelijke bron van variaties in de efg is het oprekken van het kristal ten gevolge van de misaanpassing van het rooster tussen cobalt en palladium. Als we alleen oprekking van het cobalt hcp-rooster in het basale vlak toestaan dan zal een sterke c/a-afhankelijkheid van  $\nu_q$  in hcp cobalt zorgen voor variaties van 0 tot 1 MHz in  $\nu_q$ , als de rooster parameter  $a$  5% varieert [WET 61]. Het is dus waarschijnlijk, dat het spektrum in geval van structuurafwijkingen ten gevolge van inhomogene efg's sterk verbreed wordt.

## Hoofdstuk 4. De spin echo techniek.

### 4.1 Inleiding.

De spin echo techniek werd voor het eerst geïntroduceerd door E.L. Hahn [HAH 50]. In tegenstelling tot de tot dan toe gangbare methoden om NMR te bedrijven maakte hij geen gebruik van continue excitatie van het kernspin systeem maar van pulsgewijze excitatie. Door de respons, de spin echo, van het kernspin systeem te meten wist hij informatie te verkrijgen over de karakteristieke tijden en frekwenties van het systeem.

Aanvankelijk werd de spin echo methode voornamelijk gebruikt om relaxatie tijden te meten, iets waarvoor deze methode zich door de opzet bij uitstek leent. Door de komst van krachtige data analyse systemen en het ontwikkelen van nieuwe puls reeksen is deze techniek echter een overheersende rol in het totale NMR gebeuren gaan spelen, van eenvoudige relaxatie tijd bepalingen tot hoge resolutie NMR en kernspin tomografie [HAH 50,HEC 77,LOC 83].

In dit hoofdstuk wordt eerst het principe van de meetmethode toegelicht. Vervolgens wordt een overzicht gegeven van de opstelling, zoals die bij de metingen aan Co gebruikt is. De bij het bepalen van frekwentiespektra en veldsweeps gevolgde werkwijze wordt aangegeven.

Reproduceerbaarheid, resolutie en de invloed van inhomogeniteiten in het rf-veld krijgen de aandacht in drie afzonderlijke paragrafen. Tot slot wordt ingegaan op de versterking van het rf-veld via de hyperfijnwisselwerking, het zogenaamde 'enhancement'.

### 4.2. Het principe van de spin echo techniek.

#### 4.2.1. Overzicht.

In deze paragraaf worden de werking en de achtergronden van de spin echo methode kort toegelicht. Hiertoe wordt gestart met een beschrijving van het vrije kernspin systeem, dat naar evenwicht met het



rooster streeft, met behulp van de Bloch vergelijking (par. 4.2.2.). Vervolgens wordt aan de hand van deze vergelijking het effect beschreven van een verstoring van het evenwicht door één radio frekwente (rf) puls (par. 4.2.3.). Tenslotte wordt in paragraaf 4.2.4 het eigenlijke spin echo experiment behandeld.

#### 4.2.2. Vrije precessie en relaxatie.

Een ensemble kernspins in rust in een materiaal is vaak te beschrijven met een homogeen veld  $B_0 \mathbf{e}_z$ , veroorzaakt door de omgeving van de kernspin (par. 5.3), en de evenwichts magnetisatie van het kernspin systeem  $M_0$ , welke bepaald wordt door de spin  $I$  (en het bijbehorende magnetische moment), de temperatuur  $T$ , de sterkte en richting van het veld  $B_0 \mathbf{e}_z$  en het aantal spins per volume eenheid  $N$ . Bij het bedrijven van NMR breng je het kernspin systeem uit evenwicht. In het geval van gepulste NMR gebeurt dit kortstondig door middel van pulsen en een belangrijk deel van de tijd wordt het geëxciteerde systeem aan zichzelf overgelaten. We zijn daarom geïnteresseerd in het gedrag van een vrij kernspin systeem.

De verwachtingswaarde van een enkele kernspin in een magneetveld beschrijft een precessie rond dat veld. Daarnaast zal de verwachtingswaarde van de kernspin onder invloed van fluktuerende velden afkomstig van elektronspins en andere kernspins terugkeren naar de evenwichtswaarde. Wanneer we in de beschrijving de verwachtingswaarde van de kernspin gebruiken dan beschrijven we feitelijk een ensemble van spins in identieke omstandigheden [ABR 62]. Gebruikmakend van de evenredigheid tussen de verwachtingswaarde van de kernspin  $\langle I \rangle$  en de magnetisatie  $\mathbf{M}$  voor zo'n ensemble wordt de bewegingsvergelijking:

$$\begin{aligned} \dot{M}_z &= -(M_z - M_0)/T_1 & 4.1. \\ \dot{M}_x &= -M_x/T_2 + \gamma(M \times B_0 \mathbf{e}_z)_x \\ \dot{M}_y &= -M_y/T_2 + \gamma(M \times B_0 \mathbf{e}_z)_y \end{aligned}$$

Het veld  $B_0$  kan gezien worden als de som van het hyperfijnveld en het uitwendige veld.  $M_0$  is de evenwichtsmagnetisatie.

$T_1$  en  $T_2$  zijn de relaxatietijden van het systeem.  $T_1$  beschrijft hoe de kernmagnetisatie door energie uitwisseling met zijn omgeving relaxeert naar zijn evenwichtswaarde.  $T_2$  geeft aan hoe een makroskopische dwarsmagnetisatie verdwijnt door irreversibele defaserings processen. De relaxatie processen komen voort uit een koppeling van het kernspin systeem met een ander systeem zodat  $T_1$  en  $T_2$  iets vertellen over de fluktuaties in dat systeem [DEN 82]. De oplossing van de Bloch vergelijking (4.1) wordt gegeven door:

$$M_z = M_0(1 - \exp(-t/T_1)) \quad 4.2.$$

$$M_x = M_0 \exp(-t/T_2) \cos \omega_0 t$$

$$M_y = M_0 \exp(-t/T_2) \sin \omega_0 t$$

Waarbij we uitgaan van de beginvoorwaarde :

$$\{ (M_x, M_y, M_z)_{t=0} = (1, 0, 0) \}$$

$\omega_0 (= \gamma B_0)$  is de Larmor frekwentie.

De algemene oplossing van de Bloch-vergelijking beschrijft hoe de kernmagnetisatie een Larmor-precessie rond  $B_0 \mathbf{e}_z$  uitvoert en al precesserend relaxeert naar zijn evenwichtswaarde  $M_0$ . Als het systeem aan zichzelf wordt overgelaten is het na een typische tijd  $T_1$  in evenwicht.

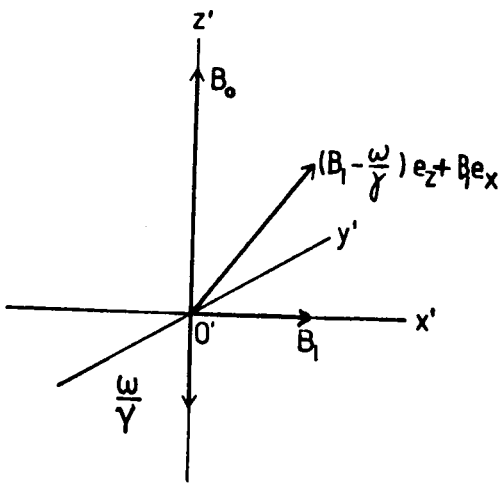
#### 4.2.3. Excitatie met een rf-puls.

Een puls bij een NMR experiment bestaat uit het toevoeren van een hoogfrequent magneetveld aan het preparaat gedurende een korte tijd (0,1 à 5  $\mu$ s). In het ideale geval heeft de omhullende van dit rf veld een blokvorm. Het rf veld dient een resonante frekwentie ( $\omega = \gamma B_0$ ) te hebben en moet loodrecht staan op de evenwichts magnetisatie (zie hieronder). Tijdens zo'n puls wordt de bewegings vergelijking gegeven door de Bloch vergelijking (4.1.), waarbij in dit geval voor het magneetveld  $B_0 \mathbf{e}_z$  het totale magneetveld (statisch plus hoogfrequent) genomen moet worden (4.3.).

$$\dot{\mathbf{M}} = \mathbf{M} \times ( \gamma B_0 \mathbf{e}_z + 2\gamma B_1 \mathbf{e}_x \cos \omega t ) \quad 4.3.$$

Hierin is  $B_1$  de grootte van het homogene en lineair gepolariseerde rf-veld. Bij deze vergelijking zijn de termen met  $T_1$  en  $T_2$  niet meer meegenomen, omdat de tijdsduur van de pulsen normaal gesproken veel kleiner is dan  $T_1$  en  $T_2$ .

Om het effect van een puls beter te zien transformeren we de vergelijking naar een stelsel, dat met frekwentie  $\omega$  rond de z-as draait (fig.4.1.).



Figuur 4.1. De velden in een stelsel, dat draait met frekwentie  $\omega$  rond de z-as,  $B_0$  is de grootte van het statische veld (4.1),  $B_1$  is de helft van de amplitude van het rf veld (4.3) en  $(B_0 - \omega/\gamma) \mathbf{e}_z + B_1 \mathbf{e}_x$ , is het resulterende tijdsgemiddelde veld in het roterende stelsel.

Het lineair gepolariseerde rf veld bestaat in dit meeroterende koördinaten stelsel, uit een statische komponent langs de  $x'$ -as en een hoogfrequentie komponent, die met frekwentie  $2\omega$  rond de z-as draait (niet getekend in fig. 4.1). Deze laatste is in de tijd gemiddeld nul, veroorzaakt snelle kleine fluktuaties en wordt daarom verwaarloosd [HAH 50]. De term  $-(\omega/\gamma) \mathbf{e}_z$  is een normaal gevolg van de transformatie naar het draaiende stelsel. De kernmagnetisatie beschrijft nu een Larmor-precessie rond het resulterende veld (4.4).

$$\dot{\mathbf{M}}' = \mathbf{M}' \times \{ (\gamma B_0 - \omega) \mathbf{e}_z + \gamma B_1 \mathbf{e}_x \} \quad 4.4.$$

Twee limiet gevallen van deze vergelijking zijn van belang:

- 1)  $\gamma B_1 \ll |\gamma B_0 - \omega|$ . Voornamelijk Larmor precessie van de kernmagnetisatie rond de z-as. Dit is de situatie ver van resonantie.
- 2)  $\gamma B_1 \gg |\gamma B_0 - \omega|$ . De magnetisatie precedeert voornamelijk rond de x'-as. Dit gebeurt met maximale amplitude en snelheid, als  $\gamma B_0 = \omega$ : resonantie. (Hier zien we tevens, dat het rf veld loodrecht op de evenwichts richting moet staan om de puls maximaal effect op de oriëntatie van de kernmagnetisatie te geven.)

De overgang van resonant naar niet resonant vindt plaats voor  $\gamma B_1 \approx |\gamma B_0 - \omega|$ . In een interval van  $\gamma B_1$  rond de frekwentie  $\omega$  exciteert een puls de kernspins.

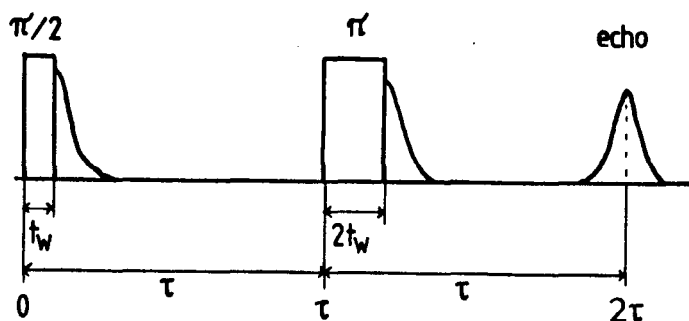
We zien, dat tijdens een puls met resonante frekwentie de kernmagnetisatie rond de x'-as draait. Door de duur van de puls,  $t_w$ , te variëren kunnen we de grootte van de hoekverdraaiing rond de x'-as bepalen. Een puls, die in resonantie de kernmagnetisatie over een hoek  $\alpha$  verdraait heet  $\alpha$ -puls ( $\pi/2$ -puls,  $\pi$ -puls). De hoekverdraaiing wordt bepaald door de duur van de puls,  $t_w$ , de grootte van het rf veld  $B_1$  en de gyromagnetische verhouding  $\gamma$  (4.5.)

$$\alpha = \gamma B_1 t_w \quad 4.5.$$

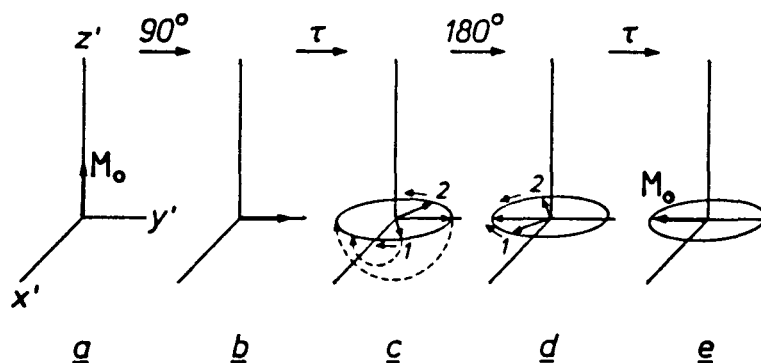
#### 4.2.4. Het 'tweepuls'-experiment en de echo.

In een tweepuls-experiment worden twee pulsen aan het preparaat toegevoerd met een onderling tijdsverschil  $\tau$  (fig. 4.2.). Op een tijd  $\tau$  na de tweepuls treedt dan de zogenaamde echo op. De hoogte hiervan is evenredig met de evenwichts magnetisatie van de resonante kernen.

Het grote voordeel van een tweepuls experiment ten opzichte van een éénpuls experiment is, dat de respons van het kernspin systeem in de tijd gescheiden is van de pulsen. In figuur 4.3 is weergegeven hoe in het ideale geval de echovorming plaats vindt.



Figuur 4.2. Schematische weergave van een spin echo experiment. Weergegeven is een  $\pi/2 - \pi$  reeks. Merk op, dat na iedere puls in feite ook al een systeem repons zichtbaar is.



Figuur 4.3. Het ontstaan van een echo bij een tweepuls-experiment ( $\pi/2 - \pi$ , zie tekst). Het experiment is hier weergegeven in het roterende stelsel. De oriëntatie van de velden is als in (fig. 4.1).  $M_0$  is de evenwichtsmagnetisatie (uitleg in de tekst).

De onderdelen a t/m e van figuur 4.3 geven de belangrijkste fasen in de echo vorming weer. De eerste puls ( $\pi/2$ ) draait de magnetisatie van de evenwichtsrichting  $e_z$  naar het  $x'y'$ -vlak ( $e_y$ , a→b). Tussen de twee pulsen waaieren de kernspins uit in het  $x'y'$ -vlak (b→c), omdat niet alle geëxciteerde kernen precederen met frekwentie  $\omega$ . De dwarsmagnetisatie verdwijnt (c). Op het tijdstip  $\tau$  na de eerste puls, draait een  $\pi$ -puls alle spins over een hoek  $\pi$  rond de  $x'$ -as (c→d). Deze tweede

puls refokusseert de uitgewaaierte spins (d) welke nu een tijd  $\tau$  na de tweede puls weer samen komen (e). Dit samen komen van alle frekwentie componenten geeft de echo. De hoogte van de echo is evenredig met de grootte van de kernmagnetisatie op  $t=0$ .

De grootte van de tijd  $\tau$  tussen de pulsen wordt bepaald door twee eisen. Enerzijds moet de echo goed gescheiden zijn van het signaal na de tweede puls. Anderzijds moeten we rekening houden met de grootte van  $T_2$ . Na de eerste puls is er een dwarsmagnetisatie welke door een reversibel proces (Larmor-precessie) uitdempt. Defaserings processen zorgen er daarentegen voor, dat de dwarsmagnetisatie op irreversibele wijze verdwijnt in een typische tijd  $T_2$ . Ze veranderen de fase relatie tussen de spins onderling. De echo hoogte neemt hierdoor exponentieel met  $\tau/T_2$  af.  $\tau$  Moet voldoende klein zijn ten opzichte van  $T_2$ .

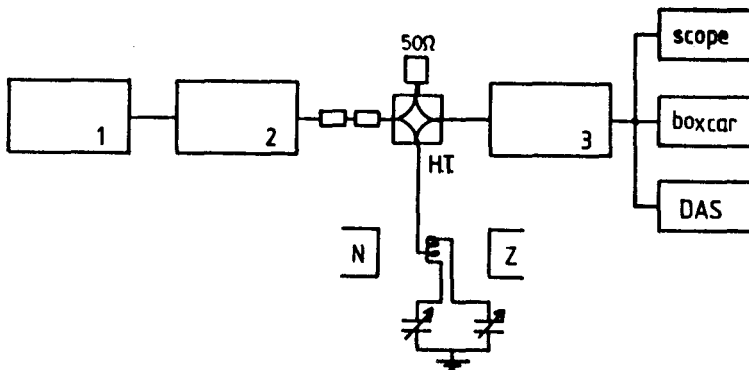
De herhalingsfrekwentie van het experiment wordt bepaald door  $T_1$ .  $T_1$  bepaald hoeveel tijd het systeem nodig heeft om na de excitatie weer terug te vallen naar de evenwichtstoestand.

### 4.3. De 'pulsed NMR' opstelling.

#### 4.3.1. Opbouw en werking.

Details van de opstelling zijn in een aantal andere verslagen uitgebreid behandeld [DEN 82, PEL 86, KLE 87]. Hier volstaan we daarom met een overzicht van de apparatuur en een korte toelichting op de gevolgde werkwijze bij de lagen.

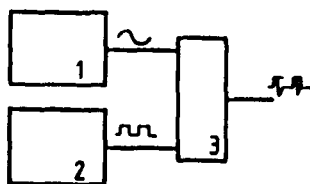
Het geheel werkt als volgt: De programmeerbare pulsgenerator biedt een dc-pulstrein aan aan de zender, met de gewenste pulsbreedte  $t_w$  (vanaf  $0,1\mu s$ ) en afstand  $\tau$ . De zender wordt 100% gemoduleerd door deze pulstrein. De zender is een Matec model 6600 inkoherente gepulste oscillator met vier uitwisselbare modules voor verschillende frekwentie bereiken. In het geval van de experimenten aan lagen, was dit de 'plug in' model 765 voor het bereik van 90-300 MHz. De zender levert een rf-pulstrein af met een piek vermogen van 1kW.



Figuur 4.4. Een schematisch overzicht van de opstelling.  
1 = pulsgenerator,                    N,Z        polen van de magneet,  
2 = zender,                            H.T.        is de Hybrid Tee,  
3 = ontvanger met voorversterker.

De pulsbreedten zijn variabel tussen 0,6 en 5  $\mu$ s. Het signaal van de zender gaat via twee 6 dB verzwakkers en een 'hybrid tee' naar het LC-circuit waar zich het spoeltje met het preparaat bevindt. De respons van het preparaat wordt vervolgens met hetzelfde spoeltje opgepikt en gaat via de 'hybrid tee' en een voorversterker naar de ontvanger (Matec). De ontvanger demoduleert het signaal en geeft aan de uitgang een spanning proportioneel met de omhullende. Dit signaal kan zichtbaar gemaakt worden op een geheugen skoop (Tektronix 466). Daarnaast is er de mogelijkheid om met behulp van een boxcar integrator een analoge middeling uit te voeren. Sinds kort (augustus '87) is het ook mogelijk het geheel aan te bieden aan een data-acquisitiesysteem met opties voor analoge en digitale middeling.

Zender, ontvanger en LC-circuit moeten bij iedere frekwentie opnieuw worden afgestemd. Hierbij wordt gebruik gemaakt van een zeer nauwkeurige rf signaal generator (HP 8660B Synthesized Signal Generator) in combinatie met een mixer en de programmeerbare pulsgenerator. Dit geheel vervangt de zender tijdens het afstemmen (fig. 4.5.). De 'HP' heeft een beter gedefinieerde frekwentie bij een kleiner uitgangsvermogen (max. 10mW).



Figuur 4.5. Vervanging van de zender bij het afstemmen door een combinatie van programmeerbare pulsgenerator (1), rf signaal generator (2) en mixer (3).

De impedantie aanpassing en afstemming van het LC-circuit gebeurt bij iedere frequentie door de twee variabele condensatoren (1-65 pF) opnieuw bij te stellen. Het criterium voor deze afstemming is, dat de spanningsreflektie van een rf-puls aan het LC-circuit minimaal moet zijn. Doorgaans is dit te realiseren op minder dan 1% van de maximale spanningsreflektie.

De herhalings frequentie van de door de programmeerbare pulsgenerator afgegeven pulstrein wordt bepaald door de relaxatie tijd  $T_1$  van het kernspin systeem en de 'duty-cycle' van de zender. In de praktijk komt dit erop neer, dat een verlaging van de herhalingsfrequentie de echohoogte niet mag beïnvloeden. Meestal gebruikten we 20 Hz ( $T_1 \approx 20$  ms). De pulsafstand  $\tau$  was doorgaans 10 tot 15  $\mu$ s ( $T_2 > 60 \mu$ s).

Meting van de echohoogte door de boxcar en de DAS gebeurt door integratie van het echosignaal gedurende een bepaalde tijd. Dit tijdsvenster wordt door de boxcar of de DAS gegenereerd. Breedte en positie worden geoptimaliseerd naar de signaalsterkte.

De spoel van het LC-circuit bestaat uit ongeveer 18 windingen van 0,35 mm koperlakdraad aangebracht over de lengte van het preparaat. Op de midden aftakking wordt de rf-spanning aangeboden en afgenomen. De beide uiteinden liggen via de regelbare condensatoren aan aarde.

Het spoeltje is loodrecht op het uitwendig aan te leggen magneetveld bevestigd. In ons geval was het uitwendige veld afkomstig van een supergeleidende 'split-pair' spoel met een horizontale lengte-as.

Alle metingen werden verricht bij 4,27 K, behalve het gros van de metingen aan het 8,2 Å Co preparaat en enkele metingen aan het 12,3 Å Co preparaat.



### 4.3.2. De echohoogte.

De hoogte van de echo wordt bepaald door de spanning, die wordt opgewekt in het oppikspoeltje. Voor de groep resonante kernen, die rond  $B_0 e_z$  precedeert met frekwentie  $\omega_0$  is de spanning,  $V_p$ , in een spoeltje met de lengte-as in de x-richting [PEL 86]:

$$V_p(\omega_0, t) = K\omega_0(B_1)_\perp M'_0 V \cos\omega_0(t-2\tau) \quad 4.6.$$

Hier is  $V$  het volume van het preparaat.  $(B_1)_\perp$  is de gemiddelde waarde van het rf-veld over het preparaat.  $K$  is een faktor, die korri-geert voor de inhomogeniteit van het rf-veld over het preparaat ( $0 \leq K \leq 1$ ). Het optreden van  $B_1$  in de signaalsterkte van de echo is een gevolg van het reciprociteits theorema.  $M'_0$  is het deel van  $M_0$  dat bijdraagt tot het signaal. Als we  $T_2$  buiten beschouwing laten dan wordt de grootte van  $M'_0$  bepaald door de sterkte en duur van de pulsen (4.7).

$$M'_0 = \frac{1}{2} \sin\alpha(1-\cos\alpha)M_0 \quad 4.7.$$

In ons geval gebruikten we twee pulsen van gelijke sterkte en duur ( $\alpha-\alpha$  of in de volksmond een  $\pi/2-\pi/2$  experiment). Feitelijk is de optimale  $\alpha$  voor dit experiment  $2\pi/3$  (4.7.). Een inhomogeen rf veld heeft dus ook via  $\alpha$  een invloed op de echohoogte. Metingen aan paraffine bij een konstant rf veld bevestigden dit theoretische verband tussen pulsduur en echohoogte [DEN 82].

Voor de groep resonante kernen, die met frekwentie  $\omega_0$  rond  $B_0 e_z$  precederen wordt  $M_0$  gegeven door de uitdrukking voor een paramagne-tisch systeem (4.8.).

$$M_0 = \frac{n\gamma^2 \hbar^2 I(I+1)}{3k_B T} B_0 \quad 4.8.$$

Hier is  $N$  het aantal spins per volume eenheid bij frekwentie  $\omega_0$ ,  $T$  is de temperatuur van het preparaat. Combineren we 4.8. en 4.6. dan zien we, dat de echohoogte evenredig is met  $\omega_0^2$ , omgekeerd evenredig is met  $T$  en 'last but not least' evenredig met  $nV$ , het totale aantal spins bij deze frekwentie.

Aan de totale echohoogte dragen meerdere frekwentie componenten bij. Een kommentaar hierop volgt in de paragraaf over de resolutie.

#### 4.3.3. De werkwijze bij een frekwentie spektrum.

Onder een frekwentie spektrum verstaan we in dit verslag de echohoogte als funktie van de frekwentie, waarbij de metingen verricht zijn bij één temperatuur en uitwendig magneetveld. Deze spektra worden puntsgewijs bepaald, omdat de opstelling niet breedbandig is, zodat er voor iedere frekwentie opnieuw afgestemd moet worden. Er zijn spektra bepaald bij de multilagen, de 1000 Å Co en de 1,5 µm Co laag.

Een tweetal zaken zijn hierbij van belang. Allereerst de ijking van de ontvanger met een referentie signaal van de HP. Hiermee onder- vangen we de frekwentie afhankelijkheid van de gevoeligheid van de ontvanger. De echohoogte wordt gegeven ten opzichte van deze referen- tie. Daarnaast is er de controle van deze ijking onmiddellijk na de meting. Het is namelijk gebleken, dat de versterking van de ontvanger en daardoor ook de uitgangsspanning van de ontvanger fluktuaties ver- toont van ongeveer 5%. Een enkele keer is ook de afstemming van het LC circuit niet stabiel. Een controle hierop is te verkrijgen door de meting te herhalen.

#### 4.3.4. De werkwijze bij 'veldsweeps'.

Een veldsweep is een opname van de echohoogte als funktie van het uitwendige magneetveld bij een konstante frekwentie en temperatuur. Tot dusverre zijn er sweeps verricht aan de Co-lagen van 1,5 µm en 2000 Å. Een aantal sweeps is ook verricht aan de multilagen. Deze zijn naar de huidige begrippen niet 'korrekt' (zie hieronder) uitgevoerd en zullen in de nabije toekomst worden overgedaan. Tijdens een sweep is het niet mogelijk de gevoeligheid van de ontvanger te controleren, noch de afstelling van het LC-circuit. Het criterium voor reproduceer- baarheid is in dit geval, dat sweeps voor heen- en teruggaand veld (veld>verzadigingsveld) overeenkomen. De invloed van het verloop van

de afstemming is te controleren door bij een ander veld af te stemmen en de sweep over te doen. In het geval, dat we de afstelling bij een veld van 0,5 T hoger deden (0,5 T is een derde van de breedte van het spektrum), bleek er geen verschil in kwalitatief gedrag, was er geen verschil in positie van de resonantie velden binnen 0,5% en bleek de variatie in de hoogte van de echo minder dan 1% te zijn.

Een 'korrekte' sweep gaat als volgt: Het LC-circuit wordt afgesteld in een veld waar bij die frekwentie het maximale signaal wordt verwacht. Dit is een frekwentie, die lager is dan het maximum van een nulveld spektrum, omdat het hyperfijnveld van cobalt tegengesteld is aan het uitwendige veld (3.3.2.). Bij dit veld worden bovendien de pulsduur en de intensiteit van het rf veld afgeregeld. Opdat gedurende de volledige sweep in het hele preparaat een homogene magnetisatie aanwezig is, is het nodig, dat het laagste veld waarvoor resonantie optreedt hoger is dan het verzadigingsveld. Het voordeel van een homogene magnetisatie is een geringere spreiding in de hyperfijnvelden ten gevolge van de oriëntatie, zodat details in de spektra duidelijker zichtbaar worden [FEK 78].

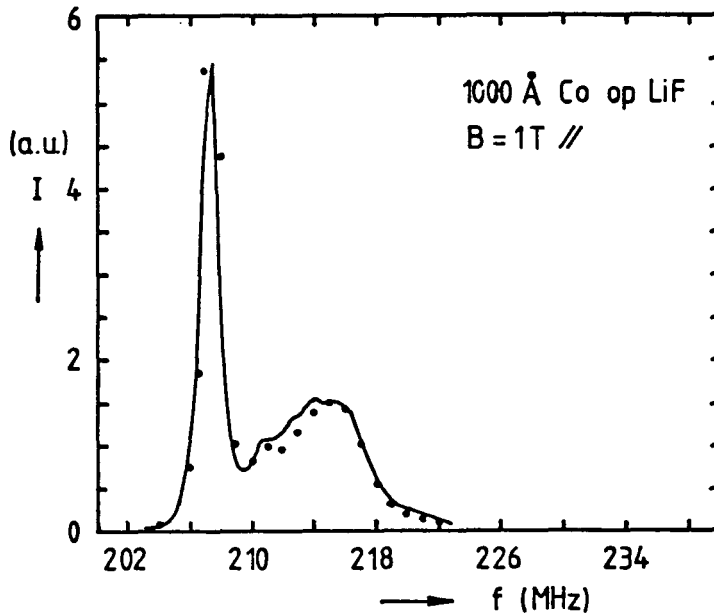
#### 4.4. Reproduceerbaarheid.

Als test voor de betrouwbaarheid/reproduceerbaarheid van de resultaten is een frekwentie spektrum van een preparaat bepaald en vergeleken met de resultaten van een NMR opstelling op het KFA te Jülich, West-Duitsland. Het preparaat, de 1000 Å Co laag op LiF, was afkomstig van het KFA.

De spektra zijn zo geschaald (fig. 4.7), dat bij 215 MHz de hoogte gelijk is. We zien een zeer goede kwalitatieve en kwantitatieve overeenkomst. Het kwasi continue spektrum van het KFA is in feite een puntsgewijs bepaald spektrum met een onderlinge afstand tussen twee punten van 250 kHz.

Het beeld, dat de beide spektra geven is hetzelfde: Een scherpe hoge piek bij 207 MHz van ongeveer 1 MHz breed en een breed maximum

bij 215 MHz. Tussen de scherpe en de brede piek zit een kleinere lijn bij 211 MHz. Verder zien we in beide gevallen de uitloop tussen 219 en 222 MHz.



Figuur 4.7. Het frequentiespektrum van 1000 Å Co op LiF bij een uitwendig veld van 1 T evenwijdig aan het vlak en een temperatuur van 4,27 K (— meting KFA, • meting van deze groep).

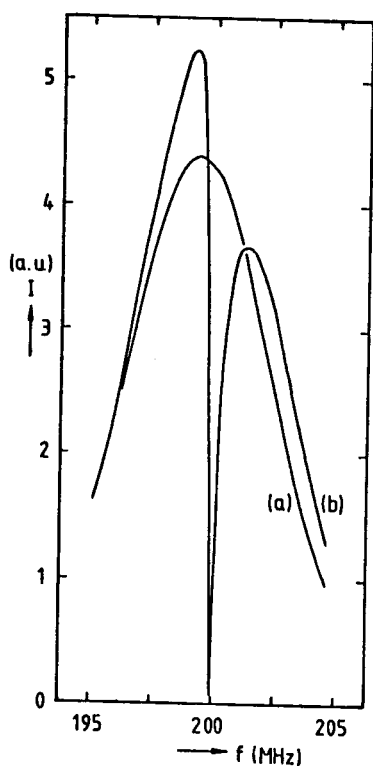
De konklusie is dat beide opstellingen hetzelfde resultaat geven ondanks een aantal verschillen in de experimentele opzet. Dit is later ook gebleken voor de spektra aan de multilagen [BOE 87].

#### 4.5. Resolutie.

In onze metingen nemen we de hoogte van de echo als maat voor het aantal resonante kernen bij één frequentie en veld. De echo is een verschijnsel waartoe meerdere frequenties bijdragen. De resolutie hangt af van de verdeling,  $g(\omega - \omega_c)$  van frequenties, die bijdragen tot de echohoogte,  $E_h$ , rond de centrale frequentie  $\omega_0$  (4.9.).

$$E_h(\omega_c) = \int_{-\infty}^{\infty} g(\omega_0 - \omega_c) V_p(\omega_0, 2\tau) d\omega_0 \quad 4.9.$$

De verdeling,  $g$ , hangt af van de breedte ( $\gamma B_1$ ) waarover de kernen geëxciteerd worden door de tweepuls, de doorlaat van het LC-circuit en de doorlaat van de ontvanger (fig. 4.8.).



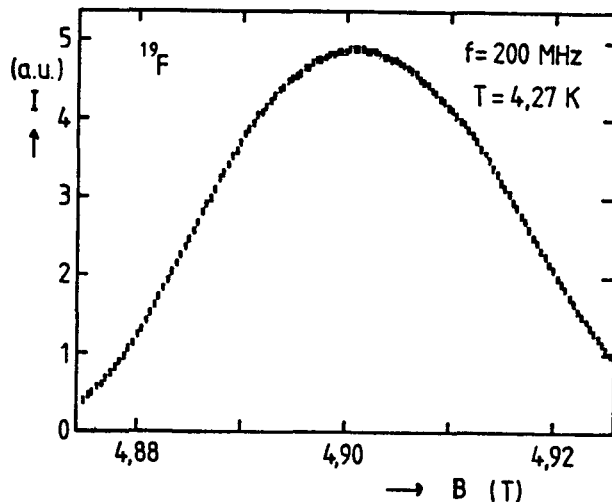
Figuur 4.8. Doorlaat van het LC-circuit en de ontvanger (meting).

Het model voor de excitatie breedte gaat uit van ideale pulsen en er is dus geen rekening gehouden met de eigenlijke vorm van deze pulsen tijdens de excitatie (4.10.).

$$g_{exc} \sim \left( \left( \frac{\omega - \omega_c}{\gamma B_1} \right)^2 + 1 \right)^{-3/2} \quad 4.10.$$

Te veel waarde kunnen we in de praktijk niet hechten aan deze uitdrukking. De vorm van de pulsen aan de uitgang van de matec is namelijk niet perfect geblokt. Wat wel hieruit blijkt is dat de excitatie breedte  $\Delta f_{exc} = \gamma B_1 / 2\pi$  is (vgl. par. 4.2.3). In het geval van een optimale puls ( $\gamma B_1 t_w = 2\pi/3$ ) met een pulsduur van  $0,6 \mu s$  is  $\Delta f_{exc} = 600 \text{ kHz}$  ( $t_w = 0,1 \mu s \rightarrow \Delta f_{exc} = 3,6 \text{ MHz}$ ).

Belangrijk is, dat in vrijwel alle gevallen, het LC-circuit de smalste doorlaat heeft (fig. 4.8). Dit suggereert een maximaal haalbare resolutie van ca. 700 kHz. Om dit na te gaan hebben we de  $^{19}\text{F}$  resonantie bij 200 MHz en een veld van 5 T gemeten. Het is algemeen bekend, dat de breedte van deze lijn doorgaans smaller is dan de resolutie van de apparatuur.



Figuur 4.9. Resonantie van  $^{19}\text{F}$  in teflon bij 200 MHz en 5T. Het teflon bevond zich in vloeibaar helium (4.27 K).

De waargenomen breedte van de resonantie bedraagt ca. 1 MHz. Dit is in de orde van de doorlaat van het LC-circuit. Kennelijk bepaalt deze de resolutie.

#### 4.6. rf veld inhomogeniteit ten gevolge van de indringdiepte.

Een inhomogeen rf veld maakt, dat pulsen slechts in een deel van het preparaat optimaal zijn, waardoor  $M_0'$  niet overal maximaal is (4.5). Daarnaast reduceert het de signaalsterkte rechtstreeks via de faktor  $K$ , welke corrigeert voor een inhomogene ( $B_{1,\perp}$ ) in (4.6.).

De inhomogeniteiten in het rf veld hebben twee oorzaken. Ten eerste de konfiguratie van spoel en preparaat. Ten tweede de indringdiepte van het rf veld in een metaal. De laatste is het gevolg van de geleidbaarheid van het metaal. Immers ten gevolge van dissipatieve verliezen zal het rf veld in het metaal exponentieel uitdempen over een typische afstand,  $\delta$ . Het bestaan van demping is eenvoudig te controleren door een preparaat in 10  $\mu\text{m}$  koperfolie te wikkelen. Het signaal is dan volledig verdwenen.

De indringdiepte  $\delta$  is frekwentie afhankelijk (4.11.).

$$\delta = \left( \frac{2\rho}{\mu\omega} \right)^{1/2} \quad 4.11.$$

Als we de soortelijke weerstand,  $\rho$ , bij 4,27 K voor Pd en Co invullen en  $\mu_0$  nemen voor  $\mu$  dan vinden we 0,8 respectievelijk 0,4  $\mu\text{m}$  voor de indringdiepten bij 200 MHz [LAN 61]. De dikte van de multilagen is 0,3  $\mu\text{m}$  en alleen de 1,5  $\mu\text{m}$  Co laag is dikker.

Als  $\delta$  klein is ten opzichte van de preparaat afmetingen dan zien we alleen de oppervlakte laag van een preparaat. In ons geval komt dit alleen voor bij de 1,5  $\mu\text{m}$  laag, waarvan we alleen over een dikte van 0,8  $\mu\text{m}$  een signaal krijgen. Bij de overige preparaten is het rf veld nagenoeg homogeen, zodat we een goede indruk krijgen van het hele preparaat.

De spoelkonfiguratie is zodanig, dat het preparaat zo veel mogelijk in het midden van een spoeltje met nagenoeg rechthoekige doorsnede zit. In dit geval zijn de grootste variaties in het rf veld te verwachten in de breedte van het preparaat.

#### 4.7. 'Enhancement.'

##### 4.7.1. Het verschijnsel.

Bij de presentatie van de eerste NMR-metingen aan  $^{59}\text{Co}$  maakten Portis et al. melding van een versterking van het rf signaal afkomstig van het preparaat (faktor 100-1000 [POR 59,60]). Vele anderen controleerden deze metingen en in alle gevallen bleek, dat het signaal gro-

ter was dan men op grond van het ingestuurde vermogen kon verwachten.

De oorzaak van het verschijnsel ligt bij de elektronspins en hun koppeling met de kernspins via het hyperfijnveld. Het rf veld, dat wordt opgelegd aan de kernen wordt natuurlijk ook gevoeld door de elektronspins. De gedwongen bewegingen, die deze laatsten in een ferromagneet bij deze frekwenties kunnen worden opgelegd zijn rotatie van de magnetisatie en oscillaties van de domeinwand [VIS 83]. Deze mechanismen maken beiden, dat er spinoscillaties optreden met een amplitude  $\delta S$ . Deze spinoscillaties leiden weer tot oscillaties in het hyperfijnveld  $\delta B_{hf}$  (4.12.).

$$\delta B_{hf} = B_{hf} \frac{\delta S}{S} \quad 4.12.$$

Deze oscillatie van het hyperfijnveld is voor de kernen een additioneel rf veld. De versterking van het eigenlijke rf veld tot een effectief rf veld wordt aangegeven met de enhancement faktor,  $\eta$  (4.13).

$$B_{1,eff} = B_1(1+\eta) = B_1 + \delta B_{hf} \quad 4.13.$$

De enhancement faktor is van belang voor de pulsafstelling en voor de signaalsterkte (4.7,4.6).

In de volgende twee paragrafen wordt een uitdrukking gegeven voor  $\eta$  aan de hand van twee eenvoudige modelletjes voor respectievelijk rotatie van de magnetisatie en oscillaties van de domeinwand. Daarna volgen de mogelijke gevolgen en de experimentele bewijzen.

#### 4.7.2. Rotatie van de magnetisatie.

Onder invloed van een rf veld gaat de magnetisatie van een homogeen gemagnetiseerd preparaat draaien rond het effectieve veld,  $B$  (4.14).

$$\dot{\mathbf{M}} = \gamma_e \mathbf{M} \times \mathbf{B}(t) \quad 4.14.$$

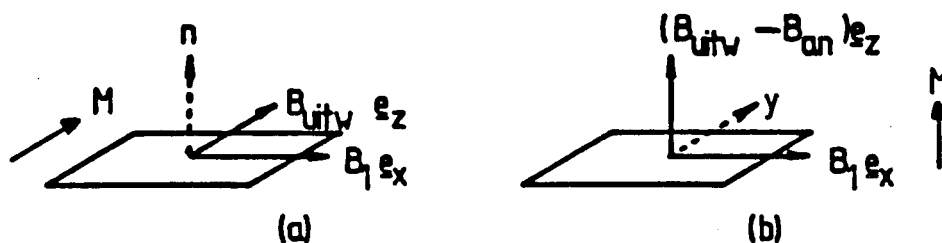


Dit is de Bloch vergelijking voor elektronspins zonder relaxatie. Het verschil met de situatie voor kernen is dat we ver van resonantie zijn ( $\gamma_e = 2,80 \cdot 10^{10}$  Hz/T). Het effectieve veld  $B(t)$  bestaat uit verschillende bijdragen:

$$B(t) = B_{uitw} + B_{an} + 2B_1 \cos \omega t e_x \quad 4.15.$$

Het anisotropie veld,  $B_{an}$ , is een veld, bestaande uit magnetostatische, magneto-elastische en magnetokristallijne bijdragen [DRA 87]. Dit veld is te bepalen door middel van magnetisatie metingen of ferromagnetische resonantie. In de gebruikte preparaten staat dit veld loodrecht op het oppervlak en is het tegengesteld gericht aan de magnetisatie loodrecht op het oppervlak.

We geven de oplossing van de bewegingsvergelijking in twee gevallen:  $M$  loodrecht op de laag en  $M$  evenwijdig aan de laag (fig. 4.10). Zoals reeds vermeld nemen we aan, dat de magnetisatie homogeen is over het preparaat (uitwendige veld,  $B_{uitw}$  > verzadigingsveld,  $B_s$ ).



Figuur 4.10. De magnetisatie en veldrichtingen voor twee bijzondere gevallen. In beide gevallen is  $B_{uitw}$  groter dan  $B_s$  verondersteld. Let op het verschil in definitie van de z-assen. (a)  $B_{uitw}$  loodrecht op het vlak. (b)  $B_{uitw}$  in het vlak.

Aangezien  $\omega$  ver van resonantie is zullen er slechts kleine uitwijkingen optreden (4.16), [VIS 83].

$$\delta M_x(t) \approx \frac{M_s}{2\pi} \gamma_e B_1 \frac{1}{f_{\text{res}}} \exp j\omega t \quad 4.16.$$

$$\delta M_y(t) \approx \frac{M_s}{2\pi} \gamma_e B_1 \frac{-j}{f_{\text{res}}} \exp j\omega t$$

$$\delta M_z(t) \approx M_s$$

De beweging is in beide gevallen een rotatie rond de z-as met een amplitude  $\delta M$  (4.17.).

$$\delta M = M_s \frac{\gamma_e B_1}{2\pi f_{\text{res}}} \quad 4.17.$$

De frekwentie  $f_{\text{res}}$  is de resonantie frekwentie van de elektronspins. Deze verschilt wel in beide gevallen. We maken daarom onderscheid tussen de situaties met veld evenwijdig en loodrecht (4.18.).

$$2\pi f_{\text{res},\parallel} = \gamma_e B_{\text{uitw}} \quad 4.18.$$

$$2\pi f_{\text{res},\perp} = \gamma_e (B_{\text{uitw}} - B_{\text{an}})$$

De homogene magnetisatie maakt, dat  $\delta M/M_s = \delta S/S$ . Zo worden  $\eta_{\text{rot},\parallel}$  en  $\eta_{\text{rot},\perp}$  gevonden.

$$\eta_{\text{rot},\parallel} = \frac{B_{\text{hf}}}{B_{\text{uitw}}} \quad 4.19.$$

$$\eta_{\text{rot},\perp} = \frac{B_{\text{hf}}}{B_{\text{uitw}} - B_{\text{an}}} \quad (B_{\text{uitw}} > B_{\text{an}})$$

Voor een veld  $B_{\text{uitw}}$  (resp.  $B_{\text{uitw}} - B_{\text{an}}$ ) van 1 T is  $\eta_{\text{rot}} = 22$ . Beide  $\eta$ 's zijn veld afhankelijk. Daarnaast zijn ze via het hyperfijnveld ook afhankelijk van de frekwentie. Het model hier gegeven, op grond van de bewegingsvergelijking (4.14. en 4.15.), geeft hetzelfde resultaat als de redenering van Portis et al.

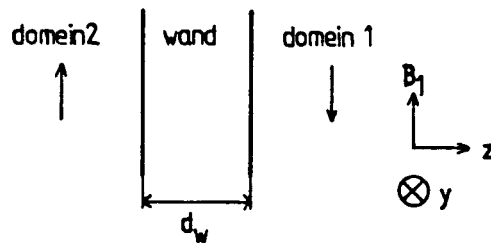
Het mechanisme van rotatie van de magnetisatie treedt ook op in de domeinen van een niet homogeen gemagnetiseerde ferromagneet en wordt daarom ook wel domeinrotatie genoemd. Het effectieve veld, dat de

spins in de verschillende domeinen voelen is dan niet eenduidig bepaald, zodat een schatting van  $\eta$  moeilijk te maken is. De velden worden wel kleiner, zodat  $\eta$  toeneemt. Portis et al. geven een experimenteel bepaalde waarde van 200 [POR 62].

#### 4.7.3. Oscillaties van de domeinwand.

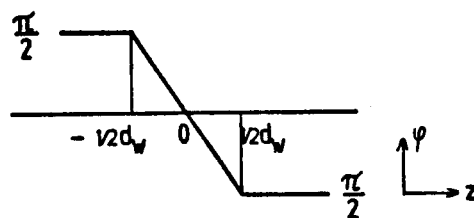
Om een schatting te maken van de enhancement faktor in domeinwanden wordt een eenvoudig model ingevoerd voor de domeinwand en de oscillaties van de wand onder invloed van een rf-veld [VIS 83].

Het uitgangspunt is een  $180^\circ$  domeinwand. Het rf-veld ligt parallel aan de magnetisatie in de domeinen (fig. 4.11.).



Figuur 4.11. Schematisch bovenaanzicht van een  $180^\circ$  domeinwand.

Voor de vorm van de wand nemen we aan, dat de spins draaien rond een as in het yz-vlak. De verdraaiing van de spins rond de as wordt aangegeven met de hoek  $\varphi$ .  $\varphi$  is zo gedefinieerd, dat hij 0 is in het midden van de wand.  $d\varphi/dz$  wordt konstant genomen ( $\pi/d_w$ ) in de wand en 0 daarbuiten (fig 4.12).



Figuur 4.12 Een model voor de hoekverdraaiing in de wand.

Een verplaatsing van de wand,  $\delta z$ , zal een verdraaiing  $\delta S$  geven voor een spin in de wand (4.20.).

$$\delta S = S \frac{\pi}{d_w} \delta z \quad 4.20.$$

Een model voor de beweging van de wand moet  $\delta z$  geven. We nemen aan, dat de wand een traagheid heeft gekarakteriseerd door de Döring-massa,  $m_d$  en dat het rf veld een druk uitoefent op de wand ter grootte  $2M_s B_1 \exp j\omega t$ . De bewegingsvergelijking is die voor een Newtonse ongedempte beweging (4.21, [VIS 83]).

$$m_d \frac{d^2 z}{dt^2} = 2M_s B_1 e^{j\omega t} \quad 4.21.$$

$$m_d = \frac{2}{\mu_0 \gamma^2 d_w}$$

Deze vergelijking geeft de amplitude  $\delta z$  (4.22.).

$$\delta z = \frac{2M_s B_1}{m_d \omega^2} \quad 4.22.$$

De uiteindelijke enhancementfaktor  $\eta_{osc}$  wordt gegeven door 4.22, 4.20 en 4.13 te combineren (4.23.).

$$\eta_{osc} = \frac{\pi M_s B_1 h f \mu_0}{\omega^2} \gamma_e^2 \quad 4.23.$$

De orde grootte van de zo gevonden  $\eta$  is  $10^6$  bij cobalt. Dit is in overeenstemming met de waarde gevonden met een mikroskopisch model gebaseerd op de Hamiltoniaan [BIA 75]. De waarde van  $\eta$  hangt af van de oriëntatie van het rf veld. De waarde van de uiteindelijke signaalversterking hangt nog af van het aantal spins, dat zich in een domeinwand bevindt. In de praktijk vonden Portis et al. een effectieve versterking van  $10^3$  [POR 60], hetgeen in combinatie met de orde berekening van  $\eta$  een domein/wand volume verhouding in de orde van  $10^3$  suggereert.

Het model voor de wand beweging gaat uit van de traagheid van de wand en verwaarloost dempings- en bindingseffekten. De hiergegeven benadering geldt daarom slechts voor voldoende hoge frekwenties. De

aanname is een redelijke voor MnZn-ferriet [VIS 83]. Als we aannemen, dat de diverse wand eigenschappen in Co in dezelfde orde liggen dan is de benadering ook in ons geval juist. Ter vergelijking: de Döring massa van een domeinwand van Co is ongeveer 20 maal zo groot als bij MnZn-ferriet.

#### 4.7.4. De mogelijke gevolgen van enhancement.

Enhancement heeft op twee manieren invloed op de signaalsterkte. Enerzijds via de pulsafstelling (4.6.), waar een geringere rf veldsterkte volstaat om de goede afstelling te krijgen en anderzijds middels het reciprociteitstheorema ( $B_{1,\perp}$  in 4.7.).

De directe versterking van het spin echo signaal is het gevolg van het omgekeerde proces, als hiervoor beschreven is. De kernen leggen via de hyperfijnwisselwerking een beweging op aan de elektronspins, zodat het signaal versterkt wordt met een faktor  $(1+\eta)$  [POR 62]. Een gevolg daarvan is, dat het spektrum ook nog beïnvloed wordt door het frekwentie- en veldgedrag van  $\eta$  buiten de eerder in paragraaf 4.3.2. genoemde afhankelijkheden. Wanneer enhancement voornamelijk bepaald wordt door oscillaties van de wand is de veld afhankelijkheid het gevolg van het verdwijnen van wanden bij toenemend veld. Hier is zeer moeilijk voor te corrigeren. Wanneer  $\eta$  echter voornamelijk bepaald wordt door rotatie van de magnetisatie dan is op basis van 4.19 eenvoudig voor de veld afhankelijkheid te corrigeren door middel van schaling.

Het bestaan van domeinwand signalen maakt, dat de hyperfijnvelden ten gevolge van de dipoolbijdragen in de wand kunnen fluktuëren. Daarnaast komen in een wand allerlei spinoriëntaties voor, zodat in het geval van richtings afhankelijke bijdragen al deze oriëntaties bijdragen tot het spektrum. Om deze redenen kunnen in niet homogeen gemagnetiseerde preparaten de spektra gekompliceerd worden [KAW 72].

Met name vanwege deze twee redenen zijn nulveld spektra en veld spektra niet hetzelfde. Indien we de invloed van de willekeurig georiënteerde magnetisatie willen onderdrukken dan is het het beste te

meten bij velden groter dan het verzadigingsveld. Er zijn op grond van de theorie geen redenen te veronderstellen, dat veldsweeps een ander beeld zouden geven dan frekwentie spektra in veld behalve op grond van de intensiteitsverschillen ten gevolge van enhancement.

Men beweert wel, dat het door wandenhancement eenvoudiger zou zijn kleine resonanties te ontdekken [POR 62]. Dit is zoals uit de resultaten zal blijken niet altijd juist.

#### 4.7.5. Experimentele bewijzen voor enhancement.

Vrijwel alle artikelen waarin NMR metingen aan ferromagneten worden vermeld melden resultaten, die op de een of andere wijze met enhancement te maken hebben. Hieronder volgt een bespreking van drie artikelen, die iets preciezer naar een bepaald aspect van enhancement gekeken hebben. Daarna volgt een door ons uitgevoerde meting aan een Co laag, die aangeeft, dat er signalen zijn met een verschil in veldgedrag bij verschil in rf veld overeenkomstig het verwachte verschil tussen wand en domein signalen.

Na de eerste rapporten over mogelijke domeinwand enhancement door Portis en Gossard [POR 60] hebben Weger et al. aangetoond, dat er sprake was van een wand signaal [WEG 61]: Zij plaatsten daartoe tussen de eerste puls en de echo een dc-puls. De dc-puls verplaatst de domeinwanden over een controleerbare afstand, zodat kernen, die zich voor de dc-puls in de wand bevonden, daar na de dc-puls niet meer allemaal zitten, waardoor de echohoogte zou moeten afnemen. Dit is ook wat men waarneemt [WEG 61].

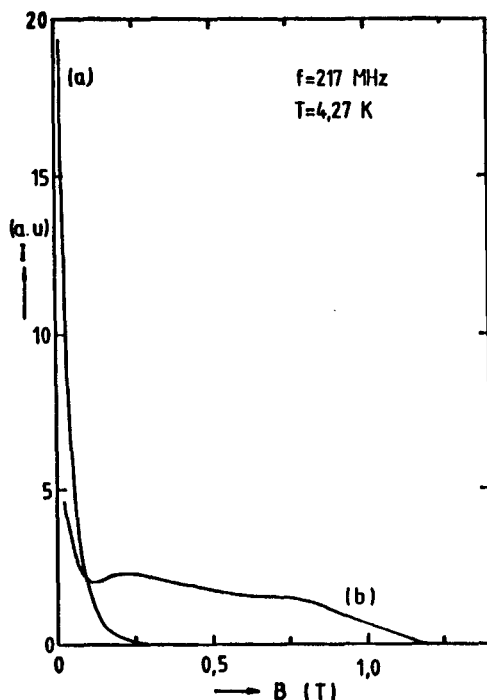
Het verschil tussen domeinwand signalen en domein signalen wordt ondersteund door een experiment van Boehner aan  $\text{Co}_3\text{B}$  [BOE 86]. Hij mat de spektra in nulveld voor hoog en laag rf veld. In het eerste geval verwacht je een domein signaal (optimale pulsen vereist bij relatief kleine enhancement een relatief groot rf veld) in het tweede geval een wand signaal. De spektra bleken geheel verschillend te zijn. O.a. bleek de breedte in het ene geval 1,2 T en in het tweede geval 5 T te zijn in termen van het hyperfijnveld. Het verschil is wat je zou

verwachten, als je veronderstelt, dat in een inhomogeen preparaat er een groter variatie in hyperfijnvelden mogelijk is.

Een tweede voorbeeld krijg je, als je het nulveld spectrum van Kawakami [KAW 72] voor hcp-cobalt vergelijkt met de sweeps van Fekete bij hoge velden [FEK 78]. Kawakami geeft een spectrum waaraan alle oriëntaties van de magnetisatie bijdragen ten gevolge van wand enhancement. Het geheel is 8 MHz breed, terwijl bij het homogeen gemagnetiseerde éénkristal van Fekete er slechts een lijn is van ongeveer 2 MHz breed.

Cobb et al. [COB 70] hebben in een homogeen gemagnetiseerd preparaat van  $\text{CrBr}_3$  het verloop van  $\eta$  met het veld gemeten. Het verloop van de echohoogte met het uitwendig veld bij optimale pulsafstelling is in overeenstemming met het model voor  $\eta$  bij rotatie van de magnetisatie [COB 70]. Een analoog resultaat is te vinden bij Le Dang [DAN 87].

In figuur 4.13. is de veldafhankelijkheid te zien van de echohoogte van een 2000 Å Co laag bij 217 MHz voor twee verschillende rf veldsterkten.



Figuur 4.13. Echohoogte als functie van het veld. Het preparaat is de 2000 Å Co laag. Het uitwendige veld is parallel aan de laag. De temperatuur is 4,27 K en de frequentie is 217 MHz. (a) rf veld maximaal, (b) rf veld minimaal ( $\ll 10^{-1}$  van a).

Duidelijk is te zien, dat de echo bij laag rf veld verdwenen is voor velden hoger dan 0,15 T. Het is aannemelijk, dat het hier gaat om het verdwijnen van het wand signaal. In het geval van het hoge rf veld is duidelijk, dat er een echo blijft tot 1,5 T. We hebben hier duidelijk geen wand signaal, maar een signaal van het homogeen gemagnetiseerde preparaat. Het veld waarbij de echo verdwijnt komt overeen met de rand van het spektrum bepaald met andere veldsweeps.

De konklusie is, dat we rekening moeten houden met enhancement. Dit is van belang bij beschouwingen over de intensiteit van het spectrum, maar zeker ook bij de discussie over de ligging van deze lijnen.



## Hoofdstuk 5. Resultaten en interpretatie.

### 5.1. Inleiding.

In dit hoofdstuk worden de resultaten gepresenteerd van de metingen verricht aan cobalt/palladium multilagen en cobalt lagen. De volgorde van presentatie is min of meer chronologisch. Dat wil zeggen, dat eerst de frekwentie spektra van de multilagen worden besproken en vervolgens de cobalt lagen.

De metingen aan de multilagen zijn onderverdeeld in de 'nulveld' metingen en de 'in veld' metingen. De presentatie wordt gevolgd door een discussie.

Het deel waarin de metingen aan de cobalt lagen besproken worden is onderverdeeld in de 'veldsweeps' van de 1,5  $\mu\text{m}$  laag en de 2000  $\text{\AA}$  laag, de frekwentie spektra van de 1,5  $\mu\text{m}$  laag en een discussie.

### 5.2. De metingen aan de multilagen.

#### 5.2.1. De spektra in nulveld.

De frekwentie spektra van drie multilagen hebben we bepaald in nulveld en voor enkele velden loodrecht en evenwijdig aan het filmvlak. Alle spektra werden bepaald bij 4,27 K. De spektra van de lagen met  $t_{\text{Co}} = 8,2 \text{ \AA}$  en  $12,3 \text{ \AA}$  zijn ook bepaald bij 1,7 K om een beter signaal te krijgen.

preparaat	bereik LC-circuit
(4,1 $\text{\AA}$ Co+13,5 $\text{\AA}$ Pd)*170	190-260 (MHz)
(8,2 $\text{\AA}$ Co+13,5 $\text{\AA}$ Pd)*138	191-250
(12,3 $\text{\AA}$ Co+13,5 $\text{\AA}$ Pd)*116	201-260
(20 $\text{\AA}$ Co+27 $\text{\AA}$ Pd)*63	190-238

Tabel 5.1. Het bereik van het LC-circuit bij de verschillende preparaten.

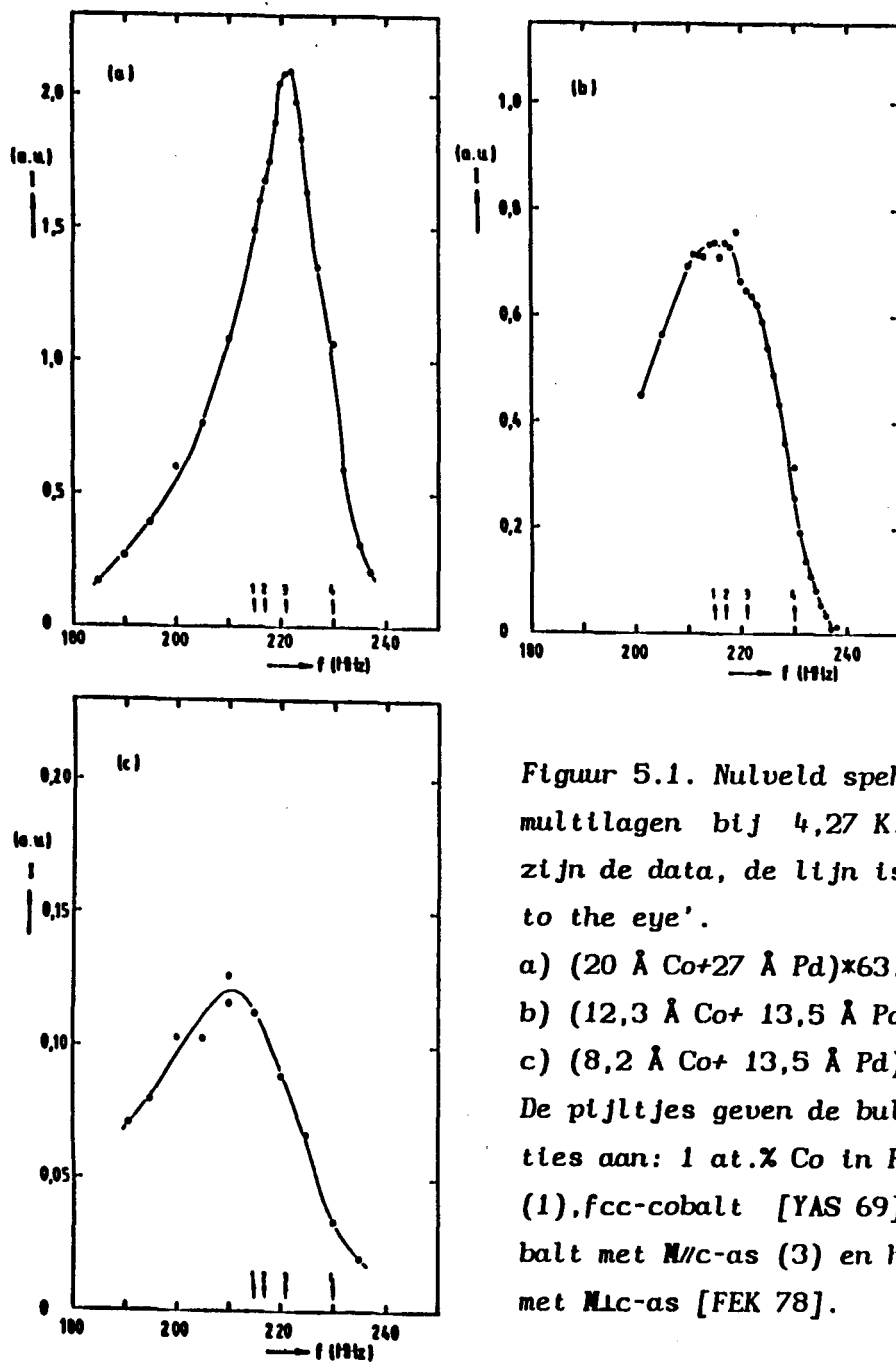
Het frekwentie bereik van de spektra werd bepaald door het gebied waarin het LC-circuit afstembaar was (tabel 5.1.). Het bereik wordt bepaald door de dimensionering van het spoeltje. De geometrie van deze spoeltjes is voor de verschillende preparaten zo goed mogelijk hetzelfde gehouden. Alleen bij het 20 Å preparaat had het spoeltje twee windingen meer dan bij de overige preparaten (18 ipv. 16).

In figuur 5.1. zien we de nulveld spektra van de 8,2 Å, 12,3 Å en de 20 Å multilagen bij 4,27 K. Het spektrum van de laag (4,1 Å Co+13,5 Å Pd)\*170 ontbreekt. Noch bij 4,27 K, noch bij 1,7 K hebben we van deze laag een signaal kunnen meten binnen het frekwentie bereik van de spoel.

De data zijn verkregen door puntsgewijze meting. De pulsafstelling werd steeds geoptimaliseerd. De maat voor de intensiteit bij één frekwentie is de echohoogte gedeeld door de hoogte van het referentie signaal. Dit maakt, dat we de intensiteiten van de verschillende preparaten mogen vergelijken. Er wordt hierbij vanuit gegaan, dat de kleine verschillen in de geometrie van de spoeltjes van geen belang zijn.

De eerste indruk (uit fig. 5.1) is, dat we te maken hebben met brede spektra. Er is een signaal over tussen tenminste 190 MHz en 240 MHz. We zien slechts één maximum; er is geen sprake van een aantal goed opgeloste lijnen van enkele MHz breed. Slechts een deel van het frekwentie gebied ligt in het 'traditionele' (hcp-,fcc-) cobalt gebied. Met name aan de lage frekwentie kant bevindt zich veel meer intensiteit dan gebruikelijk.

Het geheel is breder en minder gestructureerd dan de spektra afkomstig van domeinwanden in bulk hcp-cobalt [KAW 72]. Deze laatste spektra strekken zich uit over een frekwentie gebied van 8 à 10 MHz ten gevolge van de anisotropie van het hyperfijnveld, maar hebben binnen dat gebied een structuur, die een smallere lijnbreedte van ca. 2 MHz doet vermoeden [FEK 78]. De multilaag spektra daarentegen lijken het produkt van een continue verdeling over een groot frekwentie bereik van resonanties met een onbekende breedte. Deze breedte kan echter waarschijnlijk goed in de orde (ca. 2 MHz) liggen van de schattingen gedaan in par 3.3.5 (zonder dat extreem grote kwadrupool effecten verondersteld hoeven worden).



Figuur 5.1. Nulveld spektra van de multilagen bij 4,27 K. De punten zijn de data, de lijn is een 'guide to the eye'.

a)  $(20 \text{ \AA Co} + 27 \text{ \AA Pd}) \times 63$ .

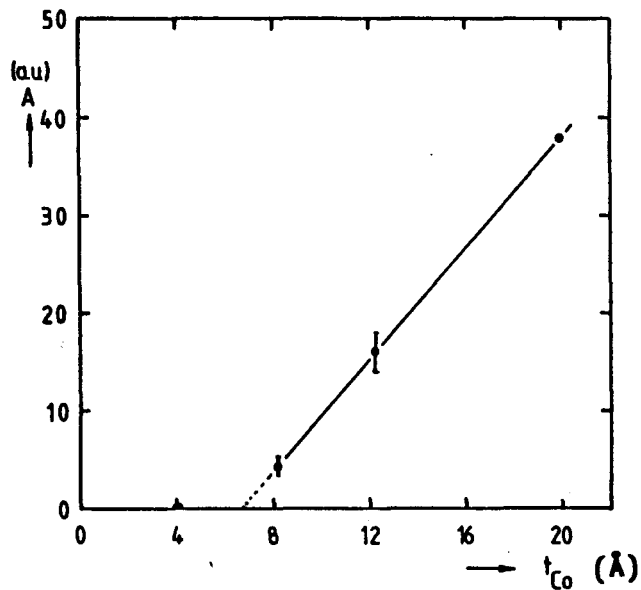
b)  $(12,3 \text{ \AA Co} + 13,5 \text{ \AA Pd}) \times 136$ .

c)  $(8,2 \text{ \AA Co} + 13,5 \text{ \AA Pd}) \times 170$ .

De pijltjes geven de bulk resonanties aan: 1 at.% Co in Pd [EHA 62] (1), fcc-cobalt [YAS 69] (2), hcp-cobalt met M/c-as (3) en hcp-cobalt met M/c-as [FEK 78].

Het alternatief, een enkele lijn met een halfwaarde breedte van meer dan 10 MHz, is onwaarschijnlijk gezien 1) de lijnvorm (asymmetrisch, mogelijk met extra structuur) en 2) een geschatte maximale breedte per resonantie van 8 MHz door dipolaire verbreding in combinatie met de grootst mogelijke kwadrupool opsplitsing (par. 3.3.5/6.).

Er zijn twee duidelijke tendensen waarneembaar als functie van de cobalt laagdikte,  $t_{Co}$ . Ten eerste een verschuiving van het maximum van het spektrum naar lagere frekwenties, wanneer de Co laagdikte kleiner wordt (221,5 MHz bij  $t_{Co}=20 \text{ \AA}$ , 210 MHz bij  $t_{Co}=8,2 \text{ \AA}$ ). Ten tweede de afname van de signaalsterkte bij afname van  $t_{Co}$ , en zelfs de afwezigheid van enig signaal bij  $t_{Co}=4,1 \text{ \AA}$ . In figuur 5.2. is dit nader uitgewerkt door A, een maat voor het totale aantal kernen met resonantie frekwenties in dit gebied, uit te zetten tegen  $t_{Co}$ . A is gedefinieerd als het oppervlak onder de nulveld spektra binnen het frekwentie gebied tussen 190 MHz en 240 MHz. De waarde is gekorrigeerd voor de totale hoeveelheid cobalt in de preparaten door om te rekenen naar de waarde, die A zou hebben voor een totale cobalt dikte van 1000  $\text{\AA}$ .



Figuur 5.2. De totale intensiteit, A, omgerekend naar een totale cobalt laagdikte van 1000  $\text{\AA}$ , van de nulveld spektra tussen 190 en 240 MHz als functie van  $t_{Co}$ .

Uit figuur 5.2. blijkt, dat A lineair toeneemt met  $t_{Co}$ . Het verschil in intensiteit tussen  $t_{Co}=20 \text{ \AA}$  en  $t_{Co}=8 \text{ \AA}$  bedraagt een factor 10. Het totale aantal kernen blijft echter gelijk. Een deel van de intensiteit verdwijnt dus, hetzij door verregaande verbreding, hetzij

doordat een deel van de kernen resonantie frekwenties hebben in een ander frekwentie gebied (bv. aan de lage frekwentie kant in het gebied waar men ook bcc cobalt vindt [RIE 87]). In de discussie (par. 5.2.3) zullen we zien, dat de afname van de intensiteit iets vertelt over interdiffusie van Co en Pd ionen aan de grensvlakken tussen de lagen.

Met enige fantasie is in de spektra nog structuur te ontdekken (bv. 220 MHz bij 12,3 Å en 218 MHz bij 20 Å). Het is echter niet duidelijk of dit een gevolg is van de onvolkomenheden in de apparatuur. Verdere metingen zijn gewenst om definitieve konklusies te kunnen trekken over dit soort kleine structuren. Met name zijn meer meetpunten vereist bij bv. 8,2 Å en is het van belang, dat de spreiding per meetpunt omlaag wordt gebracht (fig. 5.1.b/c.).

### 5.2.2. De spektra in veld.

De spektra in veld zijn verkennende metingen naar het gedrag van de lagen onder invloed van een veld. Ze zijn bij de 8, 12 en 20 Å multilagen bepaald voor een uitwendig magneetveld van 1, 2 en 3 T. Dit veld werd aangelegd loodrecht en evenwijdig aan het filmvlak.

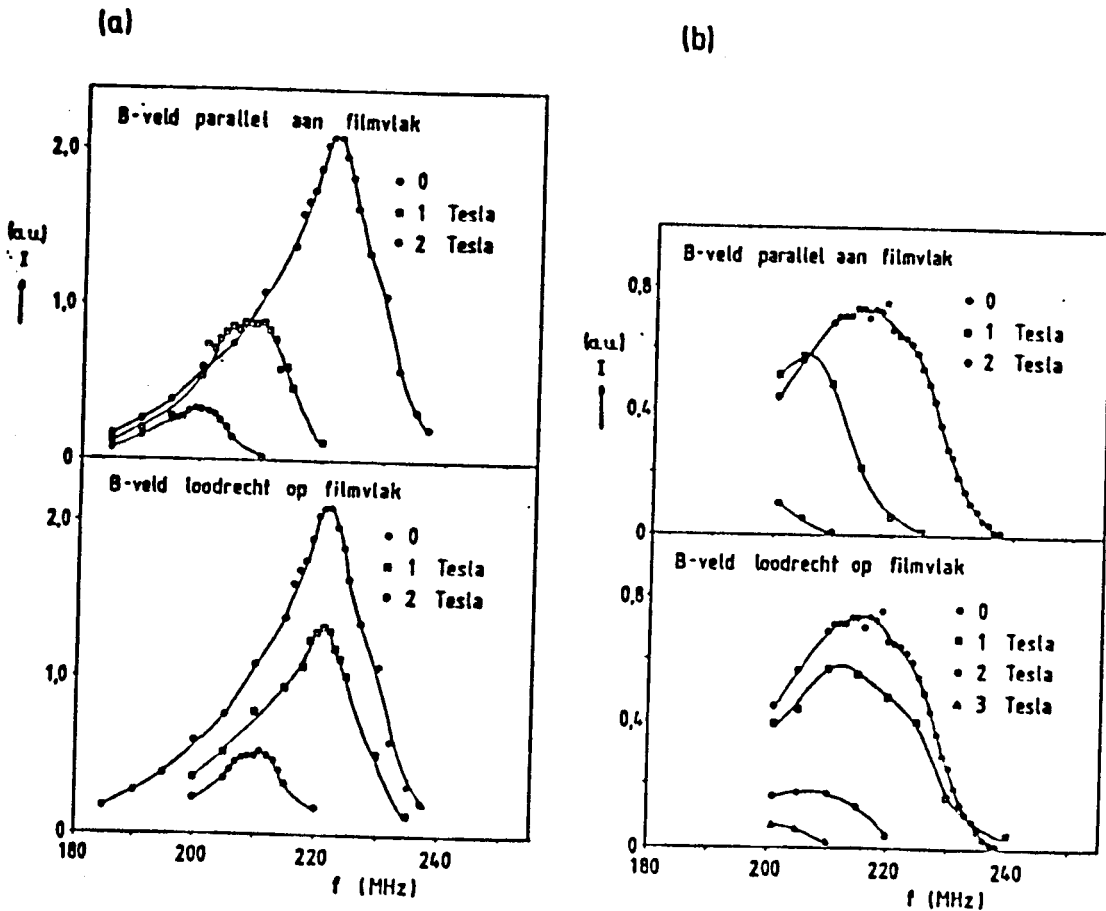
De spektra bij 8,2 Å Co en 12,3 Å Co zijn met stappen van 5 MHz respectievelijk 2 MHz doorlopen. Met name bij 8,2 Å krijgen we dus slechts een globaal beeld. Bij 20 Å Co zijn er rond het maximum stappen van 1 MHz genomen. De resultaten voor 20 Å Co staan in figuur 5.3.a.

De spektra in veld zijn bij dit preparaat in grote lijnen gelijkvormig met het spektrum zonder veld. Het maximum is in velden groter dan het verzadigingsveld minder scherp dan zonder veld. Dit is in tegenspraak met de stelling, dat in veld de metingen minder verbreed zouden zijn (par.4.7.4). Het kan echter ook betekenen, dat de relatieve intensiteit van delen van het spektrum verandert (bv. door enhancement). Mogelijk brengen veldsweeps hier duidelijkheid over.

Verder zien we: 1) Afname van de intensiteit met toename van het veld.

- 2) Het spektrum verschuift met -10 MHz/T bij een veld in het vlak.

3) Eenzelfde verschuiving met  $-10 \text{ MHz/T}$  treedt bij een veld loodrecht op het vlak op tussen 1 en 2 T. Van 0 naar 1 T treedt er geen verschuiving op.



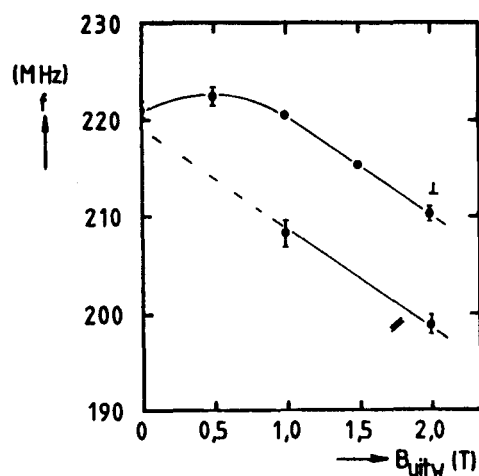
Figuur 5.3. Vergelijking van de spektra in veld en zonder veld voor velden evenwijdig en loodrecht op het filmvlak, bij de preparaten a) ( $20 \text{ \AA} \text{ Co} + 27 \text{ \AA} \text{ Pd}$ ) $\times 63$  en b) ( $12,3 \text{ \AA} \text{ Co} + 13,5 \text{ \AA} \text{ Pd}$ ). De temperatuur van de preparaten was  $4,27 \text{ K}$ .

De verschuivingen met  $-10 \text{ MHz/T}$  geven aan, dat we inderdaad te maken hebben met cobalt resonanties. We zien evenals bij de metingen zonder uitwendig veld geen directe aanleiding om te veronderstellen, dat er ergens sprake is van een significante kwadrupool opsplitsing. De afval van de intensiteit met toename van het veld is in ieder geval kwalitatief te wijten aan een afname van de enhancement van het rf

signaal (par. 4.7). Bij velden hoger dan 1 T is dit het gevolg van rotatie van de magnetisatie, omdat we daar te maken hebben met homogeen gemagnetiseerde preparaten (par. 4.7.2). Een kwantitatieve controle in het geval van rotatie van de magnetisatie is alleen mogelijk door de spektra bij verschillende velden evenwijdig aan het vlak met elkaar te vergelijken. Dit is mogelijk bij de 20 Å multilaag en de 8 Å multilaag, zij het dat er weinig data beschikbaar zijn. Bij het 20 Å preparaat zijn de hoogten van de maxima voor 1 en 2 T na schaling met  $\eta_{rot, //}$  en  $\omega^2$  binnen 15 % gelijk; een redelijke overeenstemming. Bij het 8 Å preparaat is er een diskrepantie van een faktor 5. Dit wijst op andere magnetische eigenschappen voor deze laag.

Het feit 3), dat bij een veld loodrecht op de laag tot 1 T vrijwel geen verschuiving optreedt is te wijten aan de dipoolvelden, die het uitwendig veld proberen te compenseren om de totale magnetostatische energie zo laag mogelijk te houden. In principe kan dit tot 1,79 T voor zuiver cobalt maar kennelijk spelen andere effecten in deze lagen een rol, waardoor dit maar tot 1 T opgaat. Een mogelijk effect is het optreden van een kristalanisotrope bijdrage tot het hyperfijnveld in combinatie met textuur (hieronder, [DAN 86]).

De verschuivingen van de spektra voor de verschillende velden met oriëntatie loodrecht en evenwijdig aan het filmvlak kan ons informatie verschaffen over de anisotropie in het hyperfijnveld en mogelijk ook over de magnetische eigenschappen van de preparaten. Vanwege de globale gelijkvormigheid van de spektra bij de verschillende velden kunnen we deze verschuivingen nader bestuderen door de frekwentie van het maximum als functie van het veld uit te zetten. De resultaten zijn weergegeven in figuur 5.4. (20 Å laag) en figuur 5.6. (8 Å laag). In



Figuur 5.4. De verschuiving in de frekwentie van het punt met maximale intensiteit in de spektra van de 20 Å multilaag. De punten zijn de data. De lijnen zijn 'guides to the eye'. Het preparaat is (20 Å Co+27 Å Pd)\*63, T=4,27 K.

het geval van de 12,3 Å multilaag zijn er te weinig data beschikbaar door een ongelukkig frekwentie bereik van het spoeltje (fig 5.3). Voor zover het echter uit de huidige metingen valt op te maken gedraagt het preparaat met  $t_{Co}=12,3$  Å zich in grote lijnen hetzelfde, als het preparaat met  $t_{Co}=20$  Å.

Uit figuur 5.4. blijkt nog eens, dat de positie van de resonantie frequenties afhangt van de oriëntatie van het veld ten opzichte van de laag.

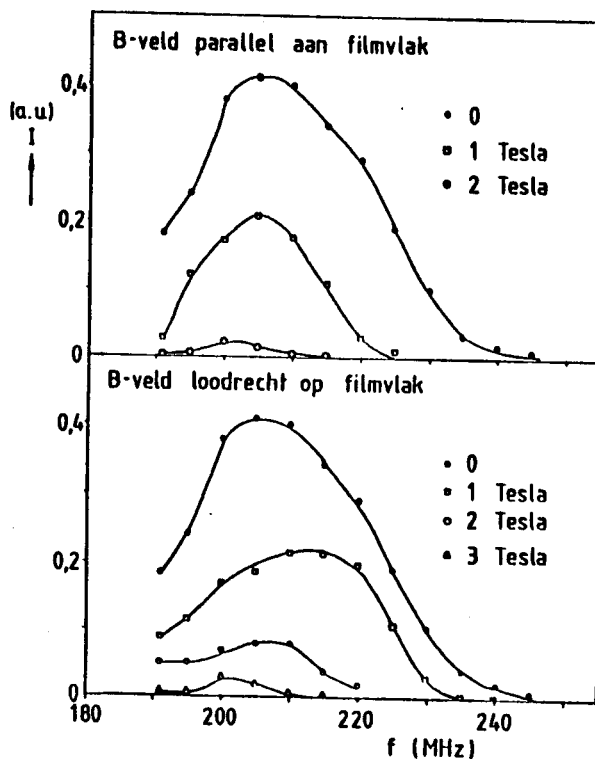
Voor hoge velden is het verschil tussen de ligging van de maxima voor een veld loodrecht en evenwijdig aan het vlak konstant en bedraagt  $12 \pm 2$  MHz. Dit komt overeen met een verschil in hyperfijnveld van  $1,2 \pm 0,2$  T. De grootte van de vormanisotropie van de dipoolbijdrage bedraagt voor hcp-cobalt (in frekwentie) 17,9 MHz (in hyperfijnveld: 1,79 T) en voor fcc-cobalt 18,3 MHz. Er is dus een significante afwijking met een grootte van 6 MHz van de zuivere vormanisotropie ten gevolge van de dipoolterm. De geschatte maximale oriëntatie fout bedraagt  $10^0$ . Dit geeft in het ongunstigste geval een afwijking van 0,5 MHz, wat veel kleiner is dan de waargenomen afwijking. Magnetisatie metingen wijzen bovendien uit, dat er geen significante afname van de magnetisatie op het cobalt te verwachten is waardoor de vormanisotropie lager zou uitvallen; er blijkt juist een toename van de magnetisatie op te treden [DRA 87].

Uit de theorie blijkt, dat er buiten deze ene vormanisotrope bijdrage alleen nog kristalanisotrope bijdragen zijn. Deze kunnen verantwoordelijk zijn voor het verschil mits we textuur veronderstellen. De kristalanisotropie zou dan zorg kunnen dragen voor de resterende 6 MHz. Uit de waarde voor de kristalanisotropie van het hyperfijnveld bij bulk hcp-cobalt ( $0,9$  T  $\approx$  9 Mhz, par 3.3.3, het verschil tussen evenwijdig en loodrecht veld) blijkt dat de ordegröte vergelijkbaar is. De waargenomen afwijking van de verwachtte vormanisotropie van het hyperfijnveld komt vrij precies overeen met de verwachtte waarde van alleen de baanbijdrage van hcp-cobalt ( $0,627$  T  $\approx$  6,3 MHz). Mogelijk is dit toeval, mogelijk is er geen bijdrage tot de kristalanisotropie door de dipolen. Hiervoor is geen voor de hand liggende verklaring



bekend en voorlopig moeten we aannemen, dat de precieze waarden van deze bijdragen voor multilagen waarschijnlijk anders zijn dan voor bulk cobalt.

De veldspektra van de  $8,2 \text{ \AA}$  multilaag geven een gekompliceerder beeld (fig. 5.5.).

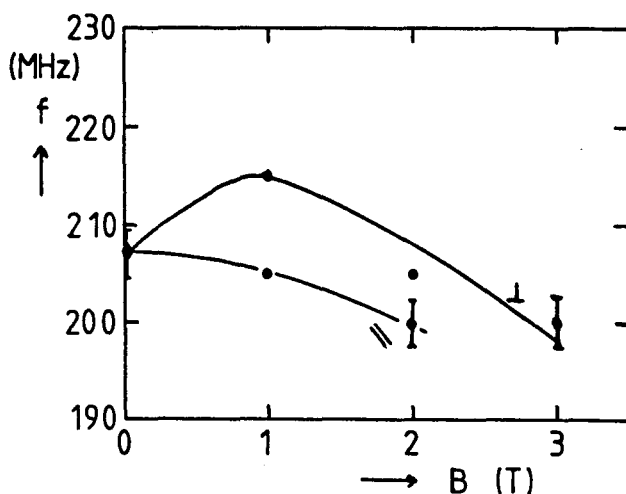


Figuur 5.5. Spektra in veld van  $t_{\text{Co}} = 8,2 \text{ \AA}$  bij  $1,7 \text{ K}$ .

Bij deze spektra is er in alle gevallen wel een afname van de intensiteit met toenemend veld maar er treedt nergens een verschuiving van het maximum op met  $-10 \text{ MHz/T}$ . In figuur 5.6 zijn de frekwenties van de maxima bij de verschillende velden uitgezet.

De frekwentie van het maximum voor velden evenwijdig aan het preparaat neemt niet met  $-10 \text{ MHz/T}$  af. Dit wijst erop, dat de magnetisatie geen voorkeur heeft om in het vlak te liggen, waardoor een richtingsafhankelijke bijdrage kennelijk kan zorgdragen voor een afwijkend gedrag (t.o.v. fig. 5.4). De verschuiving van het maximum bij velden loodrecht op het vlak verloopt echter ook niet met  $-10 \text{ MHz/T}$ . Dit betekent, dat er ook geen voorkeur is voor de magnetisatie om loodrecht

op het vlak te staan. Naar alle waarschijnlijkheid ligt de voorkeurs-richting van de magnetisatie voor de 8 Å laag niet meer in het vlak. We zien bovendien voor een veld loodrecht op het vlak tot 1 T een toe-



Figuur 5.6. De verschuiving van de frekwentie van het punt met maximale intensiteit in de spektra van de 8 Å multilaag. De punten zijn de data. De lijnen zijn 'guides to the eye'. Het preparaat is (8,2 Å Co+13,5 Å Pd) $\times$ 138, T=1,7 K.

name van de frekwentie van het maximum. Deze toename is niet te verklaren in termen van dipoolvelden, welke trachten het uitwendig veld te compenseren. Ook hier lijkt weer een richtings afhankelijke bijdrage (bv. kristalanisotropie in combinatie met textuur) nodig om het veldgedrag te kunnen begrijpen.

### 5.2.3. Diskussie multilagen.

De bedoeling van het NMR onderzoek aan multilagen was informatie te verkrijgen over enerzijds de structuur van de lagen en anderzijds de verandering van de magnetische anisotropie bij afnemende Co laagdikte.

Voorlopig is het volgende gebleken:

1) De metingen in het frekwentie gebied, waar alle bulk resonanties van cobalt liggen, geven spektra, die duidelijk afwijken van deze resonanties: De multilaag spektra liggen tussen 190 en 240 MHz en hebben een enkel breed maximum zonder duidelijke structuur.

2) Er is een verschuiving van de frekwentie van het maximum van 221,5 MHz bij  $t_{Co}=20 \text{ \AA}$  naar 210 MHz bij  $t_{Co}=8,2 \text{ \AA}$  (218 MHz bij  $12,3 \text{ \AA}$ ). De lage frekwentie kant van het spektrum bevat relatief meer intensiteit naarmate  $t_{Co}$  kleiner wordt. Een toename van de intensiteit aan de lage frekwentie kant is eerder waargenomen door Le Dang en Krishnan voor multilagen van Co en Nb en van Co en Mn [KRI 85,DAN 86]. In het geval van de Co/Nb multilagen blijkt dit samen te hangen met een afname van de magnetisatie van het preparaat. De afname van de magnetisatie wordt dan veroorzaakt door de omringing van Co met Nb.

3) Er is in het frekwentie gebied tussen 190 en 240 MHz sprake van intensiteitsverlies bij afname van  $t_{Co}$ , dat rechtstreeks samenhangt met  $t_{Co}$ .

4) Mogelijk is er sprake van een kristalanisotrope bijdrage tot het spektrum in combinatie met textuur. In ieder geval is bij  $t_{Co}=20 \text{ \AA}$  een anisotropie gekonstateerd in het hyperfijnveld, welke niet is te verklaren met alleen de vormanisotropie van het dipoolveld van een homogeen gemagnetiseerde cobalt laag ( $\mu_0 M=1,79 \text{ T}$ ). Daarnaast is er een kristalanisotrope bijdrage tot het hyperfijnveld nodig om de verschuiving van het maximum bij de  $8 \text{ \AA}$  laag afdoende te verklaren.

5) Er is reden om aan te nemen, dat de voorkeursrichting van de magnetisatie voor  $t_{Co}=8,2 \text{ \AA}$  bij een temperatuur van  $1,7 \text{ K}$  noch in het vlak ligt noch loodrecht erop. Dit blijkt uit het veldgedrag van de spektra (par. 5.2.2).

Met betrekking tot 1) kunnen we zeggen, dat de structuur op grond van NMR metingen niet is te kenmerken als fcc of hcp of een mengsel van beiden. De breedte van het spektrum in vergelijking met de bulk resonanties vermeld in de literatuur en het ontbreken van een gedetailleerde structuur in het spektrum suggereren, dat er sprake is van een slecht gedefinieerde structuur. We hebben kennelijk te maken met veel cobalt ionen in verschillende omgevingen ten gevolge van bijvoorbeeld oppervlakte invloeden ( $CoCo_{12-x}Pd_x$ ) en fout structuren (opreking van het rooster, stapelfouten, vakatures). De mogelijkheid, dat het spektrum bestaat uit een beperkt aantal lijnen, welke ten gevolge van inhomogene dipoolvelden en efg's sterk verbreed zijn (maximaal  $8 \text{ \AA}$  tot  $9 \text{ MHz}$ ), wordt door het experiment tot dusverre niet ondersteund. Voorbeelden van spektra met een gering aantal lijnen met een gezien hun

breedten behoorlijke overlap zien we in paragraaf 5.3.1 bij de Co lagen.

Het is bij dit alles niet duidelijk wat nu het gevolg is van de laagdikte  $t_{Co}$  en wat van het oppervlak tussen de cobalt lagen en de palladium lagen. Metingen aan cobalt lagen van verschillende dikte, CoPd legeringen en multilagen met een andere  $t_{Co}$  kunnen hier mogelijk duidelijkheid in scheppen.

We kunnen wel zeggen, dat de waargenomen resonanties liggen in de buurt van de dichtste bolstapelingen van cobalt (hcp, fcc: 217 MHz tot 230 MHz) en niet in de buurt van bcc (167 MHz [RIE 87]).

Het tweede punt, de verschuiving van het maximum, geeft aan dat er een verandering van de typische cobalt omgeving optreedt als gevolg van een veranderende  $t_{Co}$ . Een model, dat wel wordt gebruikt bij legeringen, is, dat de frekwentie afneemt naarmate het omringingsgetal met vreemde ionen groter wordt. Dit wordt dan toegedacht aan een afname van de magnetisatie op het cobalt ion [BOE 87, KRI 85]]. Het is niet duidelijk of dit hier een rol speelt. Enerzijds is de frekwentie van een cobalt volledig omringd door palladium 215 MHz [EHA 62] en dit is hoger dan de ligging van het maximum bij de 8 Å laag. Daarnaast bestaat er het vermoeden, dat we Co ionen grenzend aan Pd ionen helemaal niet zien in het spektrum (zie hieronder). Tot slot geven magnetisatie metingen juist een toename van de magnetisatie te zien [DRA 87], hetgeen een model op basis van een afname van het moment op het cobalt ion niet erg waarschijnlijk maakt. Overigens is de evenredigheid van het hyperfijnveld met het magnetisch moment niet meer dan een vuistregel, die in het geval van dunne lagen soms niet opgaat [RIE 87].

Een geheel andere mogelijke verklaring krijgen we, als we de ligging van de resonanties van bulk bcc cobalt (ca. 167 MHz [RIE 87]) vergelijken met die van bulk fcc en hcp (ca. 220 MHz [YAS 69, FEK 78]), de dichtste bolstapelingen. Als het kenmerkend is voor 'ruimere' cobalt structuren (bv. bcc) om lagere resonantie frekwenties te hebben dan de dichtste bolstapelingen dan zou de afname van de frekwenties ook het gevolg kunnen zijn van een oprekking van het rooster. Of dit argument geldig is, is niet duidelijk. Dit, omdat bcc-cobalt een significant lagere magnetisatie blijkt te hebben dan fcc- en hcp-cobalt.

De afname van de intensiteit met afnemende  $t_{Co}$  is een indicatie, dat we niet alle Co ionen zien. De metingen aan de 4,1 Å laag (geen signaal) en een  $Pd_{70}Co_{30}$  legering (geen signaal) geven aan, dat we Co ionen grenzend aan Pd ionen niet waarnemen in dit frekwentie gebied. De afname van de intensiteit,  $A$ , is dus waarschijnlijk het gevolg van de toename van het aantal cobalt ionen grenzend aan palladium. Als we hiervan uitgaan dan grenst (blijkens figuur 5.2) bij een laagdikte,  $x$ , van ca. 7 Å ieder cobalt ion aan een palladium ion. Een generalisatie naar de multilagen met grotere  $t_{Co}$  zou kunnen zijn, dat we van een laag ter dikte  $t_{Co}$  slechts een dikte  $t_{Co}-x$  zien. De interdiffusie aan het grensvlak strekt zich dan uit over 3 à 4 lagen. In dit geval is  $A \sim 1-x/t_{Co}$ . De figuur 5.2. geeft in eerste instantie  $A \sim t_{Co}-x$  en de overeenstemming van de data met  $A \sim 1-x/t_{Co}$  is minder goed. Dit model houdt echter geen rekening met intensiteitsverlies door andere effecten, zoals toenemende verbreding als gevolg van een toename van de hoeveelheid structuurfouten. Ook is geen rekening gehouden met een verschil in enhancement door verschillende magnetische eigenschappen van de preparaten. In het geval van Co/Nb multilagen vonden Krishnan et al. [KRI 85] ook een afname van de genormeerde intensiteit met  $t_{Co}$ . Ook zij kwamen tot de konklusie, dat dit waarschijnlijk het gevolg is van interdiffusie aan de grensvlakken.

Het vierde punt is een aanwijzing, dat er iets te zeggen valt over textuur en hoekafhankelijke bijdragen ten gevolge van kristalanisotropie van het hyperfijnveld. Het bestaan van een kristalanisotropie betekent, dat de structuur in ieder geval niet perfect kubisch kan zijn. Deze mogelijke combinatie van kristalanisotropie en vormanisotropie maakt het wenselijk metingen te doen voor een groter aantal hoeken tussen filmvlak en uitwendig magneetveld, zodat daar preciezere waarden voor deze anisotrope bijdragen uit kunnen worden bepaald. Overigens is het vreemd, dat in geval van kristalanisotropie de nulveld spektra geen tweede maximum vertoonden. Dit is namelijk wat gevonden wordt bij hcp-cobalt wand resonanties [KAW 72]. Dit zou betekenen, dat we in de nulveld metingen niet met wand signalen te maken hebben, waarin alle oriëntaties vertegenwoordigd zijn, maar met domein signalen. Ook anderen rapporteren, dat ze bij het bedrijven van NMR aan dunne cobalt lagen soms met domeinsignalen te maken hebben [BOE 87, RIE 87].

Uit het vijfde punt blijkt, dat NMR informatie kan verschaffen over magnetische eigenschappen van preparaten van multilagen.

Het verdient aanbeveling de 'in veld' metingen verder uit te breiden met veldsweeps, aangezien daar blijkens de volgende paragraaf mogelijk op een efficiënte manier meer informatie uit te halen is.

### 5.3. Cobalt lagen.

#### 5.3.1. Veldsweeps.

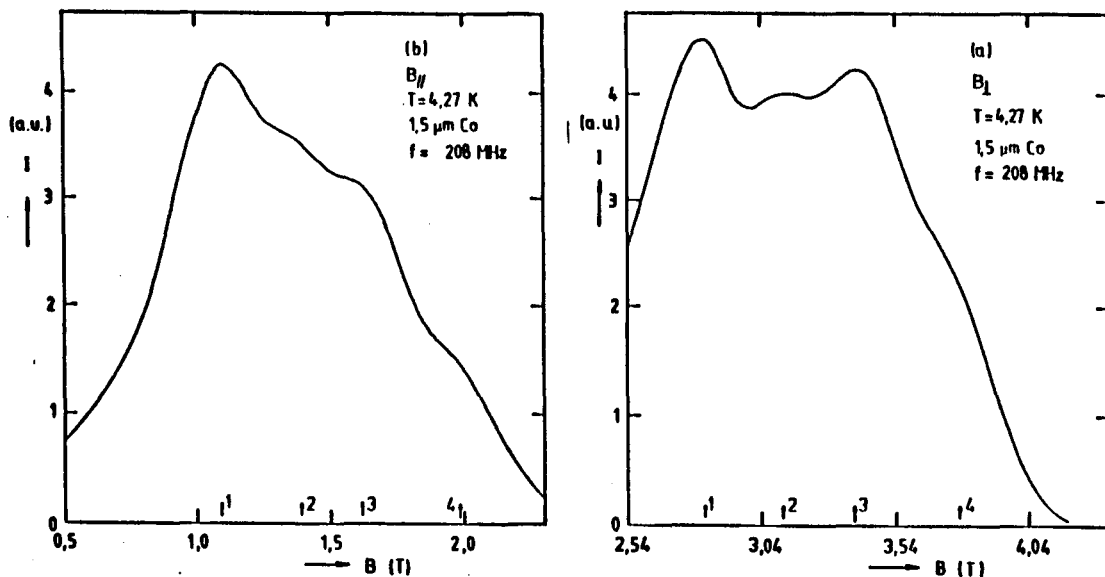
Het overgrote deel van de metingen aan Co lagen bestaat uit veldsweeps (par.4.3.3.). Bij een veldsweep streven we er naar het preparaat te verzadigen om zo een homogene magnetisatie te krijgen. De velden moeten derhalve groter zijn dan de verzadigingsvelden. Voor velden evenwijdig aan de film namen we een ondergrens van 0,5 T en voor velden loodrecht op de film 2 T. Het hyperfijnveld staat nu bij deze twee oriëntaties evenwijdig met het uitwendige veld en kan bepaald worden uit de resonantie voorwaarde.

Bij alle metingen bedroeg de temperatuur van het preparaat 4,27 K. De pulsen en het LC-circuit werden afgesteld bij het veld met maximum echohoogte. Reproduceerbaarheid werd gecontroleerd door sweeps met oplopend en afnemend veld met elkaar te vergelijken en zo nodig de sweep te herhalen.

Voor de 1,5  $\mu\text{m}$  Co laag zijn de metingen verricht bij 5 frekwenties voor velden evenwijdig aan en loodrecht op het vlak. Op het moment van schrijven waren bij de laag van 2000 Å Co alleen de sweeps met veld evenwijdig aan de film voor 5 frekwenties bepaald. De sweeps aan de 1,5  $\mu\text{m}$  laag worden eerst besproken.

In figuur 5.7. zien we twee sweeps bij één frekwentie voor het veld evenwijdig aan en loodrecht op het vlak.

We zien voor velden evenwijdig en loodrecht hetzelfde beeld van vier elkaar overlappende bulten. 1 En 3 zijn twee sterke lijnen, 2 en 4



Figuur 5.7. Voorbeelden van veldsweeps bij 208 MHz aan een Co laag met een dikte van 1,5  $\mu\text{m}$ .

a) Veld evenwijdig aan het vlak.

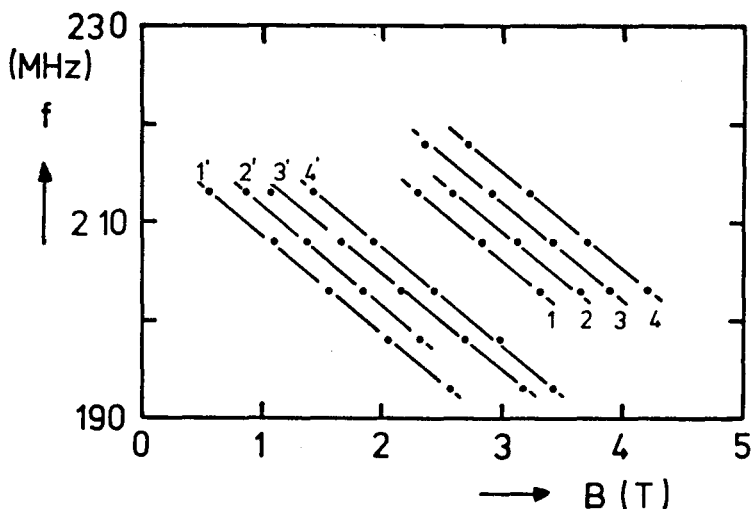
b) Veld loodrecht op het vlak.

De vier pijltjes nummeren de vier resonanties die bij deze sweeps te zien zijn.

zijn duidelijk kleiner. Dit spectrum is te zien voor beide veldrichtingen bij alle gemeten frekwenties (193-213 MHz voor  $B_{//}$  en 193-218 MHz voor  $B_{\perp}$ ).

In figuur 5.8. zijn de velden waarbij de maxima optreden uitgezet tegen de meetfrequentie. De punten behorende bij eenzelfde bult liggen op een lijn met een helling, die gemiddeld  $-10,1 \pm 0,2$  MHz/T is. Dit is binnen de spreiding gelijk aan de gyromagnetische verhouding van  $^{59}\text{Co}$ . Het minteken geeft aan, dat het hyperfijnveld tegengesteld gericht is aan de magnetisatie.

Uit de figuur blijkt, dat de resonantie velden van korresponderende lijnen voor velden loodrecht op het vlak hoger liggen, dan voor velden evenwijdig aan het vlak. Het verschil is  $1,75 \pm 0,03$  T, waarbij de opgegeven marge de gekonstateerde spreiding is. Er is hierbij geen rekening houdt met een eventuele oriëntatie fout van maximaal  $10^0$ , welke een afname van 3% van  $\mu_0 M$  kan



Figuur 5.8. De frekventies uitgezet tegen de velden van de maxima. 1-4 zijn de metingen met veld loodrecht, 1'-4' zijn de metingen voor veld evenwijdig.

veroorzaken. De experimentele waarde is vrijwel gelijk aan  $\mu_0 M$  ( $=1,79$  T [RIE 87]). De richting van de verschuiving is in overeenstemming met de verwachte richting van het dipoolveld. De vormanisotrope bijdrage van het dipoolveld verklaart dus deze anisotropie.

Met behulp van de resonantie voorwaarde kunnen we de resonantie velden extrapoleren naar frekventies in nulveld (tabel 5.2.).

resonantie	$f_{\text{ex}}$ (B//) (MHz)	$f_{\text{ex}}$ (B⊥) (MHz)
1	$218,8 \pm 0,1$	$236,2 \pm 0,6$
2	$221,6 \pm 0,2$	$239,4 \pm 0,4$
3	$224,9 \pm 0,2$	$242,2 \pm 0,4$
4	$227,9 \pm 0,2$	$245,4 \pm 0,1$

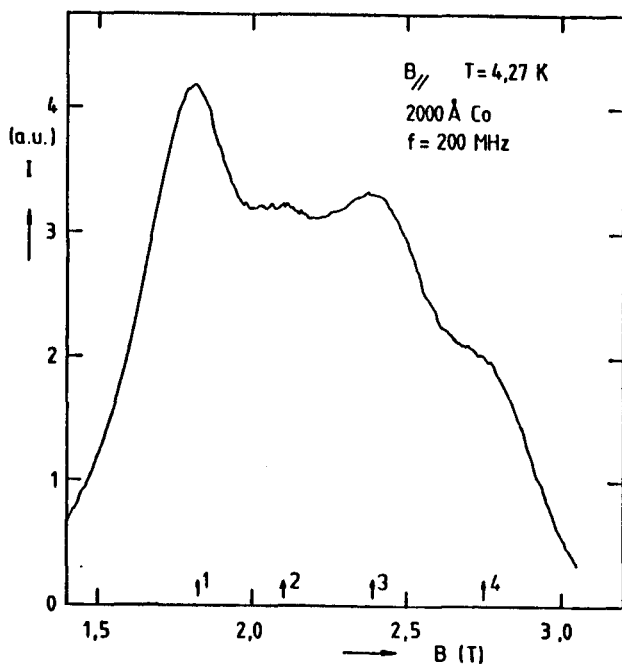
Tabel 5.2. Frekventies van de resonanties 1-4 verkregen door extrapolatie van de resonantie velden:  $f_{\text{ex}} = f_{\text{meet}} + \gamma_{\text{Co}} B_{\text{res}}$  (1,5  $\mu\text{m}$  Co laag, 4,27 K).

Deze frekventies kunnen door vergelijking met literatuurwaarden worden toegekend aan een structuur als hcp of fcc (par.5.3.3.). In verband met een latere interpretatie kan het van belang zijn twee kleine



afwijkingen van resonantie '3' ten opzichte van de andere te vermelden. Allereerst blijkt uit figuur 5.8. dat de van 3' een geringe systematische afwijking van de beste rechte vertonen. Voor lage resonantie frekwenties ligt het veld iets hoger. Uit tabel 5.2. blijkt, dat het verschil tussen geëxtrapoleerde frekwenties voor  $B_{//}$  en  $B_{\perp}$  2 MHz minder is dan bij de andere resonanties. Dit geeft een duidelijke afwijking van de grootte van de vormanisotropie.

De sweeps aan de 2000 Å Co laag geven hetzelfde beeld (fig. 5.9.).



Figuur 5.9. Sweep aan Co 2000 Å laag bij 210 MHz. Het veld staat evenwijdig aan het vlak.

Tot dusver zijn alleen de sweeps met het magnetveld evenwijdig aan het vlak verricht voor vijf frekwenties (190, 195, 200, 205 en 210 MHz). Deze geven alle hetzelfde beeld als figuur 5.9, enige variatie in de relatieve hoogten daargelaten. Deze intensiteitsvariatiies, die ook optreden bij de 1,5  $\mu$ m laag lijken echter geen systematiek te bezitten en moeten daarom zeer waarschijnlijk aan de apparatuur worden toegeschreven. Overeenkomstige resonanties liggen op een lijn met een helling van  $-10$  MHz/T. De geëxtrapoleerde frekwenties (tabel 5.3)

komen overeen met die van de 1,5  $\mu\text{m}$  Co laag.

resonantie	$f_{\text{ex}}$ (B//, MHz)	breedte (MHz)	hoogte (a.u.)
1	218,0 $\pm$ 0,3	2,4 $\pm$ 0,5	100
2	221,0 $\pm$ 0,3	1,6 $\pm$ 0,3	29 $\pm$ 14
3	223,6 $\pm$ 0,5	2,7 $\pm$ 0,5	45 $\pm$ 10
4	227,5 $\pm$ 0,5	2,5 $\pm$ 0,6	17 $\pm$ 5

Tabel 5.3. Geëxtrapoleerde nulveld frekventies uit de veldsweeps met  $B_{\text{uitw}}$  evenwijdig aan het vlak van het 2000 Å Co preparaat. De temperatuur van het preparaat was 4,27 K. De opgegeven breedten zijn de halfwaarde breedten. De hoogte van de resonanties is genormeerd ten opzichte van de lijn met de hoogste intensiteit. De hoogte van deze werd 100 gesteld. De waarden zijn verkregen met behulp van een fit met vier gaussverdelingen.

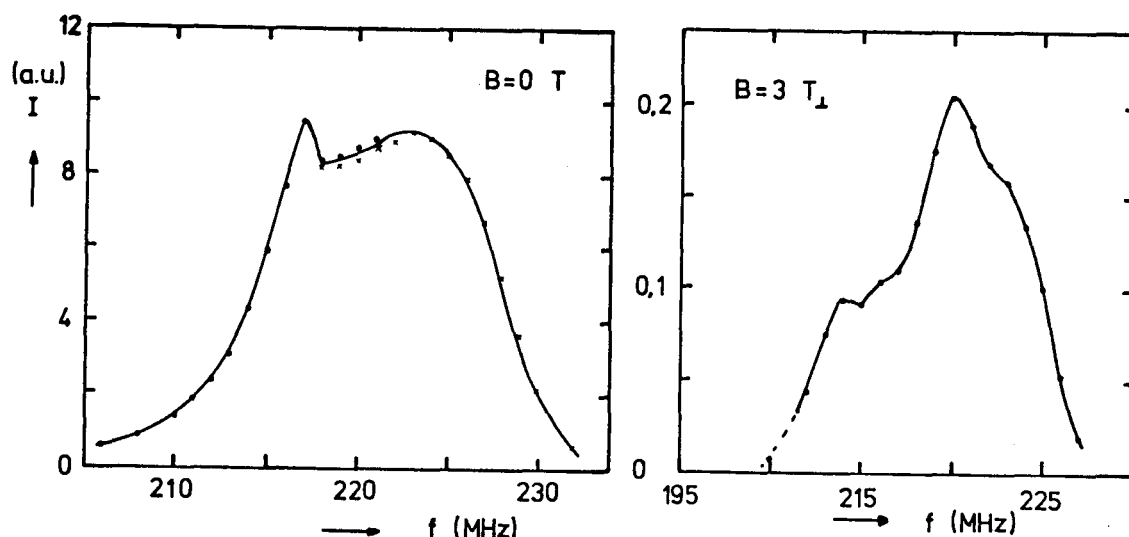
De afwijking van de frekventies ten opzichte van die van de 1,5  $\mu\text{m}$  laag is iets groter dan de spreiding, vooral voor resonantie 3. Opvallend is toch de zeer goede overeenstemming met de 1,5  $\mu\text{m}$  laag. De laagdikte en het verschil in depositie techniek (par. 2.2) hebben kennelijk geen grote invloed op het spektrum bij deze dikten.

Tot nu is niet gesproken over de breedte en hoogte van het totale spektrum. We zien bij beide lagen een totale breedte van ca. 15 MHz. De resonanties liggen geheel in het gebied van de fcc en hcp bulk resonanties (217-230 MHz). De breedte van de individuele bulten in de 2000 Å laag bedraagt 2,5 MHz voor de resonanties 1, 3 en 4 en is 1,6 MHz voor resonantie 2 (tabel 5.3.). Voor de 1,5  $\mu\text{m}$  laag liggen de breedten in dezelfde ordegrotten. Deze breedten liggen in de orde van de verbreding ten gevolge van een kwadrupoolinteractie van enkele malen 100 kHz (zoals bij bulk hcp-cobalt het geval is [FEK 78]) en/of een inhomogeen dipoolveld (par.3.3.4/5.). Bij de 1,5  $\mu\text{m}$  laag is daarom bij 217 MHz en 224 MHz gekeken of er sprake was van kwadrupooloscillaties in het gedrag van de echohoogte als functie van de pulsafstand  $\tau$  [ABE 66,FEK 78]. Deze oscillaties zijn een maat voor de kwadrupoolopsplitsing in het geval dat deze niet opgelost kan

worden waargenomen. Ze zijn aangetoond bij (o.a.) hcp cobalt. Wij hebben ze niet gevonden hetgeen betekent, dat er geen kwadrupoolopsplitsing is of dat er sprake is van een dermate grote spreiding in opsplitsingen, dat oscillaties van allerlei perioden elkaar overlappen.

### 5.3.2. Frekwentie spektra van de 1,5 $\mu\text{m}$ cobalt laag.

Het nulveld spectrum van deze laag werd op analoge wijze bepaald als bij de multilagen.

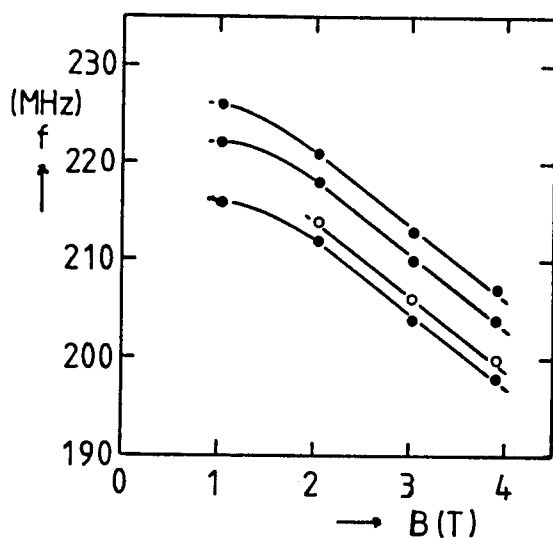


Figuur 5.10. Het nulveld spectrum (a) van 1,5  $\mu\text{m}$  Co op glas bij 4,27 K en een inveld spectrum (b).

Ondanks de spreiding tussen de twee meetseries bij de nulveld meting krijgen we het volgende beeld: er is een scherp maximum bij 217 MHz en er is een breed maximum bij 223 MHz. Het gehele spectrum ligt tussen 210 MHz en 230 MHz. Het nulveld spectrum is dus breder dan de veldsweeps wat te maken heeft met verbreding ten gevolge van oriëntatie effecten van velden in wanden en domeinen. Een vergelijking met de veldsweeps geeft aan, dat we 217 MHz en 223 MHz kunnen identificeren met de waarden 218,8 MHz en 224,7 MHz uit de sweeps. De kleinere resonanties komen in de nulveld spektra niet tot uiting.

hetgeen te wijten kan zijn aan de bovenvermelde verbreding in nulveld.

De spektra in veld zijn gemeten voor 1, 2, 3 en 4 T loodrecht op het vlak. Een voorbeeld van zo'n spektrum is te zien in figuur 5.10. Dit spektrum toont duidelijk meer overeenkomst met de veldsweeps dan het nulveld spektrum: 1) het is ca.16 MHz breed en 2) er zijn vier resonantie 'lijnen' onderscheidbaar. Naast deze overeenkomsten zijn er twee verschillen: 1) De intensiteit van '3' ten opzichte van '1' is groter in plaats van kleiner zoals bij de sweeps, 2) De spektra voor verschillende velden verschuiven met  $-8 \text{ MHz/T}$ . Dit is te zien in figuur 5.11.



Figuur 5.11. De frekwenties van de 'resonanties' uit de in veld spektra van de  $1,5 \mu\text{m}$  Co laag uitgezet tegen het opgelegde veld. Het veld staat loodrecht op het filmvlak. De temperatuur van het preparaat was  $4,27 \text{ K}$ .

De enige verklaring voor deze waarde is, dat het preparaat niet goed gepositioneerd was.

### 5.3.3. Diskussie Cobalt lagen.

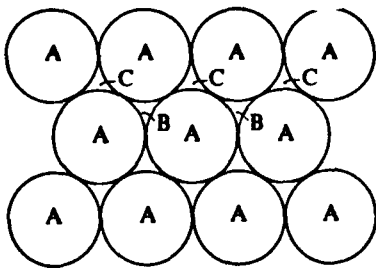
Allereerst de meetmethode: We hebben aangetoond, dat in een verzadigd preparaat de spektra smaller en gedetailleerder zijn dan in nulveld. Dit bleek zowel bij de veldsweeps, als bij de spektra in veld. Met name de veldsweeps geven met geringe moeite informatie over de hoeveelheid resonanties en hun posities. Met behulp van enig automatiserings werk kan in de toekomst ook een systematisch onderzoek worden gedaan naar de breedten en hoogten en eventuele andere lijnvormen. Voorwaarde voor een goede interpretatie is wel, dat oriëntatie en veldsterkte goed bepaald zijn. Het eerste kan ondervangen worden door voor meerdere hoeken tussen magneetveld en filmvlak veldsweeps te verrichten. Het tweede vereist een betere veldijking.

Vooralsnog is niet aangetoond, dat nulveld spektra overbodig zijn of zullen worden. De 'in veld' spektra geven om onduidelijke redenen niet hetzelfde beeld als de veldsweeps ondanks dat in beide gevallen het preparaat homogeen gemagnetiseerd is.

Een voordeel van de veldsweep is dat in korte tijd een groot frekwentie bereik kan worden bestreken (50 MHz) hetgeen in combinatie met het bereik van een spoeltje het totale frekwentie bereik op 100 MHz brengt.

De resultaten tot dusver geven aan, dat er sprake is van vier resonanties van ca. 2,5 MHz breed. Hiervan identificeren we '1' met de fcc-lijn (217 MHz nulveld spektrum, 218,8 MHz veldsweep, 217 MHz literatuur). Op grond van de frekwenties kunnen '2' (221 MHz) en '4' (228 MHz) geïdentificeerd worden als de hcp resonanties voor M evenwijdig aan respektievelijk loodrecht op de c-as. In een polykristallijn materiaal zouden deze twee frekwenties de randen zijn van een verdeling van frekwenties tussen 221 en 228 MHz (par. 3.3.3). De gaussische lijnvorm zou in dit geval geen juiste benadering zijn. De fit laat dit echter niet zien, hetgeen kan betekenen dat er geen anisotropie is of niet waarneembaar is. Zo er al sprake is van kristalanisotrope bijdragen dan is er in ieder geval geen sprake van textuur. Dit wordt ondersteund door het feit, dat de relatieve hoogten voor velden evenwijdig en loodrecht niet noemenswaardig veranderen.

De resonantie bij 224 MHz (223 MHz nulveld spektrum) is geen hcp of fcc lijn van een zuivere structuur. De grote bijdrage van de fcc lijn in vergelijking met de hcp lijnen, welke blijkt uit het verschil in hoogte tussen enerzijds de resonantie '1' en anderzijds de resonanties '2' en '4', doet vermoeden, dat '3' te maken heeft met fouten in de fcc structuur. De resonantie frekwenties van een aantal stapelfouten zijn bekend bij kamertemperatuur; bijvoorbeeld de lijnen korresponderend met de drie typen stapelfouten van dichtste bolgestapelde vlakken (BCABCACABCAB(=S1, intrinsieke fout) ABCABACABCAB(=S2, extrinsieke fout) en ABCABCBCACBAC(=S3, twinning)) hebben frekwenties tussen de fcc-resonantie en de hcp-resonantie [BRO 78, KAW 72, TOT 63].



Figuur 5.12. Schematische weergave van een doorsnede door een vlak van een dichtste bolstapeling ('close packed' vlak). In het geval van hcp ligt het vlak van doorsnede loodrecht op de c-as. De middelpunten van de bollen (atomen) uit opeenvolgende lagen wisselen bij hcp periodiek in de volgorde ABAB. In het geval van fcc is de volgorde van stapeling ABCABC en ligt het vlak van doorsnede loodrecht op de (111)-richting.

Een extrapolatie van 293 K naar 4,2 K geeft de waarden 223 MHz (S1,S2,S3), 225 MHz (S2,S3) en 227 MHz (S1). Hieruit blijkt, dat '4' ook gezien kan worden als een resonantie van een lokaal op hcp gelijkende stapelfout in een fcc structuur [TOT 63]. Resonantie '3' is naar alle waarschijnlijkheid het gevolg van de stapelfouten S1, S2 en S3, waarvan de resonantie frekwenties bij 223 MHz en 225 MHz één bult vormen. De intensiteits verhouding tussen de resonanties '3' en '4' lijkt veroorzaakt te worden door het feit, dat slechts één kern met een van fcc afwijkende frekwentie uit de stapelfout S1 hiertoe bijdraagt, terwijl alle andere kernen uit de stapelfouten bijdragen

tot '3'. Het afwijkende gedrag van '3' ten opzichte van de overige resonanties is mogelijk het gevolg van het feit, dat we hier te maken hebben met twee lijnen in plaats van één lijn.

Resonantie '2' kunnen we blijven zien als een hcp lijn; de behandeling van stapelfouten door Toth en Ravitz [TOT 63] is niet uitputtend [BRO 78] en het verschil in structuur tussen hcp en fcc op lokaal nivo is gering in geval van grote aantallen stapelfouten. Het is echter zo, dat de typische hcp stapeling blijkens de veldsweeps veel minder voorkomt dan de typische fcc stapeling. Dit maakt de structuur uit praktisch oogpunt fcc. Dit geldt voor beide lagen.

## Hoofdstuk 6 Konklusies.

In dit hoofdstuk wordt een opsomming gegeven van de belangrijkste konklusies uit dit afstudeerwerk. Voor een belangrijk deel zijn deze terug te vinden in hoofdstuk 5 en dan met name bij de discussies in de paragrafen 5.2.3 en 5.3.3. Achtereenvolgens worden behandeld de konklusies met betrekking tot de multilagen, de Co lagen en de meetmethode. Tot slot volgen een aantal suggesties voor verder onderzoek.

### 1) Multilagen.

-Met betrekking tot de structuur van de Co/Pd multilagen is het volgende gebleken:

De frekwentie spektra laten zien, dat de structuur van de multilagen niet te karakteriseren is als hcp of fcc. Dit is naar alle waarschijnlijkheid te wijten aan een grote hoeveelheid fouten in de structuur. Dit is des te aannemelijker, aangezien ook dikke lagen (2000 Å en 1,5µm Co) spektra hebben waartoe stapelfouten in belangrijke mate bijdragen.

Aan de grensvlakken tussen Co en Pd is sprake van interdiffusie van ionen over een dikte van drie à vier atoomlagen. Dit is af te leiden uit de afname van de intensiteit voor afnemende  $t_{Co}$  en het niet waarnemen van de 'normale' cobalt resonanties in de multilaag met  $t_{Co}=4,1$  Å en een CoPd legering

Op grond van de invloed van de oriëntatie van het uitwendige veld op de ligging van de spektra vinden we een anisotropie in het hyperfijnveld, die wijst op een kristalanisotrope bijdrage tot het hyperfijnveld in combinatie met textuur.

-Met betrekking tot de magnetische eigenschappen is gebleken:

De voorkeursrichting van de magnetisatie bij het 8 Å preparaat ligt noch in het vlak, noch loodrecht erop. Bij de 20 Å laag en de 12 Å laag ligt de magnetisatie bij voorkeur in het vlak. Dit blijkt uit de 'in veld' spektra.



-Wat betreft de resonantie frekwenties is het volgende gebleken:

Afname van  $t_{Co}$  geeft een relatieve toename van de intensiteit aan de lage frekwentie kant. De precieze oorzaak hiervan is niet duidelijk.

## 2) De cobalt lagen.

-In tegenstelling tot bij de multilagen vinden we bij de cobalt lagen vier onderscheidbare resonanties van 2 tot 3 MHz breed. Een vergelijking met literatuur waarden voor cobalt resonanties geeft de volgende konklusie:

De lagen bestaan uit een fcc-cobalt structuur met een grote hoeveelheid foutief gestapelde vlakken van het 'closed packed' type. Deze stapelfouten zorgen voor een geringe bijdrage van een op hcp gelijkende structuur.

-De vormanisotropie van het hyperfijnveld is in goede overeenstemming met de veronderstelde vormanisotropie van het dipoolveld in deze lagen.

## 3) De meetmethode.

Zowel frekwentie spektra als veldsweeps blijken informatie te geven over de structuur en over de magnetische eigenschappen van dunne (cobalt) lagen.

De veldsweeps verricht bij homogeen gemagnetiseerde preparaten geven in vergelijking met de nulveld metingen gedetailleerdere spektra.

Het is van belang gebleken bij het opmeten van de spektra zodanig te werken, dat de intensiteiten van verschillende spektra met elkaar vergeleken kunnen worden.

Metingen verricht in veld met verschillende oriëntaties van het uitwendig veld ten opzichte van het filmvlak geven informatie over anisotropie en verzadigingsveld en verzadigingsveld, -magnetisatie van het preparaat.

'In veld' spektra van homogeen gemagnetiseerde preparaten geven niet per definitie exakt dezelfde resultaten als veldsweeps. De reden hiervoor is nog niet duidelijk.

Een vergelijking van onze resultaten met die van het KFA te Jülich, West Duitsland, lieten een zeer goede overeenkomst zien. De betrouwbaarheid en gevoeligheid van onze apparatuur lijkt dus voldoende.

#### 4) Suggesties voor verder onderzoek.

Veldsweeps aan cobalt lagen blijken gedetailleerdere spektra op te leveren dan de frekwentie spektra in nulveld. Het is interessant te zien of dit ook opgaat bij multilagen.

Het verschil tussen Co/Pd multilaag spektra en Co laag spektra maakt het interessant na te gaan hoe de multilaag spektra zich uit deze laag spektra ontwikkelen bij afname van  $t_{Co}$ .

De konklusie, dat Co kernen grenzend aan Pd niet bijdragen tot het spektrum tussen 190 MHz en 240 MHz, roept de vraag op in welk frekwentie gebied deze kernen eventueel wel zijn waar te nemen. Het meest aannemelijk is, dat deze zich bevinden bij lagere frekwenties. Behalve metingen aan multilagen in een lager frekwentie gebied kunnen ook metingen aan CoPd legeringen hier duidelijkheid in scheppen.

Gezien het feit, dat metingen in veld met verschillende veld oriëntaties informatie verschaffen over de anisotropie van het hyperfijnveld en daarmee over magnetische eigenschappen en textuur, verdient het aanbeveling hier in de toekomst meer aandacht aan te besteden.

Pd resonanties kunnen komplementaire informatie verschaffen. Met name is van belang, dat mogelijkerwijs voor Pd kernen aan het oppervlak de kwadropool interactie domineert over het hyperfijnveld. Dit zou Pd kernen een interessante 'probe' maken voor de grenslaag, terwijl Co kernen vooralsnog een indicatie geven voor de structuur in het hart van de lagen.

5) Suggesties ter verbetering van de opstelling.

De stabiliteit van de versterking van de huidige ontvanger laat te wensen over. Een stabiele ontvanger is van belang bij zowel het frekwentie spektrum als de veldsweep.

Een breedbandige zender/ontvanger combinatie zou de snelheid van werken ten goede komen.

Als pulsgenerator is een gated power amplifier aan te bevelen. Enerzijds is hiermee een breedbandige zender aanwezig, anderzijds is hiermee coherent te werken, zodat de fase informatie uit het signaal te halen is. Dit komt van pas bij middeling van kleine signalen.

## Dankwoord.

Ik zou het dankwoord in de volgende kategoriën willen indelen:

### 'Buiten categorie'

Hiertoe behoren zonder enige twijfel:

Mijn direkte begeleider, Honny, zonder wiens kennis en nauwgezetheid de opstelling voor mij een chaos was gebleven en dit verslag zowel organisatorisch bezien, als taalkundig bekeken een ramp was gebleven.

Mijn afstudeerhoogleraar, Wim de Jonge, die als geen ander de subtiele balans tussen hoogleraar en student weet uit te buiten om deze laatste steeds weer die extra prikkel te geven, ten einde de groep op te stuwen in de 'vaart der volkeren'. Een man, die door zijn erudiete optreden als weinigen weet te motiveren.

Tot deze categorie behoren als vanzelfsprekend mijn ouders, broer en zus. Ze mogen dus wel weer eens genoemd worden.

### 'Cols van de eerste categorie'

Het bergklassement wordt aangevoerd door Klaas en Coen. Geen discussie ging hen te hoog, weinig vragen waren te diep.

### 'Het peleton'

Anoniem voor de buitenstaander kent ieder, die er zit, alle anderen als geen ander. Voor hen volstaat het als ik zeg, dat we een goede rit hebben gereden.

Literatuur.

- [A 1] Appendix.
- [ABE 66] H. Abe, H. Yasuoka, A. Hikai, J.Phys.Soc.Jap. **21** 77 (1966).
- [ABR 62] The principles of nuclear magnetism, A. Abragam, Oxford, Clarendon Press (1962).
- [BIA 76] K. Bialas-Borgiel, A. Pawlowski, E. Zipper, Physica **82B** 271-276 (1976).
- [BLE 67] B. Bleaney, Hyperfine Interactions, Academic Press, New York-London, ed. A.J. Freeman, R.B. Frankel (1967).
- [BLO 53] N.T. Bloembergen, T.J. Rowland, Acta Met. **1** 731 (1953)
- [BOE 86] W. Boehner, H. Lütgemeier, W. Zinn, JMMM **62** 152-158 (1986).
- [BOE 87] W. Boehner, H. Lütgemeier, mondeling overleg.
- [BOZ 61] R.M. Bozorth, P.A. Wolff, D.D. Davis, V.B. Compton, J.H. Wernick, Phys.Rev. **122** 1157 (1961).
- [BRA 66] S. Brailsford, Physical Principles of Magnetism, D. van Nostrand Company, Ltd. (1966).
- [BRO 78] H. Brömer, H.L. Huber, JMMM **8** 61-64 (1978).
- [CAR 85] P.F. Carcia, A.D. Meinhardt, A. Suna, Appl.Phys.Lett. **47** 178 (1985).
- [CHI 64] S. Chikazumi, S.H. Charap, Physics of Magnetism, John Wiley & Sons, Inc. New York-London-Sydney (1964).
- [COB 73] C.H. Cobb, V. Jaccarino, M.A. Butler, J.P. Reneika, H. Yasuoka, Phys.Rev. **B7** 307 (1973).
- [COL 71] J.H.P. Colpa, Physica **56** 185-236 (1971).
- [DAN 86] K. Le Dang, P. Veillet, H. Sakakima, R. Krishnan, J.Phys.F. **16** 93-97 (1986), en K. Le Dang, P. Veillet, C. Chappert, P. Beauvillain, D. Renard, ibid. L109-112, (1986).
- [DAN 87] K. Le Dang, P. Veillet, K. Ounadjela, .G Suran, J.Phys.C **20** L195-200 (1987).
- [DEN 82] C.J.M. Denissen, afstudeerverslag TUE (1982).
- [DRA 87] H.J.G. Draaisma, W.J.M. de Jonge, F.J.A. den Broeder, JMMM **66** 351-355 (1987) en mondeling overleg.
- [DRA 88] H.J.G. Draaisma, proefschrift TUE en een artikel in NTvN (1988).
- [EHA 62] S. Ehara, Y Tomono, J.Phys.Soc.Jpn. **17** 726 (1962).
- [FEK 78] D. Fekete, H. Boasson, A. Grayevski, V. Zevin, N. Kaplan, J.Phys.Soc.Jpn. **17** 726 (1962).

- [GER 85] B.C. Gerstein, C.R. Dybowski, *Transient Techniques in NMR of Solids*, Academic Press inc. (1985).
- [HAH 50] E.L. Hahn, *Phys.Rev.* **80** 580 (1950).
- [HEC 77] P. van Hecke, *Nuclear Magnetic Resonance in Solids*, Plenum Press, New York and London, ed. L. van Gerven (1977).
- [HOD 68] L. Hodges, H. Ehrenreich, *J.Appl.Phys.* **39** 1280 (1968).
- [JAN 79] J.F. Janak, *Phys.Rev.* **B20** 2206 (1979).
- [JON 59] W.J.M. de Jonge, proefschrift THE (1969).
- [KAW 72] M. Kawakami, T. Hihara, Y. Koi, T. Wakiyama, *J.Phys.Soc.Jpn.* **33** 1591 (1972).
- [KLE 87] H. Kleuskens, stageverslag HTS Eindhoven (1987)
- [KUB 79] T. Kubo, K. Adachi, M. Mekata, A. Hirai, *Sol.St.Comm.* **29** 551-556 (1979).
- [LAN 61] Landolt en Börnstein, III/19a, *New Series*, Springer-Verlag, Berlin etc. (1961).
- [LOC 83] P.R. Locher, *Philips Tech.Rev.* **41** 73 (1983/1984).
- [NAR 67] A. Narath, *Hyperfine Interactions*, Academic Press, New York-London, ed. A.J. Freeman, R.B. Frankel (1967).
- [PEL 86] L. Pel, stageverslag TUE (1986).
- [PER 65] G.J. Perlow, C.E. Johnson, W. Marshall, *Phys.Rev.* **140A** 875 (1965).
- [POR 60] A.M. Portis, A.C. Gossard, *J.Appl.Phys.* **31** 205S (1960)
- [POR 62] A.M. Portis, R.H. Lindquist, *Magnetism IIA*, Academic Press, New York-London, ed. G.T. Rado en H. Suhl (1962).
- [RAG 76] P. Raghaven, E.N. Kaufmann, R.S. Raghaven, E.J. Ansaldo, R.A. Naumann, *Phys.Rev.* **13** 2835 (1976).
- [RIE 81] P.C. Riedi, *Magnetism in Solids, some current topics*, SUSSP, Edinburgh, ed. A.P. Cracknell, R.A. Vaughan (1981).
- [RIE 87] P.C. Riedi, T. Dumelow, M. Rubinstein, G.A. Prinz, S.B. Qadri, *Phys.Rev.* **B37** (1987).
- [SEI 64] J.A. Seitchik, A.C. Gossard, V. Jaccarino, *Phys.Rev.* **136A** 1119 (1964).
- [TOT 63] L.E. Toth, S.F. Ravitz, *J.Phys.Chem.Solids* **24** 1203-1206 (1963).
- [VIS 83] E.G. Visser, proefschrift (1983).
- [WAT 67] R.E. Watson en A.J. Freeman, *Hyperfine Interactions*, Academic Press, New York-London, ed. A.J. Freeman en R.B. Frankel (1967).

- [WEG 61] M. Weger, E.L. Hahn, A.M. Portis, J.Appl.Phys. **32** 124S  
(1961).
- [WET 61] F.W. de Wette, Phys.Rev. **123** 103 (1961).
- [YAS 69] H. Yasuoka, R.T. Lewis, Phys.Rev. **183** 559 (1969).

## Appendix

### Appendix 1.

In deze paragraaf wordt aangegeven, wat het gevolg is voor de kwadrupool interactie, als er elektronen op de kern zitten en dus de Laplace voorwaarde voor de potentiaal ( $\Delta V=0$ ) niet opgaat.  $\Delta V$  wordt hier verder aangeduid met  $Sp(V)$ .  $V$  is de naam van de tensor met componenten  $V_{kl}$ , ofwel de elektrische veldgradiënt.

Indien  $Sp(V) \neq 0$  dan is er een isotrope bijdrage tot de efg. De gevolgen hiervan geven we aan met behulp van de klassieke uitdrukking voor de 2<sup>e</sup> orde bijdrage tot de elektrostatiche energie van de kernlading, zoals die te vinden is bij Gerstein p.122 ([GER 85] A1.1.).

$$E_Q = \frac{1}{6}(V_{\alpha\beta} Q^{\alpha\beta} + V_{\alpha\beta} \delta^{\alpha\beta} \int_{\text{kern}} r^2 \rho(r) dr) \quad A1.1.$$

Sommen over dubbele indices;  $\alpha$  en  $\beta$  stellen de Cartesische coördinaten  $x$ ,  $y$  en  $z$  voor.

In het geval, dat  $Sp(V)=0$  leidt de eerste term in het rechter lid tot de Hamiltoniaan 3.4. en is de tweede term nul. In het algemenere geval, dat  $Sp(V) \neq 0$ , zullen we aantonen, dat alleen het hier te definiëren anisotrope deel,  $V'$ , van de efg bijdraagt via de eerste term in het rechter lid en dat via de tweede term het isotrope deel alleen een verschuiving van de energienivo's met een konstante geeft. Het anisotrope deel draagt via deze tweede term niet bij.

Het gevolg van dit alles is, dat uiteindelijk alleen het anisotrope deel  $V'$  van de elektrische veldgradiënt tot het spektrum bijdraagt. Dit betekent, dat voor de kwadrupool interactie (3.4)  $e_q = V'_{zz}$  en  $\eta = (V'_{xx} - V'_{yy}) / V'_{zz}$ . Dit is van belang als we voor berekende efg's willen weten wat  $v_q$  is. Het isotrope deel van de efg moet dan dus gescheiden worden van het anisotrope deel van de efg.

De tensor  $V$  wordt als volgt ontbonden in een isotroop deel (1<sup>e</sup>



term rechts in A1.2.) en een anisotroop deel  $V'$  (2<sup>e</sup> term rechts in A1.2.):

$$V = \text{Sp}(V)/3 I + V' \quad \text{A1.2.}$$

$I$  is hier de identiteit.

Allereerst geven we aan, dat  $\text{Sp}(V)$  niet voorkomt in de eerste term van A1.1:

$$V_{\alpha\beta} Q^{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} Q^{\alpha\beta} \frac{\text{Sp}(V)}{3} + V'_{\alpha\beta} Q^{\alpha\beta} \quad \text{A1.3.}$$

In A1.3. staat links de eerste term uit A1.1. (maal 6). De eerste term rechts is een term evenredig met  $\text{Sp}(Q)$ , waarbij  $Q$  de kwadruptensor is welke spoor nul heeft [GER 85]. De eerste term in het rechter lid is dus nul, waardoor het isotrope deel van  $V$  niet in de uitdrukking voorkomt. Verder zien we, dat in de tweede term van A1.3. het anisotrope deel bijdraagt als ware het de veldgradiënt ten gevolge van een ladingswolk, die niet op de kern zit ( $V'$  voldoet per definitie aan de Laplace voorwaarde  $\Delta V=0$ ). We moeten dus  $V'$  gebruiken in de definitie van de  $e_q$  en de  $\eta$  van de kwadruptool hamiltoniaan (3.4.).

De tweede term in het rechter lid van A1.1. is  $\text{Sp}(V)$ , een konstante, maal  $\int r^2 \rho(r) dr$ , eveneens een konstante. Deze term verhoogt de totale bijdrage tot de energie met een konstante en is dus niet interessant voor de spektra, omdat alle energienivo's gelijkelijk in dezelfde richting verschuiven.