

15

Особенности высокочастотного спектрометра электронного парамагнитного резонанса с модуляцией частоты

© Р.А. Бабунц¹, А.С. Гурин¹, Ю.А. Успенская^{1,¶}, Г.Р. Асатрян¹, Д.О. Толмачев², Н.Г. Романов¹,
А.Г. Бадалян¹, П.Г. Баранов¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Experimentelle Physik III, Technische Universität Dortmund, Dortmund, Germany

[¶] E-mail: yulia.uspenskaya@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 14 февраля 2020 г.

В окончательной редакции 14 февраля 2020 г.

Принято к публикации 17 февраля 2020 г.

Разработан высокочастотный спектрометр электронного парамагнитного резонанса с частотной модуляцией. Продемонстрированы преимущества метода при регистрации спектров парамагнитных центров с гигантскими расщеплениями тонкой структуры на примере некрамеровских ионов в кристалле граната.

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс, ЭПР-спектрометр, модуляция частоты, спин, тонкая структура.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.09.49374.18248

Основным направлением развития современных исследований в области электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) является повышение чувствительности и спектрального разрешения спектрометров путем увеличения рабочей частоты (РЧ). Во многих исследованиях размеры образцов ограничены и принципиально не могут быть увеличены. В этом случае зависимость чувствительности от рабочей частоты особенно велика, и минимальное регистрируемое число спинов в образце N_{\min} имеет вид [1]:

$$N_{\min} \propto \omega^{-9/2}, \quad \omega = 2\pi\nu, \quad (1)$$

где $\nu(\omega)$ — РЧ спектрометра ЭПР. Для простейшей системы со спином $S = 1/2$ РЧ связана с величиной магнитного поля B соотношением:

$$\nu = [(g_e \mu_B B)/h] \quad (2)$$

где g_e — электронный g -фактор, μ_B — магнетон Бора, h — постоянная Планка, $g_e \mu_B B = \Delta E$ — зеемановское расщепление спиновых уровней в магнитном поле), т.е. повышение РЧ спектрометра ЭПР приводит к пропорциональному увеличению резонансного магнитного поля.

Спектральное разрешение определяется возможностью регистрировать малые изменения g -фактора (Δg), которые могут быть записаны в виде:

$$\Delta B = -(\Delta g B)/g_e, \quad (3)$$

где ΔB — изменение положения линии ЭПР в магнитном поле при изменении g -фактора (Δg), и, как следует из формулы (3), это изменение пропорционально величине магнитного поля B , которое, согласно формуле (2), пропорционально РЧ.

Таким образом, увеличение рабочей частоты спектрометра от традиционной частоты 9.4 GHz до, например, 94 GHz приводит к повышению разрешающей способности спектрометра в 10 раз, при этом чувствительность (для малых образцов) увеличивается примерно в 30 000 раз.

Увеличение рабочей частоты спектрометра позволяет исследовать спиновые системы с большими начальными расщеплениями, которые характерны для парамагнитных центров с целым спином в анизотропных структурах и биологических объектах. Такие исследования, как

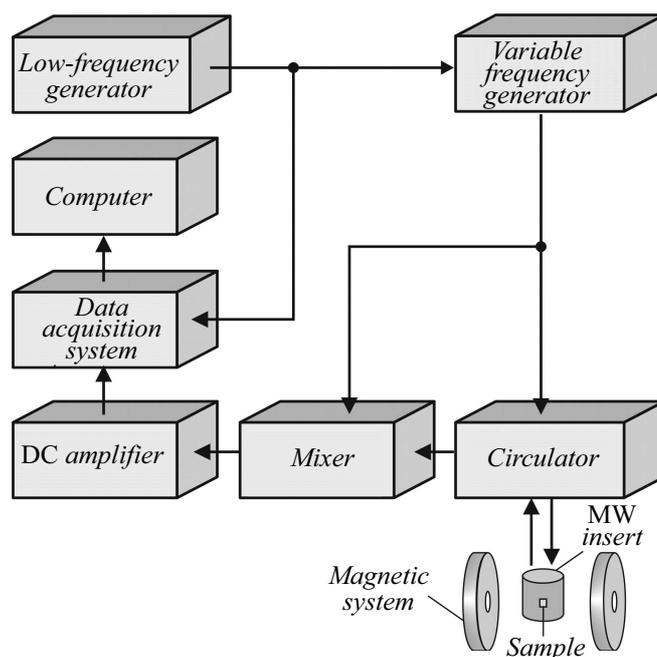


Рис. 1. Упрощенная блок-схема высокочастотного ЭПР-спектрометра.

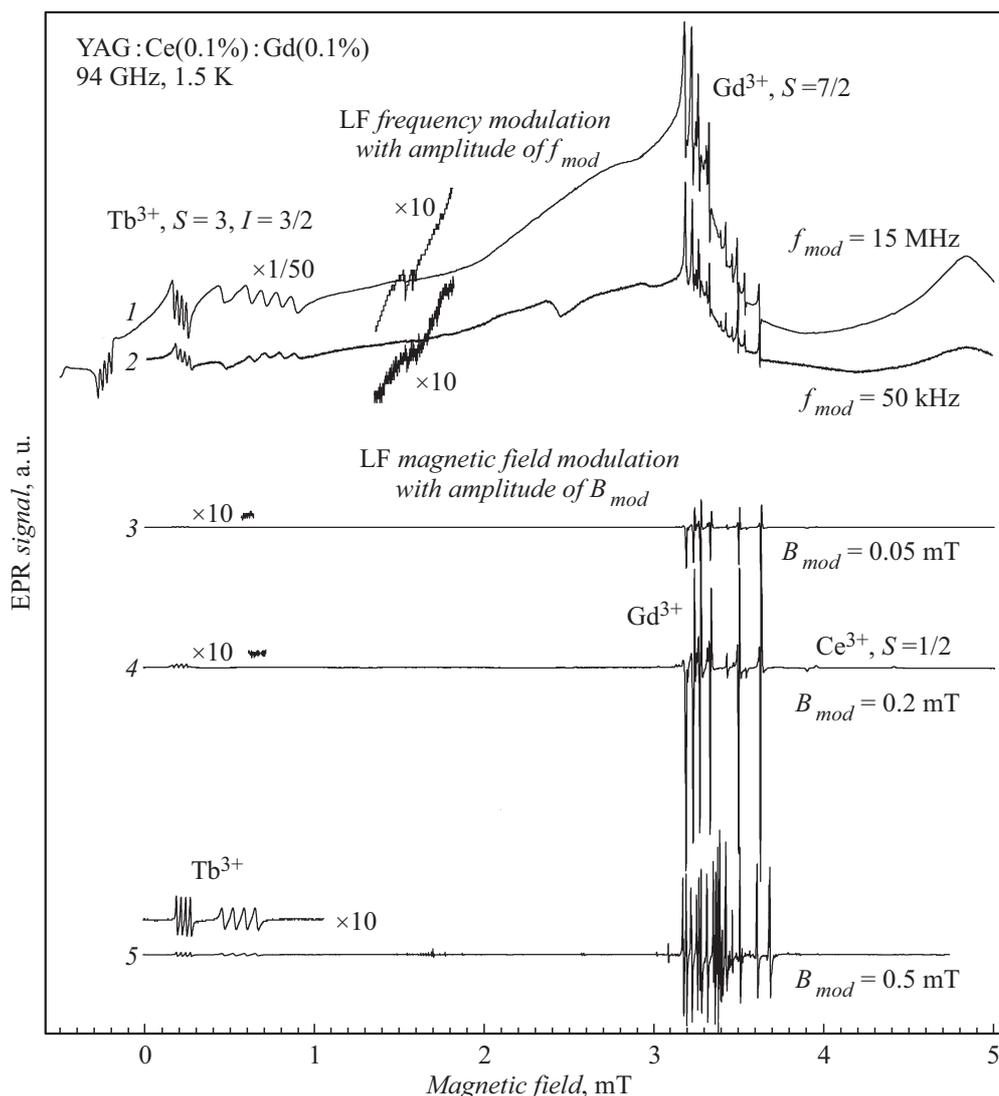


Рис. 2. Спектры ЭПР, полученные при различных режимах регистрации: в случае низкочастотной модуляции рабочей частоты с амплитудой модуляции 15 MHz (1) и 50 kHz (2) и при использовании стандартной методики регистрации с низкочастотной модуляцией магнитного поля с амплитудой 0.05 (3), 0.2 (4) и 0.5 mT (5).

правило, невозможны при использовании стандартных ЭПР-спектрометров 3 см- и 8 мм-диапазонов. Кроме того, увеличение рабочей частоты ЭПР-спектрометра также приводит к достижению более высоких болцмановских факторов для населенностей спиновых уровней, что играет определяющую роль во многих физических спин-зависимых процессах, включая динамическую поляризацию ядер.

В ЭПР-спектрометре, работающем в непрерывном режиме (continuous wave), обычно используются методика низкочастотной модуляции магнитного поля и синхронное детектирование на частоте модуляции, при этом сигнал регистрируется в виде производной линии поглощения мощности СВЧ [2–5].

Целью настоящей работы является применение частотной модуляции вместо традиционной модуляции

магнитного поля, что позволяет исключить низкочастотные шумы, обусловленные воздействием сильных магнитных полей на модуляционные катушки, а также повышает чувствительность ЭПР при изучении спиновых систем с большими начальными расщеплениями тонкой структуры.

Разработан ЭПР-спектрометр, работающий в непрерывном режиме в диапазонах W (длина волны 3 мм) и D (2 мм), т.е. вплоть до предельных длин волн, где применяется волноводная техника, и имеющий высокую чувствительность и спектральное разрешение. Используемый метод низкочастотной модуляции рабочей частоты позволяет исключить модуляционные катушки и улучшить чувствительность при исследованиях спиновых систем, в которых наблюдается слабое расхождение зеемановских уровней в магнитном поле. При наличии в

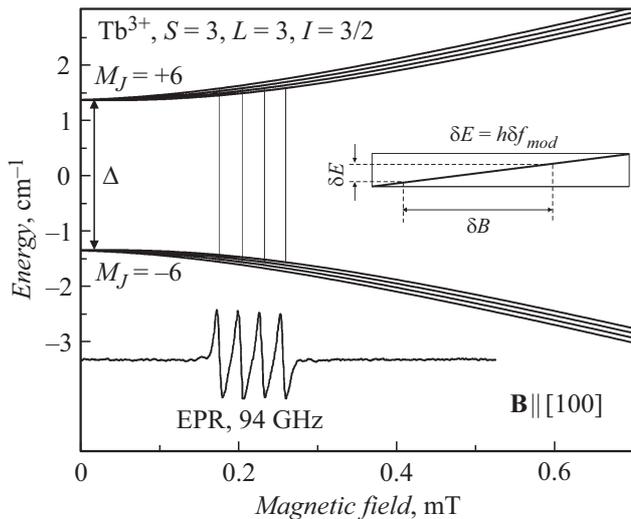


Рис. 3. Схема энергетических уровней для иона Tb^{3+} в кристалле YAG. На вставке показано соотношение между вариацией энергии вследствие модуляции рабочей частоты ($\delta E = h\delta\nu$) и соответствующим изменением положения резонанса в магнитном поле (δB).

спектрометре модуляционных катушек возможна также стандартная схема регистрации ЭПР с низкочастотной модуляцией магнитного поля. В результате проведенных исследований разработан и опробован метод низкочастотной модуляции рабочей частоты [6].

Упрощенная блок-схема разработанного высокочастотного ЭПР-спектрометра приведена на рис. 1. Мощность СВЧ с выхода генератора переменной частоты (variable frequency generator) через циркулятор (circulator) подается на СВЧ-вставку (MW insert) с образцом, находящимся в магнитном поле. Отраженный от образца сигнал на рабочей частоте, задаваемой генератором низкой частоты (low-frequency generator), после циркулятора поступает на вход смесителя (mixer). Сигнал разностной частоты с выхода смесителя поступает на усилитель (DC amplifier), далее на синхронный детектор (data acquisition system) и затем регистрируется на компьютере.

На рис. 2 показаны спектры ЭПР, зарегистрированные в 3 мТ-диапазоне ($\nu = 94$ GHz) в кристалле иттрий-алюминиевого граната (YAG) с примесью редкоземельных элементов (Ce, Gd и Tb) с использованием безрезонаторной микроволновой вставки, конструкция которой описана в работе [5]. Спектры получены при разных режимах регистрации: при низкочастотной (680 Hz) модуляции рабочей частоты с амплитудой модуляции $f_{mod} = 15$ MHz (1) и 50 kHz (2). Для сравнения показаны спектры, которые были зарегистрированы по стандартной методике регистрации спектров ЭПР с низкочастотной модуляцией магнитного поля с амплитудой 0.05 (3), 0.2 (4) и 0.5 мТ (5). В качестве реперных сигналов выбраны спектры ЭПР ионов Gd^{3+} , так как для них можно установить соотношение

между амплитудой модуляции частоты и амплитудой модуляции магнитного поля исходя из формулы (2): $\Delta\nu = (g_e\mu_B/h)\Delta B$, т.е. 1 мТ = 28 MHz для $g_e = 2.00$. Используя это соотношение, получаем, что модуляция частоты с амплитудой $f_{mod} = 50$ kHz (спектр 2 на рис. 2) соответствует модуляции магнитного поля с амплитудой $B_{mod} = 0.002$ мТ. Очевидным результатом является возрастание интенсивности спектров ЭПР ионов Tb^{3+} при регистрации спектров ЭПР по методике модуляции частоты. Спектры ЭПР ионов Tb^{3+} с амплитудой модуляции частоты $f_{mod} = 50$ kHz регистрируются с отношением сигнал/шум ~ 10 . Исходя из отношения сигнал/шум возможно дальнейшее уменьшение амплитуды модуляции частоты.

Ион Tb^{3+} является некрамерсовым ионом с огромным начальным расщеплением спиновых уровней в нулевом магнитном поле, которое невозможно зарегистрировать, используя традиционные низкочастотные ЭПР-спектрометры 3 см- и 8 мТ-диапазонов. Ион Tb^{3+} имеет электронную конфигурацию $4f^8$, основное состояние свободного иона — 7F_6 ($L = 3$, $S = 3$, $J = 6$). В кристаллическом поле полной аксиальной симметрии основное состояние расщепляется на шесть дублетов с проекциями полного углового момента $M_J = \pm 6, \pm 5, \dots, \pm 1$ и синглет с $M_J = 0$. На рис. 3 показана схема энергетических уровней, соответствующих $M_J = +6$ и -6 , дополнительное расщепление на четыре уровня каждого состояния обусловлено сверхтонким взаимодействием электрона с ядром тербия $I = 3/2$ [5]. Уровни описываются формулой

$$E = \pm 1/2 [(g_{\parallel}\mu_B B \cos\theta + Am_I)^2 + \Delta^2]^{1/2}, \quad (4)$$

где $\Delta = (\Delta_x^2 + \Delta_y^2)$ — расщепление в нулевом магнитном поле, A — константа сверхтонкого взаимодействия, m_I — проекция ядерного магнитного момента, θ — угол между направлением магнитного поля и локальной осью симметрии центра Tb^{3+} . Из экспериментальных ориентационных зависимостей спектров ЭПР на частоте 94 GHz были получены параметры для центра Tb^{3+} , характеризующегося наиболее интенсивным сигналом ЭПР: $g_{\parallel} = 16.1$, $g_{\perp} \approx 0$, $\Delta = 2.705$ cm $^{-1}$, $A = 0.221$ cm $^{-1}$.

На вставке к рис. 3 представлено соотношение между вариацией энергии кванта СВЧ (δE) и соответствующим изменением положения резонанса в магнитном поле (δB). Это соотношение обусловлено крутизной зависимости зеемановского расщепления от магнитного поля: чем меньше крутизна, тем большее изменение магнитного поля соответствует заданному изменению частоты: $h\delta\nu = g_e\mu_B\delta B$. На рис. 2 демонстрируются преимущества регистрации спектров ЭПР некрамерсовых ионов Tb^{3+} с частотной модуляцией. Для стандартных систем с полувельным спином типа Gd^{3+} , Ce^{3+} спектры ЭПР имеют примерно одинаковую интенсивность при любой схеме регистрации, но при этом упрощается конструкция спектрометра при частотной модуляции РЧ.

В высокочастотном диапазоне частотная модуляция может использоваться как в системах с низкой добротностью, так и при применении резонаторов. При стандартной добротности резонатора порядка $Q = 500\text{--}1000$ полуширина резонансной кривой в W -диапазоне составляет примерно 95–190 МГц, т. е. даже при максимальной амплитуде частотной модуляции 15 МГц, представленной на рис. 2, изменения частоты будут находиться вблизи вершины провала. Для частоты 130 GHz условия еще более благоприятные.

Достоинством ЭПР-спектрометра является возможность применения принципиально нового типа модуляции — модуляции рабочей частоты. Это позволяет исключить применение дополнительных элементов конструкции в виде жесткой системы модуляционных катушек, которые необходимы для работы спектрометров в высоких магнитных полях, и повысить чувствительность при исследованиях спиновых систем со слабым расхождением зеемановских уровней в магнитном поле.

Финансирование работы

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 19-52-12058) и ДФГ (DFG) по программе ICRC TRR160 (Project C7), а также Президиумом РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Moebius K., Savitsky A.* High-field EPR spectroscopy on proteins and their model systems. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2009. 375 p.
- [2] *Poole C.P., Jr.* Electron spin resonance. A comprehensive treatise on experimental techniques. 2nd ed. N.Y.: Wiley, 1983. 780 p.
- [3] *Baranov P.G., von Bardeleben H.J., Jelezko F., Wrachtrup J.P.* Magnetic resonance of semiconductors and their nanostructures: basic and advanced applications. Wien: Springer-Verlag, 2017. V. 253. 524 p.
- [4] *Бабунц Р.А., Бадалян А.Г., Гурин А.С., Намозов Б.Р., Романов Н.Г., Баранов П.Г.* // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. В. 8. С. 63–70.
- [5] *Edinach E.V., Uspenskaya Yu.A., Gurin A.S., Babunts R.A., Asatryan H.R., Romanov N.G., Badalyan A.G., Baranov P.G.* // Phys. Rev. B. 2019. V. 100. P. 104435.
- [6] *Бабунц Р.А., Бадалян А.Г., Успенская Ю.А., Гурин А.С., Романов Н.Г., Баранов П.Г.* Высокочастотный спектрометр электронного парамагнитного резонанса. Патент на изобретение РФ № 2711228. 15.01.2020.