

Puls-ESR-Spektrometer mit Loop-Gap-Resonator

Autor(en): **Forrer, J.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins, des Verbandes Schweizerischer Elektrizitätsunternehmen = Bulletin de l'Association Suisse des Electriciens, de l'Association des Entreprises électriques suisses**

Band (Jahr): **75 (1984)**

Heft 21

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-904496>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Puls-ESR-Spektrometer mit Loop-Gap-Resonator

J. Forrer

Nach einer kurzen Einführung in die Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) werden deren Nachweismethoden mit einer Mikrowellenbrücke im Frequenzbereich (konventionelle ESR-Spektroskopie) sowie im Zeitbereich (gepulste ESR-Spektroskopie) erläutert. Ein neuartiger Resonatortyp sowie das Spektrometer zum Nachweis von Elektronen-Spin-Echo-Signalen werden beschrieben.

L'article présente d'abord une brève introduction à la résonance du spin d'électrons (RSE), puis l'explication des méthodes de preuve avec pont à micro-ondes dans le domaine des fréquences (spectroscopie classique à RSE), ainsi que de celles du domaine temporel (spectroscopie RSE à pulsations). Il décrit ensuite un nouveau type de résonateur et le spectromètre pour prouver la présence d'échos du spin d'électrons.

Vortrag an der Tagung vom 15. Mai 1984 des IEEE Swiss Section Chapter on Electromagnetics and Microwaves (AP-MTT).

Adresse des Autors

J. Forrer, Laboratorium für Physikalische Chemie, ETH-Zentrum, 8092 Zürich.

1. Einleitung

Paramagnetische Verbindungen besitzen ungepaarte Elektronen. In einem statischen Magnetfeld mit der magnetischen Induktion B_0 verhalten sich diese Elektronen, stark vereinfacht, wie mikroskopisch kleine Stabmagnete, die sich parallel oder antiparallel zu B_0 ausrichten können. Man spricht in diesem Zusammenhang vom Spin der Elektronen. Die Energiedifferenz ΔE dieser beiden Zustände ist dabei proportional zu B_0 (Fig. 1).

$$\Delta E \sim B_0 \quad (1)$$

Die Elektronenspins können durch Einstrahlung eines elektromagnetischen Wechselfeldes der Frequenz ν veranlasst werden, ihren Energiezustand zu ändern, falls die Beziehung

$$\Delta E = h \nu \quad (2)$$

(h : Plancksche Konstante) erfüllt ist. Für freie ungepaarte Elektronen gilt dann die Resonanzbedingung

$$\nu_0 = 2,8 \cdot 10^6 B_0 \quad (3)$$

Es hat sich aus Empfindlichkeitsgründen als zweckmässig erwiesen, ν_0

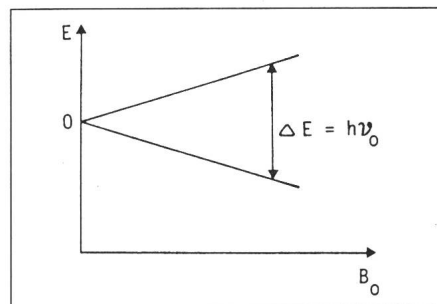


Fig. 1 Energiedifferenz der beiden Spinzustände als Funktion des statischen Magnetfeldes

E Energie der Elektronenspins
 B_0 statisches Magnetfeld (magnetische Induktion)

im Mikrowellenfrequenzgebiet zu wählen. Die meisten kommerziellen ESR-Spektrometer arbeiten im X-Band, d.h. bei 8,8...9,5 GHz, so dass für freie Radikale das Feld $B_0 = 0,3$ Tesla beträgt.

2. Nachweis der Elektronen-Spin-Resonanz

2.1 CW-Experiment (Continuous Wave)

Das erste Elektronen-Spin-Resonanz-Experiment wurde 1944 durch E.K. Zavoisky durchgeführt [1]. Durch die rasante Entwicklung der Mikrowellenelektronik während des Zweiten Weltkrieges wurde es möglich, diese Elektronen-Spin-Resonanz, kurz ESR genannt, relativ einfach nachzuweisen. Seither ist die ESR-Spektroskopie eine weitverbreitete Technik an Universitäten und Hochschulen geworden. Jährlich werden Tausende von Arbeiten veröffentlicht, in denen unter anderem Verbindungen der Übergangsmetallionen und seltener Erden sowie Halbleiter und Gitterdefekte, Probleme um die Photosynthese und der Bioenergie untersucht werden.

Im konventionellen ESR-Experiment wird die Probe einem kontinuierlichen Mikrowellenfeld B_1 mit konstanter Frequenz f_0 ausgesetzt und dabei gleichzeitig durch langsame Variation des statischen Magnetfeldes B_0 die Resonanzfrequenz ν_0 (Gl. 3) geändert. Die durch ein Klystron erzeugte Mikrowellenenergie wird dabei reflexionsfrei in einen geeigneten Resonator, der die Probe enthält, eingekoppelt (kritische Kopplung). Die Klystronfrequenz wird automatisch mit einem Stabilitätsfaktor von typisch 10^{-6} auf die (elektrische) Resonanzfrequenz des Resonators f_0 stabilisiert. Die benötigte Mikrowellenleistung ist von der zu untersuchenden Probe und

der Messtemperatur abhängig und liegt zwischen -40 dBm und $+25$ dBm.

Sobald sich die Resonanzfrequenz ν_0 (3) der Resonanzfrequenz f_0 des Resonators nähert, ändert sich der Gütefaktor Q des Resonators, da die Probe Mikrowellenenergie absorbiert. Es tritt eine Verstimmung ein, die eine Reflexion zur Folge hat, welche dem ESR-Signal entspricht. Deren Amplitude ist durch folgenden Ausdruck gegeben [2]:

$$S = \eta Q \chi'' \sqrt{P_0} \quad (4)$$

Dabei bedeuten Q der Gütefaktor des Resonators, η der Füllfaktor, P_0 die Mikrowellenleistung und χ'' der Imaginärteil der Hochfrequenzsuszeptibilität, wobei für η gilt:

$$\eta = \frac{\int B_1^2 dV}{\int B_1^2 dV} \quad (5)$$

Probe Resonator

2.2 Puls-ESR-Experiment

Das erste erfolgreiche Puls-ESR-Experiment gelang *Blume* im Jahre 1958 in den USA [3].

Da sowohl die Anrege- wie Messzeiten im Nanosekundenbereich liegen, stellt das Pulsexperiment hohe technologische Anforderungen an die elektronischen Schaltkreise, weshalb auch lange Zeit ESR-Spektrometer zum Nachweis von Elektronen-Spin-Echos (ESE) nur mit grossem Aufwand zu bauen waren.

2.3 2-Puls-Experiment

Anhand der Figuren 2 und 3 soll das einfachste Experiment zur Erzeugung eines Echosignals (Hahn-Echo) [4] beschrieben werden. Im thermischen Gleichgewicht zeigt der makroskopische Magnetisierungsvektor (Summe der magnetischen Momente aller ungepaarten Elektronen) entlang dem äusseren Magnetfeld B_0 in z -Richtung (Fig. 3a). Man verwendet nun ein Koordinatensystem, das mit der Mi-

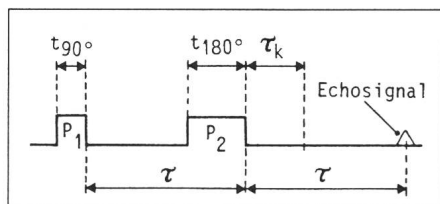
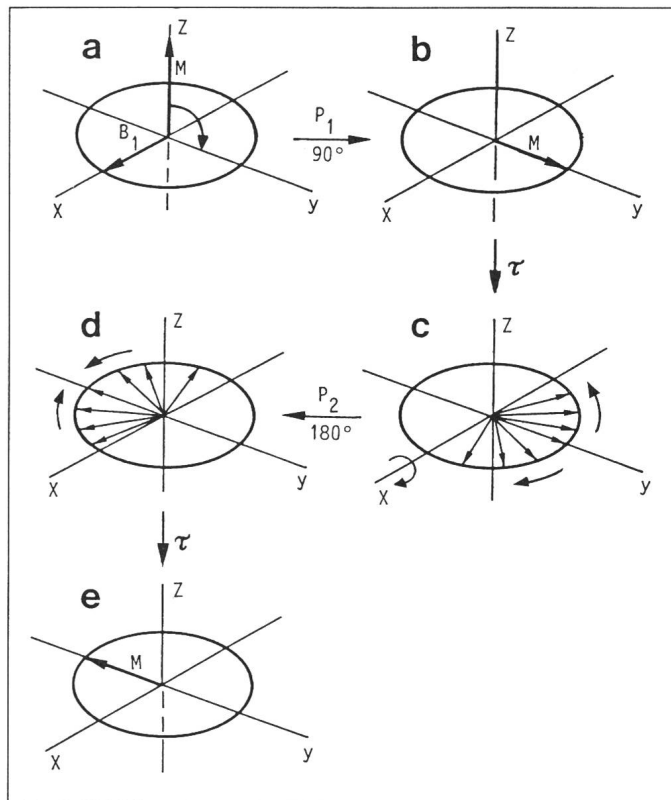


Fig. 2 Mikrowellenpulssequenz zur Erzeugung eines Elektronen-Spin-Echos

P_1 90°-Anregungspuls
 P_2 180°-Anregungspuls
 τ_k Totzeit des Spektrometers

Fig. 3 Bildung des Elektronen-Spin-Echos im rotierenden Koordinatensystem Beschreibung im Text



krowellenfrequenz f_0 um die z -Achse rotiert. Von diesem Koordinatensystem aus gesehen wird durch einen kurzen Mikrowellenimpuls P_1 (typische Pulsdauer $t_{90^\circ} = 5 \dots 50$ ns) der Magnetisierungsvektor M von der z -Achse in die y -Achse gedreht. Der Zusammenhang zwischen Drehwinkel α , magnetischer Flussdichte B_1 und t_{90° ist gegeben durch

$$\alpha = \gamma_e B_1 t_{90^\circ} \quad (6)$$

wobei γ_e eine Konstante, das sog. gyromagnetische Verhältnis, ist, und bei der Drehung um 90° $\alpha = \pi/2$ zu setzen ist.

Aufgrund der Inhomogenität des Magnetfeldes, verursacht durch die Kernspins, die die Elektronen beeinflussen, wird der Magnetisierungsvektor M in kurzer Zeit in der x - y -Ebene aufgefächert (Fig. 3c) und kann nach $10 \dots 200$ ns (für Festkörperproben) nicht mehr beobachtet werden. Wird nach einer Zeit τ der Puls P_2 von der Länge $t_{180^\circ} = 2t_{90^\circ}$ angelegt, so werden alle Magnetisierungsvektoren um weitere 180° um die x -Achse gedreht (Fig. 3d). Dadurch werden die Magnetisierungsvektoren wieder fokussiert, d.h. der Fächer schliesst sich wieder, so dass nach einer Zeit τ (Fig. 3e) eine kohärente Mikrowellenemission, das Elektron-Spin-Echo, beobachtet werden kann.

3. Elektronen-Spin-Echo-Spektrometer

Eines der ersten Spektrometer zum Nachweis von Elektronen-Spin-Echos im Mikrowellengebiet wurde im Jahre 1965 von *Mims* [5] gebaut. Kommerzielle Puls-Spektrometer sind bis heute noch keine erhältlich, und erst seit dem Erscheinen von schnellen Mikrowellenschaltern und rauscharmen Mikrowellenverstärkern wurde der Bau empfindlicher ESE-Spektrometer mit hoher Zeitaufösung möglich.

Die wichtigsten Teile eines ESE-Spektrometers sind Mikrowellenbrücke, Pulssequenzgenerator, Boxcar-Integrator, Mikrowellenresonator und Computer.

Mikrowellenbrücke

Die Figur 4 zeigt das Blockdiagramm eines selbstgebauten ESE-Spektrometers. Die Mikrowellenbrücke besteht aus dem Referenz-, dem CW-, dem Pump- und dem Empfangsarm sowie aus dem Resonator. Mit Ausnahme des Resonators sind alle Komponenten kommerziell erhältlich. Mit diesem Spektrometer können sowohl Spin-Echo als auch CW-Signale aufgenommen werden. Für die Untersuchung des zeitlichen Verhaltens des ESR-Signals (Spin-Echos) ist es vorteilhaft, zuerst eine Resonanzlinie mit Hilfe der CW-Technik zu suchen.

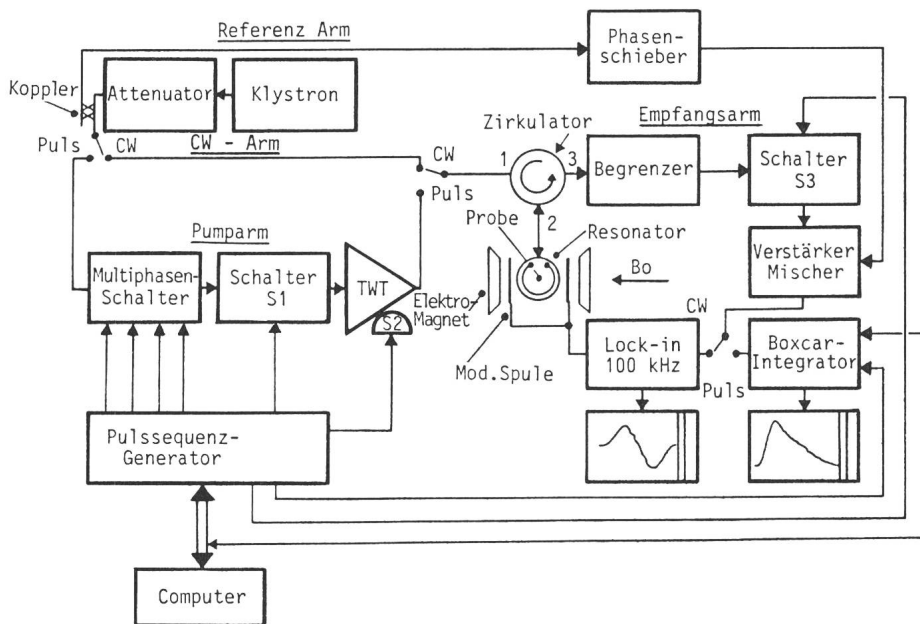


Fig. 4 Vereinfachtes Blockdiagramm des Elektronen-Spin-Echo-(ESE)-Spektrometers

Dazu wird Mikrowellenleistung vom Klystron über den CW-Arm via Zirkulatortore 1 und 2 in den Resonator eingekoppelt (Schalterstellung CW).

In der Nähe der Resonanzfrequenz f_0 wird Leistung vom Resonator reflektiert und über die Zirkulatortore 2 und 3 dem Empfangsarm zugeführt, wo sie verstärkt und mit dem Signal vom Referenzarm demoduliert wird. Begrenzer und Schalter S3 sind dabei nicht wirksam.

Zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses wird das statische Magnetfeld mit einem 100-kHz-Feld, das vom Lock-in-Verstärker über Luftspulen induziert wird, schwach moduliert. Zum Nachweis des ESR-Signals ist deshalb noch eine zweite Demodulation im Lock-in-Verstärker erforderlich, die am Schluss zum Signalnachweis als Funktion von B_0 führt. Ist eine Resonanz gefunden, kann anschliessend ihr Verhalten als Funktion der Zeit τ (Fig. 2) untersucht werden. Im einfachsten Fall geschieht dies, wie gezeigt wurde, mit einem 2-Puls-Echonachweis. Dazu wird das Spektrometer auf Pulsbetrieb umgeschaltet (Schalterstellung Puls). Die MW-Leistung gelangt nun über den Pumparm zum Resonator. Dieser besteht aus dem Multiphasenschalter, dem Schalter S1 und dem Wanderfeldröhrenverstärker¹⁾. Mit den beiden

Schaltern werden Mikrowellenpulse mit programmierbaren Phasenwinkeln in bezug auf das Referenzsignal mit Anstiegs- und Abfallzeiten von weniger als 2 ns erzeugt. Diese kurzen Schaltzeiten werden mit PIN-Diodenschaltern, die mit schnellen ECL-Treibern angesteuert werden, erzielt. Die MW-Phase kann in Stufen von $11,25^\circ$ geschaltet werden. Der TWT-Verstärker weist eine Verstärkung von 60 dB auf. Je nach Resonatortyp und Pulslänge sind Pulsleistungen bis zu 1 kW erforderlich. Der Schalter S2 besteht aus einem speziell für diese Anwendung entwickelten TWT-Gittermodulator, der es erlaubt, den TWT-Verstärker in weniger als 25 ns vom Verstärkungs- in den Sperrbetrieb zu schalten. Dies hat zur Folge, dass auch die hohe Ausgangsleistung, wie man sie bei diesen Leistungsröhren findet, sehr schnell (typisch 30 ns) auf das thermische Rauschniveau abgesenkt wird. Für den Empfang von Echosignalen ist dies von grosser Bedeutung, da somit die Totzeit τ_K des Spektrometers (Fig. 2) nur noch durch die Resonatorgüte Q bestimmt wird.

Die verstärkten MW-Pulse werden trotz optimaler Anpassung an den Resonator teilweise reflektiert und gelangen in den Empfangsarm. Durch einen Begrenzer (Limiter) mit kurzer Erholzeit (typisch 15 ns) sowie Schalter S3 (gleicher Typ wie S1) wird verhindert, dass diese Störpulse in den empfindlichen Mikrowellenvorverstärker gelan-

gen. Das Echosignal, das nach einer Zeit 2τ von der Probe im Resonator über die Zirkulatortore 2 und 3 gesendet wird, erfährt im rauscharmen Ga-As-FET-Mikrowellenverstärker (Rauschzahl 3,5 dB) eine Verstärkung von 30 dB, bevor es im Mischer demoduliert wird.

4. Boxcar-Integrator

Der Empfang des Echosignals erfolgt durch einen Zweikanal-Boxcar-Integrator. Der erste Empfangskanal tastet das Echo (Fig. 2) zur Zeit 2τ während einer einstellbaren Öffnungszeit (Zeitfenster) $t_{AD} = 2 \dots 50$ ns ab, und akkumuliert n gleiche Experimente. Die Zahl n wird in Hinsicht auf die gewünschte Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses des Echos gewählt.

Mit dem zweiten Empfangskanal wird analog dazu die Basislinie, d.h. ein Signal ausserhalb der Umgebung von 2τ , abgetastet. Die Subtraktion der Basislinie vom Signal ergibt das gewünschte Echosignal, welches als Funktion der Zeit τ (Fig. 2) in wählbaren Zeitinkrementen $\Delta\tau$ (1...1000 ns) ausgeschrieben oder vom Computer gespeichert wird.

Der Pulssequenzgenerator

Die Zeitbasis für das Pulsexperiment wird vom computergesteuerten Pulssequenzgenerator gegeben. Dieser erzeugt neben den Pulssequenzen für den Schalter S1 und den Multiphasenschalter auch das Triggersignal für den Boxcar-Integrator sowie die Steuerpulse für die Schalter S2 und S3.

5. Mikrowellenresonator

Als das Herz des Spektrometers wird oft der Mikrowellenresonator bezeichnet. In konventionellen Spektrometern werden praktisch immer Hohlraumresonatoren mit unbelasteten Gütefaktoren von 2000...10 000 eingesetzt, die mit den Zylindermodi TE_{011} und TM_{110} sowie dem Rechteckmodus TE_{102} leicht erreicht werden. Im ESE-Experiment ist man jedoch daran interessiert, die Güte Q tief zu halten, um kurze Ausschwingzeiten zu erreichen. Bei den erwähnten Hohlraumresonatoren und kritischer Ankopplung liegen diese Zeiten bei 1 bis 10 μ s.

Schon in früheren Jahren [6] wurden für spezielle Anwendungen Hohlraumresonatoren durch abgewandelte

¹⁾ Travelling-Wave-Tube(TWT-)Verstärker

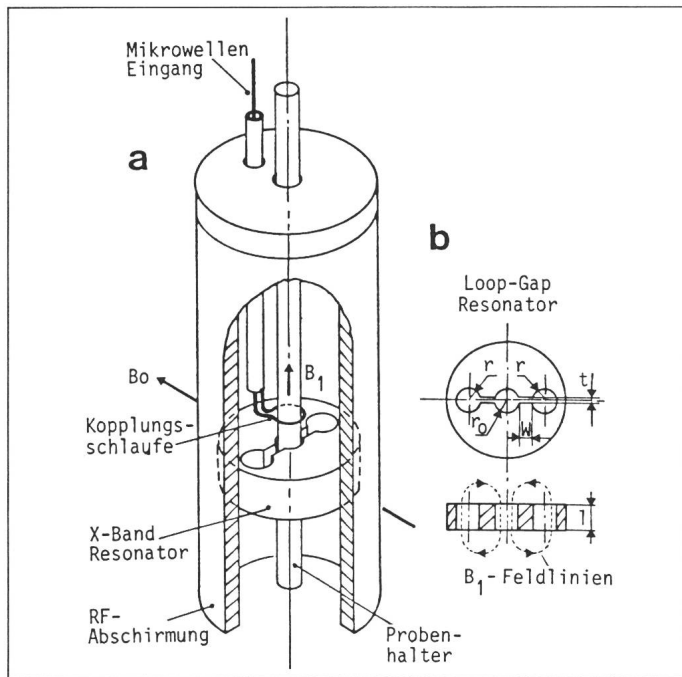


Fig. 5
9,2-GHz-Mikrowellenresonator

- a mit Halterrohr und Einkopplungsschleife
b Massbild des Loop-Gap Resonators
 $r = 2,3 \text{ mm}$
 $r_0 = 2,5 \text{ mm}$
 $t = 0,9 \text{ mm}$
 $w = 2,5 \text{ mm}$
 $l = 6 \text{ mm}$

$$f_0 = \frac{c}{2 \cdot \pi \cdot r_0} \sqrt{\frac{n \cdot t \left(1 + \frac{r_0^2}{n \cdot r^2}\right)}{\pi \epsilon_1 w}} \quad (7)$$

- n = Anzahl Löcher
 $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$
 ϵ_1 = Dielektrizitätskonstante

Die Streufeldeinflüsse auf die Resonanzfrequenz werden dabei vernachlässigt.

Die Erfahrung zeigt, dass mit dieser Näherungsformel durchaus befriedigende Resultate erzielt werden können. Korrekturen der Resonanzfrequenz lassen sich durch geringe mechanische Veränderungen erreichen. Mit Hilfe dieses revolutionären Resonatortyps kann einerseits auf Grund des tiefen Gütefaktors und andererseits durch die hohen ηQ -Werte (4) die Empfindlichkeit enorm erhöht werden. Zudem werden dank der hohen magnetischen Flussdichte B_1 im Loop-Gap-Resonator Anregungspulse (t_{90° , t_{180°) mit viel höherem Wirkungsgrad erzielt.

Leitungsresonatoren ersetzt. Mit diesem ist es gelungen, das Resonatorvolumen annähernd auf das Volumen der Probe zu reduzieren und somit den Füllfaktor η (5) um einen Faktor 20 bis 100 gegenüber den Hohlraumresonatoren zu erhöhen, wobei Q -Faktoren von 200 bis 1000 erreicht werden.

Ein neuer Resonatortyp, der unter dem Namen Loop-Gap-Resonator bekannt wurde [7], ist in Figur 5a dargestellt. Der eigentliche Resonator besteht aus einer versilberten Keramikscheibe mit einem Mittelloch und zwei Seitenlöchern, die durch zwei Schlitzte miteinander verbunden sind. Die Mikrowellenleistung wird über einen Koaxialleiter via Kopplungsschleife an das Mittelloch angekoppelt. Kriti-

sche Kopplung wird durch Verschieben der Kopplungsschleife entlang der Probenachse erreicht. Die B_1 -Feldlinien verlaufen parallel zur Probenachse durch das mittlere Loch und durch die Seitenlöcher (Fig. 5b). Das E -Feld ist im wesentlichen auf die beiden Schlitzte konzentriert. Um Magnetfeldflusstörungen und eine Mikrowellenabstrahlung zu verhindern, wird der Resonator mit einem Schild aus Silber abgeschirmt. Dieser ist auf dem Halterrohr elektrolytisch aufgebracht.

Die Resonanzfrequenz f_0 des Resonators kann mit der folgenden Gleichung [8], die aus den Grundgleichungen für ein unendlich langes Solenoid und einen Plattenkondensator folgt, approximativ berechnet werden:

Literatur

- [1] E. Zavoisky: Spin-magnetic-resonance in paramagnetics. Journal of Physics (Moscow/USSR) 9(1945)3, p. 245.
- [2] G. Feher: Sensitivity considerations in microwave paramagnetic resonance absorption techniques. Bell. Syst. Techn. J. 36(1957)2, p. 449...484.
- [3] R.J. Blume: Electron spin relaxation times in sodium-ammonia solutions. Physical Review 109(1958)6, p. 1867...1873.
- [4] E.L. Hahn: Spin echos. Physical Review 80(1950)-, p. 580...594.
- [5] W.B. Mims: Electron echo methods in spin resonance spectrometry. Review of Scientific Instruments 36(1965)10, p. 1472...1479.
- [6] J.F. Reichert and J. Townsend: Dynamic nuclear enhancement in metallic sodium. Physical Review 137(1965)2A, p. A 476...A 482.
- [7] W.N. Hardy and L.A. Whitehead: Split-ring resonator for use in magnetic resonance from 200-2000 MHz. Review of Scientific Instruments 52(1981)2, p. 213...216.
- [8] W. Froncisz and J.S. Hyde: The loop-gap resonator: A new microwave lumped circuit ESR sample structure. Journal of Magnetic Resonance 47(1982)3, p. 515...521.