УДК 535.33 +538.1

В.Г. БАЕВ, Н.А. ПОКЛОНСКИЙ

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЛИЧИНЫ МАГНИТНОЙ КОМПОНЕНТЫ МИКРОВОЛНОВОГО ПОЛЯ В СПЕКТРОМЕТРЕ ЭЛЕКТРОННОГО СПИНОВОГО РЕЗОНАНСА

Two methods of determination of the microwave field magnetic component magnitude in ESR spectrometer are realized by means of the standard of DPPH (by the saturation curves and by the saturation factor). Both methods do not require the determination of the loaded resonator quality factor and microwave power in resonator. The second method does not require the satisfaction of the paramagnetic centers saturation condition and more simple in realization as compared to the first one.

Для нахождения времени спиновой релаксации в парамагнетиках, а также для моделирования и контроля режима регистрации электронного спинового резонанса (ЭСР) необходимо знать амплитуду индукции магнитной компоненты сверхвысокочастотного (микроволнового) электромагнитного излучения. Обычно величину индукции оценивают по специальным формулам [1,2]. Так, для прямоугольного резонатора с колебаниями типа H_{102} и поперечным сечением, равным сечению волновода H_{10} , индукцию магнитной компоненты СВЧ-поля B_1 (Тл) находим по формуле [3]

$$B_1 = 3, 6 \cdot 10^{-6} \sqrt{QP} , \qquad (1)$$

где *Q* - добротность нагруженного, т. е. с исследуемым образцом, резонатора; *P*, Вт - мощность подводимого к резонатору СВЧ-излучения.

Однако определение $B \setminus по$ формуле (1) имеет ряд недостатков: 1) мощность подводимого к резонатору микроволнового излучения не равна мощности СВЧ-генератора; 2) измерение Q представляет сложную задачу, и за его величину часто берется оценочное значение. Существует другой способ (см. [4]): сравнение экспериментальной зависимости от мощности амплитуды A сигнала ЭСР эталонного образца с известным временем релаксации с теоретической при подгоночном параметре B_1 . Теоретическая зависимость A от P и форма сигнала ЭСР находятся из уравнений Блоха[3-7]:

$$\frac{dM_x}{dt} = -\gamma B_0 M_y + \gamma B_1 M_z \sin(\omega t) - \frac{M_x}{T_2},$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma B_0 M_x - \gamma B_1 M_z \cos(\omega t) - \frac{M_y}{T_2},$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma B_1 [M_y \cos(\omega t) - M_x \sin(\omega t)] + \frac{M_0 - M_z}{T_1},$$
(2)

где M_x , M_y , M_z - проекции вектора намагниченности М на направления осей координат, M_0 - равновесная намагниченность (магнитный момент единицы объема исследуемого образца в постоянном во времени однородном магнитном поле *B*, поляризующем спины), $\gamma = g\mu_{\rm B}/\hbar$ - гиромагнитное отношение, *g* - фактор спектроскопического расщепления, $\mu_{\rm B}$ - магнетон Бора, $\hbar = h/2\pi$ - постоянная Планка, B_0 - значение индукции постоянного магнитного поля при резонансном поглощении, ω - угловая частота СВЧ-поля, T_1 - время спин-решеточной релаксации, T_2 - время спин-спиновой релаксации.

Если в (2) от лабораторной системы координат x, y, z перейти к вращающейся с угловой частотой (0), введя новые переменные, описывающие дисперсию X и поглощение У микроволнового поля [5-7],

$$X = M_x \cos(\omega t) + M_y \sin(\omega t),$$

$$Y = M_x \sin(\omega t) - M_y \cos(\omega t),$$

то решение (2) для первой производной Y(B) от линии поглощения СВЧ-излучения Y(B) по магнитной индукции внешнего поля *В* имеет вид [5-7]:

$$Y'(B) = -\frac{2M_0(B - B_0)B_1\gamma^2 T_2^2}{\left[1 + (B - B_0)^2\gamma^2 T_2^2 + B_1^2\gamma^2 T_1 T_2\right]^2}.$$
(3)

Сложность определения *B*/ по формуле (3) заключается в необходимости наличия достаточно большой мощности в резонаторе, нужной для получения нелинейной зависимости сигнала поглощения от СВЧ-мощности, т. е. наблюдения насыщения парамагнитных центров.

Цель работы - краткое описание и апробация двух способов определения магнитной компоненты СВЧ-поля в H_{102} -резонаторе без оценки нагруженной добротности резонатора и подводимой к нему СВЧ-мощности, а также без выполнения условия насыщения парамагнитных центров.

Методика эксперимента

Магнитную компоненту СВЧ-поля B_1 можно определить, измерив параметры спектров ЭСР образца дифенилпикрилгидразила (ДФПГ) в твердом состоянии [8-11]. Сигнал ЭСР твердого ДФПГ представляет собой однородно уширенный узкий синглет лоренцевой формы, что обусловлено обменным взаимодействием. Экспериментально установлено [3], что для ДФПГ при комнатной температуре время парамагнитной (спиновой) релаксации $T_1 = T_2 = (60 \pm 5)$ не.

Для определения B_1 использовался порошкообразный образец ДФПГ, ширина линии $\Delta B_{\rm pp} = 0.08$ мТл, фактор спектроскопического расшепления g ==2,0031 +0,0003. Исследования ЭСР проводились на спектрометре «RadioPAN SE/X-2543» в ^-диапазоне с автоподстройкой частоты СВЧ-генератора (клистрона) по частоте резонатора H_{102} . Поляризующее спины магнитное поле модулировалось с частотой $\omega_m/2\pi = 100$ кГц; чувствительность спектрометра $\approx 3\cdot 10^{12}$ спин/мТл. С целью исключить уширение сигнала ЭСР за счет модуляции магнитного поля [3] максимальная амплитуда модуляции $B_{\rm mod} = 10^{-3}$ мТл была в 80 раз меньше, чем ширина линии поглощения Y(B) образца ДФПГ. Измерения величины поляризующего магнитного поля (с погрешностью $\pm 5\cdot 10^{-3}$ мТл) проводились ЯМР-магнетометром и датчиком Холла; собственная частота H_{102} -резонатора частотомером. Сигналы ЭСР регистрировались при комнатной температуре на воздухе в темноте.

Основные соотношения. Магнитная компонента СВЧ-поля определялась двумя способами по результатам измерений и расчетов, представленных в таблице.

Экспериментальные данные и результаты расчетов параметров спектров электронного спинового резонанса ДФПГ (образца сравнения)

Результаты измерений			Результаты расчетов			
а, дБ	ΔB_{pp} , мТл	А, отн. ед.	B_1/B_{1m}	$(B_1/B_{1m})^2$	A/(B ₁ /B _{1m}), отн. ед.	1/s
0	0,090	2737,60	1,0000	1,0000	2737,60	1,3677
1	0,089	2650,40	0,8913	0,7944	2973,80	1,2943
3	0,086	2382,40	0,7080	0,5013	3365,23	1,1919
5	0,083	2015,20	0,5623	0,3162	3583,59	1,1430
7	0,082	1668,00	0,4467	0,1995	3734,19	1,1120
10	0,081	1226,00	0,3162	0,1000	3876,95	1,0846
15	0,081	730,80	0,1778	0,0316	4109,59	1,0432
20	0,080	428,00	0,1000	0,0100	4280,00	1,0153
25	0,080	243,75	0,0562	0,0032	4334,56	1,0068
30	0.080	143.00	0.0316	0.0010	4522,06	0.9788

1. Для нахождения B_1 -компоненты регистрировались спектры ЭСР эталонного образца ДФПГ (образца сравнения) при различных значениях подводимой к нему СВЧ-мощности. Анализировалась зависимость амплитуды первой производной сигнала поглощения, нормированной на максимальное значение (A/A_m), от B_1 -компоненты, нормированной на значение при максимальной мощности (B_1/B_{1m}) (см. таблицу). Мощность СВЧ-излучения в резонаторе регулировалась с помощью аттенюатора с контролируемым ослаблением мощности ($1 \pm 10 \cdot \log_{10}(P_m/P)$). Учитывая, что СВЧ-мощность в H_{102} -резонаторе пропорциональна B_1^2 (1), отношение B_1/B_{1m} вычислялось по формуле

$$B_{\rm l}/B_{\rm lm} = 10^{-\frac{\alpha_{\rm l}}{20}},\tag{4}$$

где a_t - ослабление мощности в децибелах (a_t = 0 соответствует максимальной мощности СВЧ-излучения $P_{
m m}$ в резонаторе).

Дифференцируя (3) по B, получаем вторую производную линии поглощения (сигнала ЭСР), которая равна нулю при

$$B_{\pm} = B_0 \pm \frac{\sqrt{3(1+B_1^2\gamma^2 T_1 T_2)}}{3\gamma T_2}.$$
 (5)

Согласно (5) ширина линии резонансного поглощения СВЧ-излучения электронными спинами $\Delta B_{pp} = B_+ - B_-$. Амплитуда первой производной сигнала поглощения ЭСР равна $A = |Y'(B_-) - Y'(B_+)|$, так что из (3) и (5) получаем

$$A = |Y'(B_{-}) - Y'(B_{+})| = \frac{3\sqrt{3}M_0B_1\gamma T_2\sqrt{1 + B_1^2\gamma^2 T_1T_2}}{4(1 + B_1^2\gamma^2 T_1T_2)^2}.$$

Теоретические зависимости нормированных амплитуд А/Ат от B_1/B_{1m} при различных B_{1m} рассчитывались по формуле (6) с учетом (4). Значения индукции магнитной компоненты СВЧ-поля при максимальной 0.6 мощности варьировались с точностью ± 0,05·10⁻² мТл, которая значительно превышает точность определения времени парамагнитной релаксации $T_1 = T_2 = (60 \pm 5)$ не образца 0,2 сравнения. На рис. 1 представлены экспериментальные данные (см. таблицу) и рассчитанная зависимость A/A_m от B_1/B_{1m} , где величина $B_{1m} = 5,5 \cdot 10^{-2}$ мТл определена методом наименьших квадратов [12]. Учитывая, что



эталонного образца ДФПГ от индукции магнитной компоненты СВЧ-поля в резонаторе Н102

погрешность (доверительный интервал 0,95) определения времен релаксации для ДФПГ составляет 8 %, получаем $B_{lm} = (5,5\pm0,5)10^{-2}$ мТл.

2. Линия резонансного поглощения Y(B) и ее производная Y(B) для образца ДФПГ имеют лоренцеву форму и описываются уравнениями Блоха (2). Если использовать фактор насыщения поглощения парамагнитными центрами (см., например, [3])

$$s = \frac{1}{1 + B_1^2 \gamma^2 T_1 T_2},$$
 (7)

выражение (6) для амплитуды первой производной линии резонансного поглощения с учетом (5) можно представить в виде

$$A = |Y'(B_{-}) - Y'(B_{+})| = \frac{3\sqrt{3}}{4} M_0 B_1 \gamma T_2 s^{3/2} .$$
(8)

Учитывая, что в отсутствие насыщения, т. е. при $B_1 \to 0, s \to 1$, из (8) для обратной величины фактора насыщения 1/5 получаем следующее выражение [3]:

$$\frac{1}{s} = \left[\frac{\lim_{B_1 \to 0} (A/B_1)}{A/B_1}\right]^{2/3}.$$
(9)

Так как значения B_1 неизвестны, то расчеты были проведены для B_1/B_{1m} (см. таблицу), т. е. магнитная компонента СВЧ-поля B_1 нормирована на максимальное значение B_{1m} . Из таблицы видно, что значения ширины линии $\Delta B_{
m pp}$ и отношение $A/(B_1/B_{1m})$, полученные при минимальных СВЧ-мощностях (ослабление 20, 25 и 30 дБ), близки по величине. Это означает, что эти величины получены при незнанасыщении сигнала ЭСР и поэтому удобны для определечительном ния $\lim_{m} (A/(B_1/B_{1m}))$. Усредняя по [12] данные $A/(B_1/B_{1m})$ для трех указанных значений ослабления микроволновой мошности. из таблицы находим $\lim_{R \to 0} (A/(B_1/B_{\rm in})) \approx 4380 \pm 140$ отн. ед.

Далее вычисляем значения 1/5 (см. таблицу) по формуле (9) и строим зависимость 1/5 от $(B_1/B_{1m})^2$. Так как в пределе нулевой СВЧ-мощности $(B_1 = 0)$ 5 = 1, то значения в последней строке таблицы заменяем: $(B_1/B_{1m})^2 = 0$, 1/5=1. На рис.2 представлена зависимость 1/5 от нормированной СВЧ-мощности $PIP_m = (B_1/B_{1m})^2$,

где прямая является результатом линейной аппроксимации экспериментальных данных из таблицы. Она проходит через точку $\left(B_1/B_{1m}
ight)^2 = 0, \ 1/s = 1, \ u$ ее уравнение имеет следующий вид:

 $s^{-1} = 1 + (0,37\pm0,03) \cdot (B_1/B_{1m})^2 \equiv 1 + tg(\alpha) \cdot (B_1/B_{1m})^2.$ (10) Поскольку формулу (7) можно представить как $s^{-1} = 1 + (B_1/B_{1m})^2 B_{1m}^2 \gamma^2 T_1 T_2$, то из (10) $tg(\alpha) = B_{1m}^2 \gamma^2 T_1 T_2$. Учитывая, что для ДФПГ время парамагнитной релаксации $T_1 = T_2 = (60 \pm 5)$ не, из (10) получаем:

$$B_{\rm Im} = \frac{1}{\gamma} \sqrt{\frac{{\rm tg}(\alpha)}{T_1 T_2}} = (5.8 \pm 0.6) 10^{-2} \,\,{\rm mTn}.$$

Результаты и их обсуждение

Определив величину магнитной компоненты СВЧ-поля B_1 в резонаторе, по формуле (1) можно оценить мощность излучения клистрона (источника микроволнового излучения) спектрометра ЭСР. Если в нем применяется циркулятор, а Q = 4000, то



мощность клистрона будет немного больше 60 мВт, так как спектрометры ЭСР обычно работают с небольшим рассогласованием, вводимым специально для отвода части СВЧмощности на кристаллический детектор (диод).

Согласно (1) величина магнитной компоненты СВЧ-поля прямо пропорциональна квадратному корню из добротности нагруженного резонатора и она может меняться в процессе эксперимента. Для контроля добротности резонатора выбирают эталонный образец, сигнал ЭСР которого в диапазоне используемых мощностей не насыщается (см., например, [13], где использовались кристалл рубина Al₂O₃:Cr и порошок MgO:Mn

Контролируя амплитуду эталонного образца на заданном уровне подводимой в резонатор СВЧ-мощности, можно определять B_{1m} в случае изменения условий эксперимента (например, исследуемый образец заметно изменяет добротность резонатора или используется ячейка температурного вариатора в резонаторе). На стенке резонатора для контроля нагруженной добротности можно прикрепить эталонный кристалл рубина Al_2O_3 :Cr [13]. При этом значения B_1 для рубина будут в два раза меньше, чем для образца в центре резонатора H_{102} , что облегчает выполнение условия линейной зависимости амплитуды сигнала ЭСР рубина от B_1 . Пусть в первом эксперименте при определении $B_{1m}^{(1)}$. Если во втором эксперименте с другим образца била $A_{Ry}^{(2)}$, то $B_{1m}^{(2)}$ будет определяться следующим образом:

$$B_{1m}^{(2)} = \frac{A_{Ry}^{(2)}}{A_{Ry}^{(1)}} B_{1m}^{(1)},$$

так как мощность СВЧ-излучения $P \propto B_1^2$ выбирается такой, чтобы зависимость амплитуды сигнала ЭСР рубина A_{ry} от B_1 была линейной,

Максимальное значение индукции магнитной компоненты СВЧ-поля \mathcal{B}_{1m} , определенное путем сравнения экспериментальных данных с теоретическими кривыми насыщения (первый способ), совпадает со значением, полученным путем линейной аппроксимации зависимости обратной величины фактора насыщения S^{-1} от мощности СВЧ-излучения P (второй способ), с точностью до 6 %. Оба способа не требуют измерения нагруженной добротности резонатора и подводимой к нему СВЧ-мощности, но второй способ практичнее. Погрешность измерений обусловлена в основном неточностью (8 %) определения времени релаксации $T_1 = T_2 = (60 \pm 5)$ не образца ДФПГ (см., например, [3]). Следует отметить, что первый способ можно применять лишь в том случае, когда мощность СВЧ-излучения настолько велика, что начинается насыщение парамагнитных центров образца сравнения, т. е. зависимость амплитуды сигнала от магнитной компоненты СВЧ-поля нелинейна. При отсутствии насыщения поглощения парамагнитными центрами образца сравнения следует использовать второй способ.

Работа выполнена в рамках ГКПНИ «Кристаллические и молекулярные структуры».

1.3 айцев А.Н., Иващенко П.А., Мыльников А.В. Измерения на сверхвысоких частотах иих метрологическое обеспечение. М., 1989.

2. Чернышев Е.Т., Чечурина Е.Н., Чернышева Н.Г., Студенцов Н.В. Маг-нитные измерения. М., 1969.

3. Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии. М., 1970.

4. Barklie R.C., Guven J. //J. Phys. C: Solid State Phys. 1981. Vol. 14. P. 3621.

5. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М., 1981.

6. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М., 1975.

7. Рутковский И. 3., Стельмах В. Ф., Федорук Г.Г. Исследование динамики спиновыхсистемметодом ЭПР. Мн., 2000.

8. Holden A.N., Kittel C., Merritt F.R., Yager W.A. //Phys. Rev. 1950. Vol. 77. P. 147.

9. Townes "C. H., Turkevitch J. IlPhys. Rev. 1950. Vol. 77. P. 148.

10. Pake G. E., Weissman S. I., Townsend J. IlDisc. Farad. Soc. 1955. Vol. 19. P. 147.

11. Livingston R., Zeldes H. IIJ. Chem. Phys. 1956. Vol. 24. P. 170.

12. Шабалин С.А. Прикладная метрология в вопросах и ответах. М., 1990.

13. Мытько А.А., Папков А.В., Пенина Н.М. и др. Способ калибровки спектрометра ЭПР.А.с. СССР№ 1578610.1986.

Поступила в редакцию 20.08.07.

Вадим Геннадьевич Баев - аспирант кафедры физики полупроводников и наноэлектроники. Научный руководитель - кандидат физико-математических наук, доцент Н.М. Лапчук.

Николай Александрович Поклонский - доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики полупроводников и наноэлектроники.