Elektronspin rezonancia

jegyzőkönyv

Zsigmond Anna

Fizika MSc I.

Mérés vezetője: Kürti Jenő

Mérés dátuma: 2010. november 25.

Leadás dátuma: 2010. december 9.

1. A mérés célja

Az elektronspin mágneses rezonancia anyagvizsgálati módszer megismerése. A mangán ESR spektrumának vizsgálata különböző mikrohullámú teljesítmények mellett. A spektrum orientációfüggésének belátása egykristály mintával.

2. A mérés elve

A sztatikus mágneses térben az elektronok energianívói felhasadnak. Ezt nevezzük Zeeman-effektusnak. Az energiaszinteket a mágneses kvantumszám függvényében a következőképpen írhatjuk fel: $E(m) = E_0 + g\mu_B B_0 m$, ahol g az elektron g-faktora, μ_B a Bohr-magneton, B_0 a sztatikus mágneses tér nagysága és m a mágneses kvantumszám ($m=-j,\ldots,+j$).

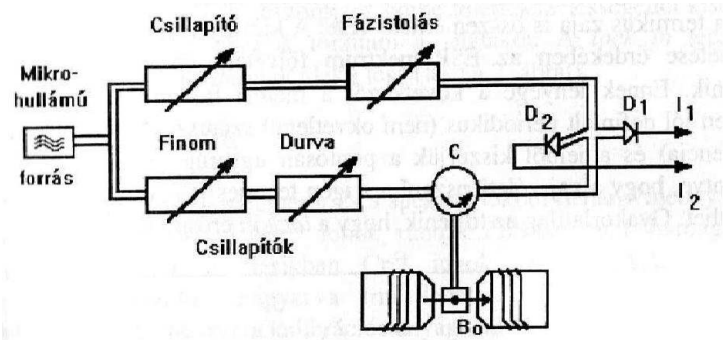
Ezek között az energiaszintek közötti átmeneteket szeretnénk megfigyelni. Ehhez a mintát fotonokkal gerjesztjük, és ha a gerjesztő fotonok energiája megfelel az energiaszintek közötti energiakülönbségnek, abszorpció lép fel. Az abszorpciós görbének ott lesz a csúcsa, ahol teljesül a rezonancia-feltétel: $h\nu = g\mu_B B_0$, ahol $h\nu$ a gerjesztő fotonok energiája.

A mérés során a B_0 változtatásával figyeljük meg az abszorpciós görbét. Ezzel meghatározhatjuk egy anyag g-faktorát.

Figyelembe kell vennünk még a hiperfinom kölcsönhatást. A magspin beállása a külső mágneses térhez képest az energianívókat tovább hasítja szimmetrikus módon. Ezt a következő képlet írja le: $E(m) = E_0 + g\mu_B B_0 m_S - g_{mag}\mu_{mag} B_0 m_I + A m_S m_I$, ahol μ_{mag} a mag-magneton, m_I a magspin kvantumszáma és A a hiperfinom kölcsönhatási állandó. Az átmenetek energiája ekkor így alakul: $h\nu = g\mu_B B_0 + A m_I$. Emiatt a csúcsok száma a magspin lehetséges beállásainak számával egyezik meg. A csúcsok távolságából meghatározható az anyagok A hiperfinom kölcsönhatási állandója.

3. A mérési összeállítás

A következő ábrán látható a mikrohullámú híd, amivel a mintát gerjesztjük.



A minta Mn^{2+} ionok ZnS-ba, mint diamágneses hordozóba beágyazva. Azért vannak diamágneses hordozóban, mert a diamágneses anyagoknak nincs ESR jele, és így egymástól távol lehetnek az ionok a kristályrácsban, és közöttük nem lépnek fel egyéb kölcsönhatások.

Ezt a mintát egy üregrezonátorban helyezzük bele a mágneses térbe. Az üregrezonátor és a minta sajátfrekvenciáját állítjuk be a gerjesztő frekvenciának, amit stabilan tartunk. Ez a frekvencia körülbelül 10 GHz-es, amihez néhány tized Tesla nagyságú mágneses tér

szükséges. Miért pont ezt a párosítást használjuk, hiszen csak a frekvencia és a mágneses tér nagyságának aránya számít? Ha sokkal nagyobb frekvenciát használnánk (pl. 100 GHz), akkor a hullámvezetőnek és az üregrezonátornak a mérete kisebb lenne, amit nehezebb előállítani illetve a mintát belehelyezni egy kisebb üregrezonátorba problémát okozna. A nagyobb frekvenciához nagyobb mágneses tér tartozna, amit költségesebb előállítani, és a nagy mikrohullámú teljesítmény hatására a spinrendszerben a szintek betöltöttsége kiegyenlítődik, és ezzel megszűnik a megfigyelt jelenség. Ezen kívül a nagy frekvenciák stabilan tartása elektronikailag nehéz feladat. Ha a 10 GHz-nél jóval kisebb frekvenciát használnánk, akkor a hullámvezető és az üregrezonátor mérete jelentősen megnőne, illetve le kéne árnyékolni a telekommunikációs eszközök (900-1800 MHz) hatását.

A mért mennyiség a dióda árama, ami a mágneses rezonancián való áthaladáskor az abszorpciós görbének megfelelően változik. A diódaáram jelén viszont több nagyságrenddel nagyobb a zaj (pl. termikus), mint a rezonancia miatti változás. Ennek a zajnak kiszűrésére lock-in erősítőt használunk. A lock-in technika lényege, hogy a mágneses teret megperturbáljuk egy 100 kHz-es szinuszos jellel, és ezt a moduláló jelet keresi az erősítő fázishelyesen a dióda jelében. Ezzel a módszerrel a termikus zaj kiszűrhető, és a modulációval a mért jelünk az abszorpciós görbe deriváltja lesz.

Miért 100 kHz-es a lock-in letapogatás? Ehhez a frekvenciához tartozó mágneses teret az elektronok spinje még sztatikusnak érzi, de nagyobb frekvencia már beleszólna a mérésbe. Kisebb frekvencia esetén pedig megnőne a lock-in időállandója, ezzel a mérés lassabbá vagy pontatlanabbá válna.

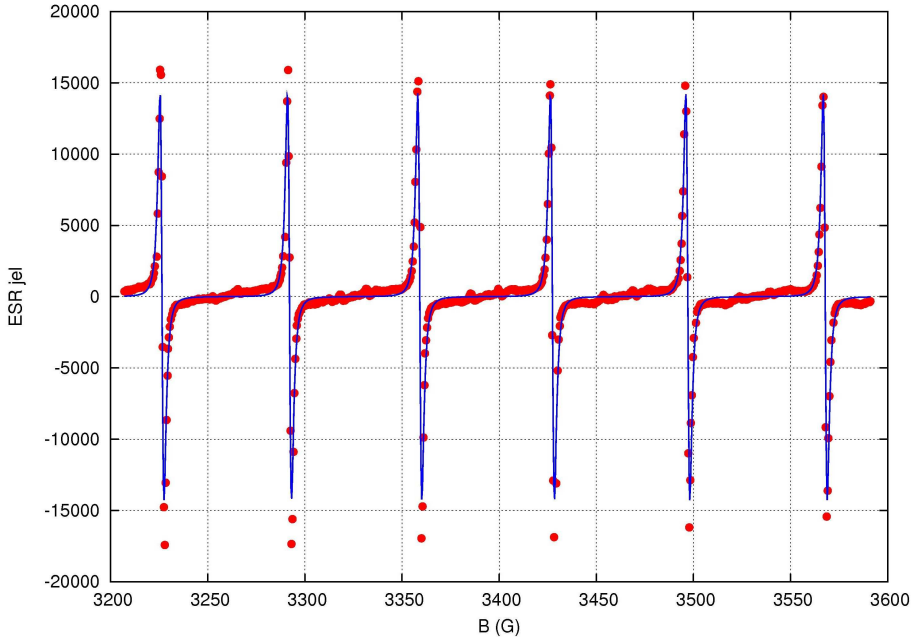
A mérés során a lock-in erősítő jelét visszük fel a számítógépre, amin a mérési programmal szabályozhatjuk a mágneses teret, illetve az erősítő különböző beállításait. A mágneses teret szabályozzuk, és mérjük magmágneses rezonancia módszerrel, így öt jegy pontossággal tudjuk az aktuális mágneses teret.

4. A mangán ESR spektruma

Mivel a mangán magspinje 5/2, ezért a **mangán** ionok ESR-jele 6 egyforma csúcsból áll, amik egyforma távolságra vannak egymástól. A csúcsok helyeit tartalmazza a következő táblázat. A mért jel pedig a következő ábrán látható.

m_I	B_0 (G)
5/2	3226,5
3/2	3292,1
1/2	3359,2
-1/2	3427,4
-3/2	3497,1
-5/2	3567,9

A spektrumban a vonalak véges szélességű Lorentz-görbe alakúak, aminek a deriváltját mérjük. A Lorentz-görbe egyenlete: $L(x) = \frac{A}{\pi} \frac{w/2}{(x - x_0)^2 + w^2/4}$



A pontokra a Lorentz-görbe deriváltját illeszthetjük:

$$f(x) = \frac{-aw(x-x_0)}{\left[(x-x_0)^2 + w^2/4\right]^2} + c$$

ahol a és w a Lorentz-görbe területe és szélessége, x_0 a jel helye, c pedig a nullszint eltolódása. A két mérés pontjai és az illesztett görbék láthatóak a következő két ábrán.

A **mangán** ionokhoz tartozó g-faktor, valamint a hiperfinom kölcsönhatási állandó a mérési eredményekből az elméleti részben leírtak alapján kiszámolható, ha a B_0-t ábrázoljuk az m_I függvényében, és egyenest illesztünk rá. Az illesztett egyenes egyenlete:

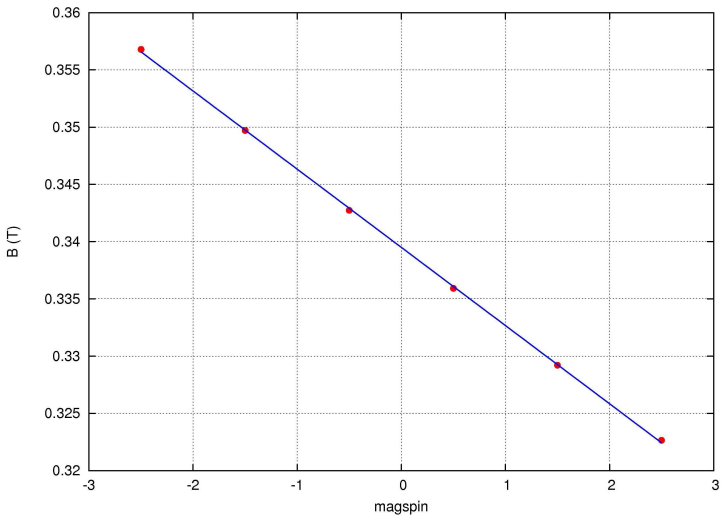
$$B_0 = \frac{h\nu}{g\mu_B} - \frac{Am_I}{g\mu_B}$$

Egy előző kalibrációs mérésből a mikrohullámú gerjesztés frekvenciája:

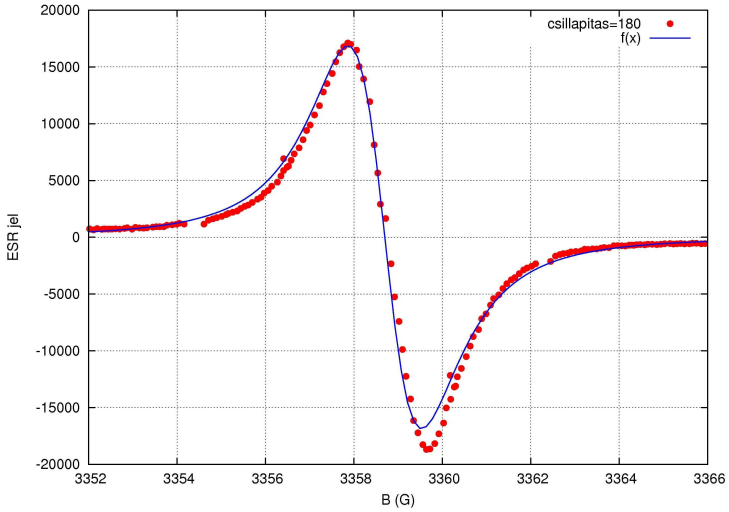
$$\nu = (9{,}5306 \pm 0{,}0006)\text{GHz}$$

Az illesztés tengelymetszetéből a g-faktor: $g = 2{,}0057 \pm 0{,}0006$

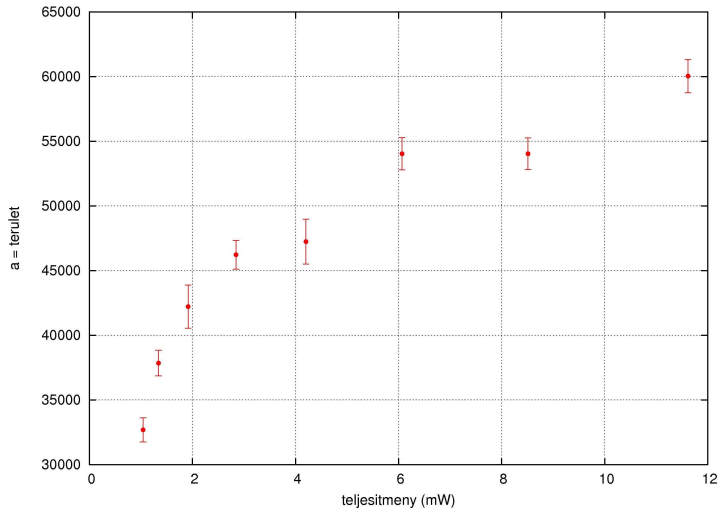
A hiperfinom kölcsönhatási állandó: $A = (1{,}270 \pm 0{,}009)\cdot 10^{-25}$ J

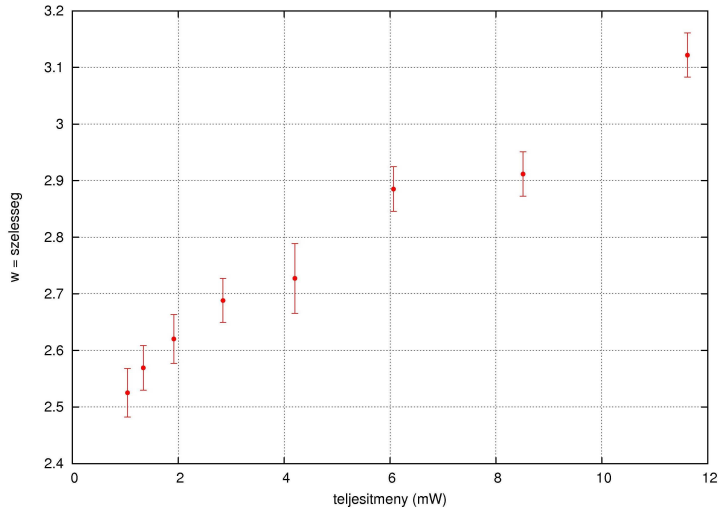


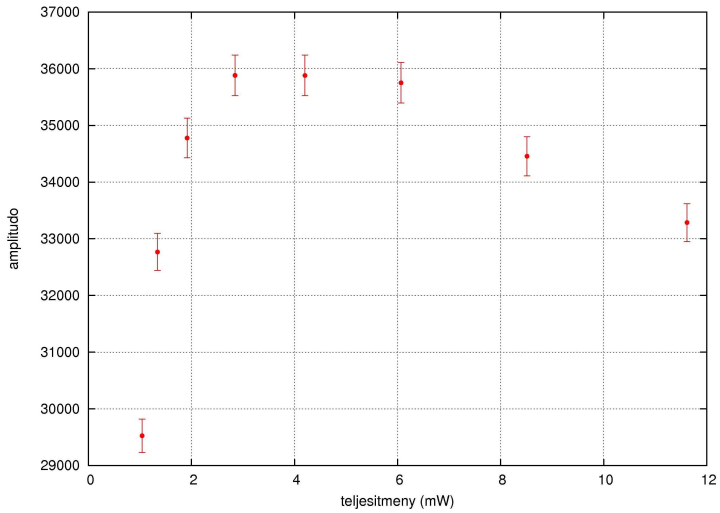
A teljes spektrum után egy csúcsnak a jelét vizsgáltuk különböző teljesítmények mellett. A dióda csillapítását állítva 20 lépésenként felvettünk 8 ESR jelet, ebből látható egy példa a következő ábrán. Minden jelre ráillesztettem a Lorentz-görbe deriváltját. A dióda csillapításából a teljesítményt egy előző kalibráció adataiból extrapolációval határoztam meg.



A teljesítmény függvényében ábrázolhatjuk a Lorentz-görbe paramétereit: a területet (*a*), a szélességet (*w*), és a jel amplitúdóját (maximum és minimum különbsége), ezek láthatók a következő ábrákon.







Jól láthatóan a jel alakja függ a teljesítménytől: kis teljesítményeknél a jel nő és egyre szélesebb, majd nagyobb teljesítményeknél telítésbe megy.

5. Orientáció hatásának vizsgálata egykristállyal

Anizotróp anyag g-faktora irányfüggő tenzoriális mennyiség. Ezt az állítást szeretnénk méréssel ellenőrizni. Egy TCMQ egykristály ESR spektrumát vizsgáltuk különböző helyzetekben. A mérés során csak a mintatartót tudtuk elforgatni vízszintesen, így csak azt láthatjuk be, hogy tényleg függ a g-faktor a beállástól. A következő táblázat tartalmazza az elforgatás szögét és a rezonanciához tartozó mágneses teret. A mágneses térből a g-faktort is megbecsülhetjük, egy előző kalibrációs mérés alapján.

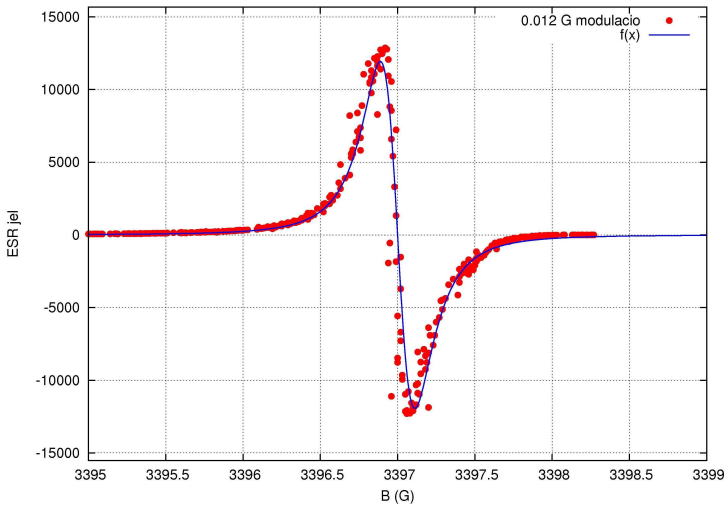
	B (G)	*g*
0°	3397,15	2,00444
30°	3397,07	2,00449
60°	3397,70	2,00412
90°	3398,29	2,00377

A táblázatból látható, hogy az orientációtól valóban függ kis mértékben az egykristály minta g-faktora. Ez egy nagyon kis effektus, ebben a mérésben néhány tized ezrelékes különbséget jelent, de pontos eszközökkel ki lehet így mérni a g-faktor tenzorát.

Ezzel a mintával azt is megvizsgáltuk, hogy a moduláló mágneses tér nagyságától, hogyan függ az ESR jel alakja. Ezt tartalmazza a következő táblázat, és az utolsó ábrán látható az egykristály minta éles jele.

moduláció (G)	terület	szélesség	amlitúdó
0,018	1029±47	0,416±0,010	30869
0,012	686±62	0,386±0,018	24847
0,006	410±76	0,392±0,036	17407

A táblázatból kiderül, hogyha csökkentjük a moduláló mágneses teret, akkor a jel amplitúdója (és területe) csökken. A csökkenés elvileg lineáris, ami a nagy hibák miatt itt nem látszik.



6. A hidrogén atom ESR spektruma

Az elektron spinje 1/2, amit a mágneses tér két részre hasít, a proton spinje is 1/2, ami miatt az energiaszintek további két részre hasadnak. A kiválasztási szabályok miatt kétféle átmenetet tudunk gerjeszteni a hidrogén atom energiaszintjei között, vagyis két csúcs lesz az ESR spektrumban.

A hiperfinom kölcsönhatási állandó arányos az ESR spektrumban lévő csúcsok távolságával. Ez egy tiszta s állapotú hidrogén atomra 507 Gauss, míg amit mértünk mangán atomokat, ott a csúcsok távolsága 68,3 Gauss.

(forrás: http://web.mit.edu/5.33/www/ESR_05.pdf)