КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

В.Ю.ПЕТУХОВ, Н.Р.ХАБИБУЛЛИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ ЭПР

Учебно-методическое пособие

к практикуму по курсу «Физика поверхности и тонких пленок»

Казань

2009

УДК 539.21:539.12.04

Печатается по решению

редакционно-издательского совета

физического факультета

Казанского государственного университета

Рецензент

В.н.с. лаборатории

Физики перспективных материалов

Казанского физико-технического института им.Е.К.Завойского КазНЦ РАН

д.ф.-м.н. Ю.И.Таланов

Петухов В.Ю., Хабибуллина Н.Р.

Исследование тонких пленок методом ЭПР // Учебно-методическое пособие для студентов физического факультета. – Казань, 2009.- 31 с.

Методическое пособие предназначено для студентов четвертого курса, приступивших к изучению спецкурса «Физика поверхности и тонких пленок». В первой части пособия кратко изложены основы метода ЭПР, приведены основные характеристики спектров: g-фактор, интенсивность, ширина и форма линий. Более подробно рассмотрены вопросы возникновения сверхтонкой и тонкой структуры спектров ЭПР. Во второй части пособия описана техника получения спектров ЭПР, приведены сведения об основных типах ЭПР спектрометров. Далее приведено описание установки и порядок выполнения работы на приборе. В заключительной части даны указания по проведению экспериментов и изложена методика обработки результатов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Цель работы: *ознакомление с методами магнитной радиоспектроскопии. Получение практических навыков в исследовании свойств тонких пленок методом ЭПР.*

I. Введение

В атоме наиболее сильное взаимодействие между ядром и электронами обусловлено электростатическими (кулоновскими) силами. Каждый электрон притягивается к ядру и отталкивается всеми остальными электронами. Это взаимодействие определяет структуру энергетических уровней электронов. Внешние (валентные) электроны, переходя с уровня на уровень, испускают или поглощают излучение в ближней инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областях. Энергии переходов между уровнями внутренних оболочек соответствуют вакуумной ультрафиолетовой и рентгеновской областям спектра. Более слабым является воздействие электрического поля на магнитные моменты электронов. Это приводит к расщеплению электронных уровней энергии и, соответственно, каждой спектральной линии на компоненты (тонкая структура). Кроме того, ядро, обладающее ядерным моментом, может взаимодействовать с электрическим полем орбитальных электронов, вызывая дополнительное сверхтонкое расщепление уровней энергии.

Магнитный резонанс – это резонансное (избирательное) поглощение энергии переменного электромагнитного поля электронной или ядерной подсистемами вещества, находящегося в постоянном магнитном поле. Поглощение связано с квантовыми переходами между дискретными энергетическими уровнями, возникающими в этих подсистемах под действием постоянного магнитного поля. При взаимодействии магнитных моментов электронов и ядер с внешним магнитным полем происходят явления, позволяющие получить информацию о ядрах, атомах или молекулах, в состав которых входит данная элементарная частица.

В современной радиоспектроскопии рассматривают несколько отдельных групп магнитного резонанса:

1. Циклотронный резонанс (ЦР).
2. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР).

3. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР).
4. Электронный ферромагнитный резонанс (ФМР).
5. Электронный антиферромагнитный резонанс (АФМР).
6. Двойной электронно-ядерный магнитный резонанс (ДЭЯР).
7. Оптически детектируемый магнитный резонанс (ОДМР), и др.

Однако, обычно, выделяют резонансы двух основных видов: электронный парамагнитный резонанс и ядерный магнитный резонанс. Принципиальные различия между ЭПР и ЯМР заключаются в величинах магнитных моментов частиц $|\mu_e| \gg |\mu_n|$ и знаках магнитных моментов, что приводит к существенным различиям в теории и эксперименте. Когда наблюдаются переходы между энергетическими уровнями, связанными с наличием магнитного момента у атомных ядер, резонансное поглощение называется ядерным магнитным резонансом. Если поглощение индуцирует переходы между уровнями, обусловленными различной пространственной ориентацией магнитного момента электрона, говорят об электронном парамагнитном резонансе.

Наличие электронного спина (собственного момента количества движения) и связанного с ним магнитного момента μ_e обусловливает возможность снятия вырождения[1] спиновых состояний внешним магнитным полем и индуцирования переходов между ними. Эти переходы происходят с поглощением энергии электромагнитного излучения в микроволновой области, что и называется ЭПР. В зарубежной литературе используется термин электронный спиновый резонанс (ESR), однако в рассматриваемом методе радиоспектроскопии состояния из-за спин-орбитальной связи не являются чисто спиновыми, поэтому название «ЭПР» более адекватно.

Метод магнитного резонанса, являющийся одним из довольно широко применяемых и продуктивных физических методов структурных и кинетических исследований в биологии, химии, геологии и физике, применим только к парамагнитным образцам. ЭПР используется для изучения систем с ненулевым электронным спиновым магнитным моментом (т. е. обладающих одним или несколькими неспаренными электронами); как правило, это:

[1] *Вырождение энергии* – в квантовой механике означает, что величина энергии, описывающей состояние системы, имеет одинаковое значение для различных состояний.

- атомы или молекулы с нечетным числом электронов (например, атомы водорода, азота, молекулы NO);
- свободные радикалы в газовой, жидкой и твердой фазах;
- ионы с частично заполненными электронными оболочками (например, ионы переходных элементов);
- точечные дефекты и примесные атомы в твердых телах;
- системы в триплетном состоянии;
- радиационные дефекты в кристаллах полупроводников и диэлектриков;
- центры окраски, например, F-центры в щелочно-галоидных кристаллах;
- электроны проводимости в металлах и полупроводниках и др.

Факт наблюдения спектра ЭПР говорит о том, что хотя бы какая-то часть образца содержит парамагнитные частицы или центры, то есть имеет неспаренные электроны. Из спектров ЭПР можно получать различную информацию. Определенную информацию несет ширина сигналов ЭПР. Орбитальный вклад в магнитный момент частицы меняет условия резонанса, что проявляется в значении g-фактора (фактора спектроскопического расщепления Ланде). Другой важнейшей характеристикой, содержащей большую информацию, является сверхтонкая структура спектра, обусловленная электрон-ядерным спин-спиновым взаимодействием. В спектрах ЭПР анизотропных образцов, содержащих парамагнитные центры с $S \geq 1$, может наблюдаться также тонкая структура, связанная с расщеплением спиновых уровней энергии в нулевом поле (без наложения внешнего магнитного поля).

Специфика изучения тонкопленочных образцов обусловлена, в первую очередь, тем, что обычно в таких объектах содержится весьма малое количество парамагнитных центров. Так, в случае легирования образцов для целей микро- и наноэлектроники методом ионной имплантации синтезируются слои толщиной в несколько десятков нанометров. Например, при имплантации в кремний парамагнитных ионов до концентрации 10^{-3} ат.% (весьма высокая концентрация для примеси в полупроводниках) их количество в образце с площадью 1 см^2 и толщиной имплантированного слоя 10 нм составит всего $5*10^{11}$ атомов. Поскольку чувствительность современных ЭПР спектрометров составляет обычно $5*10^{10}$ атомов на 1 эрстед ширины линии, то при ширине линии 10 Э сигнал ЭПР сравняется с уровнем шумов. Поэтому для наблюдения этих спектров применяются различные дополнительные приемы, такие как запись спектров при низких температурах (температуры жидкого азота или жидкого гелия), применение резонаторов с высокой добротностью, ориентация образца в резонаторе таким

образом, чтобы максимально уменьшить нерезонансные диэлектрические потери, переход к записи спектров на более высоких частотах и др.

II. Основы метода ЭПР

2.1. Условие возникновения ЭПР

Электрон обладает собственным моментом количества движения (спином) и, являясь электрически заряженной частицей, имеет магнитный момент:

$$\mu_e = \mu_B S g \qquad (1)$$

где S – вектор спинового углового момента в единицах $\hbar = h/2\pi$; μ_B - магнетон Бора $\mu_B = eh/(2mc) = 9{,}27\times10^{-24}$ А*м^2; е - заряд электрона; m - масса покоя электрона; c – скорость света; g - безразмерная величина, для свободного электрона равная 2,00232.

В отсутствие внешнего поля спиновые векторы ориентированы беспорядочно, и спиновые состояния вырождены. При наложении внешнего магнитного поля H_o происходит расщепление вырожденного по спину энергетического уровня, то есть в магнитном поле возникают $2S+1$ уровня энергии (эффект Зеемана). Для одного электрона S =1/2 и возможны только две ориентации спинового вектора – по полю и против поля, то есть его проекция на направление поля характеризуется двумя значениями квантового числа m_s= ± 1/2. Соответствующие энергетические состояния или Зеемановские уровни, записываются в виде:

$$E = g\,\mu_B\,H\,m_s \qquad (2)$$

Условие магнитного резонанса – совпадение разности энергий уровней, между которыми происходит переход, зависящий от внешнего поля H, с энергией кванта электромагнитного излучения $\Delta E = h\nu$. Для одного электрона можно записать

$$\Delta E = -2\,\mu_e H = g\,\mu_B\,H = h\nu \qquad (3)$$

Выполнение этого условия обычно осуществляется разверткой по полю, то есть варьированием H при постоянной частоте излучения (ν=const).

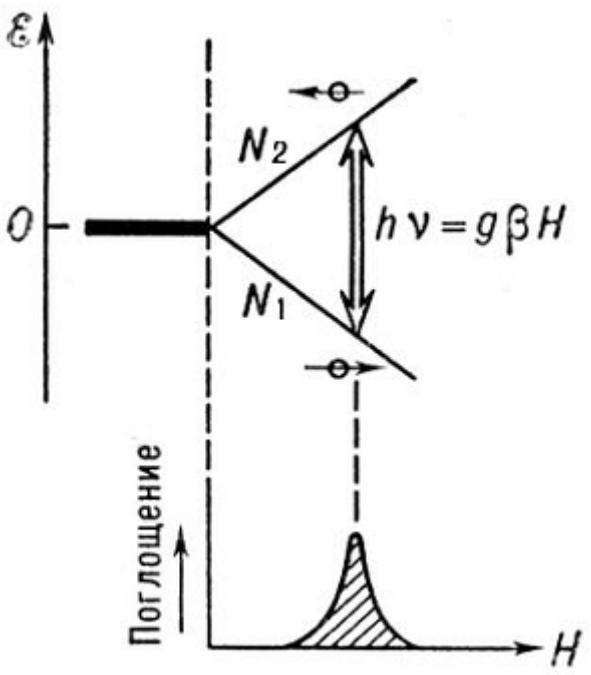

Рис.1. Расщепление энергетических уровней в магнитном поле. При $h\nu = g\mu_B H$ происходит резонансное поглощение энергии переменного электромагнитного поля

Теперь от рассмотрения изолированного электрона перейдем к системе, содержащей большое число парамагнитных частиц. Поведение парамагнетика в магнитном поле будет существенно зависеть от взаимодействия парамагнитных частиц друг с другом и с окружающими их диамагнитными частицами. Эти взаимодействия будут способствовать установлению термодинамического равновесия, если почему-либо оно окажется нарушенным. Поэтому в статическом магнитном поле H, если достигнуто равновесное состояние и допустимо пользование законами распределения классической статистики, заселенности отдельных энергетических уровней N_1 и N_2 (см. рис.1) определяются больцмановским множителем:

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{\frac{g\mu_B H}{kT}} \tag{4}$$

В ЭПР обычно используются спектрометры с $H \leq 30$ кЭ и тогда $g\mu_B H \ll 1$. Если температура парамагнетика достаточно высока, так что $E_2 - E_1 = h\nu \ll kT$, то для объема содержащего N_o магнитных частиц, разность заселенностей пары уровней E_1 и E_2 равна

$$N_1 - N_2 \approx N_0 \frac{h\nu}{kT} \quad (5)$$

что приводит к появлению в образце макроскопического магнитного момента:

$$M = \chi_o H \quad (6)$$

где H – напряженность магнитного поля.

Статическая парамагнитная восприимчивость, применяемая при изучении поведения веществ в постоянных магнитных полях, в общем случае определяется выражением:

$$\chi_0 = \frac{N_0 g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3kT}, \quad (7)$$

Здесь N_o - концентрация парамагнитных центров, J – полный момент количества движения.

Заселенность нижних энергетических уровней больше, чем верхних, и поэтому, если перпендикулярно направлению постоянного поля H_o включить переменное магнитное поле резонансной частоты $H_1 = H\cos 2\pi\nu t$, число вызываемых актов поглощения превысит число актов вынужденного излучения, в результате вещество будет поглощать энергию радиочастотного поля. Таким образом, в парамагнетике идут два противоположных процесса: СВЧ поле выравнивает заселенности различных магнитных уровней, а внутренние взаимодействия стремятся восстановить больцмановское распределение, переводя поглощенную энергию РЧ поля в тепло. В итоге установится стационарное состояние: заселенности магнитных уровней перестанут меняться, СВЧ энергия будет равномерно поглощаться парамагнетиком. Если при этом напряженность переменного магнитного поля очень велика, то заселенности различных магнитных уровней в стационарном состоянии выровняются, после чего увеличение поглощаемой энергии с ростом мощности СВЧ поля прекратится (наступит насыщение).

2.2. Основные параметры спектров

Основные параметры спектров ЭПР - интенсивность, форма и ширина резонансной линии, g-фактор, константы тонкой и сверхтонкой (СТС) структуры.

Положение сигнала ЭПР и g-фактор

В качестве параметра, определяющего положение линии резонансного поглощения в спектре ЭПР, принято рассматривать спектроскопический фактор расщепления Ланде или g-фактор. Для неспаренных электронов, обладающих отличным от нуля орбитальным моментом количества движения (p-, d-, f- электроны), магнитный момент, связанный с орбитальным моментом, будет складываться со спиновым. В этом случае фактор спектроскопического расщепления Ланде равен

$$g = 1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}, \qquad (8)$$

где *S, L*; *J* - квантовые числа спинового, орбитального и полного момента количества движения.

Как можно видеть из формулы для чисто спинового значения g-фактор равен 2, а для чисто орбитального - 1. Однако следует учитывать, что отклонение *g*-фактора Δg от чисто спинового значения, обусловленное спин-орбитальной связью, может быть как отрицательным, так и положительным. Оно тем больше по абсолютной величине, чем сильнее спин-орбитальное взаимодействие (например, возрастает с увеличением порядкового номера элемента), и чем меньше ΔE уровней, между которыми происходит переход. Приложенное внешнее магнитное поле H_o индуцирует дополнительный магнитный орбитальный момент количества движения, а орбитальное движение электрона создает в свою очередь наведенное магнитное поле $H_{навед}$, направленное противоположно приложенному полю. Электронный спин находится, таким образом, в локальном магнитном поле $H_{лок} = H_o + H_{навед}$, и в этом заключается спин-орбитальная связь. Чем больше наведенное поле, тем меньше локальное поле на спиновой системе и меньше *g*-фактор, а напряженность внешнего поля H_o для достижения условия резонанса должна быть выше – это соответствует отрицательному отклонению (-Δ*g*) от чисто спинового значения. Возможна и другая ситуация, например, такого распределения неспаренных электронов по разным орбиталям, что локальное поле оказывается на спиновой системе увеличенным, и резонанс происходит при более низком значении H_o, что соответствует положительному отклонению (+Δ*g*).

В общем случае *g*-фактор – тензорная величина, и условия резонанса зависят от ориентации образца относительно поля. При свободном движении парамагнитных частиц

в газе или растворе все ориентации равновероятны и происходит усреднение, так что тензор становится сферически симметричным, то есть характеризуется единственным параметром *g*. То же относится и к другим изотропным системам. На практике, однако, часто исследуют спектры ЭПР анизотропных систем, таких, как замороженные растворы, парамагнитные центры в монокристаллах, объекты в матрицах, различные твердые образцы и др. При исследовании анизотропных образцов спектр ЭПР зависит от их ориентации относительно поля. Измеряя, например, спектр монокристалла при различных углах, принципиально возможно определить главные оси тензора *g*-фактора. Если при осевой симметрии тензора θ – угол, образуемый осью z с направлением поля, то эффективный *g*-фактор определяется из выражения:

$$g_{эфф}^2 = g_{II}^2 \cos^2\theta + g_{\perp}^2 \sin^2\theta, \qquad (9)$$

а условие резонанса запишется в виде:

$$H = \frac{h\nu}{\mu_B} \frac{1}{\sqrt{g_{II}^2 \cos^2\theta + g_{\perp}^2 \sin^2\theta}}, \qquad (10)$$

т. е. для разных ν сигналы ЭПР регистрируются при разных значениях H_o.

Интенсивность, ширина и форма линий

На практике обычно регистрируется 1-я, реже 2-я производные кривой поглощения, что позволяет повысить чувствительность и разрешение получаемых спектров. Интенсивность линии определяется площадью под кривой поглощения (Рис. 2а), которая пропорциональна количеству частиц в образце. Оценку их абсолютного количества осуществляют сравнением интенсивностей спектров исследуемого образца и эталона. При регистрации 1-й производной кривой поглощения (Рис. 2б) используют процедуру двойного интегрирования. В ряде случаев интегральную интенсивность можно приближенно оценить, пользуясь выражением $S_{пл} = I_{max}(\Delta H_{max})^2$, где $S_{пл}$ - площадь под кривой поглощения, I_{max} – интенсивность производной линии поглощения, ΔH_{max} - ширина линии. Первая и особенно вторая производные (Рис. 2в) весьма чувствительны к форме линии поглощения.

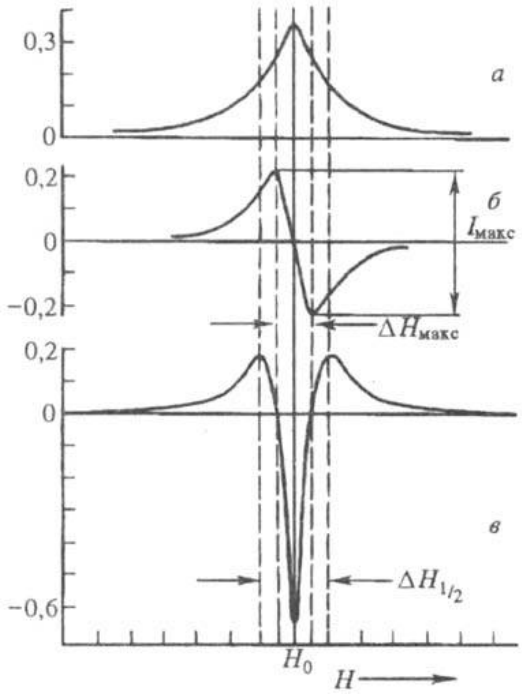

Рис. 2. (а) - кривая поглощения ЭПР, (б) - первая производная поглощения, (в) -вторая производная поглощения; $\Delta H_{1/2}$ - ширина линии на полувысоте кривой поглощения; ΔH_{max} и $I_{макс}$ - соответственно ширина и интенсивность производной линии поглощения.

Абсолютная интенсивность сигнала ЭПР надежно не измеряется и является неопределенной величиной, относительные же интенсивности сигналов, в принципе пропорциональны полному числу парамагнитных центров системы. При количественных измерениях используются интегральные интенсивности, получаемые двойным интегрированием спектральной кривой зависимости первой производной от напряженности поля.

Интенсивность сигнала ЭПР определяется вероятностью переходов между спиновыми состояниями E_1 и E_2, индуцируемых СВЧ полем, поляризованным перпендикулярно внешнему магнитному полю H_0. Для получения оптимального сигнала желательны достаточно высокая напряженность поля и радиочастота, малая ширина линии и достаточная концентрация парамагнитных частиц.

Важнейшими факторами, определяющими ширину линии, являются магнитные дипольные взаимодействия, обменные силы, локальные электрические поля, создаваемые окружением магнитных частиц, и, наконец, тепловое движение. Часто, естественная ширина линий в спектрах ЭПР очень мала.

При тепловом равновесии заселенность нижнего спинового состояния электрона несколько выше и преобладает поглощение энергии радиочастотного поля с переходом электронов в верхнее состояние. Заселенность уровней может меняться в процессе эксперимента, но выравнивание заселенности и исчезновение сигнала поглощения не происходит из-за существования механизмов безызлучательного перехода электронов на нижний уровень, называемых релаксационными процессами. Энергия, полученная от радиоизлучения, может передаваться спиновой системе окружения, например, в виде фононов решетки, такой процесс называется спин-решеточной релаксацией и характеризуется временем T_1. Время жизни τ верхнего состояния уменьшается также из-за индуцированного испускания и при этом, как следует из принципа неопределенности $\delta E \times \Delta\tau \approx \hbar$, возрастает неопределенность энергии состояния и происходит уширение линии. Существует, кроме того, механизм спин-спиновой релаксации (характеризуемый временем T_2), определяемый беспорядочным распределением полей ядерных и электронных спинов вокруг неспаренного электрона, которое размывает его уровни энергии и также приводит к уширению линии. Таким образом, ширина линии определяется временем жизни возбужденного состояния: энергия уровня не фиксирована точно, неопределенность в энергии δE связана с неопределенностью во времени жизни $\Delta\tau$ частицы на соотвествующем энергетическом уровне, соотношением неопределенностей $\delta E \times \Delta\tau \approx \hbar$; при этом $\Delta\tau$ определяется значениями T_1 и T_2. Таким образом, значение δE будет тем больше, чем меньше значение $\Delta\tau$, малое время жизни возбужденного состояния приводит к уширению спектра, с другой стороны, очень большое время жизни вызывает уширение спектра вследствие насыщения.

Для сужения сигналов ЭПР на практике часто приходится прибегать к сильному охлаждению образцов жидким азотом или даже гелием, что, прежде всего, позволяет увеличить время спин-решеточной релаксации и разность населенности уровней. Это бывает необходимо при изучении солей переходных металлов и редкоземельных элементов. Для снижения эффектов, вызываемых спин-спиновой релаксацией и обменными процессами, прибегают также к разбавлению образцов диамагнитными веществами и изоляции парамагнитных центров друг от друга в матрицах и при замораживании растворов.

В исследовании формы резонансных линий большую роль играет феноменологическое уравнение Блоха:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma\left[\vec{M},\vec{H}\right] - \vec{i}\,\frac{M_x}{T_2} - \vec{j}\,\frac{M_y}{T_2} - \vec{k}\,\frac{M_z - M_0}{T_1}, \qquad (11)$$

$$\vec{H} = \vec{k}\,H_0 + \vec{i}\,H_1 cos2\pi\nu t,$$

где $\vec{M}$ – намагниченность в момент времени t; M_0 - равновесное значение намагниченности, соответствующее статическому магнитному полю H_0; H_1- амплитуда переменного (СВЧ) магнитного поля; γ – гиромагнитное отношение; T_1 и T_2 – времена продольной и поперечной релаксации, соответственно; $\vec{i}$, $\vec{j}$ и $\vec{k}$ – орты осей координат.

Если взаимодействия между магнитными моментами частиц в условиях неподвижной решетки (спин-спиновые взаимодействия) много сильнее их взаимодействия с колебаниями решетки (спин-решеточных взаимодействий), то время продольной релаксации T_1 может быть отождествлено с временем спин-решеточной релаксации τ, время поперечной релаксации T_2 может быть названо временем спин-спиновой релаксации. Если спин-решеточные взаимодействия сильнее спин-спиновых, как продольное, так и поперечное время релаксации определяются спин-решеточными взаимодействиями, и поэтому $T_1 = T_2 = \tau$.

Решение уравнения (10) в условиях стационарного режима приводит к следующим выражениям для действительной и мнимой частей парамагнитной восприимчивости $\chi = \chi' - i\chi''$:

$$\chi' = \frac{1}{2}\chi_0\nu_0 T_2 \frac{\pi^2 T_2(\nu_0-\nu)}{1+4\pi^2 T_2^2(\nu_0-\nu)^2+\frac{1}{4}\gamma^2 H_{рч}^2 T_2 T_1} \qquad (12а)$$

$$\chi'' = \frac{1}{2}\chi_0\nu_0 T_2 \frac{2\pi}{1+4\pi^2 T_2^2(\nu_0-\nu)^2+\frac{1}{4}\gamma^2 H_{рч}^2 T_2 T_1} \qquad (12б)$$

В большинстве случаев наблюдение ЭПР проводится в таких условиях, что фактор насыщения мал ($\frac{1}{4}\gamma^2 H_{рч}^2 T_2 T_1 \ll 1$), и им можно пренебречь.

Учитывая, что мнимая часть χ'' ответственна за поглощение мощности электромагнитных колебаний, средняя величина поглощаемой мощности P, отнесенная к единице объема, может быть представлена следующим образом:

$$P = \pi\nu H_1^2 \chi'' , \tag{13}$$

Обозначая $x=(H-H_0)$, $\alpha = \frac{4\pi^2 T_2^2 g^2 \mu_0^2}{1+\gamma^2 H_{рч}^2 T_1 T_2}$, можно записать, что:

$$P \sim \frac{1}{1+\alpha x^2} , \tag{14}$$

Такая зависимость соответствует форме линии Лоренца, характерной для однородного уширения спин-решеточным взаимодействием. В случае неоднородного уширения характерна гауссова форма линии поглощения:

$$P \sim exp(-\alpha x^2) . \tag{15}$$

Для гауссовой формы характерна большая ширина линии в центре и резкий спад на краях линии. Для лоренцевой – заостренная форма в центре и плавный, затяжной спад на краях линии.

В спектрах ЭПР разбавленных растворов линия поглощения почти всегда имеет лоренцеву форму, а для твердых образцов в некоторых случаях наблюдается гауссова форма линии. Эти линии принято характеризовать с помощью полуширины линии (ширина на половине пика поглощения) $\Delta H_{1/2}$ (см. Рис.2). При регистрации спектра в виде первой производной легко измеряется расстояние $\Delta H_{мах}$ между максимумом и минимумом кривой и полезны следующие соотношения:

для лоренцевой формы $\Delta H_{1/2} = \frac{\sqrt{3}}{2} \Delta H мах$ (16а)

для гауссовой формы $\Delta H_{1/2} = \sqrt{\frac{2}{ln2}} \Delta H мах$ (16б)

Реальные спектры обычно имеют смешанную форму – промежуточную между гауссовой и лоренцевой.

2.3.. Сверхтонкая структура спектров ЭПР

Сверхтонкая структура (СТС) возникает в спектрах ЭПР вследствие взаимодействия магнитного момента неспаренного электрона с магнитными моментами ядер, которые охватываются орбиталью электрона.

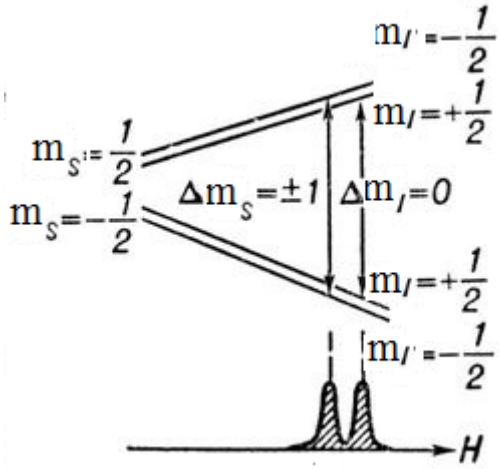

Рис.3. Сверхтонкая структура спектра ЭПР

Если неспаренный электрон находится вблизи ядра с отличным от нуля спином, то в результате взаимодействия их магнитных моментов происходит расщепление зеемановских уровней энергии электрона в соответствии с более сложной зависимостью энергии от поля:

$$E = g\mu_B H m_s + a m_s m_I, \qquad (17)$$

где a – константа сверхтонкого взаимодействия (СТВ); m_I - квантовое число проекции ядерного спина.

При взаимодействии электрона с одним ядром, спин которого I=1/2, каждый из уровней расщепляется на два. В соответствии с правилом отбора $\Delta m_s = \pm 1$ и $\Delta m_I = 0$ возможны два индуцированных перехода:

$$h\nu_1 = \Delta E_1 = g\mu_B H - \frac{a}{2}; \qquad (18а)$$

$$h\nu_2 = \Delta E_2 = g\mu_B H + \frac{a}{2}. \qquad (18б)$$

Разность частот переходов (МГц или см$^{-1}$) равна константе СТВ:

$$\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1 = a. \quad (19)$$

Так, например, для атомов водорода в твердой матрице в спектре ЭПР наблюдается не один пик, а дублет с центром при $g = 2{,}0023$.

В большинстве случаев структура спектров ЭПР свободных радикалов в жидкой фазе может быть объяснена аналогичным образом, представляющим первый порядок теории возмущений. При взаимодействии неспаренного электрона с двумя ядрами (1) и (2) энергии уровней будут зависеть от двух ядерных квантовых чисел m_I, которые обозначим m_1 и m_2:

$$\Delta E = m_s(g\mu_B H + a_1 m_1 + a_2 m_2), \quad (20)$$

где a_1 и a_2 - константы СТВ с ядром (1) и (2) соответственно. При указанных правилах отбора энергии разрешенных переходов

$$\Delta E = h\nu = g\mu_B H + a_1 m_1 + a_2 m_2, \quad (21)$$

Принимая для свободного электрона условие резонанса $h\nu = g\mu_B H_0$, при вариации поля вблизи H_0, для резонансных линий взаимодействующего с ядрами электрона получим:

$$H = H_0 - a_1 m_1 - a_2 m_2, \quad (22)$$

а в общем случае

$$H = H_0 - \sum_l a_l m_l. \quad (23)$$

Таким образом, при взаимодействии электрона с несколькими ядрами общую картину спектра ЭПР можно представить так: сначала имеем расщепление от наиболее сильного взаимодействия с одним из ядер, затем каждая из линий расщепляется от второго взаимодействия и т.д. Вообще, при наличии *n* эквивалентных ядер со спином *I*, взаимодействующих с электронным спином, мультиплетность сигнала ЭПР равна $(2nI + 1)$. Отношение интенсивностей компонент мультиплета такое же, как отношение коэффициентов биноминального разложения $(x + 1)^n$, когда n > 0, а при n = 1 компоненты мультиплета имеют одинаковую интенсивность.

В общем случае при взаимодействии электрона с несколькими наборами эквивалентных ядер число линий в спектре ЭПР будет равно произведению

$$\prod_i (2n_i I_i + 1). \tag{24}$$

В теории рассматриваются разные механизмы взаимодействия электрона и ядра в магнитном поле. Важнейший из них – так называемое контактное взаимодействие Ферми, связано с наличием на ядре электронной плотности неспаренного электрона. Величина константы СТВ, то есть расстояние между линиями в мультиплетах, характеризует степень делокализации неспаренного электрона и зависит от спиновой плотности на ядрах. Существует также прямое взаимодействие векторов моментов магнитных диполей электрона и ядра, которое зависит от величины момента ядра и от угла, образуемого вектором ядро – электрон, с направлением магнитного поля. В изотропных системах при хаотическом движении частиц это взаимодействие усредняется. В общем случае, как и g-фактор, константа СТС a – величина тензорная. Только для изотропных систем этот тензор характеризуется одним параметром (сферическая симметрия), а для анизотропных систем имеется два (симметричный волчок – эллипсоид вращения) или три (ассиметричный волчок) независимых параметра. Удобно разделить тензор СТВ на изотропную и анизотропную части. Анизотропная составляющая связана как раз с прямым дипольным взаимодействием и обратно пропорциональна кубу расстояния между ядром и электроном, усредненного по волновой функции электрона.

2.4.. Тонкая структура спектров ЭПР

Тонкая структура возникает в спектрах ЭПР парамагнитных ионов, содержащих более одного неспаренного электрона (S>1/2). В частности для иона с S = 3/2 при наложении постоянного магнитного поля образуются 2S + 1 = 4 подуровня, расстояние между которыми для свободного иона одинаковы. Кроме того, если молекула диамагнитного вещества (молекулы в основном состоянии, которое синглетно, не имеют неспаренных электронов S=0) может иметь возбужденное триплетное состояние (два неспаренных электрона приводят к суммарному электронному спину S=1), время жизни которого больше характеристического времени метода, то можно регистрировать спектр ЭПР молекул в этом состоянии, как для обычных парамагнитных частиц.

В случае S = 1 в магнитном поле происходит зеемановское расщепление триплетного состояния на три подуровня. Два возможных по правилу отбора $\Delta m_s = \pm 1$ перехода происходят с одинаковым изменением энергии, и в спектре ЭПР будет наблюдаться один сигнал. В поликристаллическом или замороженном стеклообразном образце из-за анизотропии спин-орбитального и диполь-дипольного взаимодействия даже в отсутствии внешнего магнитного поля (в нулевом поле) происходит снятие спинового вырождения, то есть происходит расщепление на три подуровня: $m_s = +1$, $m_s = -1$ и $m_s = 0$ или, в частном случае, на два подуровня: $m_s = \pm 1$ и $m_s = 0$. После зеемановского расщепления подуровня $m_s = \pm 1$ во внешнем магнитном поле энергии переходов $m_s = +1$ и $m_s = -1$ теперь различны ($h\nu_1 \neq h\nu_2$), и сигнал в спектре ЭПР будет дублетный (см. Рис.4).

Существует теорема Крамерса, согласно которой у систем с нечетным числом неспаренных электронов низшее по энергии состояние в нулевом поле соответствует $m_s = 0$. Более высокие по энергии состояния из-за электростатического и спин-орбитального взаимодействия могут быть и не вырождены в отсутствие внешнего магнитного поля. Для анизотропных систем с нечетным числом неспаренных электронов при расщеплении в нулевом поле произвольной симметрии всегда существует, по крайней мере, дважды вырожденные состояния. Это вырождение, называемое крамерсовским, снимается внешним магнитным полем.

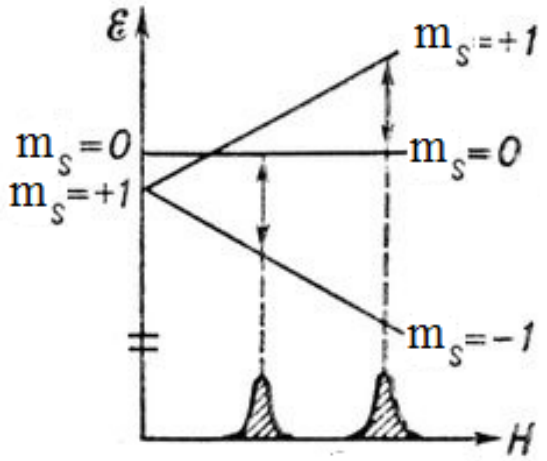

Рис. 4. Тонкая структура спектра ЭПР. Для случая S=1 наблюдаются две линии поглощения в результате расщепления уровней при H=0

Когда расщепление в нулевом поле мало по сравнению с $g\mu_B\beta_0$, наблюдается два сигнала вблизи $g \approx 2$. Но если крамерсовское расщепление велико, как часто бывает у ионов переходных металлов, то g-фактор сильно отличается от значения g =2. При большом расщеплении в нулевом поле иногда вводят так называемое эффективное спиновое квантовое число $|m_s|$ для самого низкого уровня энергии. Оно равно нулю – при четном числе неспаренных электронов и 1/2 - при нечетном их числе. Система в таком состоянии или не имеет линий поглощения в спектре ЭПР $(m_s = 0)$, или дает простой спектр $|m_s| = 1/2$ в обычной области частот (напряженностей поля).

Следствием расщепления в нулевом поле является также возможность нарушения правила отбора $\Delta m_s = \pm 1$, приводящего к усложнению спектров из-за большого числа наблюдаемых частот переходов. Расщепление в нулевом поле зависит также от анизотропии объекта.

III. Техника получения спектров ЭПР

3.1. ЭПР спектрометры

Существует два основных типа спектрометров основанных на непрерывном и импульсном воздействии на образец.

В спектрометрах непрерывного излучения обычно регистрируется не линия резонансного поглощения, а производная этой линии. Это связано, во-первых, с большей чёткостью проявления отдельных линий в сложных спектрах, а во-вторых, с техническими удобствами регистрации первой производной. В этом случае резонансному значению магнитного поля отвечает пересечение первой производной с нулевой линией, ширина линии измеряется между точками максимума и минимума.

Из основного уравнения резонанса следует, что резонансное поглощение СВЧ энергии может произойти либо при изменении длины волны, либо при изменении напряжённость магнитного поля. Спектры ЭПР обычно регистрируются при постоянной частоте СВЧ излучения, изменяя магнитное поле. Это обусловлено специфичностью элементов СВЧ техники, характеризующиеся узкой полосой пропускания. Для увеличения

чувствительности метода используют высокочастотную модуляцию магнитного поля H_0, при этом фиксируется производная спектра поглощения.

В серийных ЭПР-спектрометрах используются различные рабочие частоты. Это обусловлено разными решаемыми задачами и особенностями изучаемых объектов. С одной стороны с увеличением частоты возрастает чувствительность спектрометра, т.е. уменьшается минимальное количество парамагнитных центров, которое может зарегистрировать спектрометр (обычно эту величину измеряют в единицах «количество спинов на гаусс или на эрстед ширины линии). Реально чувствительность спектрометра возрастает как квадрат частоты спектрометра. (Другие преимущества высокочастотных сректрометров см. ниже). С другой стороны существуют объекты, у которых нерезонансные потери сильно зависят от частоты. Например, для водных растворов диэлектрические потери в диапазоне частот ~ 5 -50 ГГц настолько высоки, что спектрометр с такими образцами работать не может. Поэтому для таких образцов используют диапазон низких частот (~ 1 ГГц), либо, наоборот, очень высоких частот.[2] Для изучения больших объектов, например, биологических (живых мышей, крыс и др.) высокие частоты также не подходят ввиду малых размеров резонаторов, и поэтому исследования таких объектов проводят на низкой частоте (L-диапазон, см. Таблицу).

В Таблице приведены названия диапазонов рабочих частот спектрометров[3], средняя длина волны ν и частота излучения ν, а также величина резонансного магнитного поля H_0 при g = 2.

Диапазон	**λ, мм**	**ν, ГГц**	**H_0, Э**
L	300	1	350
S	100	3	1050
C	75	4	1400
X	30	10	3500
P	20	15	5250
K	12.5	24	8400

[2] Диэлектрические потери для водных растворов можно существенно уменьшить, понижая температуру и изучая замороженные растворы.

[3] Названия диапазонов сложились исторически по мере развития СВЧ техники.

Q	8.5	35	12250
U	6	50	17500
V	4.6	65	22750
E	4	75	26250
W	3.1	95	33250
F	2.7	110	38500

Наиболее часто эксперименты проводятся в X- и в Q-диапазонах ЭПР. Это обусловлено тем, что волноводные СВЧ тракты приборов с такими частотами регистрации изготавливались на основе разработанной к тому времени элементной базы радиолокационной техники. Магнитное поле в таких ЭПР спектрометрах создается электромагнитом. Возможности метода существенно расширяются при переходе в более высокочастотные диапазоны СВЧ. Можно отметить следующие преимущества миллиметровой ЭПР-спектроскопии.

1. Основным преимуществом ЭПР спектроскопии миллиметрового диапазона является высокое спектральное разрешение по *g*-фактору, пропорциональное частоте регистрации ν или напряженности внешнего магнитного поля H_0.
2. При $\nu \geq 35$ ГГц насыщение парамагнитных центров достигается при меньшем значении СВЧ поляризующеего поля из-за экспоненциальной зависимости числа возбужденных спинов от частоты регистрации. Этот эффект успешно используется при исследовании релаксации и динамики парамагнитных центров.
3. В высоких магнитных полях существенно уменьшается кросс-релаксация парамагнитных центров, что позволяет получать более полную и точную информацию об исследуемой системе.
4. В миллиметровых диапазонах ЭПР увеличивается чувствительность метода к ориентации разупорядоченных систем в магнитном поле.
5. Благодаря большей энергии СВЧ квантов в этих диапазонах появляется возможность исследования спиновых систем с более сильным расщеплением в нулевом поле.
6. При регистрации спектров ЭПР в высоких магнитных полях они становятся более простыми из-за уменьшения эффектов второго порядка.
7. В высоких магнитных полях увеличивается информативность импульсных методов, например, ENDOR.

3.2. Описание установки

В работе используется спектрометр ЭПР ПС100Х, работающий на частоте 9,45 ГГц (Х-диапазон). Чувствительность прибора составляет 5×10^{10}спин/Э.

Принцип действия спектрометра основан на регистрации энергии электромагнитных колебаний сверхвысокой частоты, поглощенной парамагнитным образцом в результате квантовых переходов между зеемановскими уровнями парамагнитных частиц как функции напряженности внешнего магнитного поля.

Парамагнитный образец помещается в рабочий резонатор, расположенный между полюсами электромагнита, в резонатор подаются СВЧ колебания. Резонатор настроен так, что в отсутствии резонансного поглощения СВЧ образцом, практически вся СВЧ энергия в нем поглощается. Магнитное поле, создаваемое электромагнитом, линейно изменяется по времени и одновременно модулируется на высокой частоте (100 кГц). Когда величина магнитного поля достигает значения, соответствующего условию возникновения квантовых переходов между зеемановскими уровнями, происходит резонансное поглощение энергии этих колебаний веществом, что приведет к рассогласованию резонатора, и СВЧ-мощность, отраженная от резонатора, будет пропорциональна ЭПР-поглощению. При этом СВЧ-сигнал, отраженный от резонатора оказывается промодулированным на частоте модуляции магнитного поля. Этот сигнал СВЧ поступает на детектор СВЧ и усиливается на частоте модуляции магнитного поля. После синхронного детектирования выделяется сигнал ЭПР, который является огибающей сигнала на частоте модуляции и пропорционален производной поглощенной образцом энергии СВЧ по магнитному полю.

Блок-схема спектрометра, отражающая основные связи между его функциональными блоками и устройствами, приведена на Рис.5.

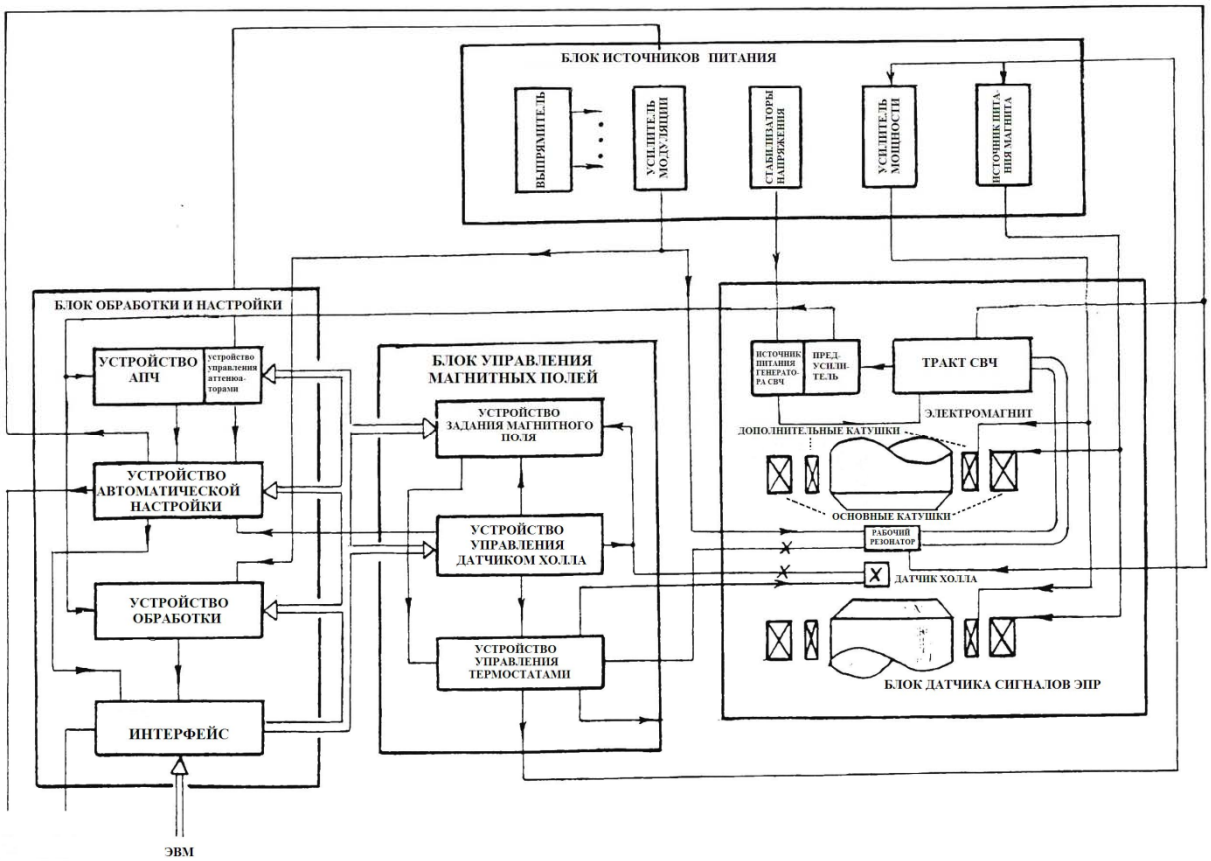

Рис.5. Структурная схема спектрометра ЭПР ПС 100Х

Спектрометр состоит из четырех основных блоков.

1. ***Блок датчика сигналов ЭПР.*** Данный блок предназначен для создания линейно изменяющегося во времени поляризующего магнитного поля, создания условий для взаимодействия СВЧ поля с исследуемым образцом, детектирования и предварительного усиления сигналов ЭПР на частоте модуляции магнитного поля. Блок датчика сигналов ЭПР состоит из малогабаритного электромагнита, тракта СВЧ, предусилителя, источника питания генератора СВЧ, выполненного на диоде Ганна и имеющего выходную мощность не менее 180 мВт, рабочего резонатора и датчика Холла.

2. ***Блок управления магнитным полем.*** Блок служит для задания центрального значения магнитного поля, диапазона и времени его развертки, а также для стабилизации магнитного поля и задания температуры рабочего резонанса. Стабилизация магнитного поля основана на поддержании с высокой точностью соответствия между величиной напряжения, задающего значение магнитного поля

в зазоре электромагнита, и напряжением на выходе датчика Холла. Измерение магнитного поля осуществляется модуляционным методом, поэтому все управляющие сигналы в блоке формируются на частоте модуляции. Данный блок включает устройство задания магнитного поля, устройство управления датчиком Холла, а также устройство управления термостатами.

3. ***Блок обработки и настройки.*** Блок предназначен для оптимизации обработки регистрируемых сигналов ЭПР, управления работой аттенюаторов, автоматического согласования и подстройки частоты и связи рабочего резонатора, а также фазы смещения детекторов СВЧ. Этот же блок содержит также интерфейс, через который работой спектрометра можно управлять с помощью компьютера. На входе устройства обработки находится фазовращатель, выполненный на базе трансформатора с двумя парафазными выходами и RC-цепи. Фазовращатель позволяет путем изменения параметров RC-цепи получать по команде с компьютера нулевой или 90°-ный сдвиг по фазе сигнала ЭПР на частоте модуляции магнитного поля относительно опорного сигнала синхронного детектора.

4. ***Блок источников питания.*** Блок служит для преобразования сетевого напряжения в необходимые уровни питающих напряжений всех других блоков спектрометра, а также для усиления мощности сигналов развертки модуляции магнитного поля. Этот блок содержит диодные мостиковые выпрямители, стабилизаторы напряжения питания, которые используются для питания электронных схем спектрометра. Источник питания магнита включает дифференциальный усилитель и усилитель мощности. На вход дифференциального усилителя поступает сигнал с выхода устройства задания магнитного поля. Усилитель модуляции состоит из резонансного усилителя мощности и трансформатора.

3.3. Порядок включения спектрометра ЭПР ПС 100Х

1. Присоединить кабели к спектрометру: сетевой и кабель связи с компьютером.
2. Включить компьютер.
3. Из скопированного пакета программ управления спектрометром (напр. EPRSpec) запустить файл “Erwin.exe”.

4. Если возникнут проблемы со связью прибора и компьютера, проверить номер зарегистрированного в файле “Config” – Com-порта. При необходимости изменить номер порта и зафиксировать его в дубле файла Config. Всего возможно 4 номера: 1, 2, 3, 4.
5. Открыть файл “File new” (если начинаем регистрацию новых спектров).
6. Найти команду ЭПР-регистрация (или EPR-registration, или Registration) и запустить ее - (Enter).
7. Войти в режим “параметры” и установить их конкретные величины.
8. Следует помнить, что у спектрометра два “полевых режима: 0-4000Э и 0-7000Э”. Режимы переключаются тумблером, расположенным на задней панели спектрометра (среднее положение тумблера – ложное и не должно устанавливаться). Для второго режима (до 7000Э), верхнее положение тумблера необходимо обеспечить водяное охлаждение. Шланги подключаются к штуцерам передней панели. Температура резонатора ~ 37^0С. Если необходимо охладить резонатор до ~ 20^0С, следует к штуцеру “азот” на передней панели подвести (вдувать) слегка охлажденный газообразный азот.
9. Установить верхний тумблер на лицевой панели в положение “стабилизация магнитного поля” и затем включить спектрометр, нажав кнопку “Сеть”. Должен сразу же начать работать вентилятор (заметный звук).
10. Снова обратиться к компьютеру и запустить режим “Send only”. Идет загрузка задания. У верхнего индикатора спектрометра максимальное отклонение стрелки. Через небольшое время это отклонение существенно уменьшится (установится заданное поле).
11. Выдержать паузу ~4 мин. Прибор автоматически настраивается. Когда загорится световой индикатор “готов”, заработают 3 двигателя настроек (частота – связь – фаза) и установится ток нижнего индикатора равный 25-30мкА, тогда настройки успешно завершены и можно регистрировать спектр. Если ток не попал в указанный интервал, рекомендуется повторить настройку (начиная с установки режима “Send only”).
12. Найти в окнах режимов компьютера (там, где “Send only”) режим “Run” и запустить его. Идет регистрация спектра, который появляется на экране компьютера.
13. Полученный спектр можно сохранить (обычным путем работы Windows), то есть командой Save as.

14. Режим “Restore” позволит вернуться к прежней команде или спектру, отменив последнее неудачное действие оператора.
15. Вызвав записанный спектр, его можно просмотреть, вырезав (левая клавиша задает начало фрагмента, и не отпуская клавишу сдвигаем положение вертикали вправо, конец фрагмента) необходимый “кусок” – растянуть его, посмотреть амплитудные значения спектра, ширину линии. Записанный спектр можно дифференцировать и интегрировать.
16. Спектры (“новый-старый”, “старый-старый” и т.д.) можно сравнивать, если воспользоваться режимом “Compare”. При этом спектры можно располагать вдоль горизонтали или по вертикали (один над другим).
17. Можно складывать два спектра, показанные на экране. При этом каждому спектру задается коэффициент, на который умножаются все его амплитуды. Можно задать и отрицательный коэффициент, обеспечив тем самым вычитание из одного спектра другого.
18. Программа позволяет сгладить “нулевую линию” записанного спектра. Для этого на нулевой линии ставятся левой клавишей мыши “жирные” точки. После повторного пуска программы в этих точках нулевая линия станет действительно нулевой.
19. Имеется возможность аппроксимации шумовой дорожки, уменьшая тем самым уровень фиксируемого шума в уже записанном спектре.
20. В конце дня рекомендуется выключить сначала спектрометр кнопкой “Сеть”, а потом выйти из программного пакета. При этом сохранятся установки параметров последнего спектра. Разработчик рекомендует это делать, поскольку так удобнее продолжать работу.
21. Тогда на следующий день включается спектрометр, опускается в резонатор образец.
22. Последний набор параметров для этого же или близкого к нему образца, уже готовы.
23. Войти в режим “Send only”.
24. Ждать 4 минуты, пока автоматически настроится прибор и загорится лампочка индикатора “Готов”.
25. Запустить режим “Registration”.
26. Запустить команду “Run”.
27. Если необходимо задействовать режим накопления, то в “параметрах” следует установить число записей спектра Number>1 (до 255).

28. Для включения записанного спектра в какой-либо текстовый документ следует воспользоваться файлом Coder.exe. Он позволит сформировать одномерный массив амплитуд данного спектра. Путь активизации файла Coder.exe разработчик демонстрировал формированием траектории в Dos, то есть Coder.exe…ESRW>имя-файла-откуда>имя файла куда будет записано.
29. Зная параметры спектра нетрудно нетрудно разделить заданный для него диапазон развертки магнитного поля, разделив на 4096 и получить таким образом для массива амплитуд (ось Y) массив соответствующих полей (ось X). Затем в графическом пакете (например, Origin) обычным способом по известному набору данных (теперь уже двумерный массив X, Y) воспроизвести спектр. Далее создать метафайл и ввести в нужный текст, например в Word.
30. Следует проявлять максимальную осторожность, работая с собственной приборной кварцевой ампулой, являющейся неотъемлемой частью не разбираемого (и не подлежащего чистке) резонатора СВЧ.
31. Максимальная развертка 4000 Э, при этом поле не менее (и не более) чем 2400 Э. То есть минимум поля ~400, а максимум не более 4400 Э.
32. Для корректировки нулевой линии войти в режим “Trasform”, появится новая колонка BaseLine и в ней войти “Contral ” +клик левой кнопкой мыши. При этом встать на корректируемую линию, задать (жирные точки) места корректировки, нажать “Correction” произойдет корректировка (приближение к нулю) “нулевой линии”.

3.4. Проведение экспериментов и методика обработки результатов

В настоящей работе предлагается изучение ЭПР в кристаллах с хорошо различимой ТС и СТС. Во всех случаях предполагается:

- определение g-фактора;

- идентификация ТС или СТС, определение константы ТС или СТС;

- определение концентрации парамагнитных центров (ПЦ);

В качестве исследуемых образцов используются:

Эталонный образец №1 – образец дифенилпикрилгидразила (ДФПГ).Каждая молекула ДФПГ имеет сильно делокализованный неспаренный электрон, для которого $L \simeq 0$. *g* – фактор ДФПГ равен g = 2,0036.

Эталонный образец №2 – антрацит с g = 2,0030.

Эталонный образец №3 – образец монокристаллического Si, имплантированного ионами Mn с последующей термической обработкой. В результате синтеза в образце формируется тонкая пленка с ионами в зарядовом состоянии Mn^o . Спектр состоит из шести линий с g = 3,345 и с расстоянием между линиями СТС a = 75 Э.

3.5. Определение g - фактора

В соответствии с формулой (3) для определения g – фактора при известной частоте нужно знать H. Параметры спектра исследуемого образца рекомендуется определять путем сопоставления спектра эталонов и образца. g – фактор определяется по положению точки H_0 на Рис.2(б), если спектр состоит из одной линии, или H_0 для центральной линии если спектр состоит из нечетного числа линий. Если спектр состоит из четного числа линий, g – фактор определяется по положению точки посредине между двумя центральными линиями.

3.6. Определение числа парамагнитных центров

При измерении абсолютных концентраций парамагнитных частиц обычно пользуются сравнением спектров от исследуемого образца и эталона, содержащего известное количество неспаренных электронов, причем спектры должны быть измерены в идентичных условиях.

Для простого случая одиночной линии, обусловленной парамагнитным центром со спином S = 1/2 из формулы (7) можно получить:

$$\chi_0 = \frac{N_0 g^2 \mu_B^2}{4kT} \qquad (25)$$

Здесь N_o – концентрация парамагнитных центров. Переходя к количеству парамагнитных центров $N = N_o V$ в образце с объемом V можно записать:

$$N = \frac{4kT}{g^2 \mu_B^2} V \chi_0 \tag{26}$$

С другой стороны поглощение СВЧ излучения всем образцом с объемом V, согласно формуле (13) ,будет равно

$$P = \chi'' \pi \nu H_1^2 V \tag{27}$$

Учитывая, что поглощение происходит в переменном электромагнитном поле на частоте СВЧ, подставляя вместо χ_0 выражение для χ'', из уравнения (12) получим

$$N = \frac{4kT}{\mu_B^2 \pi \nu H_1 \; g^2} \times P \tag{28}$$

И тогда, записав спектры от образца и эталона и определив из них значения g_x и $g_{эт}$, можно определить величину N_x, зная $N_{эт}$, по формуле

$$\mathrm{N_x} = \mathrm{N_{эт}} \times \frac{T_x \nu_{эт} H_{1эт}^2 g_{эт}^2}{T_{эт} \nu_x H_{1x}^2 g_x^2} \frac{P_x}{P_{эт}} \tag{29}$$

В то же время известно, что мощность, поглощенная образцом, пропорциональна площади под кривой поглощения, и тогда определение числа парамагнитных центров в образце N_x сводится к нахождению интегралов от – ∞ до +∞ по линии поглощения или двойных интегралов по производной линии поглощения для исследуемого образца и эталона.

В случае идентичности режимов записи спектров для образца и эталона (температура T, частота ν, поле СВЧ H_1) при близких значениях g – факторов окончательная формула для рассматриваемого случая запишется следующим образом:

$$\mathrm{N_x} = \mathrm{N_{эт}} \times \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} I_x(H)dH}{\int_{-\infty}^{+\infty} I_{эт}(H)dH} = \mathrm{N_{эт}} \times \frac{\int\int_{-\infty}^{+\infty} I`_x(H)dH^2}{\int\int_{-\infty}^{+\infty} I`_{эт}(H)dH^2} \tag{30}$$

Если же формы линии для спектров одинаковы, то задача нахождения количества неизвестных парамагнитных центров в образце еще упрощается, и тогда можно записать (обозначения – см. на Рис.2):

$$N_x = N_{эт} \times \frac{(I'_{max} \times \Delta H^2_{max})_x}{(I'_{max} \times \Delta H^2_{max})_{эт}} \quad (31)$$

Таким образом, измерив I'_{max} и ΔH_{max} для исследуемого образца и эталона и подставив соответствующие значения в формулу (31), можно найти количество парамагнитных центров в исследуемом образце.

Список литературы

1. С.А.Альтшулер, Б.М.Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. - М.: Наука, 1972.-672 с.

2. Дж.Вертц, Дж.Болтон. Теория и практические приложения метода ЭПР. – М.: Мир, 1975.- 550 с.

3. Ч.Пул. Техника ЭПР спектроскопии. - М.: Мир, 1970.- 557 с.

4. Л.А.Блюменфельд, В.В.Воеводский, А.Г.Семенов. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. - Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1962.– 240с.

5. Физика твердого тела. Лабораторный практикум. Под ред. проф. А.Ф.Хохлова. Т.2.- Нижний Новгород: Изд-во ННГУ, 2000. – 484 с.

6. Л.В.Вилков, Ю.А.Пентин. Физические методы исследования в химии. Резонансные и электрооптические методы. - М.: Высшая школа, 1989. – 288 с.

7. Экспериментальные методы физической кинетики: Учебное пособие / Под ред. Н.М.Эммануэля и М.Г.Кузьмина. - М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1985.- 384 с.

8. Лабораторный практикум по физике. Под ред. Барсукова К.А., Уханова Ю.И. - М.: Высшая школа, 1989.- 350 с.