

15

Линейка высокочастотных спектрометров электронного парамагнитного резонанса с микроволновым и оптическим каналами регистрации

© Р.А. Бабунц, А.Г. Бадалян, А.С. Гурин, Б.Р. Намозов,
Н.Г. Романов, П.Г. Баранов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: roman.babunts@gmail.com

Поступило в Редакцию 8 сентября 2016 г.

Описана конструкция линейки высокочастотных спектрометров электронного парамагнитного резонанса/оптически детектируемого магнитного резонанса, работающих в непрерывном и импульсном режимах в диапазонах длин волн 2, 3, 4 и 8 мм. Регистрация сигналов производится как по микроволновому, так и по оптическому каналам. Линейка спектрометров выполнена по единому принципу.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.08.44536.16475

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и основанные на ЭПР методики двойных резонансов — оптически детектируемый магнитный резонанс (ОДМР) и двойной электронно-ядерный резонанс (ДЭЯР) являются наиболее информативными аналитическими методами изучения свойств конденсированных материалов и наноструктур в физике, химии, биологии, медицине. Основной мировой тенденцией развития приборной базы этих методов является переход к более высоким частотам и более сильным магнитным полям. При этом увеличивается чувствительность метода и одновременно уменьшается объем исследуемого образца. Минимально регистрируемая концентрация спинов (N_{\min}/V_S) $\propto \omega^{-3/2}$ в случае, если объем образца (V_S) изменяется пропорционально объему резонатора спектрометра V_C , тогда как минимальное число регистрируемых спинов $N_{\min} \propto \omega^{-9/2}$, когда объем образца постоянный (для образцов малых размеров). Увеличение рабочей частоты требует работы с более сильными магнитными полями. При этом увеличивается разрешение по g -факторам, а использова-

ние более сильного магнитного поля ведет к увеличению фактора Больцмана, который, помимо повышения играет важную роль во многих спин-зависимых процессах, включая динамическую поляризацию ядер. С увеличением частоты расширяются возможности исследования высокоспиновых систем, в которых имеются большие расщепления тонкой структуры. В сильном магнитном поле для таких центров упрощается идентификация их спектров из-за уменьшения эффектов второго порядка.

Переход к технике ОДМР, в которой магнитный резонанс регистрируется по изменению поглощения или излучения света, приводит к огромному повышению чувствительности, вплоть до возможности регистрировать одиночный спин, пространственной и спектральной селективности. В методе высокочастотного ДЭЯР преимущество высоких магнитных полей проявляется в лучшем разрешении ларморовских частот различных ядер. Благодаря более короткому времени звона резонатора (T_C), которое обратно пропорционально частоте $T_C \propto \omega^{-1}$ [1], существенно повышается чувствительность в импульсных методах высокочастотного ЭПР.

Спектры ЭПР в общем виде описываются спиновым гамильтонианом [2]

$$H = \mu_B \cdot \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} - g_I \cdot \mu_N \cdot \mathbf{B} \cdot \mathbf{I} + \mathbf{I} \cdot \mathbf{Q} \cdot \mathbf{I}, \quad (1)$$

где первый член представляет собой зеемановское взаимодействие для электронного спина; второй и третий — расщепление тонкой структуры и сверхтонкое взаимодействие, а четвертый и пятый — ядерные зеемановское и квадрупольное взаимодействия. Только первый и четвертый члены спинового гамильтониана (1) зависят от магнитного поля, поэтому исследование ЭПР на разных частотах позволяет разделить эти взаимодействия и корректно описать парамагнитные центры.

Обычные спектрометры ЭПР в качестве источников микроволнового излучения используют клистрон (в старых спектрометрах) или генератор на диоде Ганна, частота которых может перестраиваться и согласовываться с частотой рабочего резонатора. Преимуществом таких спектрометров является простота настройки, а недостатком — сравнительно низкая стабильность частоты.

В работе [3] описан высокочастотный спектрометр ЭПР 3-мм диапазона, работающий на фиксированной частоте 94.9 GHz. В этом

спектрометре используется импульсная схема регистрации ЭПР, причем настройка резонатора осуществляется по изменению амплитуды и фазы последовательности импульсов спинового эха. Недостатком такого спектрометра является отсутствие возможности визуально контролировать настройку рабочего резонатора при работе в непрерывном режиме.

При выборе частотных диапазонов линейки высокочастотных спектрометров учитывалось то, что с увеличением рабочей частоты спектрометров ЭПР выше 150 GHz конструкция спектрометра значительно усложняется. При таких высоких частотах необходимо использовать сверхпроводящие магниты с напряженностью поля выше 11 Т. Такие магниты выполняются в виде соленоидов, тогда как магниты до 11 Т выполняются в виде колец Гельмгольца. Магнит в виде колец Гельмгольца позволяет оперативно менять образцы, вращать их вокруг вертикальной оси для измерения угловых зависимостей спектров и использовать оптический канал. В спектрометре ЭПР 1-мм диапазона (275 GHz) [4,5] применяется квазиоптический микроволновый блок, который не совместим с традиционными волноводными мостами для более низких частот.

Нами были выбраны диапазоны длин волн 2 mm (D-band), 3 mm (W-band), 4 mm (V-band) и 8 mm (Q-band), как наиболее удобные для линейки спектрометров ЭПР/ОДМР, в которой используется набор микроволновых блоков, выполненных по единому образцу.

Блок-схема спектрометра представлена на рис. 1. Общая для всей линейки магнитооптическая криогенная система выполнена на базе стандартного магнитооптического криостата 1 с диапазоном перестройки магнитных полей 0–7 Т, достаточным для работы на всех выбранных частотах. Резонатор с образцом размещается в изолированном объеме криостата, в котором температура регулируется в диапазоне от 1.5 до 300 К. В использованном нами магнитооптическом криостате замкнутого цикла диаметр „теплого объема“ составлял 30 mm. Горизонтальное направление магнитного поля обеспечивает возможность оперативной смены образцов и вращение образца вокруг вертикальной оси для измерения угловых зависимостей спектров.

Образец находится в микроволновом резонаторе. Разработана конструкция перестраиваемых одномодовых цилиндрических резонаторов H_{011} , которые для разных диапазонов отличаются только размерами. Связь осуществляется по боковой стенке, а частота перестраивается перемещением верхней крышки. Для сокращения потерь транспорти-

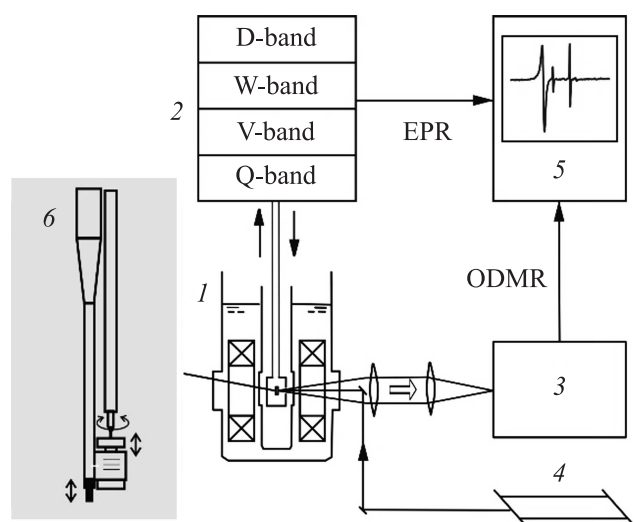


Рис. 1. Блок-схема линейки спектрометров ЭПР/ОДМР: 1 — криомагнитная система, 2 — микроволновые блоки, 3 — оптическая система регистрации, 4 — лазер, 5 — компьютер, 6 — вариант подключения рабочего резонатора.

ровка микроволной мощности от микроволнового блока к резонатору для всех рабочих диапазонов осуществляется по 8-мм волноводам с использованием переходных секций на волновод соответствующего диапазона. Регистрация ЭПР осуществляется как по отраженной от резонатора СВЧ-мощности (ЭПР), так и по изменению оптических характеристик образца (ОДМР). На рис. 1 показан пример регистрации ОДМР по интенсивности фотолюминесценции, регистрируемой фотоприемником 3 и возбуждаемой лазером 4. В экспериментах по ОДМР возможно также применение квазиоптической схемы подачи микроволновой мощности на образец, описанной в [6].

Микроволновые блоки построены по общей схеме и могут заменяться в зависимости от условий эксперимента. Упрощенная блок-схема микроволнового блока представлена на рис. 2. В схеме используется высокостабильный твердотельный генератор 1 фиксированной частоты f_1 (около 7 GHz), сигнал с которого поступает на умно-

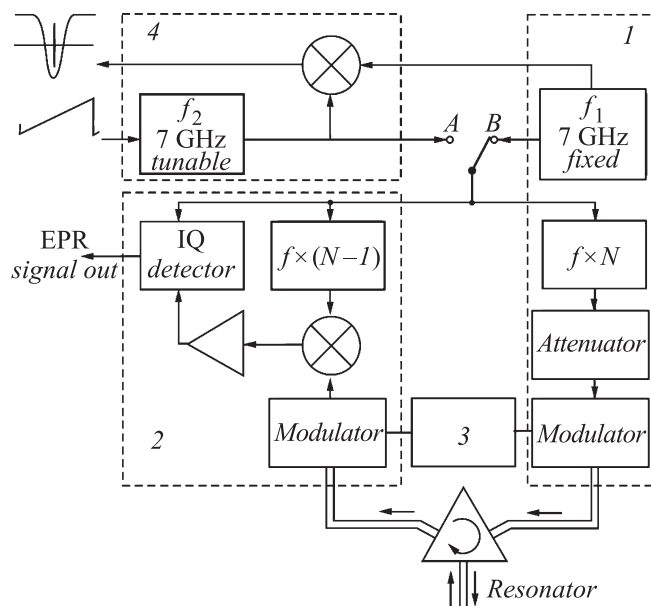


Рис. 2. Унифицированная блок-схема микроволнового блока: 1 — генератор фиксированной частоты, 2 — приемник, 3 — формирователь импульсов, 4 — формирователь метки частоты.

жители частоты на N (основной генератор) и на $N-1$ (гетеродин). Высокочастотный сигнал после усиления и прохождения аттенюатора через циркулятор поступает на резонатор, а отраженный от резонатора сигнал — на смеситель приемника 2, и после усилителя промежуточной частоты — на квадратурный (IQ) детектор. Коэффициент N зависит от рабочей частоты. Например, для 2-мм диапазона $N = 20$, для 3-мм диапазона $N = 13$ и т.д. Модуляторы передатчика и приемника необходимы для работы спектрометра в импульсном режиме, например, при регистрации электронного спинового эха. Работой модуляторов управляет формирователь импульсов 3, который создает необходимую последовательность импульсов и запрещает включение приемника при включенном передатчике. Длительность импульса (от 10 ns до 0.1 s) задается с шагом 3.2 ns.

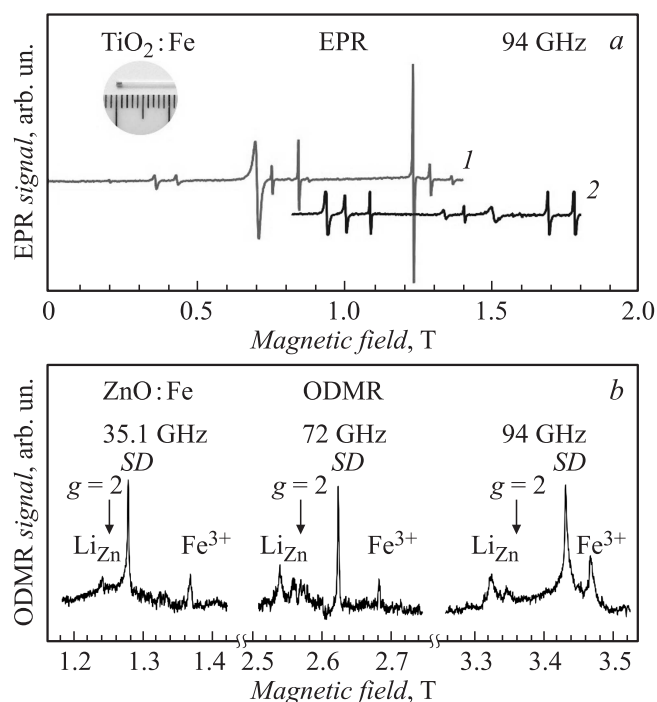


Рис. 3. *a* — спектры ЭПР кристалла $\text{TiO}_2:\text{Fe}$, зарегистрированные при комнатной температуре на частоте 94 GHz в одном и том же образце (показан на вставке) с использованием описанного в настоящей работе спектрометра *1* и спектрометра фирмы Bruker *2*. *b* — спектры ОДМР кристалла $\text{ZnO}:\text{Fe}$, зарегистрированные на частотах 35,1, 72 и 94 GHz по интенсивности фотолюминесценции на длине волны 720 nm с применением микроволновых блоков: 8, 4 и 3 мм. $T = 2\text{ K}$, ориентация кристалла $B \perp c$.

Задача визуальной настройки резонатора решается применением вспомогательного генератора *4*, частота которого f_2 управляется напряжением. В режиме настройки переключатель генераторов находится в положении „А“, что позволяет наблюдать на осциллографе резонансную кривую рабочего резонатора и сигнал биений двух генераторов („метку“), который формируется на высокочастотном смесителе в

момент совпадения с частотой основного генератора. Перестройка рабочего резонатора позволяет настроить его частоту на „метку“, т. е. на частоту рабочего генератора [7]. После настройки резонатора производится переключение в режим измерений (положение „В“), в котором используется только высокостабильный генератор с фиксированной частотой.

Проведены контрольные измерения спектров ЭПР и ОДМР. На рис. 3, *a* приведен спектр ЭПР ионов Fe^{3+} в кристалле TiO_2 , зарегистрированный на частоте 94 GHz при комнатной температуре. Для сравнения показан спектр ЭПР того же образца, измеренный в аналогичных условиях на стандартном спектрометре фирмы Bruker. Отношение сигнал/шум примерно одинаково, что свидетельствует о высокой чувствительности разработанного нами спектрометра. Различие в положении линий ЭПР обусловлено различием ориентации кристалла в магнитном поле. Работа в режиме ОДМР иллюстрируется рис. 3, *b*, на котором показаны спектры, зарегистрированные при 1.8 K по интенсивности фотолюминесценции кристаллов $\text{ZnO}:\text{Fe}$ с использованием микроволновых блоков 8, 4 и 3 mm. Видно, что смещение линий ОДМР мелких доноров (SD) и глубоких акцепторов Li_{Zn} ($S = 1/2$, $g > 2$ соответственно) относительно полей, соответствующих $g = 2$, увеличивается пропорционально частоте, тогда как смещение сигнала ОДМР Fe^{3+} ($S = 5/2$, $g = 2$, $D = -595 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) относительно $g = 2$ остается постоянным.

Таким образом, разработана линейка спектрометров ЭПР/ОДМР. Показана необходимость использования различных микроволновых частот для всестороннего исследования картины спиновых взаимодействий парамагнитных центров в изучаемом материале. Исследования могут производиться как в непрерывном, так и в импульсном режимах, а также с использованием оптической регистрации. Линейка спектрометров состоит из: стандартного магнитооптического криостата, набора микроволновых блоков на частоты 130, 95, 70 и 35 GHz, сконструированных по единой схеме и использующих единый принцип визуальной настройки резонатора и компьютерной системы управления и регистрации сигнала, для которой разработана специальная программа.

Работа была поддержана Российским научным фондом, грант № 14-12-00859.

Список литературы

- [1] *Abragam A., Bleaney B.* Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions. Oxford: Oxford University Press, 1970.
- [2] *Möbius K., Savitsky A.* // High-Field EPR Spectroscopy on Proteins and their Model Systems: Characterization of Transient Paramagnetic States. Published by the Royal Society of Chemistry, 2008.
- [3] *Disselhorst J.A.J.M., van der Meer H.J., Poluektov O.G., Schmidt J.* // Magn. Reson. Ser. A. 1995. V. 115. P. 183–188.
- [4] *Blok H., Disselhorst J.A.J.M., Orlinskii S.B.* et al. // Physica B. 2003. V. 340–342. P. 1147–1150.
- [5] *Blok H., Disselhorst J.A.J.M., Orlinskii S.B., Schmidt J.* // Magn. Reson. 2004. V. 166. P. 92–99.
- [6] *Бабунц Р.А., Бадалян А.Г., Романов Н.Г.* и др. // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 19. С. 37–43.
- [7] *Баранов П.Г., Бабунц Р.А., Бадалян А.Г., Романов Н.Г., Богданов Л.Ю., Наливкин А.В.* // Патент на изобретение РФ № 2411530. № 24.11. 2009.