Vilniaus universiteto
Fizikos fakulteto

Taikomosios elektrodinamikos ir
telekomunikacijų institutas

Paulina Verbaitytė

SUPERLAIDŽIŲ MIKROREZONATORIŲ EPR SPEKTROSKOPIJAI TYRIMAI

Bakalauro studijų baigiamasis darbas

Elektronikos ir telekomunikacinių technologijų
studijų programa

Studentė	Paulina Verbaitytė
Leisti ginti	2023-05-25
Darbo vadovas	doc. Mantas Šimėnas
Instituto direktorius	prof. Robertas Grigalaitis

Vilnius 2023

Turinys

Įvadas 1
1. Literatūros apžvalga 2
1.1. Nuolatinės veikos EPR 2
1.2. Mikrobangų rezonatoriai 3
1.3. Trimačiai rezonatoriai 5
1.4. Dvimačiai rezonatoriai 6
2. Metodologija 9
2.1. Modeliavimo metodika 9
2.2. Eksperimento metodika 9
3. Rezultatai 11
3.1. Tiriamų mikrorezonatorių geometrija 11
3.2. Juostelinės linijos atvejis 12
3.3. Dielektrinio trimačio rezonatoriaus atvejis 13
3.4. Eksperimentinis spiralinių mikrorezonatorių tyrimas 17
Išvados 22
Literatūra 23
Summary 25

Įvadas

Elektronų paramagnetinis rezonansas (EPR) – magnetinio rezonanso spektroskopijos metodas plačiai naudojamas fizikos, medžiagotyros, chemijos, biologijos, medicinos ir kitose srityse. EPR reiškinys pasireiškia, kai medžiagoje esantys paramagnetinių centrų magnetiniai momentai sąveikauja su išoriniu magnetiniu lauku bei mikrobangų spinduliuote [1,2].

Dėl gana silpnos magnetinių momentų sąveikos su išoriniais laukais, EPR spektroskopija pasižymi mažu jautrumu. Dėl šios priežasties, norint gauti EPR spektrą, tiriamoji sistema turi turėti pakankamai didelį kiekį sukinių (~10^{12} eilės). EPR jautrumo didinimas yra svarbus žingsnis šios spektroskopijos plėtojime ir taikyme. Pastaruoju metu itin didelis EPR jautrumas buvo pasiektas naudojant planarinius superlaidžius mikrorezonatorius, tačiau jų panaudojimas galimas tik prie itin žemų temperatūrų (< 4 K) [3]. Dėl šios priežasties tokie mikrorezonatoriai yra gana prastai suderinami su įprastiniais EPR eksperimentais, kurie yra atliekami prie aukštesnės temperatūros. Tai skatina naujų mikrorezonatorių tyrimus [4].

Šio darbo tikslas yra sumodeliuoti planarinių spiralinių mikrorezonatorių, pagamintų iš aukštos temperatūros superlaidininko, sąveiką su mikrobangų perdavimo linijomis bei eksperimentiškai ištirti tokius mikrorezonatorius ir taip įvertinti jų pritaikymo galimybes EPR spektroskopijoje.

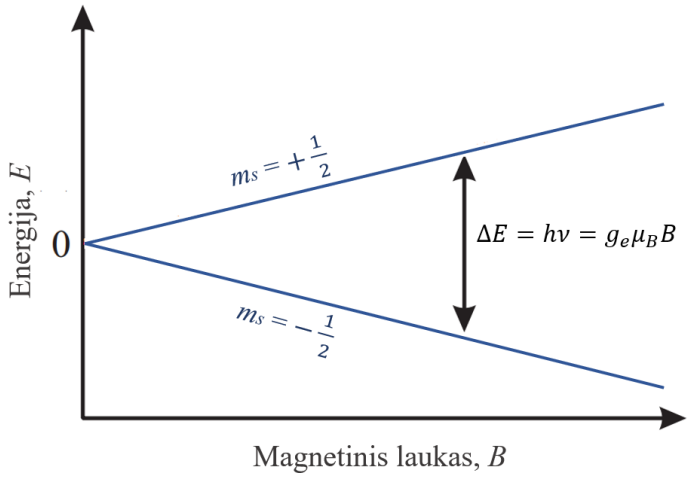
1. Literatūros apžvalga

1.1. Nuolatinės veikos EPR

Elektronų paramagnetinis rezonansas yra spektroskopijos metodas, skirtas tirti medžiagas, kurios turi nesuporuotų elektronų sukinių. Elektronas turi sukinį $S = \frac{1}{2}$, kuris magnetiniame lauke turi dvi $m_s = \pm\frac{1}{2}$ komponentes. Šios komponentės taip pat atitinka dvi skirtingas energijos būsenas. Šis elektrono energijos būsenų skilimas dėl sąveikos su magnetiniu lauku vadinamas Zėmano efektu [5]. Elektronas yra mažesnės energijos būsenoje, kai jo magnetinis momentas nukreiptas magnetinio lauko kryptimi, $m_s = -\frac{1}{2}$, ir didesnės energijos būsenoje, kai magnetinis momentas nukreiptas priešinga kryptimi, $m_s = +\frac{1}{2}$ (žr. 1 pav.). Energijos skirtumas tarp šių dviejų lygmenų yra išreiškiamas [1,6]:

$$\Delta E = B g_e \mu_B \Delta m_S = B g_e \mu_B = h\nu, \tag{1}$$

kur ΔE – energijos skirtumas, B – magnetinis laukas, μ_B – Boro magnetonas, g_e – laisvojo elektrono g – faktorius lygus $g_e = 2.0023$, Δm_S – magnetinio momento komponenčių skirtumas, h – Planko konstanta, ν – dažnis.

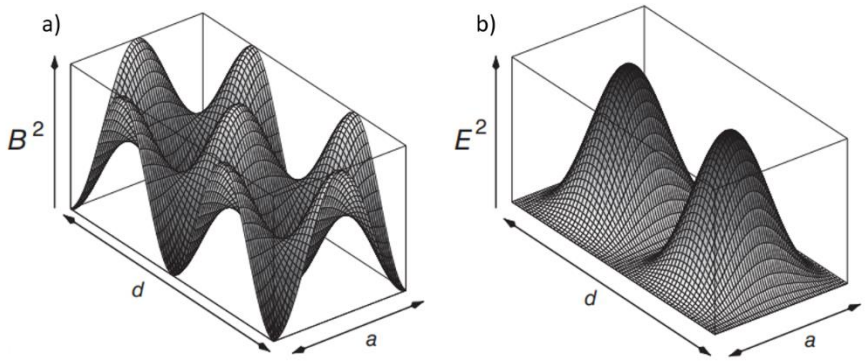


1 pav. Laisvojo elektrono energijos lygmenų diagrama. Energijos lygmenys atsiskiria dėl elektronų Zėmano efekto. Rezonansinė fotono sugertis įvyksta tada, kai jo energija *hν* sutampa su energijų skirtumu Δ*E* tarp šių energijos lygmenų.

Nuolatinės veikos (angl. *Continuous Wave,* CW) EPR spektras gaunamas bandinį apspinduliuojant pastovaus dažnio mikrobangomis (pvz. ν = 9,5 GHz) ir keičiant magnetinio lauko dydį. Rezonanso metu, kai energijų skirtumas tarp lygmenų sutampa su mikrobangų spinduliuotės kvanto energija, vyksta nesuporuotų elektronų šuoliai iš žemesnės energijos lygmens į aukštesnės energijos lygmenį, o sugerta energija yra registruojama kaip EPR spektrinė linija.

1.2. Mikrobangų rezonatoriai

Dėl itin mažo magnetinio momento, elektronų sukiniai labai silpnai sąveikauja su mikrobangų magnetiniu lauku, todėl EPR spektroskopijoje yra naudojami mikrobangų rezonatoriai, kurie sustiprina mikrobangų lauką. Rezonanso metu, energijos tankis rezonatoriuje gali būti net tūkstančius kartų didesnis nei bangolaidyje – tai padidina galimybę užregistruoti rezonansinę sugertį bandinyje. Rezonatoriai yra projektuojami taip, kad rezonansinis dažnis būtų suderintas su šaltinio mikrobangų dažniu. Taip pat svarbus elektrinio ir magnetinio lauko pasiskirstymas tam, kad išvengtume mikrobangų sugerties dėl medžiagų sąveikos su elektriniu lauku, ypatingai bandiniuose su dideliais dielektriniais nuostoliais. Todėl rezonatoriaus moda bandinio vietoje turi turėti minimalų elektrinį lauką (mazgą) ir maksimalų magnetinį lauką (pūpsnį) (žr. 2 pav.).



2 pav. Magnetinio (a) ir elektrinio (b) laukų pasiskirstymas TE_{102} modos stačiakampio formos mikrobangų rezonatoriuje [7].

Rezonatoriai charakterizuojami dviem parametrais – kokybės faktoriumi *Q* ir užpildymo faktoriumi η. Kuo šie parametrai didesni, tuo spektrometro jautrumas yra geresnis.

Kokybė gali būti apibrėžta dviem būdais:

1. Kalbant apie dažnių juostos plotį:

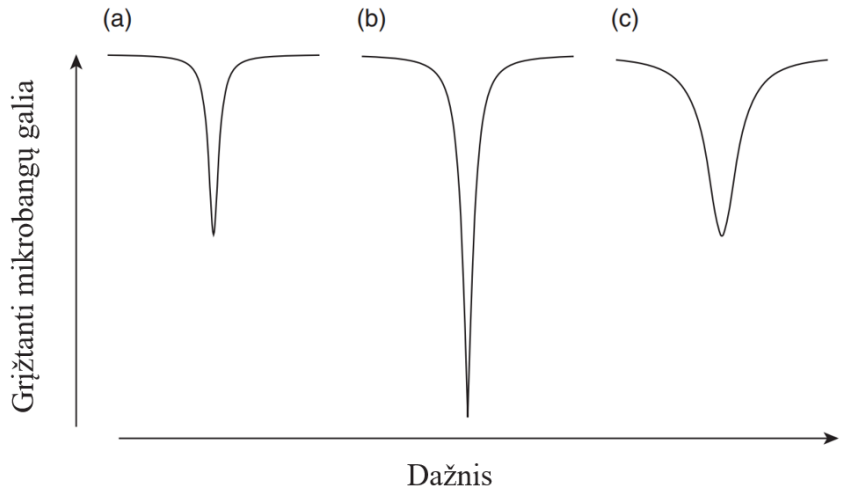
$$\mathrm{Q} = \frac{\nu_{res}}{\Delta\nu}, \tag{2}$$

kur ν_{res} yra rezonansinis dažnis ir $\Delta\nu$ yra modos dažnių juostos plotas ties -3 dB arba modos pusplotis.

2. Kalbant apie energijos išlaikymą rezonatoriuje, t. y. santykis sukauptos energijos ir išspinduliuotos energijos per vieną ciklą.

$$\mathrm{Q} = \frac{2\pi(sukaupta\ energija)}{išspinduliuota\ energija\ per\ vieną\ ciklą}. \tag{3}$$

Nuolatinės veikos EPR eksperimento metu mikrobangų rezonatorius turi būti kritiškai suderintas su mikrobangų linija taip užtikrinant visos mikrobangų galios patekimą į rezonatorių (žr. 3b pav.). EPR spektras gaunamas, kai bandinys sugeria elektromagnetinę spinduliuotę (atsiranda nuostoliai) ir dėl to sumažėja rezonatoriaus kokybė *Q*, t. y. rezonatorius nebėra kritiškai suderintas ir dalis mikrobangų sklinda į detektorių [3,7].



3 pav. Skirtingi rezonatoriaus suderinamumo su ryšio linija lygiai: a) silpno ryšio, b) kritinis ryšys, c) stipraus ryšio.

Užpildymo faktorius yra santykis, apibūdinantis, kiek visos magnetinės energijos rezonatoriuje sąveikauja su bandiniu:

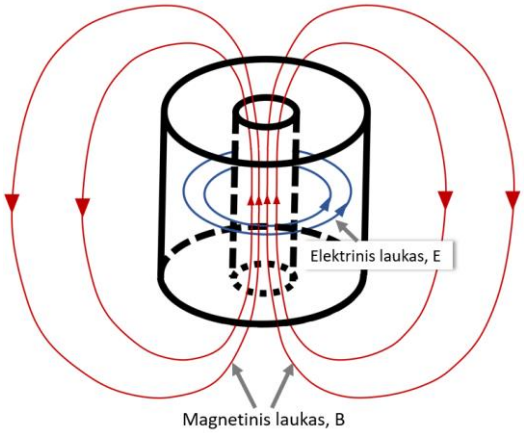
$$\eta = \frac{\int_{bandinio} B^2\, dV}{\int_{resonatoriaus} B^2\, dV} = \frac{V_{bandinio}\langle B^2\rangle_{bandinio}}{V_{resonatoriaus}\langle B^2\rangle_{resonatoriaus}} \quad (4)$$

Jei rezonatoriaus modos magnetinis laukas *B* yra homogeniškas, (4) formulė gali būti supaprastinta į tūrių santykį.

Užpildymo ir kokybės faktoriai turi būti kuo didesni, tačiau didinant vieną, kitas gali mažėti. Didinant bandinio tūrį, padidės sąveika su magnetiniu lauku, tačiau nuostoliai išaugs ir kokybės faktorius, *Q* gali sumažėti. Todėl EPR spektroskopijoje yra naudojami skirtingi rezonatoriai priklausomai nuo mikrobangų dažnio, bandinio savybių ir tūrio [8].

1.3. Trimačiai rezonatoriai

Dažniausiai naudojami rezonatoriai nuolatinės veikos EPR yra stačiakampio arba cilindro formos metalinės dėžutės. Tokių rezonatorių matmenys yra mikrobangų bangos ilgio eilės ~30 mm (10 GHz). Mažesnių matmenų yra dielektriniai rezonatoriai (žr. 4 pav.), pagaminti iš medžiagų, turinčių didelę dielektrinę skvarbą ir mažus nuostolius (pvz. safyro). Tokie rezonatoriai sukoncentruoja mikrobangų magnetinį lauką, todėl padidėja užpildos faktorius, ir matmenys gali siekti 1– 5 mm [8].



4 pav. Dielektrinis cilindrinis rezonatorius ir jo $TE_{01\delta}$ modos magnetinio ir elektrinio laukų pasiskirstymas.

1.4. Dvimačiai rezonatoriai

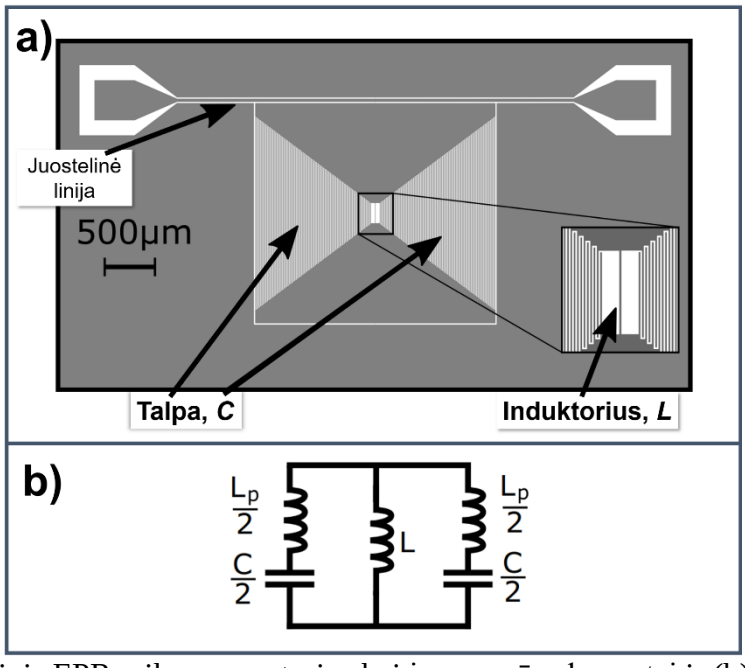
Siekiant dar labiau sukoncentruoti magnetinį lauką ir pagerinti rezonatoriaus jautrumą, galima naudoti dvimačius (2D) planarinius mikrorezonatorius. Dažniausiai tokie rezonatoriai yra ant padėklo (dažnai safyro) nusodintos metalinės struktūros, kurių matmenys yra mikrometrų eilės (žr. 5, 7 ir 8 pav.). Dėl itin mažo tokių mikrorezonatorių modos tūrio, jų užpildymo faktorius yra artimas vienetui [9,10].

Kaip ir 3D rezonatorių atveju, planarių mikrorezonatorių rezonansinis atsakas priklauso nuo struktūros induktyvinio ir talpinio elementų verčių ir išreiškiamas:

$$f_{rez} = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}, \tag{5}$$

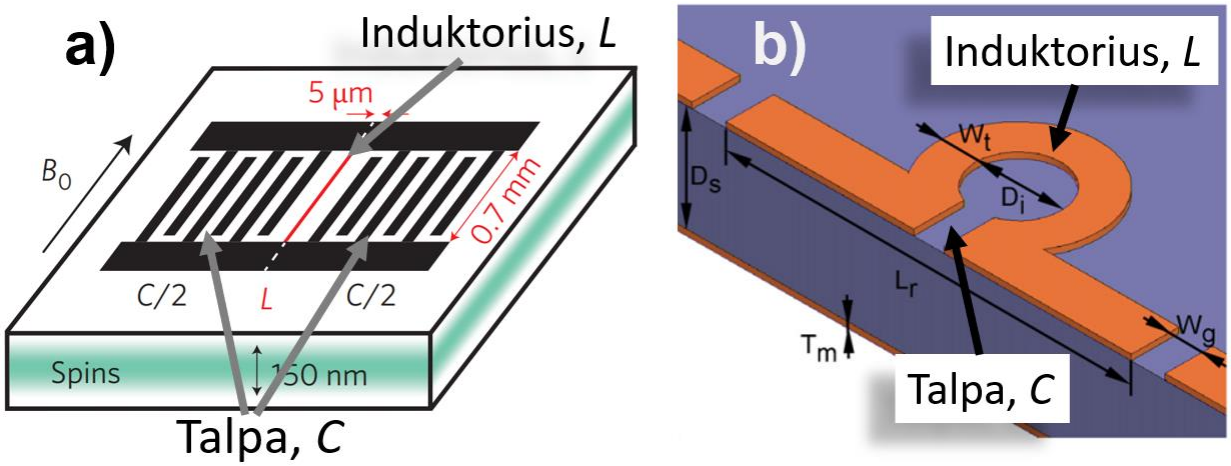
kur f_{rez} – rezonansinis dažnis, L – induktyvumas, C – talpa.

Tokio rezonatoriaus pavyzdys yra pateiktas 5a pav., kuriame matome induktorių, *L*, kuris sudarytas iš itin siauros linijinės atkarpos ir kondensatoriaus, *C*, kuris sudarytas iš tarpusavyje persidengiančių struktūrų, išsidėsčiusių abiejose induktoriaus pusėse. Tokio rezonatoriaus ekvivalentinė schema pavaizduota 5b pav., kur L_p yra parazitinis induktyvumas, susidarantis dėl kondensatorių sudarančių atkarpų. Šiuo atveju EPR bandinys dedamas centre ant induktoriaus, kadangi būtent jis kuria magnetinį lauką, indukuojantį elektronų sukinių šuolius [11].



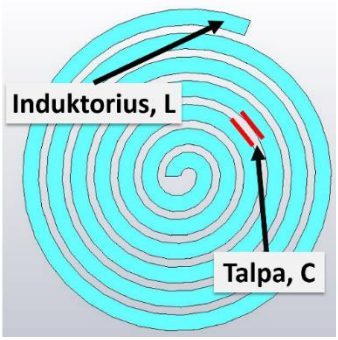
5 pav. (a) Planarinis EPR mikrorezonatorius bei jo pasyvūs elementai ir (b) ekvivalentinė šio mikrorezonatoriaus schema [11].

Kitokios geometrijos planariniai mikrorezonatoriai, naudojami EPR spektroskopijoje, yra pavaizduoti 6 pav. Mikrorezonatorius, pavaizduotas 6a pav., turi panašią struktūrą kaip ir 5 pav., kur bandinys dedamas tarp šoninių talpos elementų. Tuo tarpu 6b pav. pavaizduoto mikrorezonatoriaus induktyvumas kyla iš kilpos, o talpa – dėl tarpo tarp laidininkų. Šiuo atveju bandinys dedamas į kilpos centrą.



6 pav. (a) Iš aliuminio pagamintas mikrorezonatorius sudarytas iš šonuose esančių persidengiančių struktūrų ir centre esančios siauros linijinės atkarpos ir (b) iš vario pagamintas mikrorezonatorius sudarytas iš kilpos [4,12].

Šiame darbe tiriami planariniai spiraliniai mikrorezonatoriai, kurių induktorių sudaro pati spiralė, o talpą – tarpai tarp spiralių (žr. 7 pav.). Tokioje sistemoje induktyvumas ir talpa yra pasiskirstę tolygiai, todėl bandinys gali būti dedamas ant visos spiralės. Tipinis tokios spiralės diametras yra keli šimtai mikrometrų, o modos tūris < 10 nL.



7 pav. Tiriamo planarinio spiralinio, pagaminto iš YBCO, mikrorezonatoriaus struktūra.

Pati metalinė struktūra turi būti gaminama iš gero laidininko, siekiant sumažinti nuostolius ir padidinti kokybę *Q*. Pavyzdžiui, 6b pav. pavaizduotas mikrorezonatorius pagamintas iš vario. Siekiant dar labiau padidinti rezonatorių jautrumą, galima didinti kokybę *Q*, gaminant juos iš superlaidininkų [13,14]. Standartiniai superlaidininkai turi gana žemą kritinę temperatūrą. Pavyzdžiui, mikrorezonatoriaus, pagaminto iš aliuminio (6a pav.), kritinė temperatūra yra T_C =1,2 K. Tokios žemos temperatūros dažnai riboja EPR eksperimentus dėl itin ilgų sukinių relaksacijos laikų. Taip pat, įprastiniai superlaidininkai yra jautrūs išoriniam magnetiniam laukui.

Dėl šių priežasčių yra ieškoma alternatyvų įprastiems superlaidininkams. Viena iš jų yra aukštatemperatūrio superlaidininko itrio bario vario oksido, YBCO, naudojimas mikrorezonatorių gamybai. Tai aukštatemperatūris superlaidininkas, kuris pasižymi superlaidžiomis savybėmis esant gana aukštai temperatūrai (~77 K), kuri yra puikiai suderinama su tipinėmis sukinių sistemomis (pvz. radikalų centrai baltymuose). Be to, šis superlaidininkas yra daug atsparesnis magnetinio lauko poveikiui [15]. Abi šios savybės yra gerai suderinamos su standartiniais EPR eksperimentais [16].

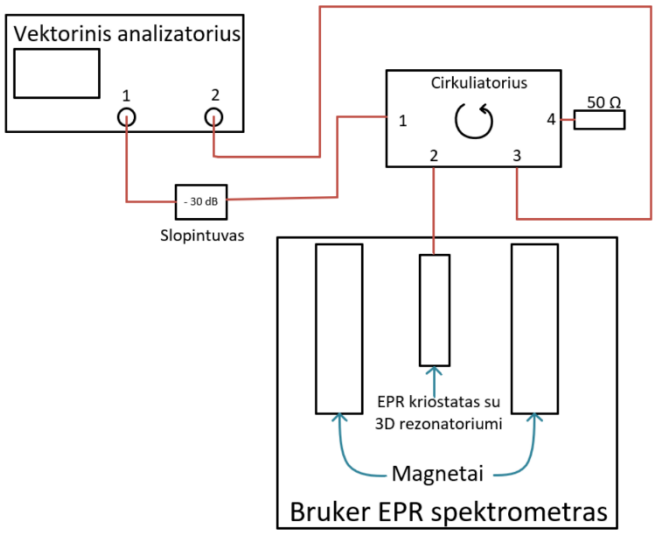
2. Metodologija

2.1. Modeliavimo metodika

Darbe buvo naudojama CST Microwave Studio programa, skirta elektromagnetinio lauko modeliavimui mikrobangų ir aukšto dažnio sistemose. Programa gali modeliuoti tiriamus mikrobangų komponentus, juos analizuoti ir optimizuoti. Šioje programoje modeliavimas atliekamas baigtinių elementų metodu (angl. *finite integration technique*). Tai metodas, kai pirmiausia tiriama sistema padalinama į daug mažų baigtinių elementų, o vėliau kiekvienam atskiram elementui sprendžiamos integralinės formos Maksvelo lygtys. Tokiu būdu yra nustatomi elektrinio ir magnetinio laukų pasiskirstymai. Superlaidus YBCO mikrorezonatorius buvo modeliuojamas kaip tobulas laidininkas (angl. *perfect electric conductor*, PEC).

2.2. Eksperimento metodika

Mikrorezonatorių charakterizavimui buvo naudojamas Bruker ELEXSYS E580 X/Q-band EPR spektrometras ir Agilent E8363B vektorinis tinklo analizatorius. Didžioji dalis tyrimų buvo atliekami 10 K temperatūroje. Siekiant neįsotinti mikrorezonatoriaus, prie vektorinio tinklo analizatoriaus pirmojo įvado buvo jungiamas 30 dB slopintuvas, kurio kitas galas buvo pajungtas į cirkuliatoriaus pirmąjį įvadą (žr. 8 pav.). Tuomet mikrobangos pro slopintuvą antruoju įvadu sklinda į tūrinį Bruker MD-5 rezonatorių, į kurį buvo įdėtas spiralinis mikrorezonatorius. Mikrobangos po sąveikos su rezonatoriumi grįžta antruoju įvadu ir keliauja į vektorinio analizatoriaus kitą įvadą. Stebint vektorinio analizatoriaus S_{21} parametrus, tai yra išėjusių ir praėjusių mikrobangų bangų santykį, buvo tiriami mikrorezonatoriaus modos parametrai. Prie ketvirtojo cirkuliatoriaus įvado buvo pajungta 50 Ω varža, kuri užtikrino geresnes cirkuliatoriaus izoliacines savybes.

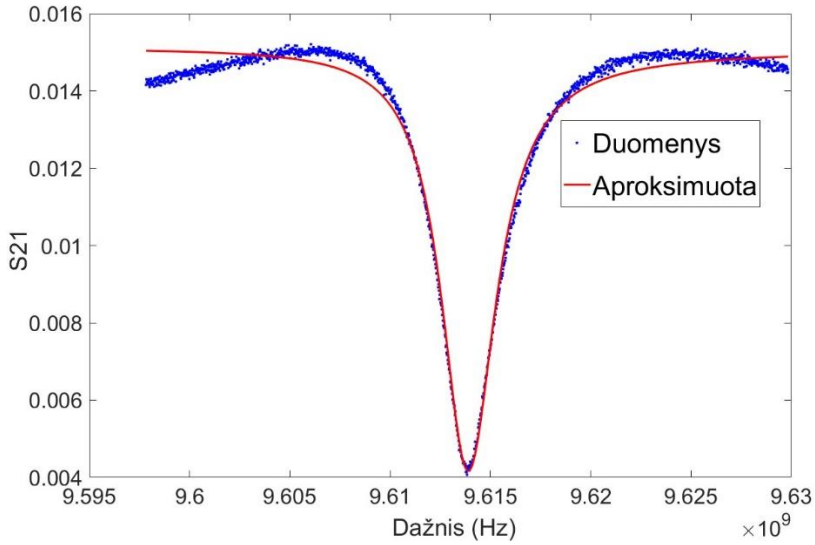


8 pav. Principinė mikrorezonatorių tyrimo metodika.

Rezonatorių modos buvo analizuojamos aproksimuojant Breit–Wignerio formule (6) (žr. 9 pav.)

$$y = \frac{A\left(q\cdot\frac{\sigma}{2}+x-u\right)^2}{\left(\frac{\sigma}{2}\right)^2+(x-u)^2} + y_0, \tag{6}$$

kur A – modos amplitudė, q – Fano parametras, apibūdinantis linijos asimetrija, σ – modos pusplotis (modos plotis ties -3 dB), u – rezonansinis dažnis, y_0 – konstanta.

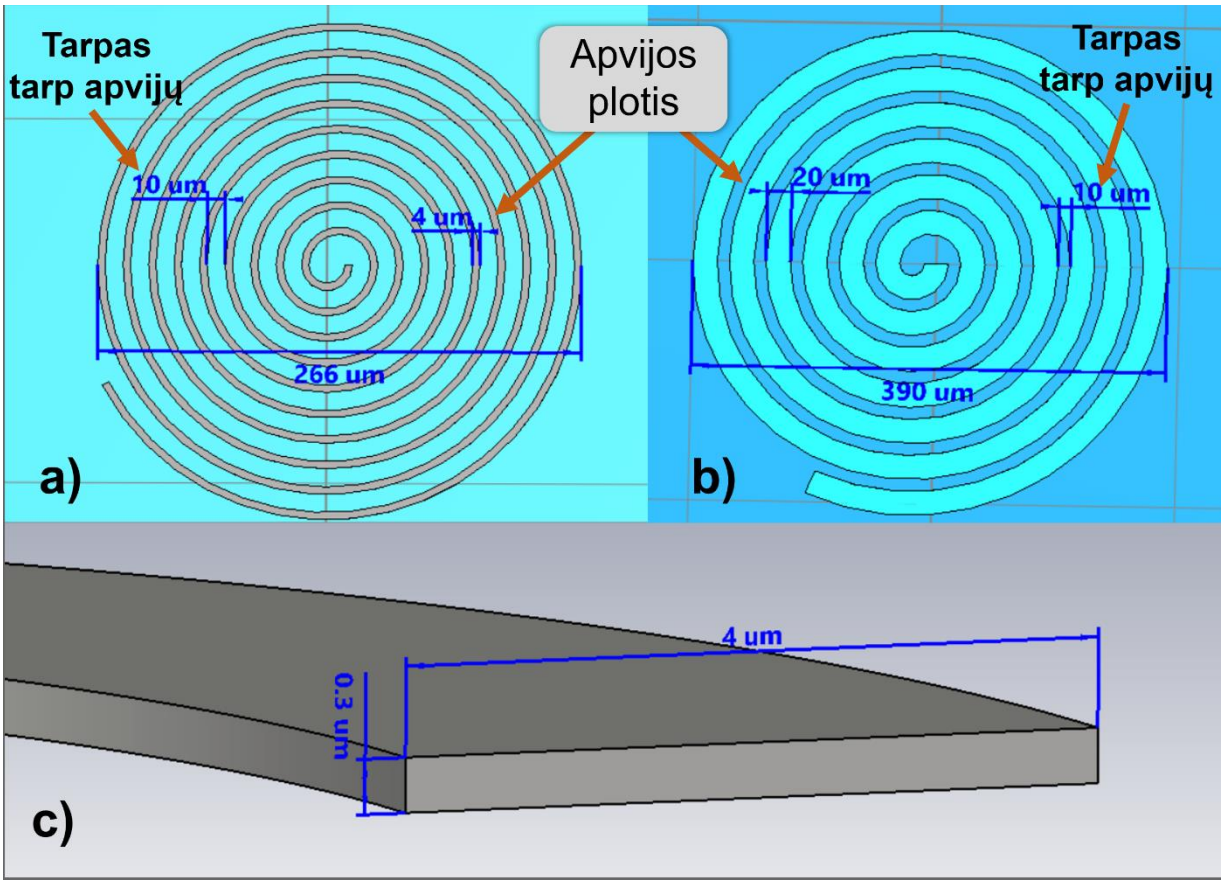


9 pav. Mikrorezonatoriaus moda ir jos aproksimacija Breit–Wignerio formule.

3. Rezultatai

3.1. Tiriamų mikrorezonatorių geometrija

Kadangi norėjome patikrinti, kaip rezonansinis dažnis priklauso nuo spiralės apvijos storio buvo pasirinkta braižyti dvi skirtingo storio spirales. Pirmos spiralės apvijos plotis yra 4 µm (žr. 10a,c pav.), nes plonesnes būtų sunku pagaminti naudojant standartines litografijos technologijas, antroji spiralė storesnė – 20 µm (žr. 10b pav.). Abiejų mikrorezonatorių tarpai tarp apvijų – 10 µm, o storis 300 nm. Tokį spiralės storį apsprendė komerciškai pirktų YBCO sluoksnių storis.

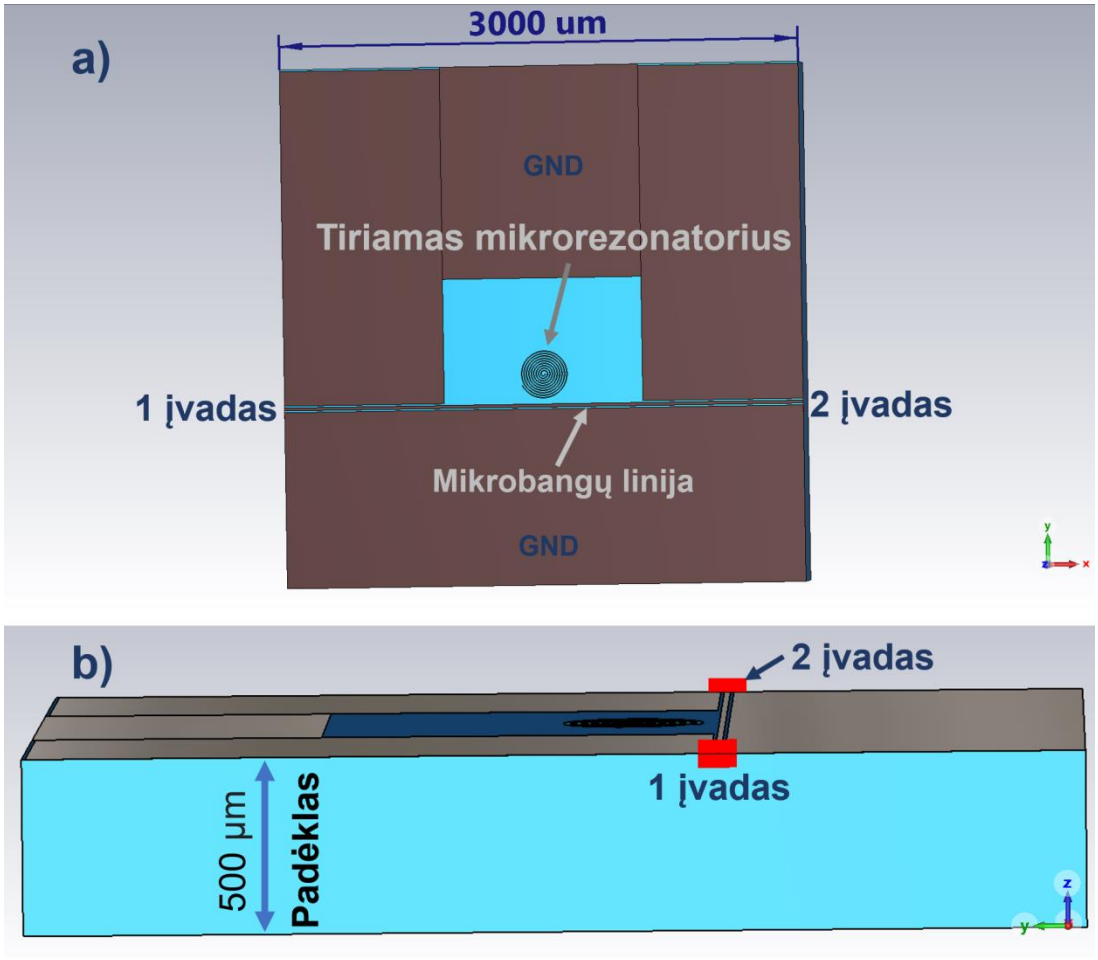


10 pav. (a) 4 µm ir (b) 20 µm apvijų pločio mikrorezonatoriaus geometrijos. (c) Priartintas 4 µm apvijos vaizdas.

Toliau modeliavome nubraižytų mikrorezonatorių sąveiką su įvairiomis ryšio linijomis bei jų rezonansinį atsaką.

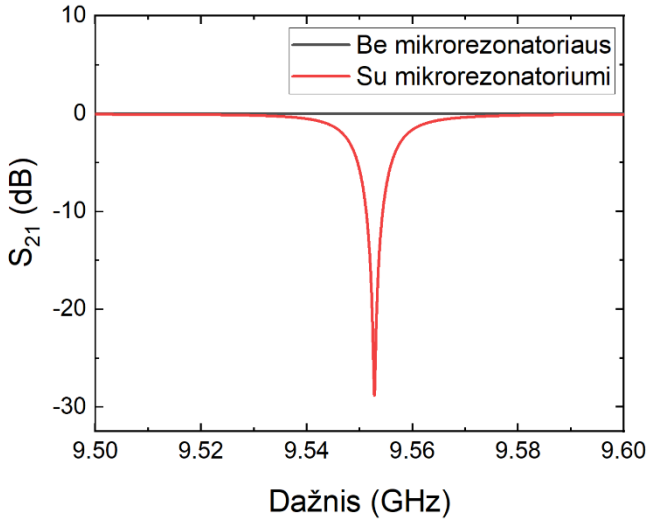
3.2. Juostelinės linijos atvejis

Pirmiausia mikrorezonatorius modeliavome ant juostelinės linijos. Ji sudaryta iš dielektrinio padėklo, ant kurio yra metaliniai žemės elektrodai (GND), o tarp jų yra linija, kuria sklinda mikrobangos *x* – kryptimi (žr. 11 pav.). Stebint S_{21} parametrus, kurie šiuo atveju nusako mikrobangų, po sąveikos su spirale, santykį su įėjusiomis mikrobangomis t. y. prieš sąveiką.



11 pav. Juostelinės linijos geometrija, greta kurios padėtas tiriamasis mikrorezonatorius: Vaizdas (a) iš viršaus ir (b) iš šono.

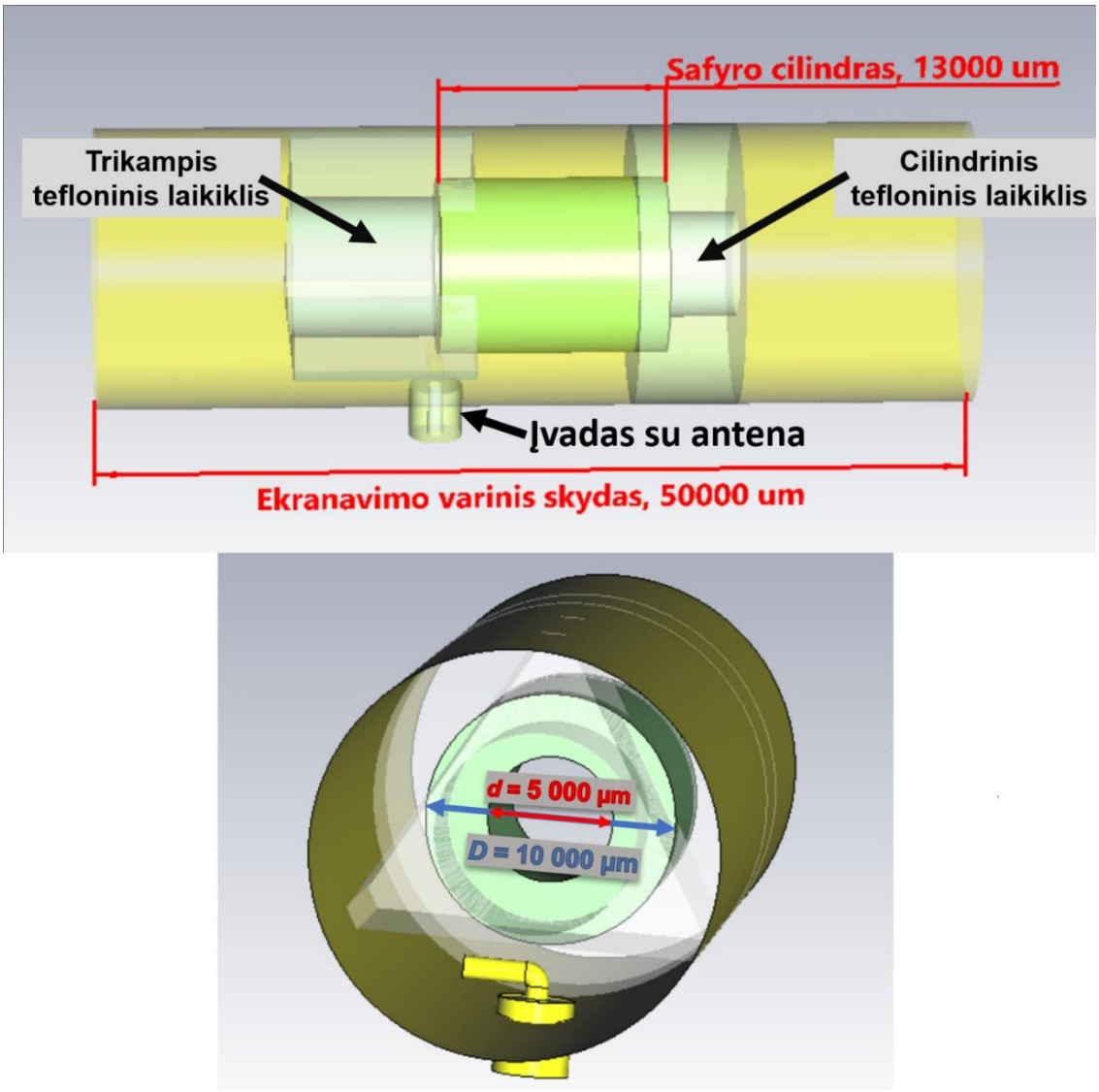
Uždėjus 20 µm storio mikrorezonatorių ant juostelinės linijos matome mikrorezonatoriaus rezonansinį atsaką (žr. 12 pav.). Sumodeliuotas mikrorezonatoriaus dažnis yra 9,56 GHz, o tai puikiai atitinka tipinio EPR spektrometro, veikiančio X mikrobangų juostoje, dažnį.



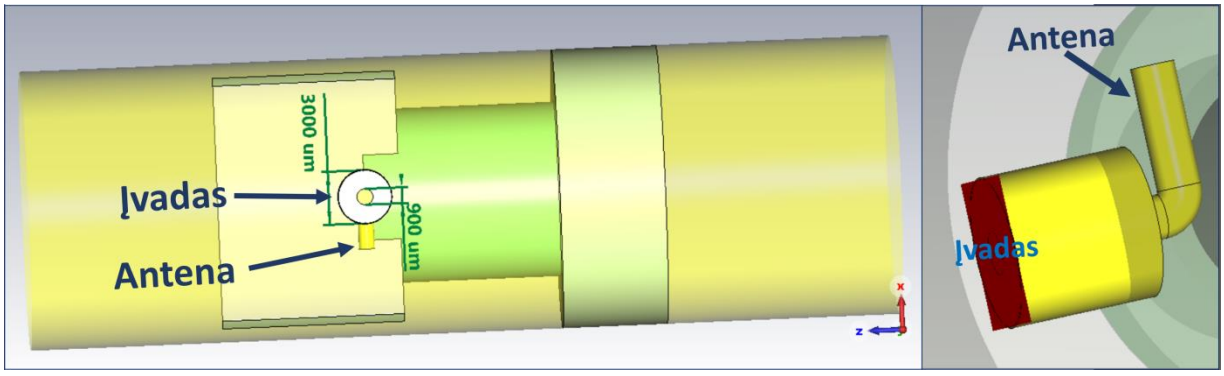
12 pav. Juostelinės linijos S_{21} parametrai su ir be planarinio spiralės formos 20 µm storio mikrorezonatoriaus.

3.3. Dielektrinio trimačio rezonatoriaus atvejis

Sėkmingai sumodeliavus mikrorezonatoriaus rezonansinį atsaką ant juostelinės linijos, toliau buvo pereita prie sudėtingesnio atvejo, kai mikrorezonatorius sąveikauja su trimačiu Bruker safyro cilindriniu rezonatoriumi. Buvo pasirinkta tikrinti spiralės sąveiką su laboratorijoje naudojamu MD-5 tūriniu rezonatoriumi, su kuriuo vėliau buvo tikrinamos jau pagamintos iš YBCO planarinės spiralės standartinėje spektrometro konfigūracijoje. Taigi išmatavus MD-5 rezonatoriaus matmenis, jis buvo suprojektuotas CST programoje (žr. 13, 14 pav.).

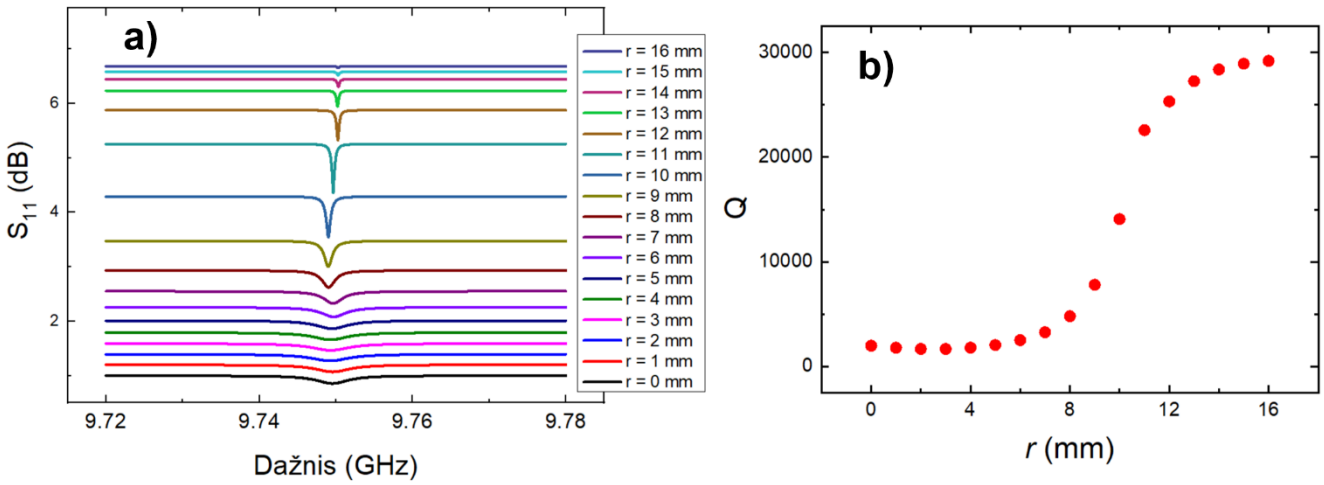


13 pav. Bruker MD-5 rezonatoriaus geometrija CST programoje.



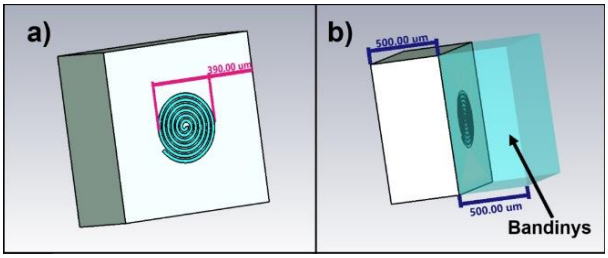
14 pav. Bruker MD-5 antenos geometrija CST programoje.

Šiame rezonatoriuje mikrobangos perduodamos per bendraašį kabelį (anteną), kurio banginė varža lygi 50 Ω (žr. 14 pav.). Apskaičiavus S_{11} parametrus, gauta Bruker MD-5 rezonatoriaus $TE_{01\delta}$ moda ties 9,75 GHz, kuri turi maksimalų magnetinį lauką bei minimalų elektrinį lauką safyro cilindro centre, o tai atitinka išmatuoto rezonatoriaus rezonansinį dažnį ir laukų pasiskirstymą (žr. 4 pav.). Toliau keisdami antenos padėtį cilindro atžvilgiu, įvertinome, kaip kinta ši moda (žr. 15a pav.) ir jos kokybė (žr. 15b pav.) bei radome antenos poziciją, kai $TE_{01\delta}$ moda yra kritiškai suderinta ($r \approx 11$ mm).

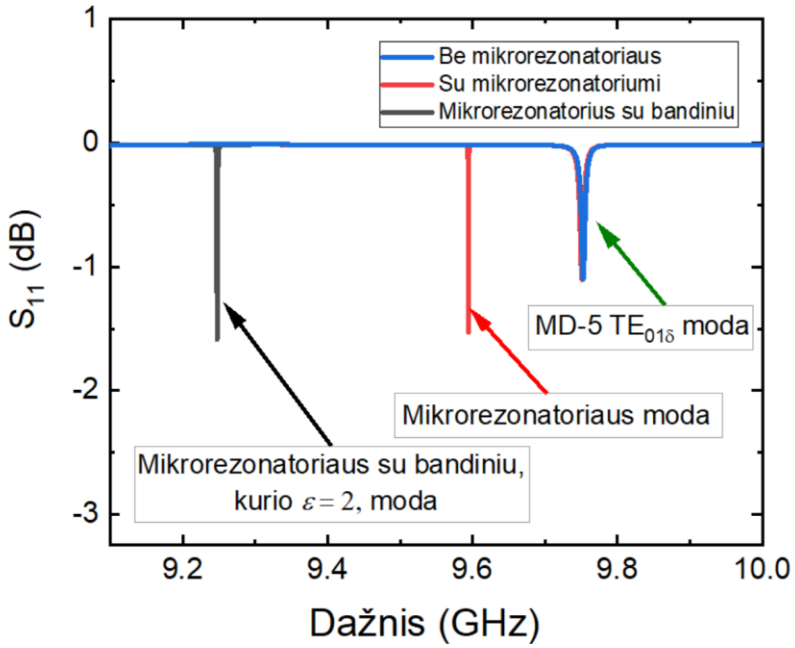


15 pav. Sumodeliuota MD-5 rezonatoriaus $TE_{01\delta}$ (a) moda ir (b) kokybė prie skirtingų antenos padėčių. Antenos padėtis safyro cilindro atžvilgiu buvo keičiama 1 mm žingsniu.

Sėkmingai sumodeliavus trimatį rezonatorių, į jį buvo įdėtas planarinis mikrorezonatorius ant safyro padėklo (žr. 16a pav.). Atlikus tokios sistemos modeliavimą, buvo pastebėta mikrorezonatoriaus moda S_{11} parametruose (žr. 17 pav. raudona kreivė). Norėdami patikrinti bandinio įtaką šiai modai, ant mikrorezonatoriaus uždėjome bandinį, kurio dielektrinė skvarba $\varepsilon = 2$ (dielektrine skvarba artima vandens skvarbai mikrobangų dažnyje) (žr. 16b pav.). Modeliavimo rezultatai parodė, kad rezonatoriaus moda pasislenka į žemesnių dažnių sritį per 300 MHz (žr. 17 pav. juoda kreivė).

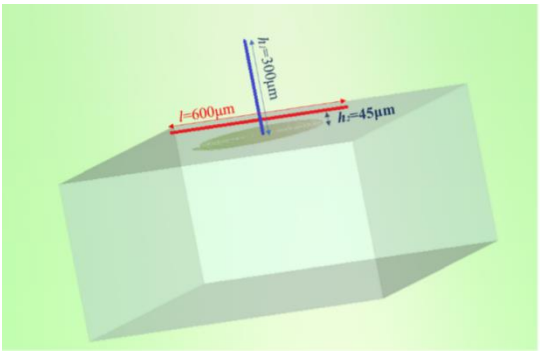


16 pav. Planarinis mikrorezonatorius (a) be ir (b) su bandiniu ant padėklo.

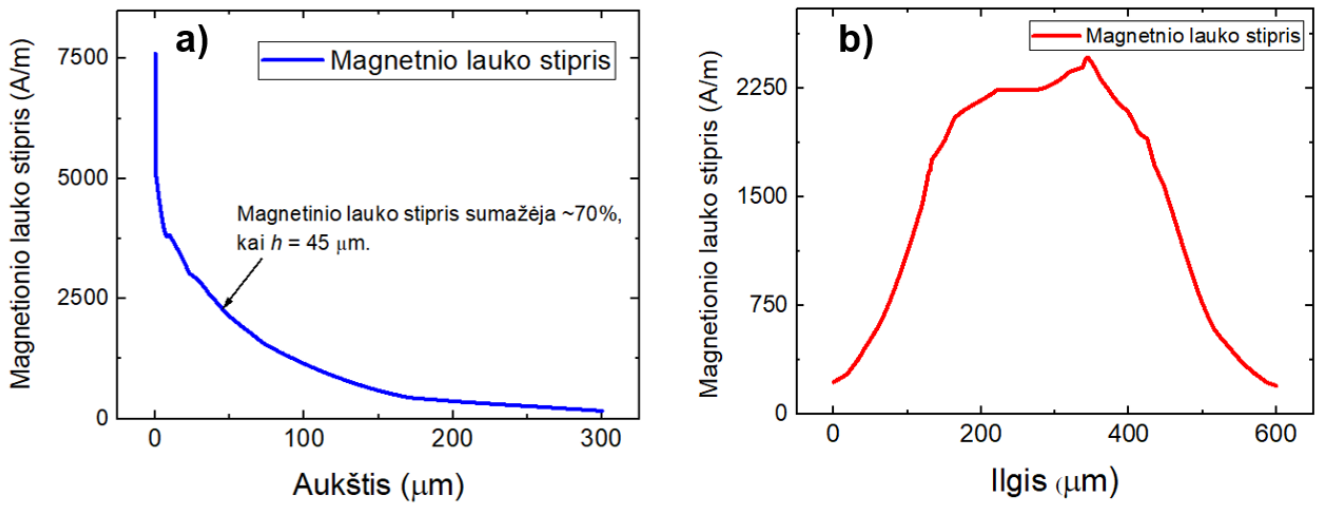


17 pav. Sumodeliuoti S_{11} parametrai. Be mikrorezonatoriaus (9,75 GHz, mėlyna), kai įdėtas mikrorezonatorius (9,58 GHz, raudona), ir kai ant mikrorezonatoriaus uždėtas bandinys (9,24 GHz, juoda).

Siekiant įvertinti užpildymo faktorių, tyrėme mikrorezonatoriaus kuriamo mikrobangų magnetinio lauko pasiskirstymą. Naudodami CST funkciją, nustatančią lauko stiprį ant pasirinktų kreivių, nustatėme magnetinio lauko stiprį mikrorezonatoriaus rezonanso metu (žr. 18 pav.).



18 pav. Mikrorezonatoriaus magnetinio lauko pasiskirstymo tyrimas ant pasirinktų kreivių (mėlyna – aukštis, raudona – ilgis).



19 pav. Magnetinio lauko stiprio priklausomybė a) tolstant nuo mikrorezonatoriaus, kaip parodyta 18 pav. mėlyna kreivė, b) išilgai mikrorezonatoriaus, kaip parodyta 18 pav. raudona kreivė.

Matome, kad magnetinis laukas eksponentiškai silpnėja statmenai tolstant nuo mikrorezonatoriaus plokštumos. Aukštis, kuriame magnetinis laukas sumažėja 1/e kartų, yra $h_2 = 45$ μm (žr. 19a pav.). Atlikus lauko stiprio nustatymą h_2 aukštyje išilgai mikrorezonatoriaus plokštumos (raudona tiesė 18 pav.), kuriame sužadinami dauguma sukinių, matome, kaip sumažėja magnetinis laukas tolstant nuo mikrorezonatoriaus vidurio (žr. 19b pav.).

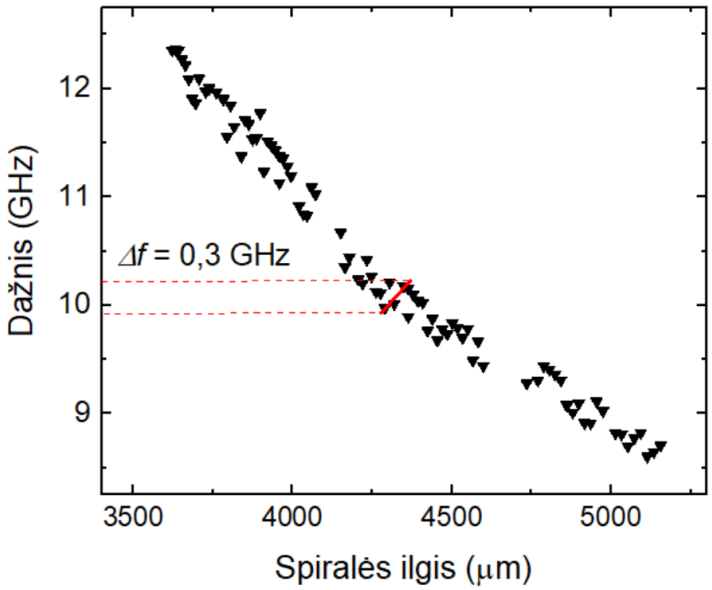
3.4. Eksperimentinis spiralinių mikrorezonatorių tyrimas

Atlikus teorinius modeliavimus, kurie parodė, kad planarinės spiralės sąveikauja su įprastiniu EPR tūriniu rezonatoriumi, perėjome prie eksperimentinių spiralinių mikrorezonatorių charakterizavimo. Šiame darbe tiriami spiraliniai mikrorezonatoriai buvo pagaminti lazerinės litografijos būdu University College London, UCL (JK).

Mikrorezonatorius tyrėme naudodami vektorinį tinklo analizatorių, su kuriuo buvo matoma mikrorezonatoriaus moda. Buvo pastebėta, kad gautas rezonansinis spiralių dažnis yra ~10% mažesnis nei apskaičiuotas teorinio modeliavimo būdu. Tai gali būti dėl neidealios išmatuotos spiralės geometrijos.

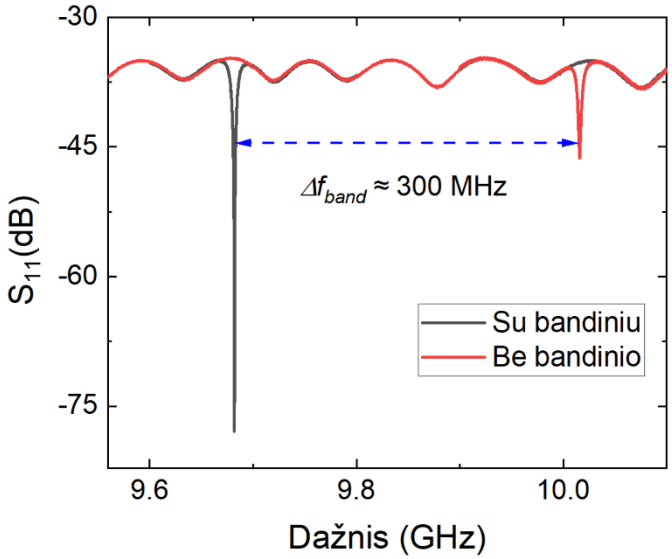
Įvertinus rezonansinio dažnio priklausomybę nuo spiralės ilgio, gauta beveik tiesinė priklausomybė su tam tikru išplitimu, $\Delta f \approx 300$ MHz (žr. 20 pav.). Šio išplitimo prigimtis gali būti maži

geometrijos neatitikimai mikrorezonatorių gaminimo metu. Ši priklausomybė rodo, kad norint gauti tam tikro rezonansinio dažnio spiralę, užtenka įvertinti jos ilgį.



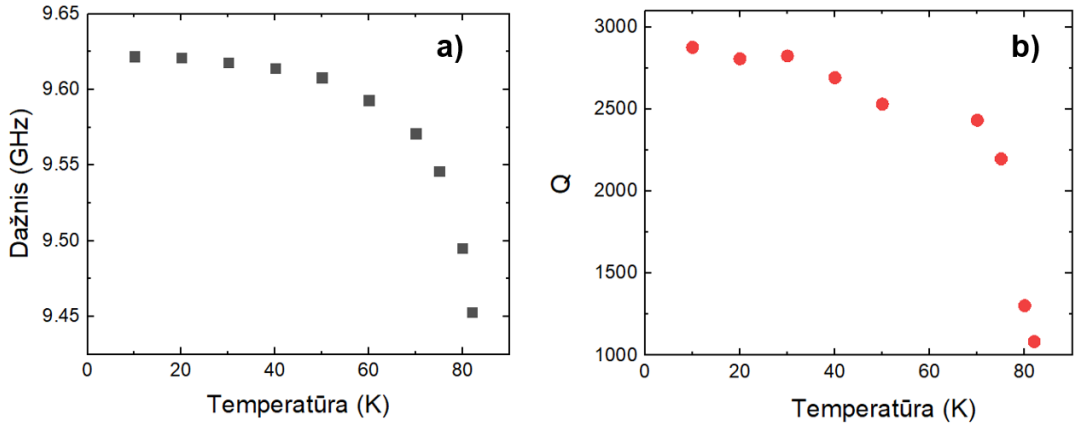
20 pav. Rezonansinio dažnio priklausomybė nuo visos spiralės ilgio.

Siekiant eksperimentiškai ištirti bandinio įtaką spiralės rezonansiniam dažniui, ant spiralės buvo dedamas bandinys – 1 mM koncentracijos TEMPO nitroksido radikalo tirpalas, paruoštas vandens – glicerolio (1:1, v:v) pagrindu. Matome, kad moda pasislenka į žemesnius dažnius per maždaug $\Delta f_{band} \approx$ 300 MHz (žr. 21 pav.), o tai gerai atitinka modeliavimo rezultatus (žr. 17 pav.). Taip yra dėl to, kad bandinys, turintis dielektrinę skvarbą, padidina talpą, kurią sudaro tarpai tarp spiralių. Šis talpos padidėjimas ir nulemia rezonansinio dažnio mažėjimą (5 formulė).



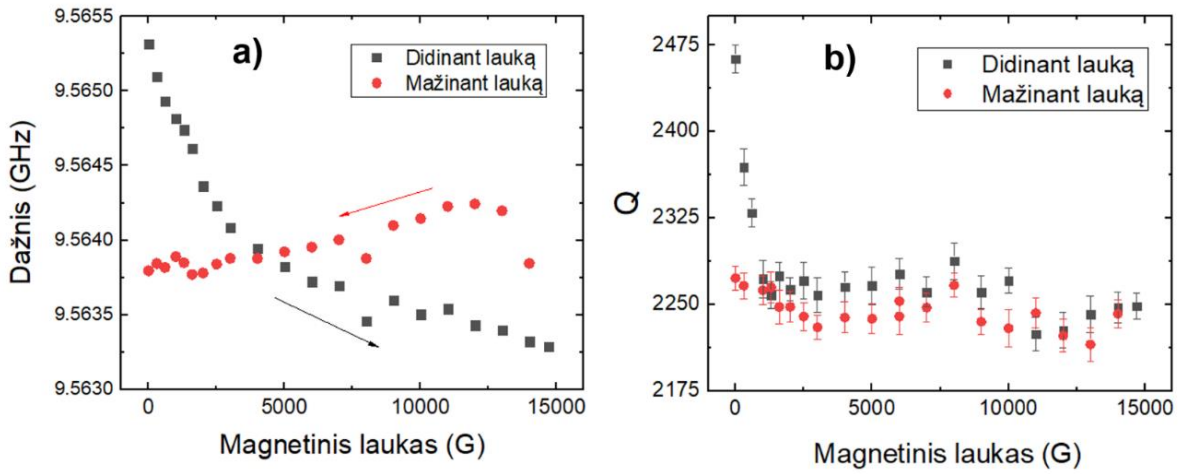
21 pav. Mikrorezonatoriaus moda be bandinio ir su uždėtu bandiniu.

Toliau tyrėme kaip keičiasi mikrorezonatoriaus rezonansinis dažnis ir kokybė keičiant temperatūrą (22 pav.). Matome, kad spiralės rezonansinis dažnis mažėja (žr. 22a pav.). Taip yra dėl to, kad didinant temperatūrą, kinetinis superlaidininko induktyvumas didėja [17]. Kadangi spiralės rezonansinis dažnis turi atvirkštinę priklausomybę nuo induktyvumo kvadratinės šaknies, rezonansinis dažnis mažėja. Tuo tarpu mikrorezonatoriaus kokybė (žr. 22b pav.) mažėja dėl superlaidininko varžos didėjimo. Ypač staigus pokytis matomas arti superlaidininko kritinės temperatūros, T_C (~ 80 K), kur laidumas šuoliškai kinta [17]. Dar padidinus temperatūrą iki 85 K moda išnyko, nes mikrorezonatorius nebėra superlaidus ir kokybė drastiškai sumažėjo.



22 pav. Mikrorezonatoriaus a) rezonansinio dažnio b) kokybės priklausomybė nuo temperatūros.

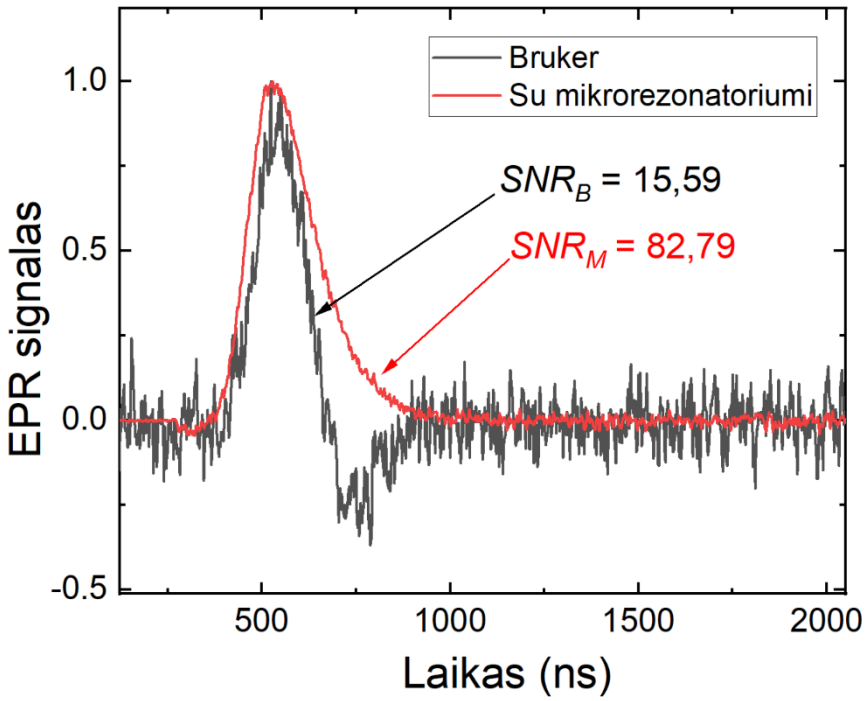
Toliau didinant, o vėliau ir mažinant magnetinį lauko stiprį, matome, kaip keičiasi mikrorezonatoriaus modos rezonansinis dažnis ir kokybė (žr. 23 pav.). Dažnio priklausomybė nuo išorinio magnetinio lauko yra histerezės pobūdžio (žr. 23a pav.). Taip yra dėl to, kad superlaidininkas, esantis žemesnėje nei kritinė temperatūra, kurs magnetinį lauką, kuris bus priešingos krypties nei išorinis. Šį lauką kurį laiką išlaikys superlaidininkas pakeisdamas spiralės induktyvumą [19]. Tačiau nors ir išorinis magnetinis laukas keičia rezonansinį dažnį, šis pokytis yra nežymus – kelių megahercų eilės. Tiriant kokybę, *Q* (žr. 23b pav.) buvo pastebėta, kad *Q* mažėjimas matomas tik didinant lauką iki kelių šimtų gausų, tačiau ~4% pokytis praktiškai neturės įtakos EPR tyrimams. Toliau keičiant išorinį magnetinį lauką, kokybė išlieka beveik pastovi: tiek didinant, tiek mažinant lauką. Taigi mažas rezonansinio dažnio pokytis ir ganėtinai stabili kokybė rodo, kad iš YBCO pagaminti mikrorezonatoriai pasižymi puikiu atsparumu išoriniam magnetinio lauko poveikiui ir dėl to gali būti taikomi įprastiniuose EPR tyrimuose.



23 pav. Mikrorezonatoriaus rezonansinio a) dažnio, b) kokybės priklausomybė nuo išorinio magnetinio lauko: didinant ir mažinant magnetinio lauko stiprį.

Toliau norint įvertinti mikrorezonatorių naudojimo galimybes EPR, buvo atliekamas dviejų impulsų sukinių aido eksperimentas. Šio tyrimo impulsų seka buvo $\pi/2 - \tau - \pi - \tau -$ aidas, kur tarpas tarp impulsų τ = 1000 ns, o impulso ilgis π = 60 ns. Buvo atliekama 100 signalo vidurkinimų. Tyrimas su tokiais pat impulso parametrais ir tuo pačiu TEMPO radikalo bandiniu buvo atliekamas du kartus. Pirmasis matavimas buvo atliekamas su mikrorezonatoriumi 9,14 GHz dažnyje. Po to, neišėmus

bandinio, dažnis buvo pakeistas į įprastą Bruker spektrometro dažnį (9,74 GHz), ir buvo atliktas antrasis palyginamasis matavimas (žr. 24 pav.).



24 pav. Sukinių aido matavimų palyginimas tarp Bruker spektrometro įprastoje konfiguracijoje ir mikrorezonatoriaus.

Iš gautų rezultatų matyti, kad mikrorezonatoriais yra sužadinami paramagnetiniai centrai ir gaunamas EPR sukinių aido signalas. Įvertinus signalo-triukšmo santykį (angl. *signal-to-noise ratio, SNR*), gauta, kad signalo triukšmo santykis pagerėjo 5,32 kartus). Įvertinus tai, kad triukšmų lygis atvirkščiai proporcingas vidurkinimo ciklų kvadratinei šakniai, gauname, kad gauti EPR tyrimo spektrą naudojant mikrorezonatorių, palyginti su įprastu Bruker rezonatoriumi, reikės atlikti $5{,}32^2 = 28{,}3$ kartus mažiau vidurkinimo procesų. Dėl to eksperimentas užtruks 28 kartus trumpiau. Vadinasi, matavimai, kurie paprastai užtrunka mėnesį naudojant įprastą spektrometrą, su mikrorezonatoriumi užtruks tik vieną dieną. Ženkliai pagerėjęs jautrumas leis pamatuoti bandinius, kurie anksčiau nebuvo matuojami arba buvo neįmanoma pamatuoti dėl labai ilgo matavimo laiko, arba dėl mažo bandinio kiekio.

Išvados

- CST Microwave Studio programa yra tinkamas įrankis modeliuoti superlaidžių planarinių EPR mikrobangų mikrorezonatorių parametrus, jų sąveiką su juostelinėmis linijomis bei tūriniais rezonatoriais.

- Sukurtas modeliavimo algoritmas leidžia tirti įvairių ilgių ir geometrijų mikrorezonatorius bei jų suderinamumą su tipiniais EPR bandiniais bei eksperimentais.

- Mikrorezonatorių, kurie yra pagaminti iš aukštemperatūrio superlaidininko YBCO, parametrai yra suderinami su tipinių EPR eksperimentų sąlygomis.

- Naudojant mikrorezonatorius galima ženkliai sutrumpinti EPR matavimo laiką, o tai atveria kelią naujų medžiagų bei sukinių koncentracijų tyrimams.

Literatūra

[1] Marina Brustolon and Elio Giamello, *ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE A Practitioner's Toolkit*.

[2] J. A. Weil and J. R. Bolton, *Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications*, 2nd ed. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2007.

[3] H. Malissa, D. I. Schuster, A. M. Tyryshkin, A. A. Houck, and S. A. Lyon, "Superconducting coplanar waveguide resonators for low temperature pulsed electron spin resonance spectroscopy," *Review of Scientific Instruments*, 2013.

[4] A. Bienfait *et al.*, "Reaching the quantum limit of sensitivity in electron spin resonance," *Nature Nanotech*, 2015.

[5] A. Lund, M. Shiotani, and S. Shimada, *Principles and Applications of ESR Spectroscopy*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2011.

[6] G. R. Eaton, S. S. Eaton, D. P. Barr, and R. T. Weber, *Quantitative EPR*. Vienna: Springer Vienna, 2010.

[7] Daniella Goldfarb and Stefan Stoll, *EPR Spectroscopy: Fundamentals and Methods*, 2018.

[8] Charles P. Poole, Jr., *Electron Spin Resonance. A Comrehensive Treatise on Experimental Techniques*. 1982.

[9] Y. Twig, E. Dikarov, and A. Blank, "Ultra miniature resonators for electron spin resonance: Sensitivity analysis, design and construction methods, and potential applications," *Molecular Physics*, 2013.

[10] G. Boero *et al.*, "Electron-spin resonance probe based on a 100 μm planar microcoil," *Review of Scientific Instruments*, 2003.

[11] L. McKenzie-Sell, J. Xie, C.-M. Lee, J. W. A. Robinson, C. Ciccarelli, and J. A. Haigh, "Low-impedance superconducting microwave resonators for strong coupling to small magnetic mode volumes," *Phys. Rev. B*, 2019.

[12] R. Narkowicz, D. Suter, and R. Stonies, "Planar microresonators for EPR experiments," *Journal of Magnetic Resonance*, 2005.

[13] N. Abhyankar *et al.*, "Scalable microresonators for room-temperature detection of electron spin resonance from dilute, sub-nanoliter volume solids," *Sci. Adv.*, 2020.

[14] S. Roy, A. Nandi, P. Das, and C. Mitra, “Detection of electron spin resonance down to 10 K using localized spoof surface plasmon,” *J. Phys. D: Appl. Phys.,* 2021.

[15] S. Zhang, C. Kopas, B. Wagner, D. Queen, and N. Newman, “*In-situ* electron paramagnetic resonance studies of paramagnetic point defects in superconducting microwave resonators,” *Appl. Phys. Lett.,* 2016.

[16] A. Ghirri, C. Bonizzoni, D. Gerace, S. Sanna, A. Cassinese, and M. Affronte, “YBa $_2$ Cu $_3$ O $_7$ microwave resonators for strong collective coupling with spin ensembles,” *Appl. Phys. Lett.,* 2015.

[17] A. J. Annunziata *et al.*, “Tunable superconducting nanoinductors,”, 2010.

[18] D. A. Balaev, A. G. Prus, K. A. Shaykhutdinov, D. M. Gokhfeld, and M. I. Petrov, “Study of dependence upon the magnetic field and transport current of the magnetoresistive effect in YBCO-based bulk composites,” *Supercond. Sci. Technol.,* 2007.

[19] J. Jiang, Y. Zhao, Y. Li, L. Zhao, and Y. Zhang, “Trapped Field and Levitation Performance of a YBCO Superconductor Magnetized in Different External Magnetic Fields,” *J Supercond Nov Magn,* 2019.

Summary

Paulina Verbaitytė

STUDY OF SUPERCONDUCTING MICRORESONATORS FOR EPR SPECTROSCOPY

Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectroscopy is a broadly used technique to study and manipulate electron spins across different disciplines covering physics, material science, chemistry and biology. The EPR signal is obtained when the magnetic moments of paramagnetic centers in the material interact with an external magnetic field and microwave radiation.

However, conventional EPR spectroscopy has low sensitivity due to weak interaction of magnetic moments with external fields. This means that a sufficient number of spins (of the order of ~10^{12}) are required to obtain an EPR spectrum. Increasing the sensitivity of EPR is an important step in the development and application of this spectroscopy. Recently, major advances in EPR sensitivity were achieved using planar superconducting microresonators. However, these applications were limited to very low temperatures (< 4 K). For this reason, such microresonators are poorly compatible with conventional EPR experiments performed at higher temperatures. This encourages research of new microresonator materials and designs.

The purpose of this study is to simulate the interaction of planar spiral microresonators made from high-temperature superconductors with different microwave transmission lines and experimentally characterize these spiral microresonators in order to assess their potential in EPR spectroscopy.