

05;09;12

Увеличение чувствительности спектрометра электронного парамагнитного резонанса с помощью сегнетоэлектрического резонатора

© И.Н. Гейфман,¹ И.С. Головина,¹ Е.Р. Зусманов,¹ В.И. Кофман²¹ Институт физики полупроводников АН Украины, 252650 Киев, Украина² Северозападный университет, Эванстон, США

(Поступило в Редакцию 26 августа 1998 г. В окончательно редакции 8 февраля 1999 г.)

Для увеличения чувствительности радиоспектрометров ЭПР предложено использовать сегнетоэлектрический материал в качестве дополнительного резонатора. Метод опробован на радиоспектрометре ЭПР РЭ-1307 и на импульсном радиоспектрометре. Рассмотрены возможности увеличения соотношения сигнал/шум для сегнетоэлектрического резонатора прямоугольной и сферической форм. При использовании прямоугольного сегнетоэлектрического резонатора из танталата калия достигнуто увеличение соотношения сигнал/шум в 16 раз при 331 К и в 10 раз при 292 К. В импульсном эксперименте присутствие сегнетоэлектрического резонатора позволило уменьшить СВЧ мощность, необходимую для насыщения образца, в 50 раз при 50 К.

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) широко используется в физике, химии, медицине, биологии и в других областях знаний. На начальном этапе развития этого метода исследования проводились главным образом на специально приготовленных образцах, в которые в качестве парамагнитного зонда вводилась примесь. В настоящее время методом ЭПР исследуются естественные (нелегированные) объекты, в которых концентрация парамагнитных центров часто оказывается недостаточной для наблюдения сигнала ЭПР. Поэтому исследователями предпринимаются попытки увеличить чувствительность радиоспектрометра. Одним из простейших способов увеличения соотношения сигнал/шум является введение в резонатор диэлектрического материала. Так, в [1] использовалась кварцевая пластина. Размещение образца вблизи пластины приводило к увеличению соотношения сигнал/шум в 4.5 раза. Также были использованы сегнетоэлектрические резонаторы из TiO_2 [2,3] и SrTiO_3 [4], однако их форма не позволяла исследовать ЭПР других материалов.

Детальное исследование влияния диэлектрической жидкости на ЭПР, как непрерывный (CW), так и импульсный, проведено в [5]. Установлено, что сигнал пропорционален квадрату напряженности СВЧ поля на образце, если изменение СВЧ поля связано с положением образца в резонаторе.

При регистрации сигналов спинового эха необходимо применение усилителей СВЧ мощности. Это связано с тем, что произведение падающей мощности СВЧ на длину импульса в спиновом эхе определяет поворот намагниченности ($\pi/2$ или π). Используемые импульсы являются избирательными, если их длительность превышает 7–10 ns. Для неизбирательных π -импульсов, применяемых, например, в двумерном HSCORE (Hyperfine Sublevel Correlation Experiment), требуется большая мощность, так что предлагаемый в настоящей работе сег-

нетоэлектрический материал может заменить усилитель СВЧ мощности (либо позволить использовать усилитель СВЧ меньшей мощности).

В настоящей работе изучено влияние наличия в объемном цилиндрическом резонаторе сегнетоэлектрического резонатора на интенсивность сигнала обычного (CW) ЭПР и на сигнал спинового эха (ESEEM).

1. Влияние сегнетоэлектрического резонатора на сигнал CW ЭПР

Измерения проводились на радиоспектрометре ЭПР РЭ-1307 с высокочастотной модуляцией магнитного поля в трехсантиметровом (X band) диапазоне длин волн в температурном интервале 220–370 К. Сегнетоэлектрический резонатор размещался в центре объемного цилиндрического резонатора с типом волны TE_{011} . Изготовлены два сегнетоэлектрических резонатора из монокри-

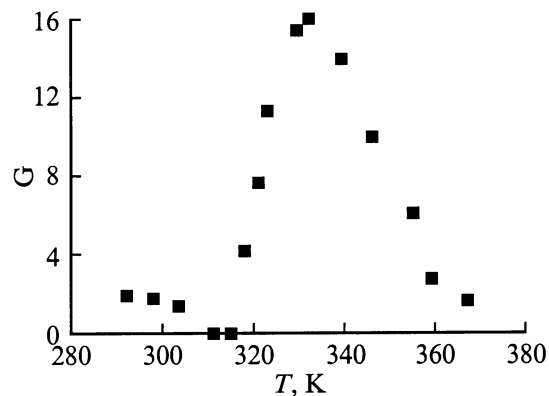


Рис. 1. Температурная зависимость увеличения соотношения сигнал/шум G при размещении образца в сегнетоэлектрическом резонаторе I.

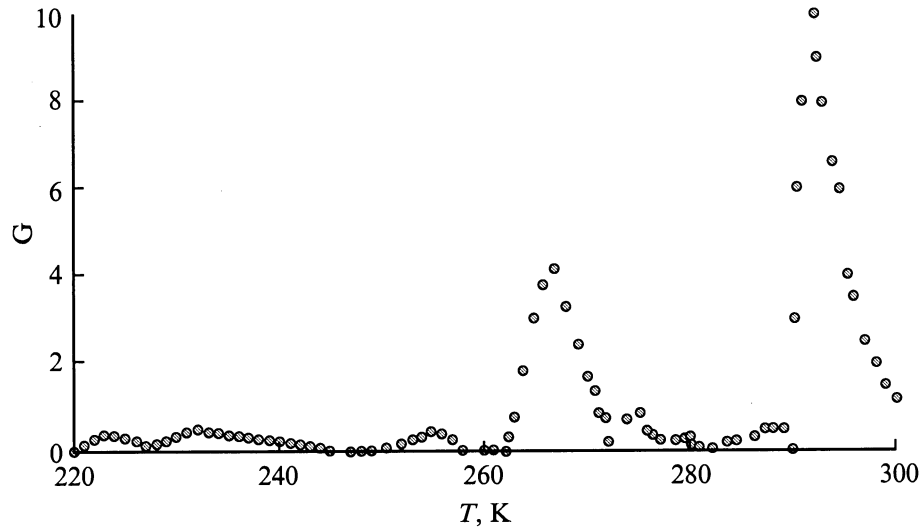


Рис. 2. Температурная зависимость увеличения соотношения сигнал/шум G при размещении образца в сегнетоэлектрическом резонаторе II.

сталлического танталата калия (KTaO_3), каждый из них представлял собой четырехгранную призму размером $2.85 \times 2.6 \times 3.4 \text{ mm}$ (I) и $2.75 \times 3.5 \times 4.6 \text{ mm}$ (II). В качестве материала для сегнетоэлектрического резонатора выбран танталат калия благодаря его уникальным свойствам; в частности, это единственный материал, у которого с ростом диэлектрической проницаемости уменьшаются диэлектрические потери [6]. По центру призмы высверлено отверстие радиусом $R = 0.9 \text{ mm}$ и глубиной $h = 2$ и 4 mm для резонаторов I и II соответственно. В это отверстие помещался образец — дифенил пикрил гидразил (ДФПГ), находящийся в кварцевой ампуле диаметром 1 mm . Сегнетоэлектрический резонатор размещался в объемном резонаторе таким образом, что ось высверленного отверстия совпадала с силовыми линиями магнитной компоненты СВЧ поля.

Наличие сегнетоэлектрического резонатора в объемном резонаторе увеличивает соотношение сигнал/шум. Так, размещение образца в резонаторе I приводит к увеличению соотношения сигнал/шум в 16 раз при температуре 331 K (рис. 1) и в 10 раз при 292 K при размещении образца в резонаторе II (рис. 2). Как видно из рис. 1 и 2, изменение соотношения сигнал/шум в присутствии сегнетоэлектрического резонатора имеет ярко выраженную немонотонную температурную зависимость. На рис. 2 наблюдаются несколько максимумов, соответствующих возбуждаемым колебательным модам в сегнетоэлектрическом резонаторе. С изменением температуры изменялись и резонансное магнитное поле, носившее скачкообразный характер, и добротность резонатора. Падение добротности соответствует нулевому значению в температурной зависимости увеличения соотношения сигнал/шум. Отметим, что при размещении образца ДФПГ вне сегнетоэлектрического резонатора

(но рядом с ним) увеличения чувствительности не наблюдалось.

2. Влияние сегнетоэлектрического резонатора на спиновое эхо

Измерения проводились на импульсном радиоспектрометре (измененный спектрометр фирмы Вариан) с твердотельным предусилителем (100 mW) и усилителем (1 kW) микроволновой мощности трехсантиметрового (X band) диапазоне длин волн. Использовался резонатор типа петля–зазор. В этот резонатор при температуре 50 K помещался сегнетоэлектрический резонатор в виде трехгранной призмы, собранной из трех пластин, каждая размером $0.5 \times 1.8 \times 4.0 \text{ mm}$, из KTaO_3 . В зазор помещался образец — уголь. Чтобы избежать насыщения при нахождении образца в сегнетоэлектрическом резонаторе, с помощью аттенюатора было введено дополнительное поглощение мощности СВЧ 31 dB вместо обычно применяемого поглощения в 14 dB . Это соответствует ослаблению падающей на резонатор мощности в 50 раз. Последнее видно из следующего рассмотрения:

$$z = 10 \lg(P_0/P_n). \quad (1)$$

Здесь z — показания аттенюатора, P_0 — мощность при $z = 0$, P_n — мощность при введении аттенюатора. Для случаев измерений с сегнетоэлектрическим резонатором

$$z_{31} = 10 \lg(P_0/P_{\text{KTaO}_3}) \quad \text{и} \quad 10^{3.1} = P_0/P_{\text{KTaO}_3} \quad (2), (2a)$$

и без него имеем

$$z_{14} = 10 \lg(P_0/P), \quad 10^{1.4} = P_0/P. \quad (3), (3a)$$

Разделив (2a) на (3a), получаем уменьшение мощности, необходимой для регистрации сигнала, в 50 раз.

3. Интерпретация полученных результатов

Ниже предлагается метод использования расчетов диэлектрического резонатора правильной формы для выбора формы сегнетоэлектрического резонатора и оценки его размеров с целью его использования в ЭПР. Суть метода состоит в нахождении размеров сплошного сегнетоэлектрического резонатора (из того же материала), эквивалентного (в смысле резонансной частоты) сегнетоэлектрическому резонатору с отверстием для образца.

а) Расчет размеров прямоугольного сегнетоэлектрического резонатора для увеличения соотношения сигнал/шум. Рассчитаем резонансную частоту описанных выше сегнетоэлектрических резонаторов I и II, вырезанных из монокристаллического танталата калия. Заменяем мысленно объем высверленной цилиндрической части $V_c = \pi R^2 h$ сегнетоэлектрического резонатора объемом такой же величины, но формы прямоугольного параллелепипеда $V_p = d^2 h$ и уменьшим длину и ширину резонатора на величину, равную $d = \sqrt{\pi r^2}$, где $r^2 = R^2 h / L$ (L — длина резонатора). Тогда вместо $2.85 \times 2.6 \times 3.4$ mm размер сегнетоэлектрического резонатора I составит $1.63 \times 1.38 \times 3.4$ mm, а размер резонатора II вместо $2.75 \times 3.5 \times 4.6$ mm будет составлять $1.26 \times 2.01 \times 4.6$ mm.

При наличии в объемном резонаторе диэлектрического резонатора формы прямоугольного параллелепипеда резонансная частота последнего вычисляется из следующей системы уравнений [7]:

$$f = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} c / (2\pi \varepsilon^{1/2}),$$

$$\beta_z \operatorname{tg}(L\beta_z/2) = (\beta_x^2 + \beta_y^2 - \beta_0^2)^{1/2}, \quad (4)$$

где $\beta_x = m\pi/A$, $\beta_y = n\pi/B$, $\beta_z = \pi\delta/L$, $\beta_0 = 2\pi f/c$; A, B, L — длина, ширина и высота резонатора; $m = n = 1$ — целые числа, соответствующие колебанию $H_{11\delta}$; δ — часть полуволны внутри резонатора вдоль его высоты; c — скорость света; ε — диэлектрическая проницаемость резонатора.

Расчет показал, что точное совпадение частоты получается при размере $1.69 \times 1.439 \times 3.4$ mm и $\delta = 0.833$ для резонатора I ($\nu = 9150$ MHz) и при размере $1.2 \times 1.958 \times 4.6$ mm и $\delta = 0.877$ для резонатора II ($\nu = 0124$ MHz). Именно при этих размерах усиление сигнала ЭПР оказывается наибольшим.

Результаты расчета указывают на возможность предлагаемым способом оценивать размеры сегнетоэлектрического резонатора для использования в измерениях ЭПР.

б) Влияние сегнетоэлектрического резонатора сферической формы на интенсивность сигнала ЭПР. Увеличение интенсивности сигнала ЭПР может быть описано выражением [A4] из [5], показывающим изменение напряженности магнитного поля на образце при размещении его внутри

сегнетоэлектрического резонатора сферической формы,

$$B_{ir}/B = C j_1(kr) \cos \theta / r. \quad (5)$$

Здесь B_{ir} — напряженность магнитного поля при наличии сегнетоэлектрического резонатора внутри объемного резонатора, B — напряженность магнитного поля в отсутствие сегнетоэлектрического резонатора, r — расстояние от центра сегнетоэлектрического резонатора до образца, $j_1(x)$ — сферическая функция Бесселя первого порядка, C определяется по формуле

$$C = (a + D/a^2) / j_1(ka), \quad (6)$$

где $D = a^3 [(2\mu + 1)j_1(ka) - ka j_0(ka)] / ((\mu - 1)j_1(ka) + ka j_0(ka))$; a — радиус сегнетоэлектрического резонатора; $j_0(x)$ — сферическая функция Бесселя нулевого порядка; μ — магнитная восприимчивость образца (мы принимаем, как в случае немагнитного объекта, $\mu = 1$), волновое число $k = (\mu\mu_0\varepsilon\varepsilon_0\omega^2 - i\sigma\mu\mu_0\omega)^{1/2}$, где ε — диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектрического резонатора, μ_0 и ε_0 — магнитная и диэлектрическая проницаемость вакуума, σ — электрическая проводимость сегнетоэлектрического резонатора, ω — угловая частота падающей СВЧ мощности.

Учитывая, что наш сегнетоэлектрический резонатор имеет очень низкую проводимость, мы полагаем $\sigma = 0$. Подставляя в выражение для k известные значения μ_0 , ε_0 и $\omega = 2\pi\nu$ ($\nu = 9124$ MHz для сегнетоэлектрического резонатора II), получаем $k = 192\sqrt{\varepsilon} \text{ м}^{-1}$.

Сферические функции Бесселя (n -го порядка) мы считывали через разложение в ряд

$$j_n(ka) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(-1)^i (ka/2)^{n+2i}}{i! \Gamma(n+i+1)}, \quad (7)$$

$\Gamma(n+i+1)$ — гамма-функция; $\Gamma(n+i+1) = (n+i)!$

Учитывая слагаемые до 12-го порядка, мы получали хорошее согласие рассчитанных значений функции Бесселя со стандартными табличными значениями. Так, для $j_1(kr)$ имеем

$$j_1(kr) = \frac{kr}{2 \cdot 1} \left(1 - \frac{k^2 r^2}{2 \cdot 4} + \dots \right). \quad (8)$$

Видно, что при подстановке (8) в (5) r сокращается.

Для сегнетоэлектрического резонатора из KTaO_3 диэлектрическая проницаемость является комплексной величиной $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$. Действительная часть ε' зависит от температуры следующим образом: $\varepsilon' = 45 + 64000/(T - T_c)$, $T_c = 4$ К [6]. Мнимая часть $\varepsilon'' = \varepsilon' \operatorname{tg} \delta$, где $\operatorname{tg} \delta = 0.032$.

Расчет B_{ir}/B при $a = 0.77 \cdot 10^{-3}$ m дает максимум B_{ir}/B при $T = 288$ К. Высота максимума составляет $B_{ir}/B = 70$. Этот расчет дает основание для дальнейшего увеличения интенсивности сигнала ЭПР за счет изменения формы сегнетоэлектрического резонатора.

4. Заключение

Таким образом, использование сегнетоэлектрического резонатора в импульсном ЭПР позволяет уменьшить величину СВЧ мощности, необходимой для насыщения, и существенно повысить соотношение сигнал/шум в СВ ЭПР. Отметим, что такое же повышение соотношения сигнал/шум достигнуто с помощью диэлектрического резонатора из сипфира [8] за счет оптимизации фактора заполнения резонатора. В нашем случае еще достаточно велик запас в дальнейшем повышении соотношения сигнал/шум за счет увеличения фактора заполнения резонатора.

Данная работа выполнена при частичной финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Министерства науки и технологий Украины (проект № 2.4/516).

Список литературы

- [1] *Hedvig P.* Acta Physica Hingaricae. 1959. Vol. 10. N 1. P. 115–116.
- [2] *Karter D.L., Okaya A.* // Phys. Rev. 1960. Vol. 118. N 6. P. 1485–1490.
- [3] *Okaya A., Varach L.F.* // Proc. IRE. 1962. Vol. 50. P. 2081–2092.
- [4] *Yee H.Y.* // IEEE Trans. MTT. 1965. Vol. 13. P. 256.
- [5] *Sueki M., Rinard G.A., Eaton Sandra S., Eaton Gareth R.* // J. of Magnetic Resonance. Ser. A. 1996. Vol. 118. P. 173–188.
- [6] *Бузин И.М., Иванов И.В., Моисеев Н.Н., Чупраков В.Ф.* // ФТТ. 1980. Т. 22. Вып. 7. С. 2057–2062.
- [7] *Диэлектрические резонаторы* // Под ред. М.Е. Ильченко. М.: Радио и связь, 1989. 328 с.
- [8] *Biehl R.* // Bruker Report. 1986. N 1. P. 45.