

5. Elektronspin-rezonancia

Modern fizika laboratórium, Fizika BSc

A mérést végezte:

Bokányi Eszter (BOERAAT.ELTE), Radics Máté (RAMRAAT.ELTE)

Mérés időpontja: 2011. április 14.

Javítás időponja: 2011. június 1.

Értékelés:

1. A mérés célja

A mérés során először megvizsgáltuk az $^{55}\text{Mn}^{2+}$, és az $^{53}\text{Cr}^{2+}$ ionok teljes elektronspinrezonancia-spektrumát. Ezen spektrumok ismeretében kívántuk meghatározni a mangán g-faktorát, hiperfinom kölcsönhatási együtthatóját, ill. a mintában lévő atomok számát.

2. A mérés elve

Az ESR-spektroszkópia alapjelensége, hogy sztatikus mágneses tér hatására kialakuló Zeeman-alnívók között hozunk létre átmeneteket megfelelő frekvenciájú elektromágneses hullám segítségével.

Ennek megfelelően a méréshez használtunk egy sztatikus B_0 mágneses teret, amely az energiaszinteket felhasította, és egy $B_1\sin(2\pi\nu t)$ oszcilláló mágneses teret, amely a felhasított energiaszintek közötti átmeneteket hozta létre. A foton elnyelődésének feltétele:

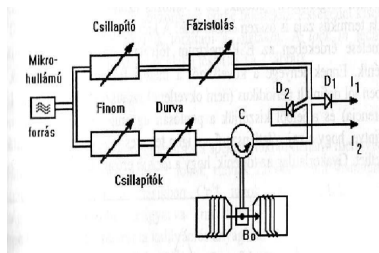
$$h\nu = g\mu_B(B_0 + Am_I), \quad (1)$$

ahol h a Planck-állandó, g az ún. g-faktor, μ_B a Bohr-magneton (értéke: $9,27 \cdot 10^{24} JT^{-1}$), A a finomszerkezeti állandó, és m_I a mag mágneses kvantumszáma.

A mérés során B_0 értékét változtatva mértük a minta energiaelnyelését. A használt mágneses tér 0,1 T, a frekvencia pedig 10 GHz nagyságrendű volt, amely a mikrohullámú tartományba esik. A mintára eső teljesítmény 10 mW volt, hiszen kisebb teljesítmény esetén a rendszernek ideje lett volna a relaxációra, hővé alakítva az időegységenként betáplált energiát. Túl nagy teljesítmény esetén pedig telítés jött volna létre a spinrendszerben, a szintek betöltöttsége kiegyenlítődni kezdett volna.

3. A mérési elrendezés

A mérési összeállítás rajza az 1. ábrán látható.



1. ábra. A mérési összeállítás

A mérendő mintát elhelyeztük a sztatikus mágneses térben található üregrezonátorba. Erre az üregrezonátorra a mikrohullámú forrás klisztronját 10 GHz körül finoman be lehet hangolni, ugyanis az üregrezonátor karakterisztikus frekvenciáját (amelyet beenged) a behelyezett minta kis mértékben elhangolhatja. A beállított frekvenciát elektronika tartja stabilan.

Az üregrezonátorról visszaverődő hullámokat mikrohullámú diódák detektálják. Amikor a rezonanciafeltétel teljesül, a visszavert hullám kis mértékben megváltozik (pl. csökken az amplitúdója), így a diódák áramában is mérhető lesz a változás. A mérendő effektus azonban olyan kicsi, hogy az általa okozott diódaáram-változás összemérhető a dióda termikus zajával.

Éppen ezért ún. lock-in technikát alkalmazunk: a mérési folyamatba bevitt jól definiált periodikus jelet keressük a kimeneten. Így sokkal jobb jel/zaj arányt érhetünk el. Ehhez a B_0 teret moduláljuk

100 kHz-es frekvenciával. Jóval kisebb frekvenciát ugyanis nehezebb kiszűrni a zaj közül, a nagyobb periódusúnak pedig nehéz a pontos amplitúdóját meghatározni. A moduláció amplitúdóját is olyanra kell választani, hogy az kisebb legyen az abszorpció görbe félértékszélességénél: ekkor kapunk torzítatlan jelalakot.

Ugyan ahhoz, hogy rezonanciát hozzunk létre, csak a B_0/ν hányados van megszabva, mégis több indokunk van az előző szakasz végén leírt 0,1 T és 10 GHz nagyságrend alkalmazására. Kisebb hullámhosszhoz (nagyobb frekvenciához) kisebb üregrezonátor, ill. hullámvezető kell, ami technikailag megnehezíti a minta behelyezését stb. Magasabb frekvenciához viszont nagyobb mágneses tér kell, amelyet már eggyel nagyobb nagyságrend esetén is nehéz hagyományos (értsd nem szupravezető) technológiával előállítani.

A mérés vezérlését és a mérési adatok felvételét számítógéppel végeztük.

4. Kiértékelés

4.1. Mn^{2+}

4.1.1. A teljes Mn-spektrum

A hiperfinom kölcsönhatás az ESR-jelet annyi vonalra hasítja, ahányféleképpen a magspin beállhat a külső mágneses tér irányához képest: ha a mag spinje I , akkor $2I + 1$ féleképpen. A (1) egyenletből következik, hogy a szomszédos vonalak távolsága állandó.

A spektrumvonalakra (ha nem a deriváltjukat kaptuk volna meg) Lorentz-görbe illeszkedik az energiaszintek véges időtartama miatt. A görbeillesztéseket a Qtiplot nevű programmal készítettem, amelynek beépített Lorentz-függvénye:

$$f(x) = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x - m)^2 + w^2} \quad (2)$$

Ennek deriváltját illesztettük a mi csúcsainkra:

$$f'(x) = \frac{16A}{\pi} \frac{w(m - x)}{(4(x - m)^2 + w^2)^2} \quad (3)$$

Ez a függvényparaméterezés azért jó, mert egy adott jel intenzitásával (tehát a mintában lévő atomok számával is) a csúcs $f(x)$ alatti területe arányos:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = A \quad (4)$$

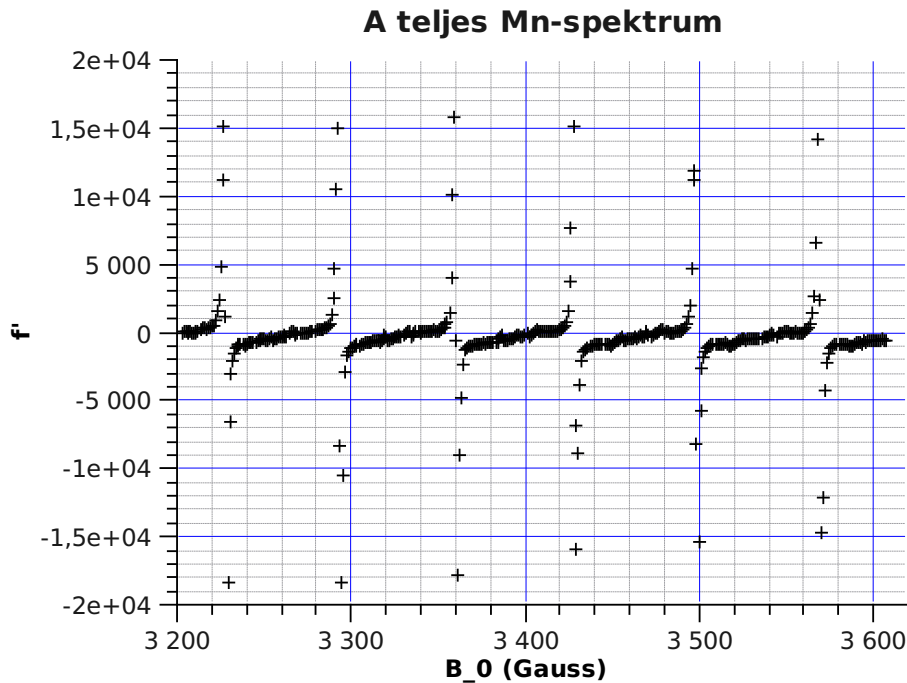
A Mn-mintát ZnS-oldatba ágyazva raktuk be a mintatartóba. Először, hogy fetérképezzük az összes Mn-csúcs helyét, felvettünk egy átfogó spektrumot, ezt mutatja a 2. ábra. Ezen jól látszik, hogy a csúcsok intenzitása nagyjából egyforma, és hogy ugyanakkora távolságra vannak egymástól. Ezen ábra alapján közelítettünk rá az egyes csúcsokra, hogy azokat precízebben is kiértékelhessük.

A teljes spektrumhoz használt beállítások:

Erősítés : 0 dB
 # Érzékenység : 5 mV
 # Időállandó : 100 ms
 # Meredekség : 24 dB/D
 # Moduláló frekvencia : 99000 Hz
 # Moduláció amplitúdója : 0.198 Gauss

Az egyes csúcsokhoz használt beállítások:

Erősítés : 0 dB
 # Érzékenység : 5 mV
 # Időállandó : 100 ms
 # Meredekség : 24 dB/D
 # Moduláló frekvencia : 99000 Hz
 # Moduláció amplitúdója : 0.198 Gauss



2. ábra. A Mn-spektrum 6 csúcsa

4.1.2. A Mn-csúcsok külön-külön

A 3-8. ábrákon (l. Melléklet) a csúcsokra közelített adatsorok láthatók a rájuk illesztett (3) alakú görbével együtt. Az illesztés paramétereit, és azok abszolút hibáit a következő táblázat tartalmazza.

m_I	A	ΔA	w	Δw	m (Gauss)	Δm
-2,5	167165	3916	2,593	0,041	3227,33	0,011
-1,5	196001	5401	3,118	0,047	3292,67	0,012
-0,5	190127	3944	3,059	0,035	3359,54	0,009
0,5	188891	5337	3,042	0,052	3427,81	0,013
1,5	180281	6712	3,024	0,061	3497,38	0,015
2,5	185242	6612	3,169	0,064	3568,34	0,016

4.2. Cr^{2+}

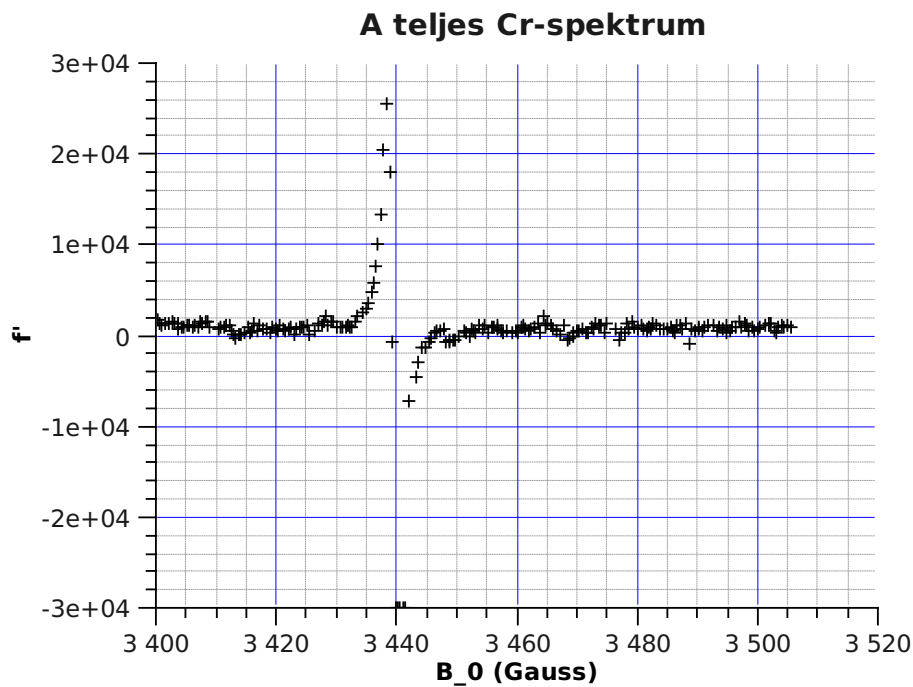
A Cr-mintát MnO tartóba ágyazva helyeztük a mintatartóba. Mivel a Cr-mintában levő atomok számát tudjuk: $N_{\text{Cr}} = 8,3 \cdot 10^{13}$, a Cr-csúcsok alatt levő terület és a Mn-csúcsok alatti összterület megfelelően normált hányadosából majd meghatározhatjuk a Mn-atomok számát. A Cr g-faktora:

$$g_{\text{Cr}} = 1,9800 \pm 0,0001 \quad (5)$$

Mivel a természetben kn. 4/5 arányban előforduló ^{52}Cr -izotóp mellett a fennmaradó többek között (más izotópjai is előfordulhatnak a Cr-nak) ^{53}Cr -izotópot találunk a mintában, a középső nagy csúcs mellett meg kell jelennie négy kisebb csúcsnak is a Cr-spektrum feltérképezése során, amelyet a 3. ábrán láthatunk.

Ehhez a méréshez a következő beállításokat használtuk:

Erősítés: 0 dB
Érzékenység : 500 uV
Időállandó : 100 ms
Meredekség : 24 dB/D
Moduláló frekvencia : 99000 Hz
Moduláció amplitúdója : 0.198 Gauss

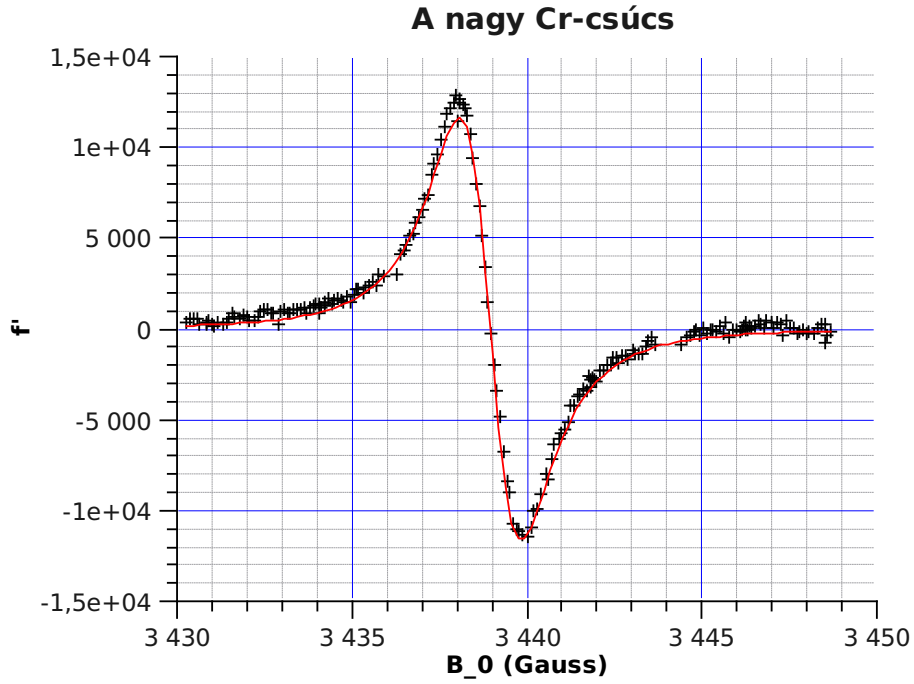


3. ábra. A Cr-spektrum

Sajnos a zaj miatt a 4 kisebb csúcs helyét csak sejthetjük, ezért az illesztést a középső nagy csúcsra végeztük el. A mért pontokat és az illesztett (3)-t tartalmazza a következő ábra.

A csúcsra való ráközelítéskor az alábbi beállításokat használtuk:

```
# Erősítés: 0 dB
# Érzékenység : 1 mV
# Időállandó : 100 ms
# Meredekség : 24 dB/D
# Moduláló frekvencia : 99000 Hz
# Moduláció amplitúdója : 0.198 Gauss
```



4. ábra. A Cr nagy csúcsa

Az illesztés paramétereit:

A	ΔA	w	Δw	m (Gauss)	Δm
131405	1885	3,051	0,025	3438,9541	0,0062

Az izotóparányok ismeretében tudjuk, hogy a Cr egy kis csúcsa 1/36-od területű a nagyhoz képest; kis csúcsból négyet kellene látnunk. Tehát

$$T_{Cr}^{nagy} = 131405 \pm 1885$$

$$T_{Cr}^{kicsi} = 3650 \pm 52$$

$$T_{Cr} = T_{Cr}^{nagy} + 4 \cdot T_{Cr}^{kicsi} = 146005 \pm 1896 \quad (6)$$

Az átmenetet indukáló foton frekvenciája és annak hibája:

$$\nu = \frac{g_{Cr} \mu_B \cdot m}{10000 \cdot h} = (9,52620 \pm 0,00049) \text{GHz} \quad (7)$$

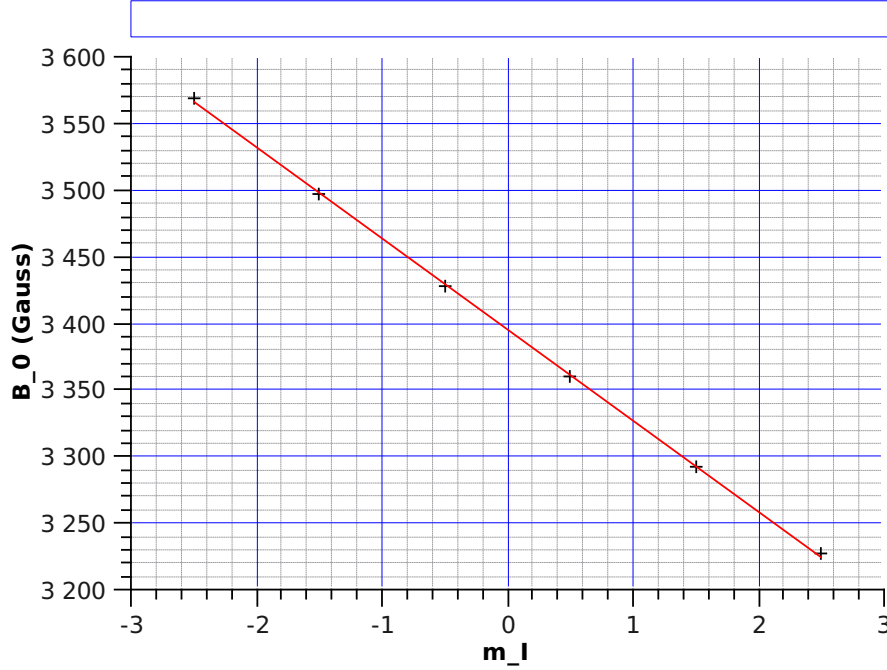
4.3. A Mn g-faktora és hiperfinom kölcsönhatási állandója

Ha a hat Mn-csúcs illesztés eredményei közül az elnyelési csúcsok helyeit ábrázoljuk a mágneses kvantumszám függvényében, akkor egyenest kapunk, az (1) átrendezése értelmében:

$$B_0 = -\frac{A}{g_{Mn}\mu_B}m_I + \frac{h\nu}{g_{Mn}\mu_B} \quad (8)$$

Tehát az egyenes meredekségéből és tengelymetszetéből meghatározhatók a kívánt adatok.

A következő ábrán láthatók a mérési pontok és a rájuk illesztett egyenes:



5. ábra. B_0 a mágneses kvantumszám függvényében

Az illesztett egyenes paraméterei ($f(x) = ax + b$, B_0 -t már T-ban mérve):

$$a = -0,0068212 \pm 0,000050$$

$$b = 0,339551 \pm 0,000086$$

Ez alapján a számolt paraméterek:

$$g_{Mn} = -\frac{h\nu}{\mu_B b} = 2,10416 \pm 0,00053 \quad (9)$$

$$A = -ag_{Mn}\mu_B = (1,331 \pm 0,010) \cdot 10^{-25} J \quad (10)$$

4.4. A Mn-atomok számának becslése

A 6 Mn-csúcs alatt levő terület összege: $T_{Mn} = 1107707 \pm 13315$.

Mivel 5 mV helyett a Cr-spektrumot 1mV-os méréshatárral mértük, ezért 5-tel meg kell szorozni a számolt területek arányát, így kapjuk a valódi becslést. A területek a mintában levő atomok számával arányosak:

$$N_{Mn} = N_{Cr} \cdot 5 \cdot \frac{T_{Mn}}{T_{Cr}} = (3,148 \pm 0,078) \cdot 10^{15} \quad (11)$$

4.5. Cr hiperfinom csatolási állandója

Mivel a 4 kis Cr-csúcs elveszett a zajban a spektrumon (l. 3. ábra), ezért nem tudunk a Mn-éhoz hasonló módszert alkalmazni a Cr hiperfinom kölcsönhatási állandójának meghatározására.

5. Melléklet

