

МОДЕЛИРОВАНИЕ СИНФАЗНОГО И КВАДРАТУРНОГО СИГНАЛОВ ЭПР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СПИН-РЕШЕТОЧНОГО И СПИН-СПИНОВОГО ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ

В. Г. Баев

Белорусский государственный университет, vadimbayev@tut.by

Изучение процессов релаксации парамагнитных центров позволяет характеризовать примеси и дефекты в кристаллических структурах с точки зрения кинетики их взаимодействия между собой и с окружением. Парамагнитные системы в кристаллах представляют собой совокупность неспаренных спинов и жестко связанной с ними решетки кристалла. Термодинамическое равновесие внутри спин-системы устанавливается гораздо быстрее, чем между спин-системой и решеткой. Поэтому оба процесса релаксации необходимо рассматривать как автономные.

На сегодняшний момент одним из наиболее эффективных методов определения времен парамагнитной релаксации является импульсный метод [1]. Однако стационарные нутации в конденсированных средах отчетливо наблюдаются для парамагнитных центров с большими временами релаксации, порядка 10^{-5} с [2]. Также необходимо учитывать, что не все современные лаборатории оснащены необходимым оборудованием.

При определении времен парамагнитной релаксации стационарным методом ЭПР по максимуму зависимости амплитуды сигнала поглощения от подаваемой на образец мощности СВЧ-излучения точно определяется лишь произведение времени спин-спиновой и спин-решеточной релаксации $T_1 \cdot T_2$ [3]. Время спин-спиновой релаксации T_2 оценивается по ширине ненасыщенного сигнала, что приводит к неоднозначности определяемых величин (линия поглощения ЭПР может быть уширена, например, в случае перемодуляции, или сужена, как в случае обменного взаимодействия между парамагнитными центрами), которая обычно выражается в виде знаков неравенства для полученных значений: знак больше для T_1 и знак меньше для T_2 . [3]. Также это затрудняет использование данного метода для быстро насыщающихся систем, так как точность измерений уменьшается.

Для увеличения точности определения времен парамагнитной релаксации при регистрации спектров ЭПР стационарным методом используют моделирование синфазного сигнала (разность фаз между модуляцией и демодуляцией составляет 0°) поглощения с использованием уравнений Блоха [4] с учетом модуляции поляризующего магнитного поля [5]. При этом полагают, что с увеличением мощности СВЧ-излучения значение спин-спиновой времени релаксации монотонно возрастает. При таком подходе точность расчетов увеличивается, однако время T_2 является подгоночным параметром при анализе кривых насыщения синфазного сигнала и неоднозначность метода по-прежнему остается.

С целью избежать неоднозначности определения времен релаксации был предложен схожий подход, особенностью которого является одновременное моделирование спектров ЭПР как синфазного, так и квадратурного сигналов (разность фаз между модуляцией и демодуляцией составляет 90°) при различных значениях СВЧ-мощности. Ранее [5, 6] квадратурный сигнал использовался для увеличения отноше-

ния сигнал/шум при изучении парамагнитных центров с большими временами релаксации (E' -центры в облученных кристаллах кварца SiO_2) и для разрешения линий с близкими g -факторами [7].

Для теоретических расчетов спектров ЭПР использовались уравнения Блоха [4]. С учетом модуляции магнитного поля эти уравнения выглядят следующим образом:

$$\begin{aligned}\frac{du}{dt} &= -\gamma [B - B_0 + B_m \cos(\omega_m t)] v - \frac{u}{T_2}, \\ \frac{dv}{dt} &= \gamma [B - B_0 + B_m \cos(\omega_m t)] u - \frac{v}{T_2} - \gamma B_1 M_z, \\ \frac{dM_z}{dt} &= \frac{M_0}{T_1} + \gamma B_1 v - \frac{M_z}{T_1},\end{aligned}\quad (1)$$

где u и v – действительная (дисперсия) и мнимая (поглощение) части магнитной резонансной восприимчивости χ , соответственно; $\gamma = g\mu_B/\hbar$ – гиромагнитное отношение, g – фактор спектроскопического расщепления, μ_B – магнетон Бора, $\hbar = h/2\pi$ – постоянная Планка, B – постоянное во времени однородное магнитное поле, поляризующее спины; B_0 – значение индукции постоянного магнитного поля при резонансном поглощении, B_m – амплитуда переменного магнитного поля модуляции поляризующего магнитного поля, ω_m – угловая частота модуляции поляризующего магнитного поля, T_1 – время спин-решеточной релаксации, T_2 – время спин-спиновой релаксации, M_z – проекция вектора намагниченности $\mathbf{M}$ на направление вектора поляризующего магнитного поля $\mathbf{B}$, M_0 – равновесная намагниченность (магнитный момент единицы объема исследуемого образца в постоянном во времени однородном поляризующем магнитном поле), B_1 – амплитуда индукции магнитной компоненты СВЧ-поля.

Чтобы учесть особенности регистрации спектров ЭПР при модуляции постоянного поля B переменным магнитным полем B_m и последующей демодуляции проекцию вектора намагниченности, действительную и мнимую части магнитной резонансной восприимчивости необходимо разложить в ряды Фурье. Решение (1) будет тогда иметь следующий вид:

$$\begin{aligned}v'(B) &= \frac{(B_0 - B)B_1\gamma^2 T_2^2}{1 + (B_0 - B)^2 \gamma^2 T_2^2 + B_1^2 \gamma^2 T_1 T_2} \times \\ &\times \frac{2 - i\omega_m T_2}{(B_0 - B)^2 \gamma^2 T_2^2 + (1 - i\omega_m T_2) \left(1 - i\omega_m T_2 + \frac{B_1^2 \gamma^2 T_1 T_2}{1 - i\omega_m T_1} \right)},\end{aligned}\quad (2)$$

где действительная часть соответствует синфазному сигналу, а мнимая часть – квадратурному сигналу первой производной линии поглощения. Очевидно, что только регистрация как синфазного, так и квадратурного сигналов дает полную информацию о релаксационных процессах парамагнитных центров. При анализе кривых насыщения как синфазного, так и квадратурного сигналов можно достаточно точно определить времена релаксации T_1 и T_2 .

В качестве примера были рассчитаны времена парамагнитной релаксации Р1-центра в пластинах синтетического алмаза 1, 2 и 3, вырезанных из различных частей кристалла. Кристаллы были выращены на научно-производственном предприятии «Адамас» на аппаратах типа «разрезанная сфера» (БАРС-технология) в системе Ni-Fe-C при давлении ~ 5 ГПа и температуре ~ 1750 К. Размеры пластин были порядка $3.5 \times 3.5 \times 1$ мм. Регистрация спектров ЭПР осуществлялась на спектрометре «RadioPAN SE/X-2543» в X-диапазоне при включенной автоподстройке частоты генератора СВЧ (клизотрона) по частоте резонатора H_{102} . Поляризующее магнитное поле модулировалось с частотой $\omega_m/2\pi = 100$ кГц; амплитуда модуляции $B_m = 0.1$ мТл; чувствительность спектрометра – $3 \cdot 10^{-13}$ спин/мТл. Измерения величины поляризующего магнитного поля (с погрешностью $\pm 5 \cdot 10^{-3}$ мТл) проводились ЯМР-магнетометром и датчиком Холла; собственная частота H_{102} -резонатора – частотометром. Выбор режимов регистрации спектров ЭПР определялся известными требованиями неискаженной регистрации первой производной сигнала резонансного поглощения по магнитной индукции [3, 8]. Для контроля добротности резонатора, настройки фазы модуляции магнитного поля и калибровки B_1 -компоненты СВЧ-излучения использовался ЭПР-сигнал рубина ($Al_2O_3:Cr$), помещенного на стенке резонатора. Магнитная компонента СВЧ-поля B_1 определялась при помощи эталонного образцаДФПГ [9]. Спектры ЭПР регистрировались как в фазе с модуляцией магнитного поля, т. е. при $\phi = 0^\circ$ (синфазный сигнал), так и в противофазе при $\phi = 90^\circ$ (квадратурный сигнал).

Времена парамагнитной релаксации рассчитывались по кривым насыщения синфазного и квадратурного сигналов. Для нахождения произведения $T_1 \cdot T_2$ полученные зависимости синфазного сигнала от мощности СВЧ-излучения (рис. 1) сравнивались с теоретическими зависимостями, рассчитанными численно по формуле (2). Как видно из рисунка, кривые насыщения достигают максимума при различных значениях мощности, что обусловлено различной кинетикой насыщения парамагнитных центров, т. е. разными величинами времен релаксации парамагнитных центров. Произведение времен парамагнитной релаксации $T_1 \cdot T_2$ определялось по максимуму кривой насыщения синфазного сигнала. Для окончательного определения T_1 и T_2 сравнивались эмпирические и теоретические кривые насыщения квадратурного сигнала с постоянным значением $T_1 \cdot T_2$ (рис. 1).

Для измерений, проведенных при комнатной температуре, были получены следующие значения времен парамагнитной релаксации:

Образец №	1	2	3
T_1 , с	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$
T_2 , с	$3.5 \cdot 10^{-8}$	$3.8 \cdot 10^{-8}$	$5.0 \cdot 10^{-8}$

Следует отметить, что в образце 1 наблюдалось инвертирование всех компонент квадратурного сигнала Р1-центра при низких уровнях СВЧ-мощности (рис. 2).

Инвертирование квадратурного сигнала ЭПР наблюдается и для теоретически смоделированных спектров при определенных значениях магнитной компоненты СВЧ-поля B_1 . Линия квадратурного сигнала будет иметь три точки пересечения с

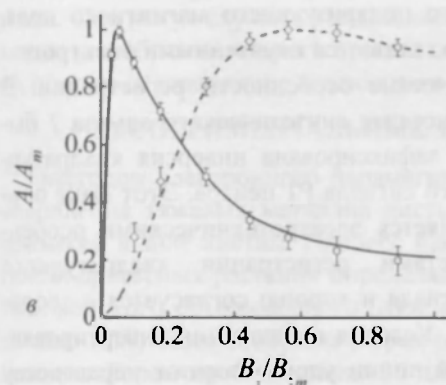
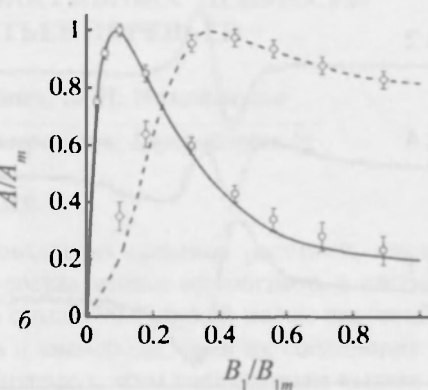
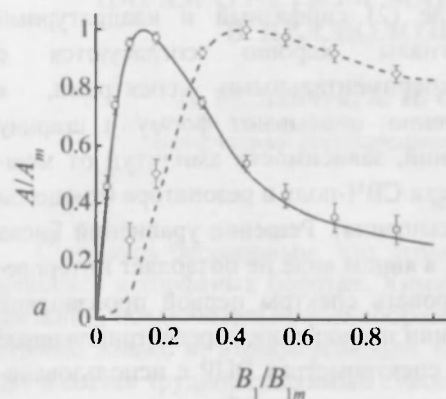


Рис. 1. Экспериментальные и рассчитанные зависимости от индукции B_1 магнитной компоненты СВЧ-поля в резонаторе H_{10} амплитуд синфазного (сплошная линия) и квадратурного (пунктирная линия) сигналов ЭПР центральной компоненты спектра Р1-центра при комнатной температуре для образцов пластин синтетического алмаза 1 (а), 2 (б) и 3 (в)

нулевой линией при выполнении условия для B_1 компоненты и времен релаксации T_1 и T_2 , вытекающего из выражения (2):

$$B_1^2 \leq \frac{(\omega_m^2 T_2^2 + 1)(\omega_m^2 T_2^2 + 3)}{\gamma^2 T_1 (T_1 (\omega_m^2 T_2^2 + 2) - T_2)} \quad (3)$$

Форма и ширина линии квадратурного сигнала в момент инверсии, рассчитанные по формуле (2), совпали с экспериментально зарегистрированным сигналом при $\phi = 90^\circ$ (рис. 2). Это говорит о хорошем согласовании теоретически рассчитанных спектров с экспериментальными. В образцах 2 и 3 также наблюдалась инверсия квадратурного сигнала Р1-центра, но при минимальной мощности и $\bar{B}_m = 0.01$ мТл.

Таким образом, было показано, что для корректной интерпретации спектров ЭПР необходимо одновременно рассматривать как синфазный, так и квадратурный сигналы. Например, при определении времен релаксации методом непрерывного насыщения, используя только синфазную демодуляцию, точно можно определить лишь произведение $T_1 \cdot T_2$. Обязательным условием для точного определения времен спин-спиновой и спин-решеточной релаксации методом непрерывного насыщения является регистрация и сопоставительный анализ как синфазного, так и квадратурного сигналов изучаемых парамагнитных центров. Теоретически смоделированные по фор-

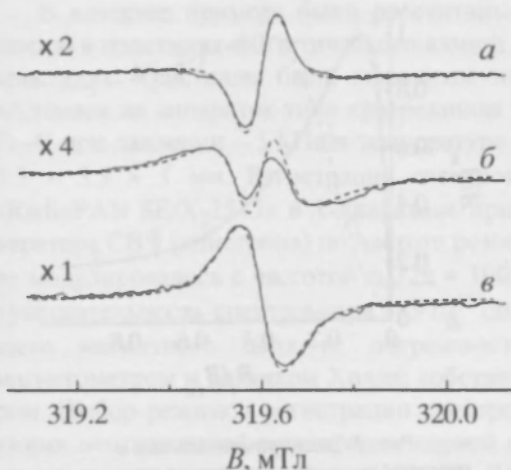


Рис. 2. Спектры ЭПР пластины синтетического алмаза / квадратурного сигнала (разность фаз между модуляцией и демодуляцией составляет 90°) центральной компоненты спектра P1-центра при значении индукции магнитной компоненты СВЧ-поля: а – $B_1 = 6.3$ мкТл (ослабление по мощности 18 дБ); б – $B_1 = 10.0$ мкТл (14 дБ); в – $B_1 = 15.8$ мкТл (10 дБ)

муле (2) синфазный и квадратурный сигналы хорошо согласуются с экспериментальными спектрами, а именно: описывают форму и ширину линий, зависимости амплитуд от мощности СВЧ-поля в резонаторе (процессы насыщения). Решение уравнений Блоха [4] в явном виде не позволяет интерпретировать спектры первой производной линии поглощения, зарегистрированные на спектрометрах ЭПР с использованием высокочастотной модуляции внешнего поляризующего магнитного поля, т. к. остаются неучтенными электротехнические особенности регистрации. В кристалле синтетического алмаза / была зафиксирована инверсия квадратурного сигнала P1 центра. Этот факт объясняется электротехническими особенностями регистрации квадратурного сигнала и хорошо согласуется с теорией. Условия наблюдения инвертированной линии удовлетворяют неравенству

(3) для времен парамагнитной релаксации, вытекающему из формулы (2) для теоретического расчета квадратурного сигнала ЭПР. Отметим, что предложенный метод определения времен парамагнитной релаксации может быть упрощен в использовании посредством написания программы для пересчета на ЭВМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рутковский И. З., Стельмах В. Ф., Федорук Г. Г. Исследование динамики спиновых систем методом ЭПР. Минск, 2000.
2. Кузьмин В. С., Федорук Г. Г. Нестационарные когерентные явления в парамагнитных спиновых системах. Минск, 2001.
3. Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии. М., 1970.
4. Bloch F. // Phys. Rev. 1946. Vol. 70. P. 460.
5. Harbridge J. R., Rinard G. A., Quine R. W. et. al. // J. Magn. Reson. 2002. Vol. 156. P. 41.
6. Grisom D. L. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 1984. Vol. B1. P. 481.
7. Inoue K., Hirai M., Ikeya M. // Adv. In ESR Appl. 2002. Vol. 18. P. 87.
8. Weil J. A., Bolton J. R., Wertz J. E. Electron paramagnetic resonance. Elementary theory and practical applications. 1994. New York, Wiley-Interscience. 592 p.
9. Баев В. Г., Поклонский Н. А. // Вестн. Бел. гос. ун-та 2007. Сер. 1. № 3. С. 34.
10. Barklie R. C., Guven J. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1981. Vol. 14. P. 3621.