

1. Bevezetés

Az ESR, azaz az elektronspin rezonancia módszerével az atomi elektronnívók külső mágneses térben történő Zeemann-felhasadása közvetlenül vizsgálható. Az energiaszintek közötti átmenetek külső elektromágneses rezgés segítségével gerjeszthetők. A gerjesztés során a vizsgált anyag energiát vesz fel a sugárzási térből. A mérés során ezt az abszorpciót lehet mérni. Az ESR spektrumából nyerhető információk segítségével következtethetünk a jelet adó atom vagy molekula lokális környezetére, illetve annak egészen finom változásaira. A Zeemann-felhasadás alapképlete szerint az m mágneses kvantumszámmal jellemezhető nívó energiája

$$E(m) = E_0 + g\mu_B B_0 m, \quad (1)$$

ahol E_0 a mágneses tér nélküli energia, g a g -faktor, μ_B a Bohr-magneton, B_0 pedig a mintára kapcsolt homogén mágneses mező erőssége. A gerjesztés során az impulzusmomentum-megmaradás miatt csak dipólátmenetek valósulhatnak meg ($\Delta m = \pm 1$, mivel a foton \hbar impulzusmomentumot visz el), így a gerjesztő foton frekvenciájára teljesülnie kell az alábbi rezonanciafeltételnek:

$$h\nu = g\mu_B B_0. \quad (2)$$

Ez az egyenlet az energiamegmaradást fejezi ki. Az ESR mérés során a homogén mágneses mezőre egy ν frekvenciájú (és B_1 erősségű) elektromágneses teret szuperponálunk. A mérés során a tér frekvenciáját tartjuk állandó értéken (a minta cseréje során kis mértékben megváltozik az üregrezonátor rezonanciafrekvencia, ez a hiba azonban elhanyagolható), míg a mágneses tér B_0 értékét változtatva feltérképezzük a rezonanciaspektrumot. A B_0 függvényében felvett abszorpciós spektrum segítségével a vizsgált anyag számos tulajdonsága, így például a g -faktor, a hiperfinom kölcsönhatási állandó, illetve a kölcsönhatásban résztvevő atomok száma megállapítható. A (2) egyenlet ν és B_0 között csak egy arányosságot állapít meg, a tényleges értékek megválasztását a mérés gyakorlati vonatkozásai szabják meg. Az ESR mérésekben a frekvencia tipikusan $\nu \approx 10$ GHz, míg a mágneses tér $B_0 \approx 0.8$ T nagyságrendű.

- **Kérdés:** Miért ebben a frekvenciatartományban működik a berendezés, milyen előnyei és hátrányai lennének az alacsonyabb vagy magasabb frekvenciáknak?
- **Válasz:** A laborban lévő mérőberendezésnél az elektromágneses hullámokat klisztronnal állítjuk elő, és hullámvezetőkön keresztül továbbítjuk az üregrezonátorhoz. A mérés során különösen fontos a frekvencia állandó értéken tartása. Megfelelő stabilitású, magasabb frekvenciájú hullámok elektronikusan sokkal nehezebben állíthatók elő. A hullámhossz csökkentése a hullámvezetők, illetve az üregrezonátor lineáris méreteinek csökkentését vonná magával, ami további nehezségeket okozhatna, például a minta behelyezésénél. A magasabb frekvenciához ráadásul nagyobb mágneses tér tartozna, amelyet szintén nehezebb, illetve drágább előállítani. (T nál nagyobb mágneses tér előállításához már szupravezetős technológiát kellene használni.) A frekvenciát nem érdemes csökkenteni sem, hisz ez a jel/zaj arány további romlásához vezetne. (Az abszorpció mértéke a termikus egyensúlyban B_0 -al arányos, így a mágneses mező csökkenésével gyengülne a mérendő jel, de a zaj ugyanolyan maradna.)

A legegyszerűbb elméleti megfontolással ellentétben a rezonancia görbe nem egy vonalból áll, hanem jól definiált szélességű Lorentz-görbével közelíthető. A ténylegeses lemerített spektrum azonban nem egy, hanem több, egymáshoz képest eltolt Lorentz-görbéből rakható össze. Ennek a magyarázata a spektrum hiperfinom felhasadásában rejlik. A jegyzetben lévő egyszerű közelítő képlet szerint

$$E(m) = E_0 + g\mu_B B_0 m_S - g_{mag}\mu_{mag} B_0 m_I + A m_S m_I, \quad (3)$$

ahol g_{mag} a mag-magneton, A a hiperfinom kölcsönhatási állandó, m_S , illetve m_I az elektronspin, illetve magspin kvantumszám. A képletről leolvasható, hogy az átmenetek energiáját (2) helyett a következő képlet írja le: (a magspin nem változik)

$$h\nu = g\mu_B B_0 + A m_I. \quad (4)$$

Ha a mag teljes spinquantumszámát I -vel jelöljük, akkor összesen $2I + 1$ Lorentz-görbét figyelhetünk meg az abszorpció spektrumában, mivel a magspin éppen ennyi módon állhat be a B_0 mágneses térhez képest. A mérés első felében ZnS-be ágyazott $I = 5/2$ spinű Mn^{2+} ionok spektrumát vizsgáltuk. 6 darab abszorpciós „vonalat” vártunk, egymástól nagyjából azonos távolságban és azonos amplitudóval. A mérés második felében vizsgált Cr több izotóp keveréke, így az egyes izotópokra jellemző vonalak összességét vártuk, a megfelelő sűrűségekkel súlyozva. A 84%-os előfordulású ^{52}Cr izotóp nem rendelkezik magspinnel, míg a második leggyakoribb, 9.4%-os előfordulású ^{53}Cr izotópra a magspin $I = 3/2$. A fennmaradó 6.6%-ot kitevő izotópok szintén nem rendelkeznek magspinnel, így az ESR jelük a ^{52}Cr izotóp jeléhez adódnak. A Cr esetében tehát egy erős és négy kisebb vonalat vártunk.

2. A mérési berendezés

A meglehetősen rossz jel-zaj arány miatt a mérést csak a lock-in technikával lehet elvégezni. Az automatikusan működő mérőberendezés a mágneses teret előre meghatározott minta szerint változtatja (100 kHz frekvenciú szinuszos jellel), majd kiátlagolja az erre adott választ. Így a zaj nagy része kiszűrődik. Az eljárás sajátossága, hogy az abszorpciós spektrum helyett annak deriváltát mérjük.

- **Kérdés:** Miért pont 100 kHz-es jelet használunk?
- **Válasz:** Kisebbségi frekvenciájú jel esetén növelni kellene az integráláshoz használt időállandókat. Ez lényegesen megnövelné a mérés időtartamát. A használt frekvenciaértéknél nagyságrendekkel nagyobbakat sem érdemes használni. Ez esetben ugyanis a spinek számára már nem lenne „statikus” a tér. (A használt frekvenciánál még valós időben tudják követni a spinmomentumok a mágneses teret.)

A lock-in eljárással kapott arány egy komplex szám. Számunkra a kimenet valós része hordozza az érdekes információkat, az abszorpciós spektrumot. Mint a bevezetőben már említettük, a spektrumában megjelenő egyes csúcokra Lorentz-görbét illeszthetünk:

$$F(B) = \frac{a}{b + (B - B_0)^2} \quad (5)$$

A görbe deriváltja:

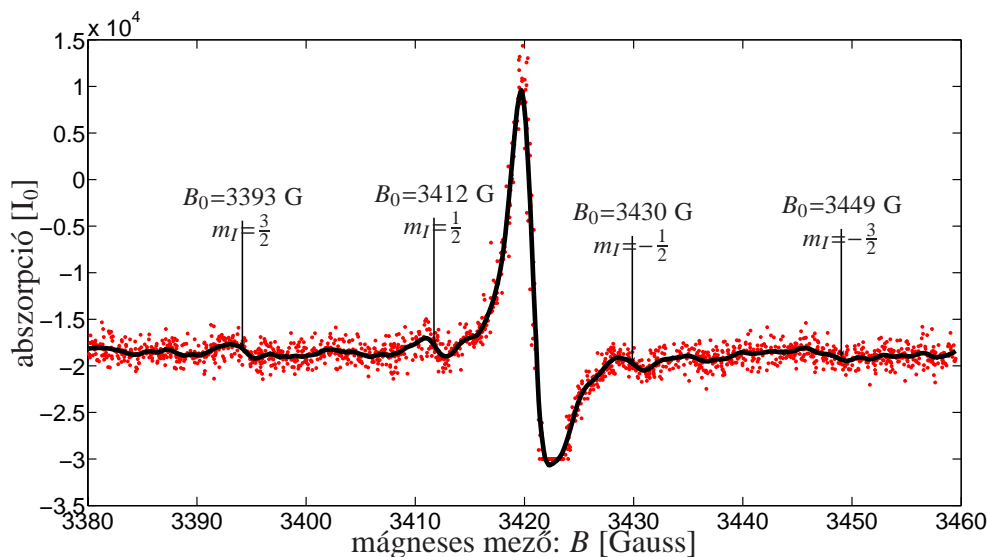
$$f(B) = F'(B) = -\frac{2a(B - B_0)}{(b + (B - B_0)^2)^2} \quad (6)$$

Az elnyelt energia meghatározásához szükség van a spektrum alatti területre. A spektrum alatti területet az illesztett Lorentz-görbe alatti területtel közelítjük, amely a fenti paraméterezésben:

$$T = \int_{-\infty}^{\infty} F(B) dB = \pi \frac{a}{\sqrt{b}} \quad (7)$$

3. A Cr^{3+} spektruma, kalibrálás

A spektrumból csupán a nulla magspinű izotópösszetevőről tudunk használható információkat szerezni, a bevezetőben említett négy kisebb csúcsról csupán informatív adatokat közlünk. A gond lényegében az volt, hogy a négy csúcsot a Lock-in technika sem tudta kiemelni a zajspekt-rumból. Lehet, hogy bizonyos paraméterek változtatásával (pl. integrációs idő) javítani lehetett volna az eredményen, de idő hiányában ezzel nem próbálkoztunk. Csak numerikus módszerekkel próbálkozhatunk, többször megmérve ugyanazokkal a beállításokkal a spektrumot, majd az egyes adatsorokat összefésülve és símító algoritmusokat alkalmazva talán megtalálhatjuk a csúcsokat. A rendelkezésünkre álló idő során csupán kétszer sikerült ilyen módon felvenni a spektrumot. A símítást is tartalmazó spektrum az 1. ábrán látható. Az ábrán megjelölt négy vonal közül három

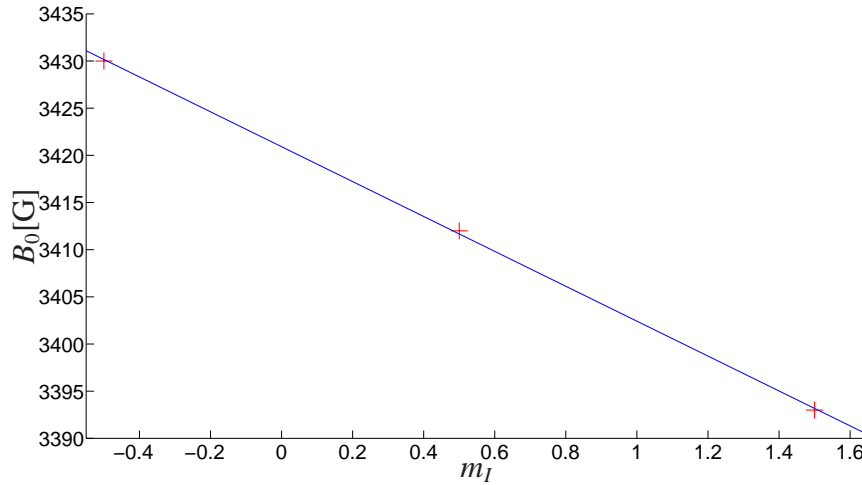


1. ábra. A Cr^{3+} spektruma.

egyértelműen egy-egy kis csúcsához tartozik. (balról az első három). Mivel ez a három vonal nagy pontossággal egyenlő távolsága van egymástól ($\Delta B = 18$ Gauss), a negyedik vonalat ennek megfelelően jelöltük be, azonban látni nem lehet a hozzá tartozó csúcsot. Átrendezve a (4) egyenletet, az alábbi megkötést kapjuk B_0 -ra, vagyis a csúcsok helyének lehetséges értékeire:

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

Ennek az egyenletnek megfelelően tehát egyenest illeszhetünk a $B_0(m_I)$ pontsorra. Az illesztést



2. ábra. A (8) egyenlet illesztése.

a 2. ábra szemlélteti. Az eredmények pedig:

$$\frac{h\nu}{g\mu_B} = (3421 \pm 4) \text{ Gauss} \quad \frac{A}{g\mu_B} = (19 \pm 4) \text{ Gauss} \quad (9)$$

A jegyzetben adott a Cr^{3+} g-faktora: $g = 1.9800 \pm 0.0001$. Ebből:

$$\frac{h\nu}{\mu_B} = (6774 \pm 8) \text{ Gauss} \quad (10)$$

A (9) egyenletből meghatározhatjuk az ^{53}Cr hiperfinom kölcsönhatási állandóját: a jegyzetben szereplő értékek szerint $g = 1.9800 \pm 0.0001$, és $\mu_B = 9.2740 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$. Ebből:

$$\boxed{A_{Cr} = (2.1 \pm 0.6) \cdot 10^{-7} \text{ eV}} \quad (11)$$

3.1. A Cr^{3+} nagy csúcsának vizsgálata

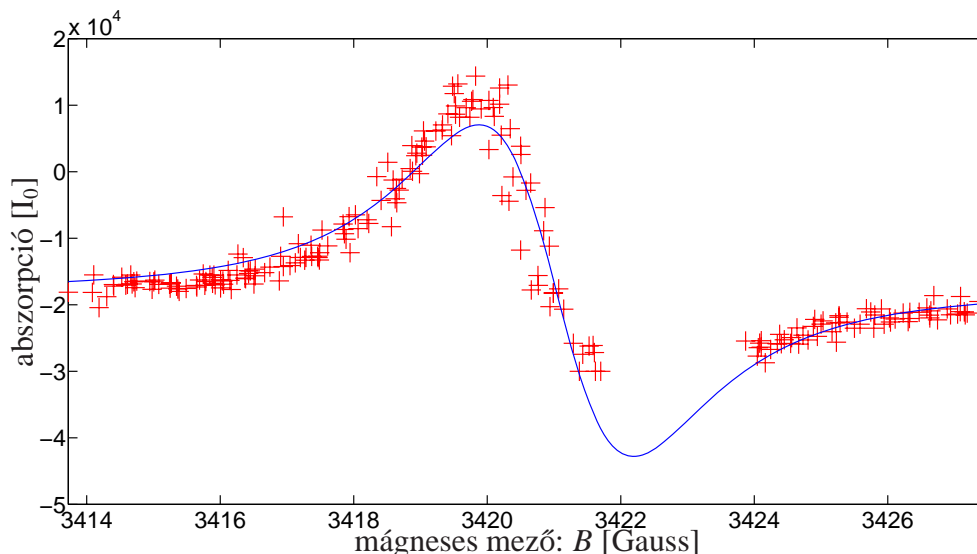
A mérőberendezés kalibrálásához megvizsgáljuk még a Cr spektrumának főcsúcsát is. A bevezetőben elmondottak szerint egy Lorentz-görbét illesztünk rá. Az illesztést a 3. ábra mutatja. Az illesztés paramétereit:

$$a = (3.1 \pm 0.3) \cdot 10^5 \quad b = (4.0 \pm 0.3) \text{ Gauss}^2 \quad B_0 = 3421 \text{ Gauss} \quad (12)$$

A csúcs alatti terület, mely a minta által elnyelt teljesítménnyel arányos:

$$\boxed{T_{Cr^{3+}} = (1.5 \pm 0.2) \cdot 10^5 \pi \text{ Gauss}^{-1}} \quad (13)$$

A (10) és (13) eredményekkel lényegében kalibráltuk a rendszerünket. (Ez utóbbiból a mintában lévő vizsgált atomok számára tudunk becslést adni.)



3. ábra. A Cr spektrumának főcsúcsa. A hiányzó adatpontok kívül estek a mérési tartományon.

4. A Mn^{2+} spektruma

A mérés során a spektrumban mind a 6 várt csúcsról részletes felvételt készítettünk. A mérés során a moduláció frekvenciája mindvégig 99000 Hz volt, az időállandó 100 ms a moduláció amplitúdója pedig 0.222 Gauss. Az egyes csúcsokra illesztett Lorentz-görbe adatait az alábbi táblázat szemlélteti, az illesztések pedig a 4. ábrán láthatóak.

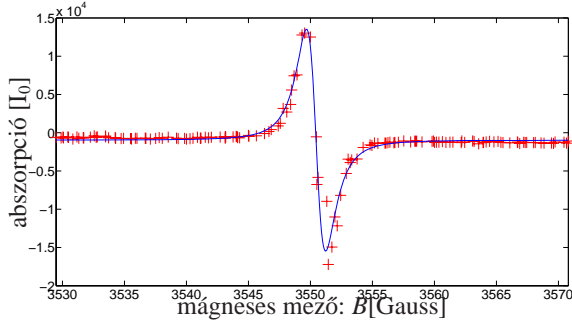
Csúcs	a paraméter	b paraméter [Gauss ²]	c paraméter [Gauss]	magspin	görbe területe [$10^4 \pi$ Gauss ⁻¹]
1	$(5.3 \pm 0.9)10^4$	(1.8 ± 0.1)	3550	-5/2	4.0 ± 0.8
2	$(5.9 \pm 0.4)10^4$	(1.8 ± 0.1)	3480	-3/2	4.4 ± 0.4
3	$(6.0 \pm 0.8)10^4$	(1.9 ± 0.2)	3410	-1/2	4.4 ± 0.8
4	$(6.2 \pm 0.6)10^4$	(2.0 ± 0.2)	3342	1/2	4.4 ± 0.6
5	$(3.9 \pm 0.5)10^4$	(1.3 ± 0.1)	3275	2/2	3.4 ± 0.6
6	$(5.9 \pm 0.9)10^4$	(1.8 ± 0.1)	3209	5/2	4.4 ± 0.8

Az illesztések B_0 paramétere éppen a csúcsok helyeit jelöli. Ahogy az előző szakaszban, most is egyenest illesztünk a (8) egyenletnek megfelelően a $B_0(m_I)$ pontsorra. Az illesztést az 5. ábra szemlélteti. Az eredmények pedig:

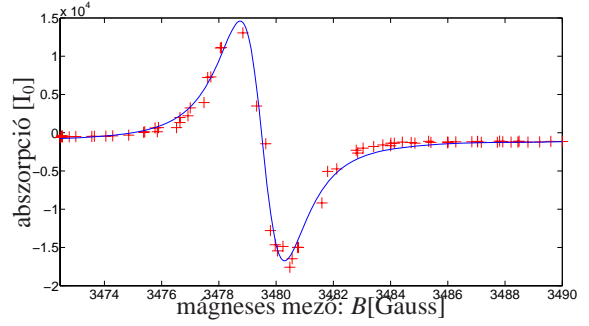
$$\frac{h\nu}{g\mu_B} = (3378 \pm 2) \text{ Gauss} \quad \frac{A}{g\mu_B} = (68 \pm 1) \text{ Gauss} \quad (14)$$

Az előző szakaszban bekalibráltuk $\frac{h\nu}{\mu_B}$ értékét, így a Mn^{2+} g-faktora könnyen meghatározható:

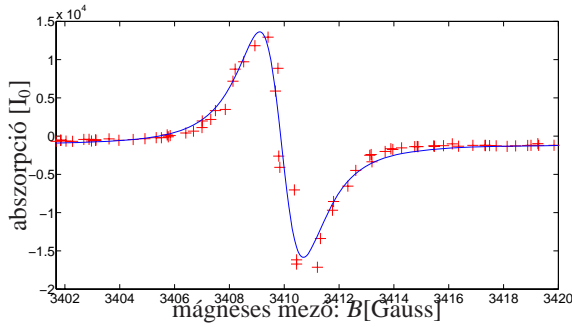
$$g_{Mn^{2+}} = 2.005 \pm 0.004 \quad (15)$$



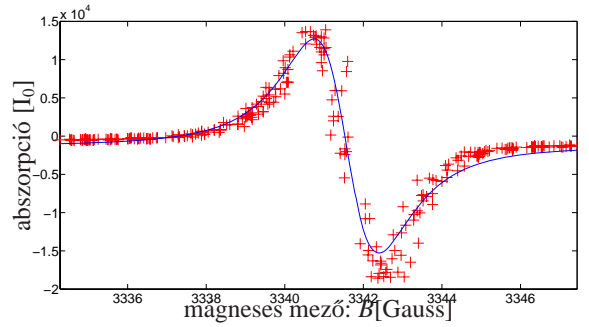
(a) 1. csúcs. felbontás: $\Delta B = 0.3$ Gauss



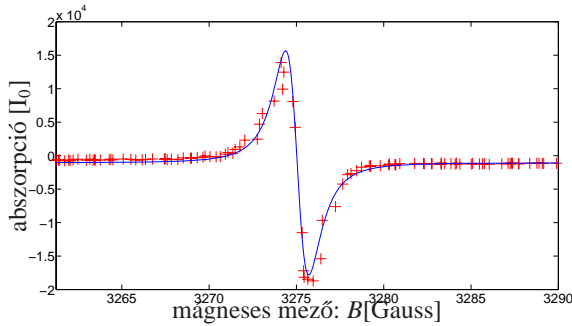
(b) 2. csúcs. felbontás: $\Delta B = 0.3$ Gauss



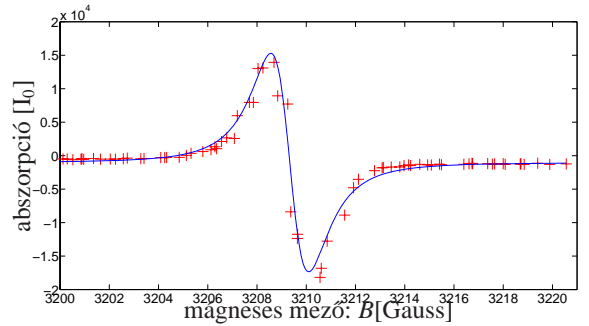
(c) 3. csúcs. felbontás: $\Delta B = 0.3$ Gauss



(d) 4. csúcs. felbontás: $\Delta B = 0.1$ Gauss



(e) 5. csúcs. felbontás: $\Delta B = 0.3$ Gauss



(f) 6. csúcs. felbontás: $\Delta B = 0.3$ Gauss

4. ábra. Az abszorpcióspektrum egyes csúcsai.

Hasonló számolásokkal a hiperfinom kölcsönhatási állandó:

$$A_{Mn^{2+}} = (7.9 \pm 0.1) 10^{-7} \text{ eV} \quad (16)$$

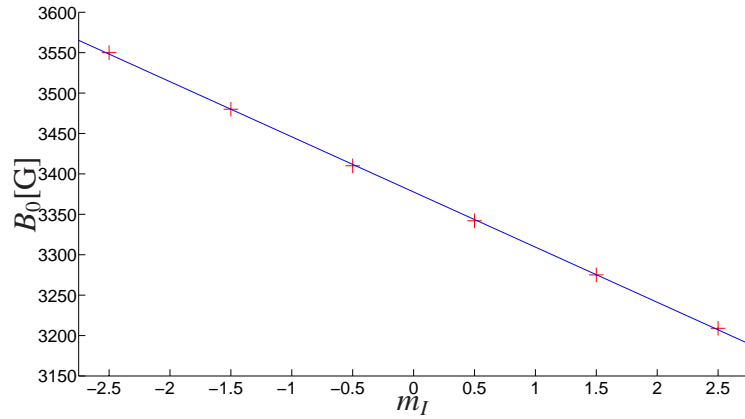
A csúcsok összterülete pedig:

$$T_{Mn^{2+}} = (2.5 \pm 0.4) 10^5 \pi \text{ Gauss}^{-1} \quad (17)$$

A jegyzetben szereplő összefüggések szerint a minta által felvett energia:

$$\frac{dE}{dt} = nPh\nu = \frac{g\mu_B B_0}{2kT} NPh\nu, \quad (18)$$

ahol P az átmenetek valószínűsége. Érvényes: $P \sim g^2$, valamint a felvett teljesítmény a kiszámolt görgék területeivel arányos. A jegyzetben szerepel a Cr^{3+} atomok száma a mintában: $N_{Cr^{3+}} \approx 8.3 \cdot 10^{13}$,



5. ábra. A (8) egyenlet illesztése.

így a Mn^{2+} atomok száma kényyen adódik:

$$N_{Mn^{2+}} \approx \frac{T_{Mn^{2+}}}{T_{Cr^{3+}}} \left(\frac{g_{Cr^{3+}}}{g_{Mn^{2+}}} \right)^3 0.904 N_{Cr} \quad (19)$$

(Az összefüggésben azért van szükség a számszorozóra, mert az előző szakaszban csak a nulla magspinű Cr^{3+} izotópokhoz tartozó területet tudtuk kiszámolni, melyeknek az előfordulási valószínűsége épp 90.4%.) Rövid számolással $N_{Mn^{2+}} \approx 1.2 \cdot 10^{14}$ adódik a Mn^{2+} atomok darabszámára.