



Szakdolgozat

Elektron spin rezonancia spektrométer fejlesztése

Gyüre Balázs

Témavezető: Simon Ferenc
egyetemi docens
BME Fizikai Intézet
Fizika Tanszék

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

2011

Diplomatéma-kiírás

Témavezető:

Neve: Simon Ferenc
Tanszéke: Fizika Tanszék
E-mail címe: simon@esr.phy.bme.hu
Telefonszáma: 463-3816

Azonosító: Sz-2011-20

Diplomatéma címe: Elektron spin rezonancia spektrométer fejlesztése

Melyik szakiránynak ajánlott? *"Alkalmazott fizika" "Fizika"*

A jelentkezővel szemben támasztott elvárások: Jó kísérletezői véna, és alapos, igényes, valamint kitartó munkavégzés

Leírása: A modern szilárdtestkutatás elengedhetetlen eszközei a nagy érzékenyséű spektrométerek. Jelenleg, a kutatásainkban számos olyan problémán dolgozunk, ami az elektron spin rezonancia spektrométerünk fejlesztését igényeli. Az egyik probléma a mágneses tér modulációjának növelése, igen rövid relaxációs időt felmutató fémek vizsgálatára. A másik problémánk az alkalmazott 9 GHz-es mikrohullámú tér frekvenciájának növelése 35 GHz-re, a berendezés mágneses tér felbontását ezáltal négyszeresére növelve. A spektrométer fejlesztése mellett a nanoszerkezetű anyagok szilárdtestspektroszkópiájának területén is lehetőség lesz elmélyedni.

Önállósági nyilatkozat

Alulírott Gyüre Balázs, a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Fizikus szak (BSc) alkalmazott fizikus szakirányának hallgatója kijelentem, hogy ezt a diplomamunkát meg nem engedett segítség igénybevétele nélkül, saját magam készítettem. Minden olyan szövegrészt, adatot, diagramot, ábrát, vagy bármely más elemet, melyet szó szerint vagy azonos értelemben, de átfogalmazva más forrásából vettem, egyértelműen megjelöltem a forrás megadásával.

Budapest, 2011. június 1.

Gyüre Balázs

Köszönetnyilvánítás

Szeretném köszönetemet kifejezni témavezetőmnek, Dr. Simon Ferencnek, aki minden várakozásomat fölülmúló lelkesedéssel és odaadással vezetett be a Fizika Tanszéken végzett munkába. Segítsége nélkül sem a szakdolgozatomban leírt eredmények, sem maga a dolgozat nem jöhetett volna létre.

Köszönöm a Fizika Tanszék munkatársainak, Horváth Bélának, Halász Tibornak és Bacsa Sándornak a méréseimhez szükséges eszközök elkészítését. Az ő precíz munkájuk és kreativitásuk nélkül a szakdolgozatomban leírt eszközöket nem tudtam volna megvalósítani.

Köszönetet mondok Fábián Gábornak, aki a mérések elvégzéséhez szükséges technikák bemutatásával, és a felhasznált minták elkészítésével volt segítségemre, továbbá Szirmai Péternek, a szakdolgozatom írásához adott segítségéért.

Tartalomjegyzék

Diplomatéma-kiírás	i
Önállósági nyilatkozat	iii
Köszönetnyilvánítás	v
1. Bevezető	1
1.1. Igény nagy mágneses modulációra	1
1.2. Új mikrohullámú üreg tervezésének elsajátítása	1
1.3. Újfajta, mikrohullámú üreg csatolóelem tervezése	2
2. Elméleti alapok	3
2.1. Elektron spin rezonancia spektrométer	3
2.1.1. Az ESR spektroszkópia alapjai	3
2.1.2. A Bloch-egyenletek	3
2.1.3. Az ESR berendezés	7
2.2. Mikrohullámú technika alapjai	9
2.2.1. Hullámvezetők	9
2.2.2. Mikrohullámú üregek	10
2.3. AFC: automatic frequency control	12
2.3.1. Az AFC működése	12
3. Kísérleti technika	15
3.1. A mágneses moduláció mérésének technikája	15
3.2. Jósági tényező mérése	17
3.2.1. A Cavity pulsed eljárás	18
3.2.2. A Cavity sweep eljárás	19
4. Eredmények és diszkussziójuk	21
4.1. Megnövelt modulációjú üreg jellemzése	21
4.1.1. Megvalósítás	21
4.1.2. Rezonanciafrekvencia	22
4.1.3. Moduláció nagysága	23
4.1.4. Mérések a megnövelt modulációjú üreggel	23

4.2.	Új üreg tervezése	27
4.2.1.	Méretezés	27
4.2.2.	Megvalósítás	28
4.3.	Újfajta csatolóelem	30
4.3.1.	Csatolásra jellemző összefüggések	30
4.3.2.	A csatolás jósági tényezőjének számítása	32
4.3.3.	Az új csatolóelem	33
4.3.4.	A csatolás mértéke	34
4.4.	Mérések az új üreggel	38
5.	Összefoglalás	41

1. fejezet

Bevezető

A modern szilárdtestkutatás elengedhetetlen eszközei a nagy érzékenyséű spektrométerek. A BME Fizika Tanszék ESR laboratóriumának kutatásaiban számos olyan probléma merült fel, amely a rendelkezésre álló elektron spin rezonancia (ESR) spektrométer fejlesztését igényli. Az ESR berendezés legfontosabb részei a mikrohullámú híd, a mikrohullámú rezonátor üreg a hozzá tartozó csatolóelemmel, ebben a mágneses teret moduláló tekercs, illetve a nagy, külső sztatikus teret létrehozó mágnes és ennek tápegysége. Itt a mágneses tér modulációjának megnövelését, saját tervezésű mikrohullámú üreg készítését, és újfajta csatolóelem elkészítését és karakterizálását mutatom be a továbbiakban. A mikrohullámú rendszer lényege, hogy a vizsgált mintát nagy intenzitású mikrohullámú térbe helyezzük, majd a tapasztalt elnyelést mérjük.

1.1. Igény nagy mágneses modulációra

Az első probléma a mágneses tér modulációjának növelése igen rövid relaxációs időt mutató fémek vizsgálatára. Ez volt az első célom a szakdolgozatom készítése során. A méréshez nagy modulációs teret igénylő mintára példa a céziummal dópolt grafitpor (CsC_8), amelyen az ESR eszköz jelenlegi állapotában nem sikerült mérést végezni, mert a minta jele nem volt elég nagy a mérés során tapasztalt háttérhez képest, valamint az anyag ESR jelének szélessége közel 50 mT (500 G). A modulációs mágneses teret indukáló tekercsben folyó áramot létrehozó erősítő maximális kimenetét elértük, ezért a változtatásokat magán a tekercsen kellett elvégezni.

1.2. Új mikrohullámú üreg tervezésének elsajátítása

Az ESR méréshez felhasznált mikrohullámú üregek ideális körülmények között úgynevezett kritikus csatolásban működnek, azaz rezonancián a visszavert teljesítmény

nulla. Azonban a kritikus csatolás nem érhető el a jelenlegi üregekkel minden esetben, illetve nem megoldott a csatolás nagyságának széles tartományban történő változtatása sem. Emellett, a jelenlegi berendezés csatolóelemei mechanikailag bonyolult felépítésűek, azonban az irodalomban leírtak lényegesen egyszerűbb konstrukciót is lehetővé tesznek ([1] és [2]). Ennek szükségessége közvetlenül azért merült fel, mert a használatban lévő üregek mindegyike a sokéves használat után olyan mértékben szennyeződött, hogy az már bizonyos, alacsony intenzitású jelet adó minták esetén zavaróvá vált. Céлом az volt, hogy a rendelkezésre álló üregekhez hasonló olyan üreget tervezek meg, amely használható jó minőségű spektrumok felvételére, illetve a korábban említett nagy moduláció elérhető benne. Emellett, az ESR laboratórium számára igen fontos annak a tudásnak az elsajátítása is, hogyan lehet ESR üreget saját erőnkől megépíteni és karakterizálni.

1.3. Újfajta, mikrohullamú üreg csatolóelem tervezése

A mikrohullámok üregbe való becsatolásában a kihívást az jelenti, hogy a hullámvezetővel odavezetett mikrohullámot minél inkább zárt üregbe szeretnénk bejuttatni, anélkül hogy reflexiót tapasztalnánk róla. Szakdolgozatom készítése során a mikrohullámok becsatolásának elméletét tekintettem át, és dolgoztam fel. A közvetlen célom az volt, hogy az új üreghez olyan csatolóelemet tervezek, mellyel elérhető a csatolás ugyanabban az intervallumban, mint a már rendelkezésre álló csatolóelemekkel, azonban amelnek a felépítése lényegesen egyszerűbb. Fontos, hogy a jövőben új csatolórendszerek megépítése az itt megszerzett ismeretek felhasználásával már gördülékeny legyen.

2. fejezet

Elméleti alapok

2.1. Elektron spin rezonancia spektrométer

2.1.1. Az ESR spektroszkópia alapjai

Az elektron spin rezonancia (ESR) spektrometria a paramágneses rezonancia jelenségén alapuló módszer. Mivel érintésmentes eljárás, alkalmazható levegőérzékeny minták vizsgálatára is.

Az ESR alapja a mágneses rezonancia jelensége, amely a mágneses térben felhasadó energianívók közti átmeneten alapszik. Ennek lényege, hogy mágneses térbe helyezve egy elektron spinje, és ennek következményeként mágneses momentuma kétféle irányba állhat be. A két állapot között energiakülönbség van, amit az állapotok leírásában figyelembe kell venni. A két állapot közötti átmenet lehetséges a megfelelő energiájú foton elnyelésével.

$$\hbar\omega = \Delta E = g_e\mu_B B \quad (2.1)$$

ahol g_e az elektron g -faktora, $\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24}$ J/T a Bohr-magneton.

2.1.2. A Bloch-egyenletek

A mikrohullámok abszorpciójának leírására szolgáló fenomenologikus elektrodinamikai egyenletek a Bloch-egyenletek ([3]). Ezek felírásához tekintsük egy rendszer mágnesességének viselkedését külső mágneses térben. A mágnesezettség mozgásegyenlete a klasszikus elektrodinamika alapján a következő:

$$\frac{d\langle \mathbf{M} \rangle}{dt} = \gamma_e [\langle \mathbf{M} \rangle \times \mathbf{B}_0] \quad (2.2)$$

Azt látjuk, hogy a külső mágneses térben a mágnesezettség precesszál a külső tér

körül $\omega_L = \gamma_e B_0$ -vel, az ún. Larmor-körfrekvenciával. Az ESR módszer esetében figyelembe kell venni, hogy nem egyszerűen a külső z -irányú, sztatikus \mathbf{B}_0 mágneses tér van jelen, hanem a gerjesztés szerepét játszó elektromágneses hullámok által kialakított tér is. A mikrohullámú forrásból lineárisan polarizált hullámokat küldünk az üregre, azonban a lineárisan polarizált hullámot alkotó cirkulárisan polarizált komponensek egyike fog csak abszorpcióhoz vezetni. Ezt úgy fogjuk kezelni, mint egy $-\omega \mathbf{e}_z$ szögsebességvektorral, xy -síkban forgó \mathbf{B}_1 perturbáló tér. Tehát az időben változó mágneses tér:

$$\mathbf{B}(t) = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1 = B_1 \cos(\omega t) \mathbf{e}_x - B_1 \sin(\omega t) \mathbf{e}_y + B_0 \mathbf{e}_z \quad (2.3)$$

Emellett azt is észre kell venni, hogy az 2.2 eredményben nem vettük még figyelembe a relaxációs folyamatokat, amelyekben a mágnesezettség kölcsönhatások során relaxál, és a precesszió elhal. Ennek fényében tehát az egyenleteket még úgy kell kiegészíteni, hogy a mágnesezettség bizonyos idő elteltével a mágneses térrel egy irányba (z -irány) áll be, és így eléri az M_0 egyensúlyi értéket:

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = \gamma_e [\mathbf{M} \times \mathbf{B}]_z + \frac{M_0 - M_z(t)}{T_1} \quad (2.4)$$

Hasonló megfontolások alapján az x - és y -irányú komponenseknek el kell tűnniük, tehát a relaxáció itt $\mathbf{M}_0|_{x,y} = 0$ értékbe történik:

$$\frac{dM_x(t)}{dt} = \gamma_e [\mathbf{M} \times \mathbf{B}]_x - \frac{M_x(t)}{T_2} \quad (2.5)$$

$$\frac{dM_y(t)}{dt} = \gamma_e [\mathbf{M} \times \mathbf{B}]_y - \frac{M_y(t)}{T_2} \quad (2.6)$$

A kapott 2.4, 2.5 és 2.6 egyenletek az ún. Bloch-egyenletek, ahol T_1 a z -irányú relaxációs idő, amelyet a spin-rács kölcsönhatás határoz meg, míg T_2 az xy -síkbeli relaxációs idő, ami a spin-spin kölcsönhatásokkal áll kapcsolatban. Hangsúlyozandó, hogy ezek az összefüggések empirikus megfontolások eredményei, ezt mutatja, hogy az eredetileg felírt egyenletek nem különböztették meg T_1 -et és T_2 -t, és csak később finomodott a paraméterek kezelése.

A megoldáshoz ezen csatolt egyenleteket egy $\mathbf{\Omega} = -\omega \mathbf{e}_z$ -vel forgó rendszerben írjuk fel, tehát egy olyan rendszerben, amiben a forgó \mathbf{B}_1 -et követjük. Ha az egyenleteket ebben, a $'$ -vel jelölt, forgó rendszerben, a tranziensektől eltekintve stacioner megoldást keresve, abban az esetben ha az ún. mikrohullámú telítés nem lép fel, akkor a mért

mágnesezettség x és y irányú komponense, amennyiben a jel nem telítődik:

$$M'_x = \frac{1}{\mu_0} \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{(\omega_0 - \omega) T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} B_1 \quad (2.7)$$

$$M'_y = \frac{1}{\mu_0} \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{1}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} B_1 \quad (2.8)$$

Itt az egyensúlyi mágnesezettségbe behelyettesítettük $M_0 = \frac{\chi_0 B_0}{\mu_0}$ -t, ahol χ_0 a sztatikus spin szuszceptibilitás és $\omega_0 = \gamma_e B_0$.

A kapott megoldást felírjuk a laboratórium álló rendszerében, így az a következőképpen néz ki:

$$M_x(t) = M'_x \cos(\omega t) + M'_y \sin(\omega t) \quad (2.9)$$

Tudjuk, hogy M'_x és M'_y is arányos B_{x_0} -val, ahol az arányossági tényezők a szuszceptibilitások. Tehát a 2.9-cel összevetve a mágnesezettség a következőképp írható:

$$M_x(t) = (\chi' \cos(\omega t) + \chi'' \sin(\omega t)) B_{x_0} \quad (2.10)$$

Lineárisan polarizált hullámokat alkalmazunk, azaz $B_x(t) = B_{x_0} \cos(\omega t)$, továbbá $B_{x_0} = 2B_1$, a hullámok cirkuláris polarizáltsága miatt. Ha ennek tudatában összevetjük 2.7-t és 2.8-t a 2.9-cel megkapjuk a χ' és χ'' szuszceptibilitásokat:

$$\chi'(\omega) = \frac{\chi_0}{2} \omega_0 T_2 \frac{(\omega_0 - \omega) T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2} \quad (2.11)$$

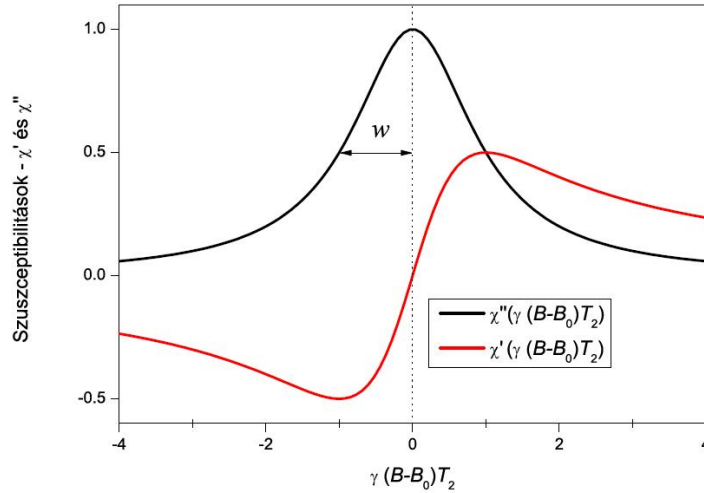
$$\chi''(\omega) = \frac{\chi_0}{2} \omega_0 T_2 \frac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2} \quad (2.12)$$

Ez a két tag összevonható egy komplex szuszceptibilitásba, ahol χ' az elektromágneses hullámok diszperziójára, míg a χ'' a hullámok abszorpciójára jellemző:

$$\chi = \chi' - i\chi'' \quad (2.13)$$

Ezeket ábrázolva látható, hogy a szuszceptibilitások a statisztikus fizikából ismert rugalmas és disszipatív válasznak feleltethetők meg.

A fenti leírás NMR-re (Nuclear Magnetic Resonance) vonatkozik, ESR esetén egy kicsit másként kell az egyenleteket kezelni. Az ESR mérés technikájában technikai okokból nem a mikrohullámú forrás által az üregre rákényszerített frekvenciát változtatjuk, mivel ezt nem tudnánk megfelelő pontossággal kezelni. Emellett a frekvencia változtatásával a forrás teljesítménye, és ezáltal az összes mikrohullámú elem jellemzője is változik. Így az előző elrendezéshez képest a forrásból érkező elektromágneses hullámok frekvenciája állandó, és B_0 -t változtatjuk. Így lényegében ω és ω_0 helyet cserél, azaz a rezonancia a



2.1. ábra. A szuszceptibilitás valós és képzetes része a mágneses tér függvényében

forrásból érkező hullámok ω frekvenciájának megfelelő felhasadásnál fog bekövetkezni. A giromágneses faktorról át tudunk térni $\omega = \gamma B$ alapján a mágneses térre, mint változóra. Hasonlóan itt is megjelenik a rezonanciafrekvenciának megfelelő B_0^{res} mágneses tér. Itt már csak az abszorpcióra jellemző viselkedést tüntetjük fel, mivel ezt fogjuk mérni.

$$\chi''(B) = \frac{\chi_0}{2} \gamma B_0^{res} T_2 \frac{1}{1 + (B_0 - B_0^{res})^2 \gamma^2 T_2^2} \quad (2.14)$$

A 2.14 összefüggésből belátható, az abszorpciót egy ún. Lorentz-függvény írja le:

$$f(x) = I \cdot L(x) = I \frac{1}{\pi} \frac{w}{w^2 + (x - x_0)^2} = I \frac{1}{\pi w} \frac{1}{1 + \left(\frac{x-x_0}{w}\right)^2} \quad (2.15)$$

Itt $f(x)$ egy w vonalszélességű Lorentz-függvény, míg $L(x)$ egy normált Lorentz függvény ($\int_{-\infty}^{\infty} L(x) dx = 1$). Ezt összehasonlítva a Bloch-egyenletekből adódott összefüggéssel (2.14) megkaphatjuk, hogy a görbe jellemző paraméterei milyen fizikai mennyiségekkel állnak kapcsolatban. A szuszceptibilitás a normált görbe I paraméterében jelenik meg, azaz a Lorentz-görbe alatti területtel arányos.

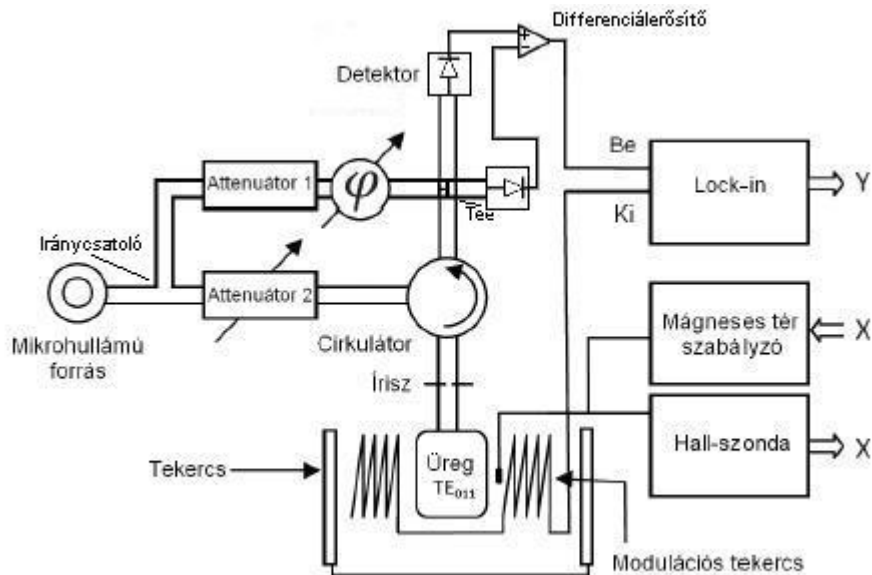
$$I = \frac{\pi}{2} B_0^{res} \chi_0 \quad (2.16)$$

Az összehasonlításból látszik, hogy a félértékszélesség fordítottan arányos az xy -síkra érvényes T_2 relaxációs idővel:

$$w = \frac{1}{\gamma T_2} \quad (2.17)$$

2.1.3. Az ESR berendezés

A laborban egy Jeol gyártmányú, X-sávú (kb. 10 GHz) spektrométer áll rendelkezésre. A spektrométer alapvető felépítése a 2.2. ábrán látható. Két párhuzamos



2.2. ábra. Az X sávú ESR spektrométer felépítése

mágneses teret összegzünk, a nagy mágneses tér DC terét és a modulációs tekercs AC terét. A DC teret Hall-szondával mérjük, a spektrumok felvételekor ez az adatsor egyik komponense. A modulációs tekercsre kapcsolt jelet egy Lock-in erősítő (SR830, Stanford instruments) függvénygenerátor kimenetére kapcsoljuk. A Lock-in erősítő bemenete a detektorról kapott jel. Ezzel a detektor jeléből a moduláció frekvenciájú komponenst emeljük ki, tehát a mágneses tér változásából eredő jelet kapjuk meg. A Lock-in erősítő kimenete a spektrum másik komponense.

A mikrohullámokat egy változtatható frekvenciájú mikrohullámú forrásból nyerjük. A mikrohullámokat kettéosztjuk egy iránycsatolóval, és az ábrán 2-es attenuátorhoz tartozó ágon folyó hullámokat engedjük az üregre. Ezen az ágon állítható a hullámok teljesítménye. A cirkulátornak nevezett eszköz felelős azért, hogy a forrásból kapott hullámokat az üreg felé, az üregről visszavert hullámokat pedig a detektor irányába irányítsa. A csatolóelem állításával kritikus csatolás állítható be az üregre, azaz reflexió nem tapasztalható. Ha a mágneses tér változása miatt az üregebe helyezett minta elnyelési tulajdonságai módosulnak, más mértékű reflexiót kapunk az üregről.

Az 1-es ágat referenciának nevezzük, egy fázistolás után összegezzük az üregről kapott mikrohullámokkal. A fázistolással elérhető, hogy a két ágon érkező mikrohullámokat azonos fázisban adjuk össze (a két ágon a mikrohullámok koherensek). A két ág összeadására egy "magic Tee"-nek nevezett eszköz használható. A magic tee két kimenetén a mikro-

hullámok ellentétes fázisban vannak, ezért a két kimeneten érkező jel összeadására egy differenciálerősítő használható. A referenciaággal érjük el, hogy a detektoron az ideális működéshez szükséges munkaponti teljesítményt kapjunk.

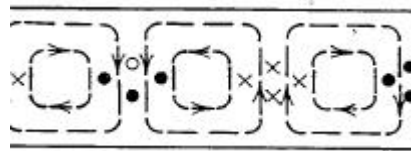
2.2. Mikrohullámú technika alapjai

Mikrohullámoknak nevezzük azokat az elektromágneses hullámokat, amelyek frekvenciája a 0,3 GHz-300 GHz-es tartományban van. Az általam használt spektrométer az X-sávban (8 GHz-12 GHz) működik. A forrással 8,8 GHz-9,6 GHz-es tartományban lehet mikrohullámokat generálni, melyek hullámhossza 3 cm nagyságrendű. A mikrohullámú rendszerek tulajdonságainak leírását a [4] könyvre alapoztam. Mikrohullámú rendszerekben nem használhatóak hagyományos áramköri elemek, ezeken a veszteség túl nagy, illetve a hagyományos áramkörök leírásánál használatos módszerek sem alkalmazhatóak.

2.2.1. Hullámvezetők

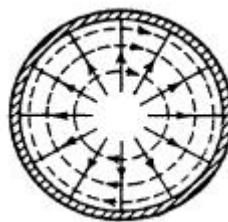
A mikrohullámok továbbításához két fajta hullámvezetőt használtam. Az első egy téglalap keresztmetszetű üreges vezető rúd. A vezető szélessége kb. hullámhossz nagyságrendű. Ez a fajta hullámvezető a 2.3. ábrán látható, a szaggatott vektorok jelzik a mágneses teret, a lapra merőleges vektorok jelzik az elektromos teret.

A másik típus a koaxiális hullámvezető, ebben egy belső vezetőt dielektrikum vesz



2.3. ábra. TE₁₀ hullámvezetőben felépülő elektromágneses tér ([4] után)

körbe, majd a külső árnyékolás, ami a föld potenciálon van. Erről egy szemléltető kép a 2.4. ábrán látható. A szaggatott vonalak jelzik a mágneses teret, a folytonos vonalak az elektromos teret. A két fajta hullámvezető között lehetőség van konverzióra.



2.4. ábra. Koaxiális hullámvezetőben felépülő elektromágneses tér ([4])

2.2.2. Mikrohullámú üregek

A mikrohullámú üregek hagyományos áramköri megfelelője egy RLC kör. Az ilyen köröket leíró differenciálegyenlet a következő.

$$U = L(dI/dt) + RI + q/C \quad (2.18)$$

ahol I az áram, q a kondenzátor töltése.

Egy ilyen rendszer impedanciája függ a gerjesztő frekvenciától:

$$Z = [R^2 + (\omega L - 1/\omega C)^2]^{1/2} \quad (2.19)$$

Nagyobb frekvenciánál az $1/\omega C$ -s tag elhanyagolható.

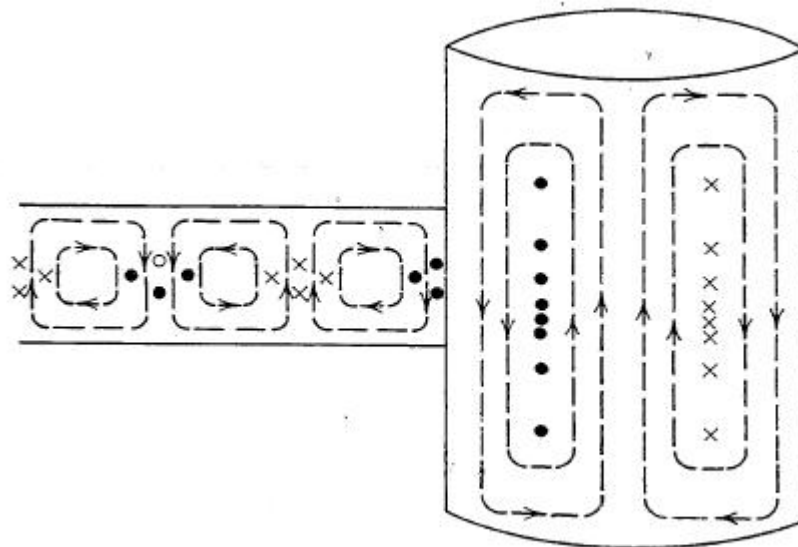
Maximális áramerősséget akkor kapunk, ha egy adott frekvencián gerjesztjük a rendszert. Jósági tényezőnek (Q) nevezzük a következőt, ha $\omega_0 = 1/(LC)^{1/2}$ a rezonancia körfrekvencia:

$$Q = \omega_0 L/R = 1/R\omega_0 C = 2\pi \frac{\text{a rendszerben tárolt energia}}{\text{egy periódusban disszipált energia}} \quad (2.20)$$

Ha azt vizsgáljuk, hogy egyes frekvenciákon mekkora a kialakuló áramerősség értéke, egy rezonancia-függvényt kapunk. A jóságot kifejezhetjük ennek a függvénynek az alakjával, ha f_r a rezonanciafrekvencia, és Δf a függvény félértékszélessége:

$$Q = \frac{f_r}{\Delta f} \quad (2.21)$$

Mikrohullámú frekvenciákon nem használható a hagyományos áramköri elemekből álló RLC kör, rezonáns rendszerként egy jól vezető anyagból (pl. vörösréz) készült üreg használható, amelynek térbeli kiterjedése összemérhető a mikrohullám hullámhosszával. A rezonancia-frekvencián gerjesztve egy üreg képes állóhullám módust fenntartani, ami a falakról visszaverődő hullámok összeadásából ered. Egy üregben több fajta módus tud felépülni, ezeket a módusokat az üreg alakja és méretei határozzák meg. Az üregeket az alaplómódusuk alapján nevezzük el (pl. TE011 vagy TE102). Az üregekben a mikrohullámú tér felépítését egy hullámvezetőhöz való csatolással oldjuk meg. A csatolásakor figyelni kell az üregben, illetve a hullámvezetőben felépülő módusok közti kapcsolatra, amit úgy nevezünk, hogy a hullámvezető a neki megfelelő módust gerjeszti. (2.5. ábra).



2.5. ábra. Csatolás a TE011 hengeres mikrohullámú üreghez (szaggatott: mágneses tér, folytonos: elektromos tér) ([4] után)

2.3. AFC: automatic frequency control

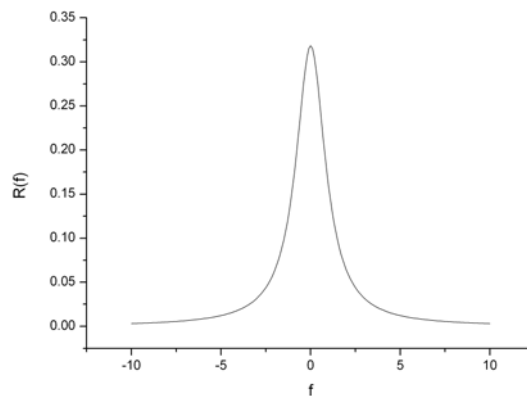
Az ESR spektrométer használata közben fontos, hogy az üreg rezonanciafrekvenciájával azonos frekvenciájú mikrohullámot állítsunk elő a forrással. Ez különösen komoly probléma lehet, hiszen egyáltalán nem biztos, hogy a módszer, amivel a rezonanciát megtaláltuk megfelelően pontos, illetve, hogy az üreg rezonanciafrekvenciája állandó marad a mérés során. A rezonanciafrekvencia eltolódásának lehet oka a hőtágulás, hiszen még ha szobahőmérsékletű mérést is végzünk, az üreg falában és a modulációs rudakban is áram folyik. Ezt a problémát oldja meg az AFC-nek nevezett összeállítás, amivel a forrás folyamatosan követi a rezonanciafrekvencia változásait. AFC-t, az itt leírt módhoz nagyon hasonlóan számos területen alkalmaznak, például a rádióvevők adófrekvenciához való kötéséhez.

2.3.1. Az AFC működése

Vizsgáljuk meg az üreg által reflektált, vagy üregben felépülő mikrohullám intenzitását a frekvencia függvényében. Egy Lorentz-függvényt kapunk (3.1. ábra), amit $R(f)$ -fel jelölök. f_r legyen a rezonanciafrekvencia.

$$R(f) = \frac{w}{\pi} \frac{1}{(f - f_r)^2 + w^2} \quad (2.22)$$

Rezonanciafrekvencián kapjuk meg a függvény szélsőértékét.



2.6. ábra. Lorentz-függvény alakja

$$\frac{dR}{df}(f = f_r) = 0 \quad (2.23)$$

Tegyük fel, hogy a mikrohullámú forrás frekvenciáját kis amplitúdóval moduláljuk.

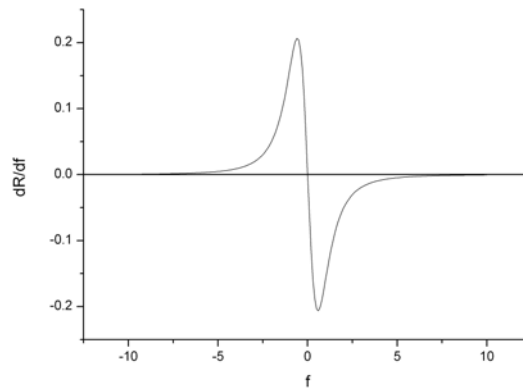
$$f(t) = f_0 + A_{mod} \cos(\omega_m t) \quad (2.24)$$

ahol f_0 a forrás kimeneti frekvenciája, tipikusan $\omega_m = 1 - 20$ kHz

$R(f)$ -et sorfejtve:

$$R(f) = R(f(t)) = R(f_0) + \frac{dR}{df}(f = f_0)A_{mod} \cos(\omega_m t) + \dots \quad (2.25)$$

A detektor jelében a $\cos(\omega_m t)$ -vel arányos tag arányos a Lorentz függvény deriváltjával



2.7. ábra. Derivált Lorentz-függvény alakja(1-re normálva 0,5 félértékszélességgel)

(2.7. ábra), ezért ha egy lock-in erősítővel a modulációfrekvenciájú tagot kiemeljük, ezt a deriváltat feszültségjelként kapjuk meg. A rezonancia fölött a derivált negatív, alatta pozitív, az előjelet a lock-in erősítő fázisának 180° -os megváltoztatásával meg lehet cserélni. A rezonancia közelében a derivált 0. Ezért ezzel a jellel, mint hibajellel, a feszültséggel arányosan eltoljuk a forrás frekvenciáját, így egészen addig közelítünk a rezonanciafrekvenciához, amíg egyensúlyra nem jutunk.

Jelölje E a hibajelet:

$$E = \frac{dR}{df}(f = f_0)A_{mod} \quad (2.26)$$

Ahhoz, hogy a frekvenciaeltolást fenntartsa, az AFC a forrást nem pontosan a rezonanciára (0 derivált) állítja, hanem olyan frekvenciaértékre, amelynél a deriváltból eredő eltolás megegyezik a frekvenciaérték és a forrás alapfrekvenciájának különbségével.

A forrás kimenete az eltolás után f_0 , a forráson beállított frekvencia (amit eltolás nélkül

beállítana) jele $f_{lebegő}$. B a frekvenciamoduláció válasza adott nagyságú hibajelre.

$$f_0 = f_{lebegő} + E \cdot B \quad (2.27)$$

Ezzel

$$f_0 = f_{lebegő} + B \cdot A_{mod} \frac{dR}{df}(f = f_0) \quad (2.28)$$

A rezonanciafrekvencia közelében, ha m jelöli a derivált függvény (E) meredekségét:

$$\frac{dR}{df} \approx m \cdot (f_R - f_0) \quad (2.29)$$

ahol f_R a rezonanciafrekvencia. A 2.29 képletben $m > 0$. Ezzel

$$f_0 = f_{lebegő} + B \cdot A_{mod} \cdot m (f_0 - f_R) \quad (2.30)$$

ami átrendezve:

$$f_0 = \frac{f_{lebegő} - B \cdot A_{mod} \cdot m \cdot f_R}{1 - B \cdot A_{mod} \cdot m} \quad (2.31)$$

Az f_0 kimeneti frekvencia eltérése a rezonancia-frekvenciától:

$$f_0 = f_R + \delta_f \quad (2.32)$$

Ebből δ_f -et kifejezve:

$$\delta_f = \frac{f_{lebegő} - f_R}{1 - B \cdot A_{mod} \cdot m} \quad (2.33)$$

A 2.33. képletből látható, hogy az AFC mindig tart egy állandó frekvenciakülönbséget a rezonanciához. Ez a különbség annál kisebb, minél közelebb van a forrás kimeneti frekvenciája ($f_{lebegő}$) a rezonanciához képest.

3. fejezet

Kísérleti technika

3.1. A mágneses moduláció mérésének technikája

Az ESR berendezéssel való mérésnél azt vizsgáljuk, hogy a minta adott mágneses tér - mikrohullámú frekvencia mellett milyen mértékben nyeli el a mikrohullámokat. Egy tipikus mintában az elnyelést az okozza, hogy a mágneses tér hatására felszakadnak a spinállapotok. A két spinállapot közötti energiakülönbséget fedezi az elnyelt mikrohullámú foton energiája. Tehát adott mágneses tér mellett van a mintának egy rezonanciafrekvenciája, illetve állandó mikrohullámú frekvencia mellett egy rezonáns mágneses tere. Az ESR berendezésben a mikrohullám frekvenciája állandó, a mágneses teret változtatjuk, a mágneses tér szerinti rezonanciagörbét tudjuk mérni. A rezonanciát egy Lorentz-függvény írja le:

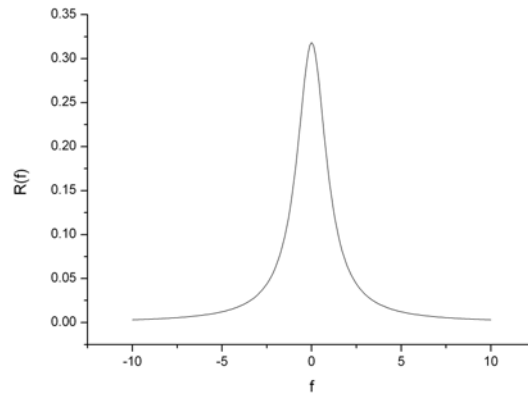
$$L(f) = \frac{w}{\pi} \frac{1}{(f - f_R)^2 + w^2} \quad (3.1)$$

ahol w a görbe szélessége, és az integrálja 1.

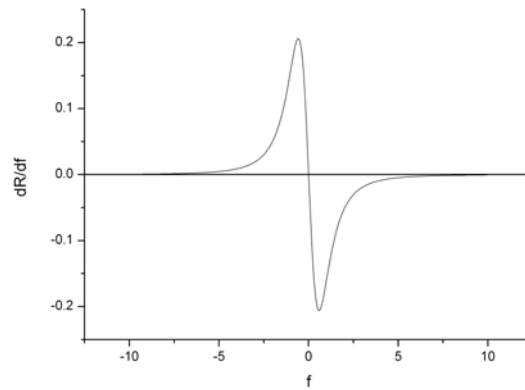
Az ESR berendezésben a mágneses térrel végigpásztázzuk a vizsgált tartományt, miközben a mágneses teret moduláljuk, és a válaszjelből egy lock-in erősítővel a modulációfrekvenciájú komponenst emeljük ki. Így a Lorentz-függvény deriváltját kapjuk meg (hasonlóan, ahogy az AFC-vel) (3.2. ábra) abban az esetben, ha a moduláció amplitúdója sokkal kisebb, mint a Lorentz-függvény szélessége.

$$R(f) = R(f(t)) = R(f_0) + \frac{dR}{df}(f = f_0) A_{mod} \cos(\omega_m t) + \dots \quad (3.2)$$

Nagy modulációk esetén torzul a függvény, nem közelíthető a kapott függvény a 3.2. összefüggéssel. Ehelyett a következő összefüggést kapjuk:



3.1. ábra. A Lorentz-függvény alakja



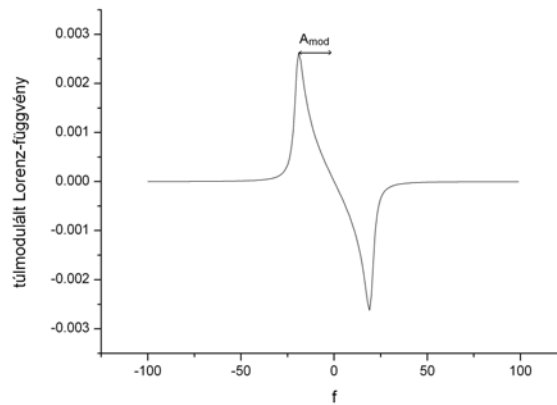
3.2. ábra. s derivált Lorentz-függvény alakja

$$L_{\text{túlmodulált}} = \frac{2w}{\pi m} \int_0^{2\pi} \frac{1}{(x + m \cos \varphi)^2 + w^2} \cos \varphi d\varphi \quad (3.3)$$

Ezt az integrált numerikusan ki tudjuk számolni. A integrálást a következő összegként kapjuk meg:

$$L_{\text{túlmodulált}} = \frac{2w}{\pi m} \sum_{i=0}^{n-1} \frac{1}{\left(x + m \cos\left(2\pi \frac{i}{n}\right)\right)^2 + w^2} \cos\left(2\pi \frac{i}{n}\right) \frac{1}{n} \quad (3.4)$$

Itt n jelöli azt, hogy a numerikus összegben hány részre osztjuk fel a $0 - 2\pi$ integrálási tartományt. Azt találtuk, hogy $n=100$ már jó közelítést ad. Vegyük észre, hogy a numerikus integrálás független a moduláció ω_m körfrekvenciájától.



3.3. ábra. A túlmodulált Lorentz-függvény alakja, $w=2$, $m=20$

Függvényillesztést végezve a mért adatokra a kiszámolt értékekkel megkapjuk a függvény paramétereit. Az illesztés után az m paraméterrel lehet összehasonlítani az egyes üregekben megvalósítható moduláció mértékét, ha a moduláló tekercs áramát maximumra állítjuk.

A konkrét mérésekben mindig DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) mintát használtam a túlmodulált Lorentz-függvény felvételére. Ez azért jó döntés, mert a DPPH jele egy nagy intenzitású, tiszta Lorentz-függvény, emellett (mint ahogy később a csatolások mérésénél tapasztaltam) csak nagyon kis mértékben módosítja az üreg tulajdonságait. A DPPH ezen tulajdonságai miatt általánosan használatos standardként ESR berendezésekben.

3.2. Jósági tényező mérése

A csatolásról szóló fejezetben leírtak alapján a csatolás mérésének az alapja, hogy egy összeállítás Q -ját pontosan meg tudjuk mérni. A Q a rezonanciafüggvény alakjának felvételével, majd erre Lorentz-függvény illesztésével mérhető.

$$Q = \frac{f_R}{\Delta f} \quad (3.5)$$

ahol f_R a rezonanciafrekvencia, Δf a rezonanciagörbe félértékszélessége.

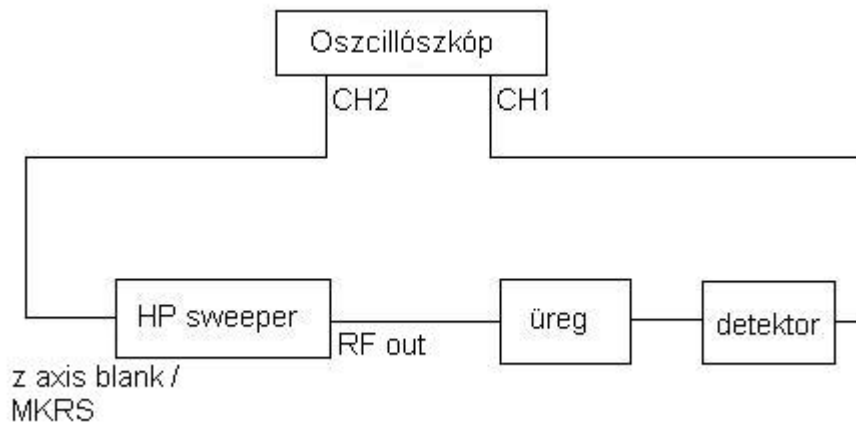
A rezonancia mérhető egyszerűen úgy, hogy a HP Sweeper (Agilent 837551B) mikrohullámú forrással tetszőleges frekvenciával pártázzuk a frekvenciát a rezonancia körüli frekvenciatartományon, és az üregről visszavert jelet egy oszcilloszkóppal figyeljük. A triggerjel egy frekvenciával arányos jelről vehető. A forrás az időben lineárisan változtatja a frekvenciát. A tartomány végigmérése kb. 0,01 s-et vesz igénybe. Ez a módszer sajnos

elég pontatlan, ezért két másik lehetséges módszer egyikét alkalmaztam a méréseknél.

3.2.1. A Cavity pulsed eljárás

A Cavity pulsed mérésnél az oszcilloszkóp által detektált jelet rögzítjük számítógéppel. A triggerjelet a forrás biztosítja egy külön erre a célra használt csatornára elküldött impulzusjellel (marker jel). Ennek a módszernek az előnye, hogy egy nagyon éles kezdőjelre triggerelünk, ami sokkal pontosabb felvételt jelent, mint a korábban leírt módszer.

A felhasznált mérőprogram számítógépre rögzíti a mért adatokat, amelyeket utólag lehet elemezni. A mérés gyors, a tartományt végigmérni itt is 0,01 s, ezért az üreg visszavert jele valós időben megfigyelhető.

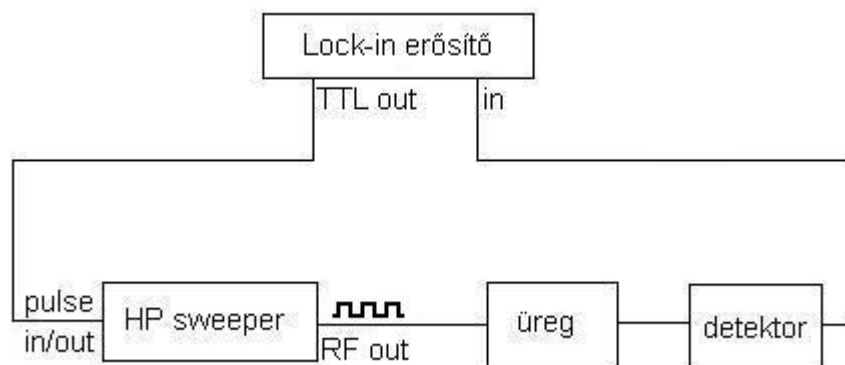


3.4. ábra. Cavity pulsed eljárás blokkdiagramja. A HP sweeper kimenetéről a mikrohullámok az üreg után a detektorra kerülnek. A detektor feszültségjelét az oszcilloszkóppal megjelenítjük. Az oszcilloszkóp triggerét a HP sweeper "z axis blank/MKRS" kimenete adja.

3.2.2. A Cavity sweep eljárás

Ennél a módszernél egy Lock-in erősítőt használunk a mért pontok rögzítéséhez. A forrás a mikrohullámú frekvenciáját ennél a módszernél is időben lineárisan változtatja, azonban sokkal lassabban, mint a korábban leírt módszereknél. Egy mérés kb. 10 s idejű. A mikrohullámok sugárzását a forrás a Lock-in erősítő referenciajel-generátorából kapott jel alapján ki-bekapcsolja. Ezen referenciajel frekvenciája tipikusan 10 kHz. A choppolásnak köszönhetően a visszavert jelben a referenciafrekvenciájú komponenst felvéve akár kis teljesítményeken is nagy pontosságú méréseket végezhetünk. A Lock-in erősítő által kimenetként adott DC jelet számítógéppel rögzíthetjük.

A Cavity pulsed módszerrel a méréseket 10 dBm-en (10 mW) kellett végezni, hogy nagy legyen a jel-zaj viszony. A Cavity sweep módszerrel ezzel szemben -10 dBm-es (0,1 mW) mérések is végezhetőek voltak. Ez azért fontos tényező, mert a rendelkezésre álló detektor a nagyobb teljesítményértékeknél már nem lineárisan viselkedett a telítése miatt, ami torzítja a mért rezonanciagörbéket.



3.5. ábra. Cavity sweep eljárás blokkdiagramja. A lock-in erősítő "TTL out" kimenetét a HP sweeper "pulse in/out" bemenetére kötve, a kimeneti teljesítményt choppoljuk. A HP sweeper kimenetéről a mikrohullámok az üreg után a detektorra kerülnek. A detektor jelét a lock-in erősítő bemenetére kötjük.

4. fejezet

Eredmények és diszkussziójuk

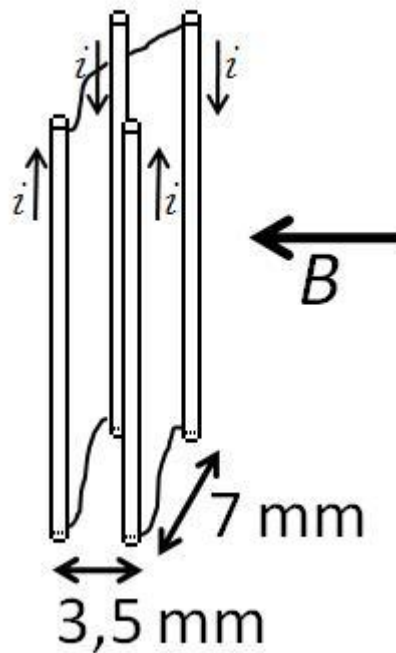
4.1. Megnövelt modulációjú üreg jellemzése

4.1.1. Megvalósítás

A nagyobb moduláció eléréséhez első megoldásként egy rendelkezésre álló Jeol üreget módosítottam. Az üreg rezonancia-frekvenciája üresen (modulációs rudak nélkül) 9,53 GHz. Az üreg anyaga sárgaréz, a belseje aranybevonatú. Az aranybevonat miatt az üregben a veszteség kisebb, mintha rosszabb vezetőképességű anyagból készült volna. Problémát jelent, hogy mivel az üreg már régóta használatban van, sok szennyeződés gyülemlt fel a belső felületén, amelyek egy érzékenyebb mérést megzavarhatnak. Az üreg tisztítását csak nagyon elővigyázatosan szabad elvégezni, nehogy az aranybevonat sérüljön. Nem használható például a megszokott sósavas fürdő.

A modulációs mágneses teret 4 darab, egy téglalap csúcsaiban elhelyezett, függőleges sárgaréz rúd hozza létre, mint egy Helmholtz tekercset formálva. A téglalap oldalainak hossza 7 és 14 mm. A nagyobb moduláció elérése érdekében a rudakat közelebb kell egymáshoz helyezni, a téglalap oldalai az elkészült összeállításban 3,5 mm és 7 mm hosszúságúak. Ezzel a módosítással azonos áramerősség mellett, azonos nagyságú fluxust kapunk a tekercsen belül, de mivel a tekercs felülete fele a korábbiénak, a mágneses tér nagysága a kétszeresére növekszik.

A rudak megfelelő helyre való elhelyezéséhez az üreg mintabehelyezésre használt lyukát le kellett szűkíteni, ezzel a nagyobb mintatartójú minták esetén nem lesz használható ez az összeállítás. Ez közvetlenül nem jelent problémát a mi esetünkben, de a jövőbeli használhatóságot ronthatja.



4.1. ábra. A mágneses modulációt létrehozó tekercs (i : áram, B : mágneses tér)

4.1.2. Rezonanciafrekvencia

A rudak üregbe való behelyezése változást okoz az üreg rezonanciafrekvenciájában. A rudak vezető anyagból készültek, ezért lényegében csökkentik a mikrohullámok számára rendelkezésre álló térfogatot az üregben. A hullámhossz lecsökken, ezért a frekvencia megnövekszik. Az üreg rezonanciafrekvenciája üresen 9,53 GHz, 2 rúddal 9,58 GHz, 4 rúddal 9,64 GHz. Az üreg rezonanciafrekvenciája jobban megváltozott, mintha a modulációs rudak az eredeti helyükre kerültek volna. Ennek az az oka, hogy az üreg közepén nagyobb az elektromos tér sűrűsége, mint az üreg szélei felé. Az ESR-ben használt mikrohullámú forrás a 8,8-9,6 GHz-es tartományban képes sugározni, tehát nem tudjuk az üreget ilyen összeállításban használni. Csökkenteni kell az üreg rezonanciafrekvenciáját, valamilyen módon meg kell növelni az üreg méretét a mikrohullámok számára. Mivel az üreg méretét nehézkes lett volna megnövelni, ezért egy másik megoldást alkalmaztam; az üregbe dielektrikum gyűrűket helyeztem. A dielektrikumban a fény sebessége kisebb, tehát adott frekvencia mellett kisebb a hullámhossz, így a mikrohullámok számára az üreg nagyobbak hat. Két teflongyűrű készült, az egyik 3 mm, a másik 6 mm vastag.

Lemértem az egyes összeállításokban a rezonanciafrekvenciát és a Q -t a cavity pulsed eljárással.

A 4.1. táblázatban láthatóak az egyes összeállításokban mért értékek. A teflongyűrűk behelyezése egyértelműen rontja az üreg Q -ját. Ennek egyrészt az lehet az oka, hogy

Összeállítás	Rezonanciafrekvencia (GHz)	Q
Rúd nélkül	9,53	4600
2 rúddal	9,58	5000
4 rúddal	9,64	3800
4 rúddal, mindkét gyűrűvel	9,51	2100
4 rúddal, a 3 mm-es gyűrűvel	9,64	3200
4 rúddal, a 6 mm-es gyűrűvel	9,56	4140

4.1. táblázat. Megnövelt modulációjú üreg összeállításainak tulajdonságai különböző számú modulác, rúd mellett, és a teflongyűrűk használatával

a teflon elnyeli a mikrohullámok egy részét. Másrészt tudjuk, hogy az üreg Q -ja akkor a legnagyobb, ha az üreg pontosan olyan henger alakú, aminek átmérője megegyezik a magasságával. A teflongyűrűk behelyezése ezeket az arányokat, és az üreg alakját kedvezőtlenebbé teszi a mikrohullámok számára. Ezen eredmények alapján csak a 6 mm-es vastagságú teflongyűrűt használtam, mert ezzel még nem romlott jelentősen az üreg Q -ja, viszont a rezonanciafrekvencia a forrás által generálható tartományba esett.

4.1.3. Moduláció nagysága

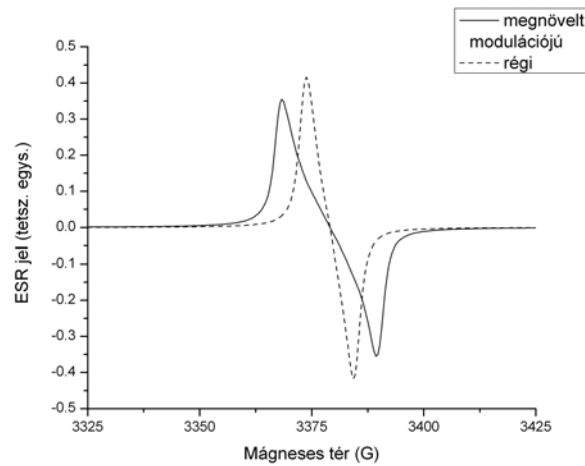
A módosítások elvégzése előtt és után méréseket végeztem a modulációs tér növekedésének meghatározásához. A mérés módja az volt, hogy az üregbe helyezett DPPH minta ESR spektrumát mértem meg a maximálisan elérhető modulációs áram felhasználásával. A modulációs érték felvételét túlmodulált Lorentz-függvény illesztésével végeztem.

A kapott spektrumok:

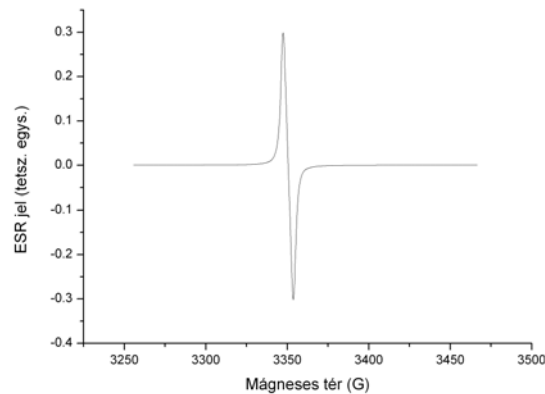
A 4.2. ábrán látható, hogy a moduláció tényleg megnövekedett. Az illesztés elvégzése után kiderül, hogy a moduláció nagysága a régi üregre 5,92 G, a megnövelt mágneses modulációjú üregre 1.132 G. Tehát a megnövelt mágneses modulációjú üreggel tényleg kb. kétszeresére növekedett a moduláció.

4.1.4. Mérések a megnövelt modulációjú üreggel

A mérések előtt 3 nappal alkohollal végigtöröltem az üreg minden elemét, vigyázva rá, hogy ne okozzak kárt az üreg bevonatában. Először DPPH-t mértem, a spektrum a 4.3. ábrán látható. Látszik, hogy az üreggel a módosítások után is lehet jó mérést végezni. Megpróbálkoztam a terhelő minta mérésével (céziummal dópolt grafit). Ehhez először üres üreggel felvettem a háttérjelet (4.4. ábra), majd a Cs-os mintát az üreg közepére helyezve mértem (4.5. ábra). Ezután a mintát 5 mm-rel feljebb emeltem, és úgy végeztem



4.2. ábra. DPPH spektruma a régi üreggel, és a megnövelt mágneses modulációjú üreggel mérve, maximális modulációs árammal

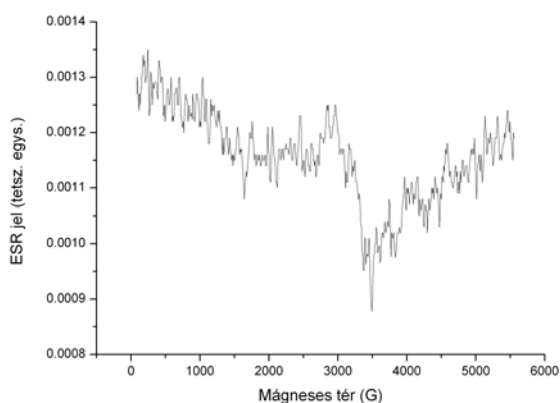


4.3. ábra. DPPH spektruma a megnövelt modulációs üreggel

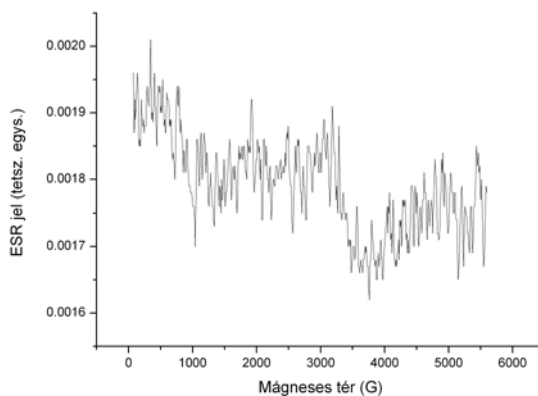
egy mérést (4.6. ábra). Ezt azért érdemes megtenni, mert a terhelő minta magába szívja a mikrohullámokat, ezzel tönkretéve az üregben felépülő teret. Az üreg közepén nagyobb a tér sűrűsége, ezért, ha innen kimozdítjuk a mintát, bár elvileg kisebb jelet is kapunk, jelentősen nagyobb tér épülhet fel. A spektrumokat 20 mérés átlagolásával kaptam meg. A mérések során a maximálisan elérhető modulációt használtam. A látható jelekre derivált Lorentz-függvényt illesztettem.

Jól látható volt a spektrumokon és a 4.2. táblázatban, hogy a három mérés során ugyanaz a jel jelent meg, csak a jel nagysága változik attól függően, hogy mennyire volt terhelt az üreg, és ebből következően mekkora tér épült fel.

A mérés sikertelen volt, nem láttuk a minta jelét. Ennek több oka is lehet. Egyrészt a háttér jele túlságosan nagy volt a minta feltételezhető jeléhez képest, és ezen nem lehet



4.4. ábra. Megnövelt modulációs üreg háttérjele

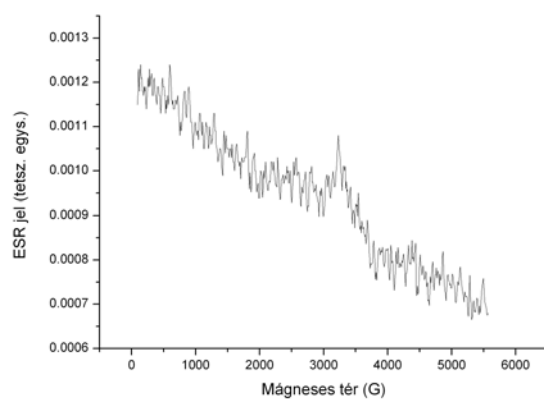


4.5. ábra. Cs-sel dópolt grafit az megnövelt modulációjú üreg közepén

Spektrum	Jel helye (G)	Félértékszélesség (G)
Háttér 3356	927	
Minta közepén	3427	1175
Minta 5 mm-rel feljebb	3400	824

4.2. táblázat. Spektrumokra illesztett derivált Lorentz-függvény adatai

segíteni, mert az üreg tisztítására csak erősen korlátozottak a lehetőségek (a felület védelmének érdekében). A másik probléma, hogy a csatolóelem nem volt képes akkora csatolást létrehozni, amekkora egy ennyire terhelő mintához szükséges lett volna. Ez azt jelenti, hogy a mikrohullámok csak egy kis hányada jutott be az üregbe.



4.6. ábra. Céziummal dópolt grafit 5 mm-rel az üreg közepe fölött a megnövelt modulációs üregben. A 3400G körül látható látható gyenge jel a CsC₈-ból ered.

4.2. Új üreg tervezése

A módosított Jeol üreggel nem lehetett sikeres mérést végezni; a sikertelenségnek több oka is volt:

- A Jeol üreg belső felületét az aranybevonata miatt nem lehet szabadon tisztítani. A szennyeződés növeli a háttérjelet.
- A terhelő minták esetében a megszokottnál nagyobb csatolásra van szükség.
- A moduláció megnöveléséhez végzett változtatások közben be kellett helyezni az üregbe egy teflongyűrűt, ami rontott az üreg geometriáján.
- A Jeol üregen semmilyen visszafordíthatatlan változtatást nem volt érdemes tenni, hiszen az már egy régóta használt, jól bevált eszköz, amelynek pótlása lehetetlen volna, ha használhatatlanná válik.

Ezen okok miatt merült fel az új üreg építésének a szükségessége. Új üreg tervezése a jövőben felmerülő esetleges akadályok leküzdésében is hasznos eszköz lehet, ezért érdemes megtanulni a tervezés módját.

4.2.1. Méretezés

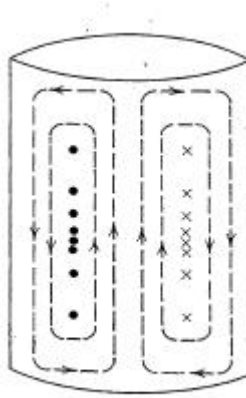
Az üreg megtervezésében az első lépés az üreg geometriájának, méreteinek meghatározása, ehhez alapvetően a [4] könyvben található összefüggéseket használtam. A Jeol üreghez hasonló hengeres, TE₀₁₁ módusú üreget terveztem. A modulációs rudakat a korábban ismertetteknek megfelelően a megnövelt modulációs üreg összeállításához hasonlóan építettem az üregbe, ami mint láthattuk, jelentősen megváltoztatja az üreg rezonanciafrekvenciáját. A méretek meghatározásánál ezt figyelembe kellett venni.

Egy mikrohullámú üregben egymással párhuzamosan több módus is kialakulhat. Az a cél egy üreg tervezésénél, hogy ezek közül egyet kiválasszunk, és azt használjuk. A módust az egyes irányokban kialakuló állóhullám-maximumok számával azonosítjuk. Az üreg TE₀₁₁ módusban fog működni, ennek szemléltetése a 4.7. ábrán látható. Az ábrán oldalról nézünk az üregre, a szaggatott vonalak jelzik a mágneses teret, a lapra merőleges vektorok jelölik az elektromos teret.

A hengeres üregek rezonanciafrekvenciája üresen a következő összefüggésből számolható ki:

$$(2 \cdot a \cdot f)^2 = \left(\frac{c \cdot (k_c a)_{mn}}{\pi} \right)^2 + \left(\frac{c \cdot p}{2} \right)^2 + \left(\frac{2 \cdot a}{d} \right)^2 \quad (4.1)$$

$p = 1$ és $(k_c a)_{mn} = 3,832$, ez a módusból következik, ahol a a henger sugara, d a henger magassága, c a fénysebesség.



4.7. ábra. A TE011 üregben felépülő állóhullám módus

Ismert, hogy a hengeres üreg Q értéke akkor maximális, ha $2a = d$.

A méretek meghatározásához figyelembe kell venni, hogy a modulációs rudak minden mérésnél az üregben lesznek. A megnövelt modulációs üregnél látható volt, hogy ez jelentősen eltolja az üreg rezonanciafrekvenciáját. Mivel a megnövelt modulációs üreg és az új üreg várható méretei hasonlóak, úgy végeztem a számolásokat, mintha az új üreg rezonanciáján ugyanannyit változtatna a rudak behelyezése, mint amennyit a megnövelt modulációs üregen változtatott. A megnövelt modulációs üregnél leírt mérések alapján a rudak behelyezése 0,11 GHz-cel növeli a rezonanciafrekvenciát.

A tervezés során a cél az volt, hogy az üreg rezonanciafrekvenciája 9,5GHz legyen. Ezzel elvégezve a számolást $2a = d = 42,12$ mm.

A végül megépített változatban a méretek: $2a = d = 42$ mm. Ezzel a számolt rezonanciafrekvencia $f = 9,416$ GHz + 0,11 GHz = 9,526 GHz.

Mielőtt 4.1. összefüggés alapján megépíttettem volna az üreget, méréssel ellenőriztem, hogy mennyire megbízható az elméletből alapján kapott képlet. Ehhez egy másik, hasonló üreg méretei alapján kiszámoltam, majd méréssel is meghatároztam az üreg rezonanciafrekvenciáját. Az üreg méretei: $a = 19,95$ mm, $d = 40,4$ mm. Ebből a számolt frekvencia 9,894 GHz, a mért rezonanciafrekvencia 9,863 GHz-nek adódott. Látható, hogy ilyen nagyságrendű hiba még nem csökkenti a megépülő üreg használhatóságát.

4.2.2. Megvalósítás

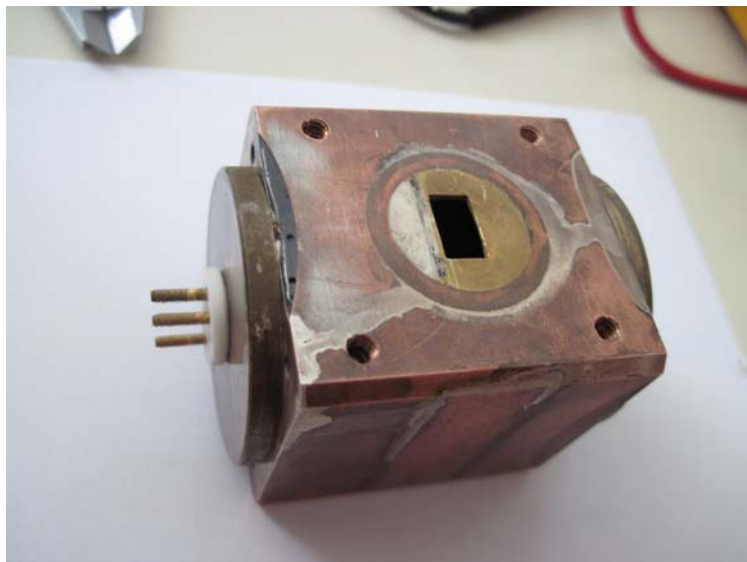
Az üreg falának anyaga vörösréz, annak jó vezetési tulajdonságai miatt. A veszteségek jelentős része az üreg falában jelentkező köráramok Joule-hője, ezt lehet minimalizálni jól vezető anyag használatával. Az üreg fedői sárgaréz anyagúak. Az üreg két oldalának elvékonyított felületén téglalap alakú lyukakat vágattam, ezek mérete 6 mm × 1 mm és

7.5 mm × 1 mm. A lyukak a mikrohullámok be-, illetve kicsatolásához használhatóak, ennek módját később részletezem. Az éppen nem használt lyuk egy vörösrézleppal lezárható.

Az üreg elkészülte után megmértem a rezonanciafrekvenciát és Q -t. Mivel a méréseket előzetes tisztítás nélkül végeztem, és nem volt minden elem biztosan a helyére rögzítve, a későbbi mérésekhez képest kisebb eltérések várhatóak. A mérési eredmények a 4.3. táblázatban láthatók.

Összeállítás	Rezonanciafrekvencia (GHz)	Q
Rudak nélkül	9,396	9437
Rudak behelyezve	9,512	6438

4.3. táblázat. Az új üreget jellemző paraméterek



4.8. ábra. A saját készítésű üreg

4.3. Újfajta csatolóelem

A mikrohullámok becsatolása az üregbe egy kritikus tényező minden minta mérésénél. A probléma lényege, hogy egy zárt üregbe kell becsatolni a sugárzást egy a mikrohullám hullámhosszánál jelentősen kisebb lyukon keresztül.

A csatolás megértéséhez az alapvető összefüggés az általánosan felírható 4.2. képlet. Ez az összefüggés azt adja meg, hogy ha egy Z hullámimpedanciájú rendszerbe egy Z_0 impedanciájú vezetékkel egy jelet vezetünk be, akkor mekkora lesz a reflektált és a transzmittált jelek nagyságának aránya.

$$\frac{Re}{Tr} = \frac{|Z - Z_0|}{|Z + Z_0|} \quad (4.2)$$

Ha $Z = Z_0$, nincs reflexió, kritikus csatolásról beszélünk. Az ESR használata közben mindig célunk a kritikus csatolás elérése.

A csatolást alapvetően egy üregbe vágott lyukkal (írisszel) valósítjuk meg. Nagyobb lyuk nagyobb csatolást eredményez. A kizárólag lyukkal való csatolás kényelmetlen, mert a csatolás mértékét minden minta esetén pontosan be kell állítani, ami lyukak esetén nehezen megvalósítható. Csak bonyolult mechanikával lehetne folytonosan változtatható méretű lyukat képezni, illetve költséges és munkaigényes lenne minden méréshez új lyukat vágni. A csatolás beállításának másik módja az, hogy a lyuk elé megfelelő összeállításban betolt vezető darabbal növeljük a csatolás mértékét. A tapasztalat az, hogy az ilyen módon megvalósított csatolás amellet, hogy folytonosan állítható csatolást biztosít, kevésbé rontja el az üregbeni módust, így kisebb lyukat kell vágni az üreg falába azonos mértékű csatolás mellett.

4.3.1. Csatolásra jellemző összefüggések

Egy összeállításra jellemző eredő (mérhető) Q faktor több tényezőből adódik össze. Az eredő veszteség:

$$L = L_{\text{üreg}} + L_{\text{csatolás}} + L_{\text{minta}} \quad (4.3)$$

ahol L -ek az egyes eleken eső veszteségek.

$$Q \sim \frac{1}{L} \quad (4.4)$$

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{\text{üreg}}} + \frac{1}{Q_{\text{csatolás}}} + \frac{1}{Q_{\text{minta}}} \quad (4.5)$$

ahol $Q_{\text{üreg}}$ az üres üreg Q -ja, $Q_{\text{csatolás}}$ és Q_{minta} a csatoláshoz, illetve a mintához tartozó Q érték.

Mivel most a csatolás hatását vizsgálom, összevonom a mintára és az üregre jellemző Q -t:

$$\frac{1}{Q_0} = \frac{1}{Q_{\text{üreg}}} + \frac{1}{Q_{\text{minta}}} \quad (4.6)$$

Alulcsatolt esetben:

$$Q_{\text{csatolás}} > Q_0 \quad (4.7)$$

Kritikusan csatolt esetben:

$$Q_{\text{csatolás}} = Q_0 \quad (4.8)$$

Túlcsatolt esetben:

$$Q_{\text{csatolás}} < Q_0 \quad (4.9)$$

Legyen

$$\beta = \frac{Q_0}{Q_{\text{csatolás}}} \quad (4.10)$$

$\beta = 1$ esetben kritikus a csatolás, azaz nincs reflexió.

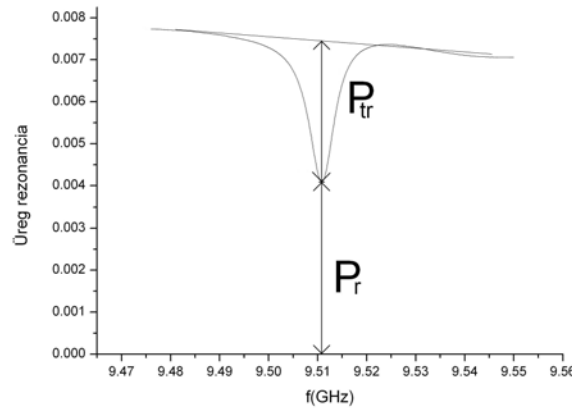
VSWR az állóhullám feszültségarány, ami azt fejezi ki, hogy egy részleges állóhullámban mekkora a maximumoknál, illetve minimumoknál mérhető feszültség amplitúdójának aránya. $VSWR = \beta$ túlcsatolt esetben, $VSWR = \frac{1}{\beta}$ alulcsatolt esetben.

A reflexiós tényező adja meg a csatoláson reflektálódó sugárzás feszültségének mértékét:

$$\Gamma = \frac{VSWR - 1}{VSWR + 1} \quad (4.11)$$

A reflektált teljesítmény: $P_r = \Gamma^2$, a transzmittált teljesítmény: $P_{tr} = 1 - \Gamma^2$

Ha a frekvenciát sweepeljük, és mérjük a Lorentz-görbe csúcspontjának távolságát az alapvonaltól, illetve a csúcspont távolságát a 0 szinttől, a két távolság aránya adja meg a $\frac{P_r}{P_{tr}}$ arányt (4.9).



4.9. ábra. P_r és P_{tr} meghatározása a rezonanciagörbéből

Ebből a VSWR számolható:

$$a := \frac{P_r}{P_{tr}} = \frac{\Gamma^2}{1 - \Gamma^2} = \frac{\frac{(VSWR-1)^2}{(VSWR+1)^2}}{1 - \frac{(VSWR-1)^2}{(VSWR+1)^2}} = \frac{VSWR^2 + 1 - 2VSWR}{4VSWR} \quad (4.12)$$

$$VSWR = 2a + 1 \pm 2\sqrt{a^2 + a} \quad (4.13)$$

4.3.2. A csatolás jósági tényezőjének számítása

Mivel most az üreg csatolóelemének az üreg egyéb tulajdonságaitól független vizsgálata a cél, a mérési eredményekből valamilyen módon meg kell határozni egy adott csatolás esetén a $Q_{csatolás}$ -t.

Egy adott mérési összeállításban a 4.10-4.15 képletek alapján meghatározható β értéke. A $\frac{P_r}{P_{tr}}$ arány a mért függvényalakokból leolvasható, mert a mikrohullámú detektor jele a mikrohullámú teljesítménnyel arányos. Egy Lorentz-görbe csúcsának helyzetéből, és az alapvonal csúcsnál számított értékéből P_r és P_{tr} meghatározható.

Ismerjük még az összeállítás Q értékét. Erre igaz az 4.5. összefüggés. Q -ból és β -ból a következő képletek alapján határozható meg a $Q_{csatolás}$ és Q_0 :

$$Q_{csatolás} = \frac{Q(\beta + 1)}{\beta} \quad (4.14)$$

$$Q_0 = Q(\beta + 1) \quad (4.15)$$

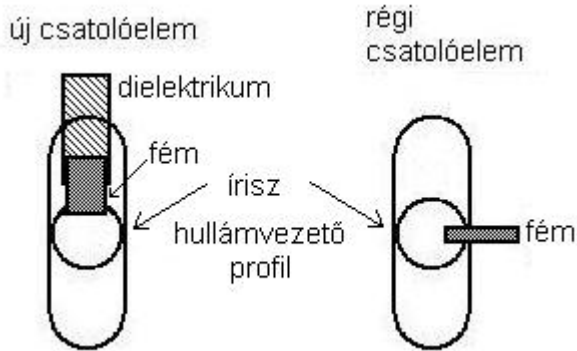
A tapasztalat azt mutatja, hogy a gyakorlatban nem lehet egymástól teljesen függetlenül kezelni a csatolás és az üreg Q -ját. Ennek az lehet az oka, hogy a csatolóelem megváltoztatja a hullámvezetőben terjedő hullámok térbeli irányultságát, így az üregben is hat a kialakuló elektromágneses tér térbeli eloszlására.

4.3.3. Az új csatolóelem

A korábban leírtaknak megfelelően a csatoláshoz a lyuk elé helyezett csatolóelemet használunk. A korábbi üregekhez meglévő csatolóelemek úgy működnek, hogy a hullámvezető falával azonos potenciálon levő vékony vezető rudat tudunk tetszőleges mértékben betolni az üreg elé. A régi csatolóelemeknél a vezető rúd a hullámvezető hosszabbik oldalából tolható ki. Ennek a megoldásnak az esetében az okozza a problémát, hogy az ESR berendezésben mechanikailag nehéz kivitelezni a csatolás állíthatóságát, mert a csavar, amellyel a rudat ki-be toljuk, az ESR mágnesei felé néz. Az általam megvalósított csatolóelemben egy másik összeállítást építettem meg az [1] és a [2] cikkekben leírtak alapján. Itt a vezető rúd a hullámvezető rövidebb oldaláról nyúlik be, és jelentősen vastagabb a másik megoldásban alkalmazottnál. A vezető itt elektromosan elszigetelt a hullámvezető falától, "lebeg" hozzá képest. Azt tapasztaltuk, hogy amennyiben az elektromos összeköttetési viszonyokat bármelyik csatolóelemnél megváltoztatjuk, nem működnek tovább.

Bármelyik csatolóelemet használjuk, a rúd befelé tolása növeli a csatolást (csökkenti a Q -t).

Az új üreg végső megoldásában a csatolás változtatására két módszer lehetséges. A csatolóelemmel folytonosan változtatható a csatolás mértéke. Az üreg két oldalán található két lyuk váltásával, illetve a nagyobbik lyuk elé helyezhető vörösréz írisszel durván változtatható a csatolás. Ezzel vált megvalósíthatóvá, hogy egy hagyományos, nem súlyosan terhelő mintát, és a célként kitűzött terhelő mintát is képesek legyünk kritikusan csatolni ugyanazzal az üreggel.

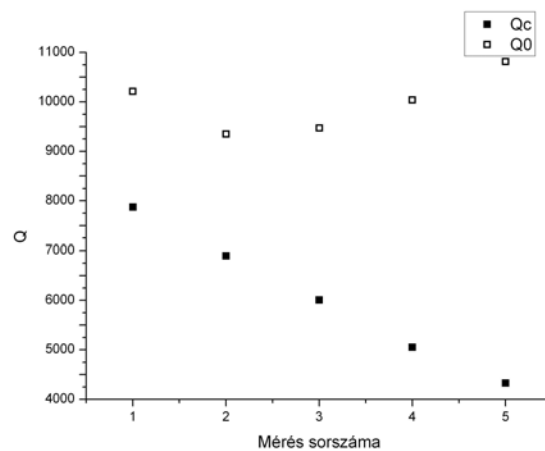


4.10. ábra. Vázlatos kép az új és a régi csatolóelemről, és fotó az elkészült új csatolóelemről

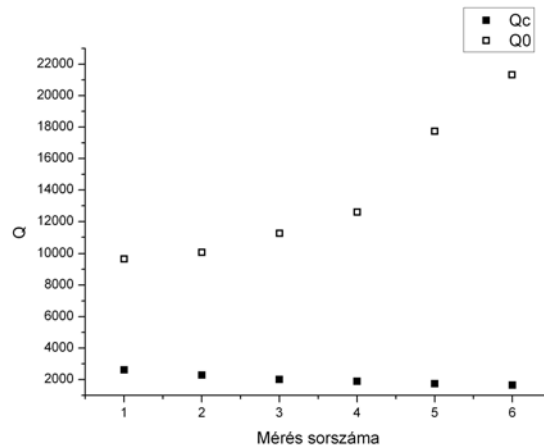
4.3.4. A csatolás mértéke

Méréseket készítettem egy jól bevált régi üreggel és az új üreggel. A mérések során a Cavity sweep módszert alkalmaztam. A számításokat a korábban leírt módszerrel végeztem.

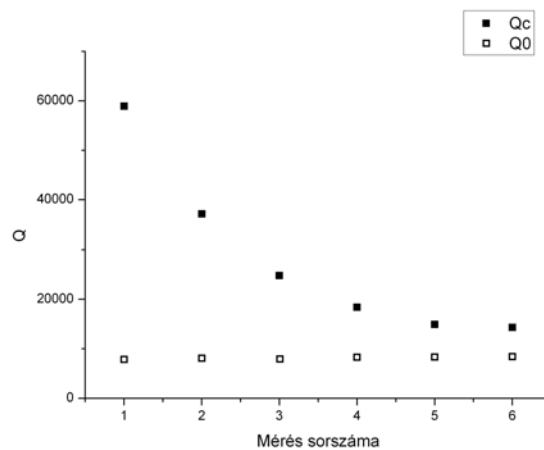
A csatolás egy adott összeállítás mellett végigmértem, hogy a csatolóelem alkalmazásával milyen nagyságú tartományban tudom változtatni a csatolást. Ezt a mérést elvégeztem az üreg két oldalán található kis lyukkal ($6\text{ mm} \times 1\text{ mm}$) és nagy lyukkal ($7.5\text{ mm} \times 1\text{ mm}$), illetve a nagy lyuk elé behelyezett körlapalakú íriszekkel ($7,5\text{ mm}$ és $9,2\text{ mm}$ átmérőjű lyukak). Ezek után összehasonlítóképpen megmértem egy régi Jeol üreg és csatolóelem csatolását. Az egyes összeállításokban bemutatom az elérhető $Q_{csatolás}$ és a hozzá tartozó Q_0 értékeket. A csatolás folytonosan volt változtatható, minden összeállításban 5-10 ponton végeztem mérést.



4.11. ábra. Kis lyukkal megvalósítható csatolások



4.12. ábra. Nagy lyukkal megvalósítható csatolások

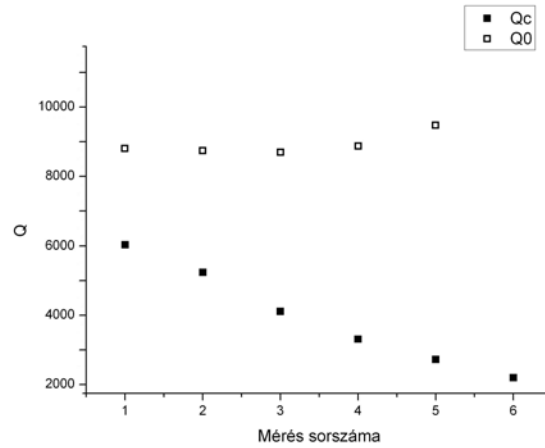


4.13. ábra. 7,5-ös átmérőjű lyukkal megvalósítható csatolások

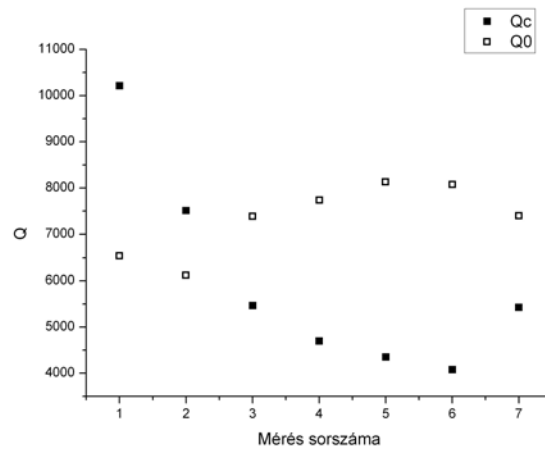
Összeállítás	max. $Q_{csatolás}$	min. $Q_{csatolás}$	max. Q_0	min. Q_0
□ Kis lyukkal	7872	4330	10810	9344
□ Nagy lyukkal	2620	1650	21307	9660
∅7,5mm-es lyuk	58907	14339	8364	7826
∅9,2mm-es lyuk	6040	2199	11516	8694
DPPH mintával	10214	4078	8123	6122
Jeol csatolás	5152	1284	4017	3442

4.4. táblázat. Megvalósítható Q-k értéke a csatolással együtt

Az üres üregekre $Q_0 = Q_{üreg}$. Az 4.5. és a 4.8. összefüggések alapján számítható egy üres üregben, hogy milyen Q'_{minta} esetén lesz kritikus a csatolás. Tehát üres ürege:



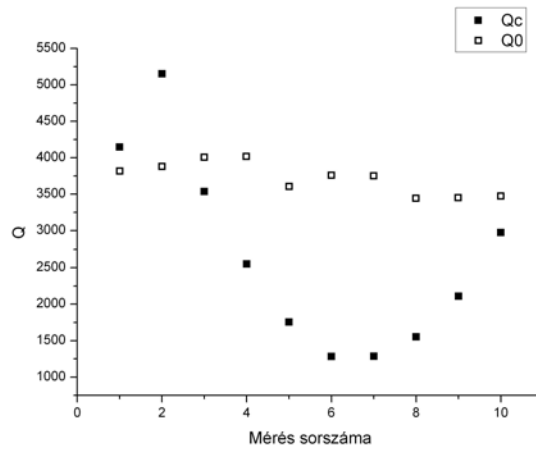
4.14. ábra. 9,2-es átmérőjű lyukkal megvalósítható csatolások



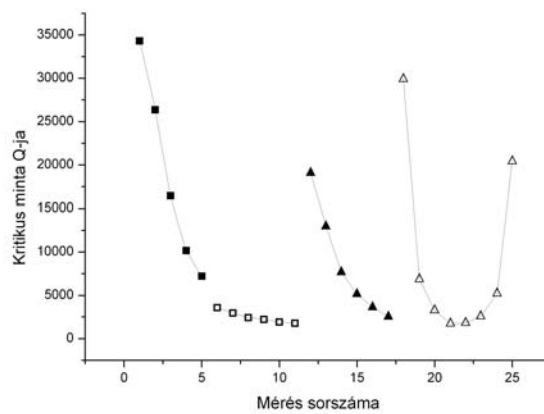
4.15. ábra. Kis lyukkal megvalósítható csatolás

$$\frac{1}{Q_0} + \frac{1}{Q'_{minta}} = \frac{1}{Q_{csatolás}} \quad (4.16)$$

A 4.17. ábrán látható eredmények alapján az új üregeken elérhető csatolással lefedhető a teljes mintatartomány, ami a Jeol üregeggel mérhető. A minimális Q_{minta} érték az új üregekre 1788, a Jeol üregekre 1949. Az eredmények alapján az látható, hogy az új üregeken megvalósítható csatolás hasonló mértékű, mint amelyet a Jeol ürege esetében tapasztalunk, viszont a régi csatolóelem kisebb mértékben változtatja meg a Q_0 -t.



4.16. ábra. A Jeol csatolóelemmel megvalósítható csatolások



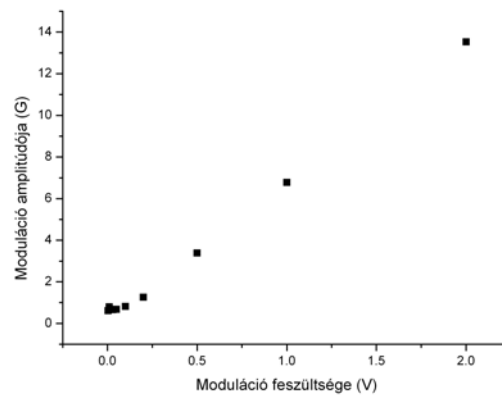
4.17. ábra. Kritikus csatoláshoz szükséges minta Q-ja (teli négyzet - kis lyuk; üres négyzet - nagy lyuk; teli háromszög - 9,2-es lyuk; üres háromszög - Jeol üreg)

4.4. Mérések az új üreggel

Hasonlóan a megnövelt modulációs üreggel bemutatott mérésekhez, az új üreggel is végeztem méréseket. Az első mérés a moduláció nagyságának felmérésére irányult. A nagy modulációs üreg vizsgálata óta a modulációhoz szükséges áramot biztosító erősítő meghibásodott. Az új erősítő feszültség-áram karakterisztikája más, mint a korábbié, az erősítőre maximálisan rákapcsolható feszültség 2 V.

Jogosan feltételezhető, hogy az új üreg adott áramerősség mellett ugyanakkora modulációt valósítana meg, mint a nagy modulációs üreg, mert ugyanazokat a modulációs rudakat alkalmazza, változatlan összeállításban.

A nagy modulációs üreghez hasonlóan megmértem a különböző feszültségekhez tartozó modulációkat.



4.18. ábra. Moduláció az új üreggel

A modulációs feszültség-modulációs amplitúdó karakterisztika a 4.18. ábrán látható. A maximálisan elérhető moduláció 13,5 G, ami kis mértékben nagyobb a korábban használt erősítővel elért értéknél.

Az új üreg alkalmazásával is megpróbálkoztam a céziummal dópolt grafit minta jelének megméréseivel. Ehhez az üreggel elérhető legnagyobb csatolást alkalmaztam, ami a nagy lyuk használatát jelenti, hozzáadott írisz nélkül. A csatolóelemmel is a legnagyobb elérhető csatolást állítottam be. Először üresen lemértem az üreg háttérét (4.19. ábra), majd a mintát az üreg közepére helyezve, a minta jelét (4.21. ábra), illetve a mintát 10 mm-rel az üreg közepe fölé helyezve (4.20. ábra).

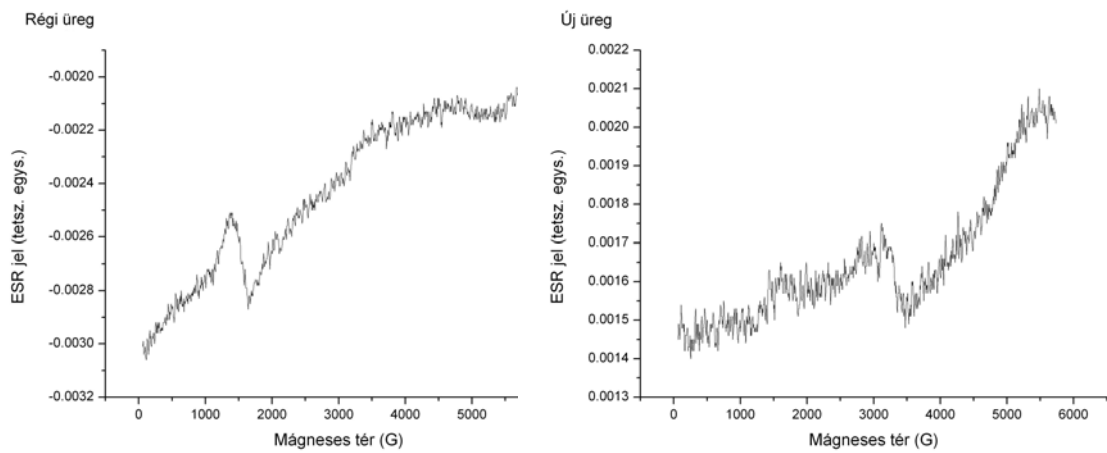
Ezeket a méréseket megismételtem a régi üreggel. A felvett spektrumokon látszik, hogy a háttér jelének intenzitása csökken, ha a terhelő mintát az üregbe helyezzük. A 10 mm-rel feljebb helyezett minta kisebb mértékben befolyásolja a háttér jelét, de a minta jele is kisebb.

Látható a spektrumokon, hogy a legjobb mérést az új üreg közepére helyezett mintával

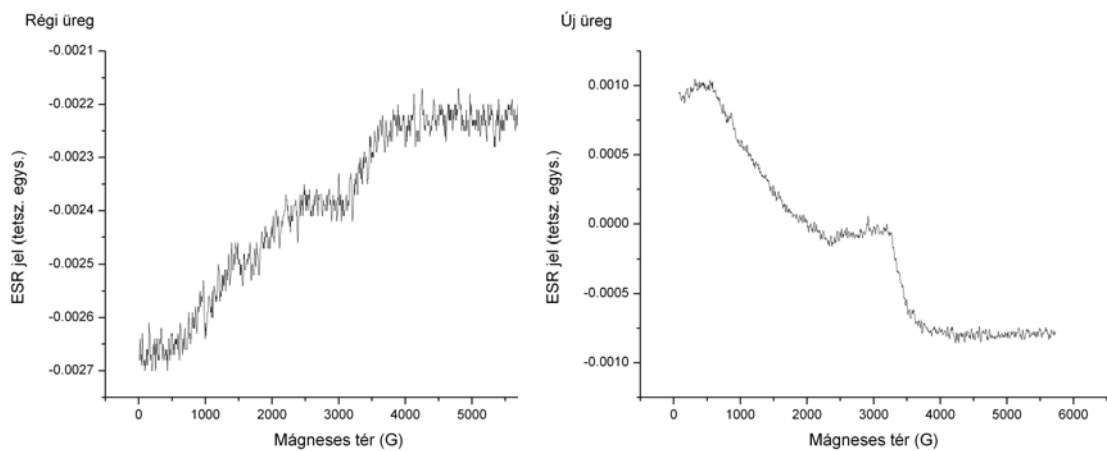
tudtam elvégezni. A spektrumokra derivált Lorentz-függvény illesztettem, melynek paraméterei:

- a háttérből származó jel helye: $3404,1 \pm 13,3$ G
- a háttérből származó jel félértékszélersége: $927,3 \pm 30,5$ G
- a céziumos mintából származó jel helye: $3300,7 \pm 7,0$ G
- a céziumos mintából származó jel félértékszélrsége: $920,0 \pm 14,5$ G

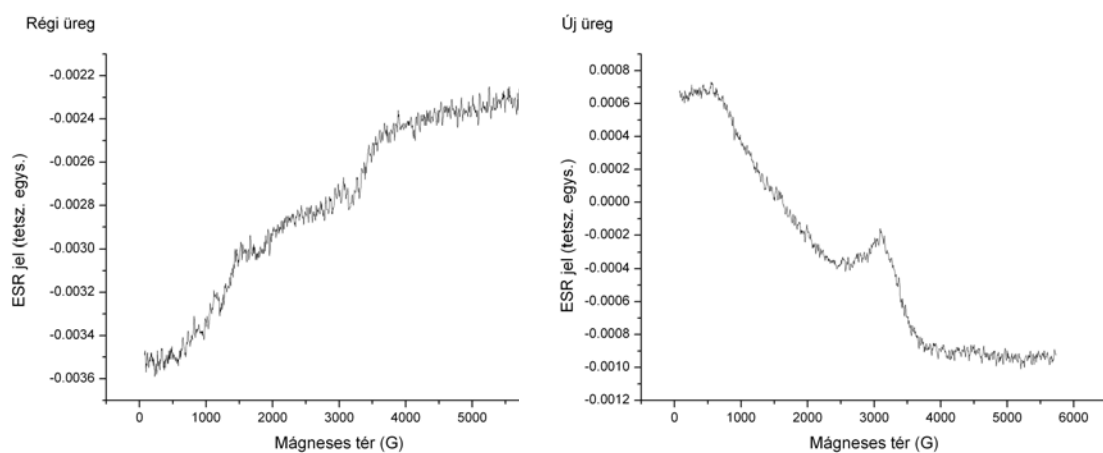
Látható, hogy az új eszközökkel sikeres mérést tudtam végezni a céziummal dópolt grafit mintáról. Ennek a mintának az ESR spektruma a mai napig nem publikált.



4.19. ábra. Az üreg háttérjelének mérése a régi üreggel (8-as átlag) és az új üreggel (10-es átlag)



4.20. ábra. A céziummal dópolt grafit minta mérése, a mintát az üreg közepepe fölött 10 mm-rel helyezve a régi üreggel (7-as átlag) és az új üreggel (10-es átlag)



4.21. ábra. A céziummal dópolt grafit minta mérése, a mintát az üreg közepére helyezve a régi üreggel (10-as átlag) és az új üreggel (10-es átlag)

5. fejezet

Összefoglalás

Szaktervezésemben bemutattam az elektron spin rezonancia spektrométer alapvető felépítését, különös tekintettel a mikrohullámú elemekre. Bemutattam a bevezetőben leírt célok megoldására irányuló törekvéseimet. A következőben megvizsgálom, hogy a szaktervezésem elején megfogalmazott célokat milyen mértékben sikerült megvalósítanom.

- Sikerült megnövelt mágneses modulációt elérnem, új modulációs tekercs megépítésével, de ezzel önmagában nem sikerült a céziummal dópolt grafit mintáról spektrumot felvenni. Az új üregben is használtam a megnövelt modulációjú összeállítást.
- Bemutattam egy új üreg tervezésének módját, és megmutattam, hogy az új üreg tulajdonságai hasonlóak a gyári üregekéhez.
- Ismertettem a mikrohullámok üregbe való csatolásának alapvető összefüggéseit. Bemutattam az új üreghez tartozó csatolási megoldás felépítését. A tapasztalat az volt, hogy az általam használt módszerrel megvalósítható olyan mértékű csatolás, amilyen az eredeti Jeol üregen alkalmazott csatolás. A nagyobb csatolást nem valósítottam meg. Lehetőség lett volna az üregre nagyobb lyukat vágni, de ez jobban károsította volna az üreget, így kisebb Q -t kaptunk volna. A mért mintához elegendő volt ekkora mértékű csatolás, annak ellenére, hogy nagyon terhelő mintát vizsgáltunk. Az én megoldásomban az íriszt cserélem le két nagyon különböző Q -jú mintára, azonban mechanikailag jelentősen könnyebben valósítható meg és stabilabb, mint a korábbi csatolóelem. Az ismertett összefüggések alapján megértettem a csatolások működését, a jövőben új csatolóelemek tervezése ezek alapján céltudatosan folyhat.
- Az új üreg végső összeállításában sikeres mérést végeztem a céziummal dópolt grafit mintáról, amely a korábbi eszközökkel nem lett volna lehetséges.

Hivatkozások

- [1] Fabio Zulli Laura Andreozzi, Ciro Autiero and Marco Giordano. Design, Construction and Testing of a Microwave Cavity for Linear and Non-Linear ESR Spectroscopy at 4.5 GHz Operating in TE₁₀₂ Mode. *Journal of Microwaves and Optoelectronics*, 4:55–60, 2005.
- [2] Rolf Schuhman Rene Tschaggelar Jeffrey Harmer Jörg Forrer, Inés García-Rubio. Cryogenic Q-band (35 GHz) probehead featuring large excitation microwave fields for pulse and continuous wave electron paramagnetic spectroscopy: Performance and applications. *Journal of Magnetic Resonance*, 190:280–291, 2008.
- [3] C. P. Slichter. *Principles of Magnetic Resonance*. Springer-Verlag, New York, 3rd ed. 1996 edition, 1989.
- [4] C. P. Poole. *Electron Spin Resonance*. John Wiley & Sons, New York, 1983 edition, 1983.