

9. Matsuji Takebayasin, Taduo Shingaki and Yasumaka Ino — J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 73, p. 3883.
10. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкостных реакций. — М., 1971.
11. Юрженко А. И., Иванчев С. С., Галибей В. И. — Докл. АН БССР, 1961, т. 140, № 6, с. 1348.
12. Иванчев С. С., Юрженко А. И., Анисимов Ю. И. — ЖФХ, 1965, т. 39, № 8, с. 792.
13. Cooper W. — J. Chem. Soc., 1951, p. 3106.
14. Ольдекоп Ю. А., Былина Г. С. — Высокомолекул. соед., 1964, т. 6, с. 1617.

Кафедра физической оптики

УДК 620.183(088.8)

Г. Я. СЛЕПЯН, Е. Я. ФУРСА, С. С. ШУШКЕВИЧ

ТОПОГРАФИЯ МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК БОЛЬШИХ ПЛОСКИХ ОБРАЗЦОВ

Изучение или контроль некоторых объектов методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) наталкивается на трудности, связанные со специфическими требованиями к исследуемым образцам, размеры которых должны соответствовать размерам рабочего резонатора радиоспектрометра, а при сильном нерезонансном поглощении исследуемого вещества быть еще меньше, чтобы не попадать в лучность электрической компоненты микроволнового поля. В противном случае добротность рабочего резонатора, а следовательно, и чувствительность радиоспектрометра ЭПР резко снижаются. К такому же эффекту приводит наличие в резонаторе больших отверстий для ввода и вывода образца. В итоге потенциальные возможности ЭПР как метода неразрушающего контроля и средства изучения водосодержащих, например, биологических, объектов не всегда могут быть реализованы. Тем не менее, локальные участки плоских структур типа полупроводниковых пластин, подложек интегральных схем на различных стадиях технологической обработки, тонких пленок, листьев растений, включая и находящиеся в процессе роста, могут быть исследованы методом ЭПР без ощутимого воздействия всего образца на параметры радиоспектрометра. Это достигается благодаря применению рабочего резонатора специальной конструкции, который обеспечивает как фокусировку магнитной H -компоненты микроволнового поля в строго определенном месте полости, содержащей образец, так и экранирование от микроволнового поля остальной части образца.

Способ последовательной регистрации спектров ЭПР от отдельных участков образца назовем для краткости ЭПР-скенированием (ЭПР-С). Реализации метода ЭПР-С базируются на размещении образца с внешней стороны резонатора, возле сквозного отверстия в его стенке в районе лучности магнитной компоненты микроволнового поля [1]. Резонансные условия создаются только в небольшой части исследуемого образца, расположенной перед отверстием. Перемещая образец, получают топографию его магнитно-резонансных характеристик. Пространственное разрешение и чувствительность метода зависят от локализации и интенсивности H -компоненты, перпендикулярной к поляризующему магнитному полю H_0 . Для повышения пространственной разрешающей способности предложено дополнительно локализовать поле модуляции на исследуемой части образца [2].

Основной недостаток методов ЭПР-С — низкая чувствительность. Увеличение отверстия связи не дает желаемого эффекта из-за возрастания потерь на излучение. Несколько улучшает дело сверхпроводящий резонатор [3], но это, естественно, является значительным усложнением эксперимента в целом и далеко не всегда может быть использовано для решения прикладных задач. Применительно к методу ЭПР-С вопрос о характере распределения интенсивности микроволнового поля возле отверстия в резонаторе в известной нам литературе не обсуждался. Как

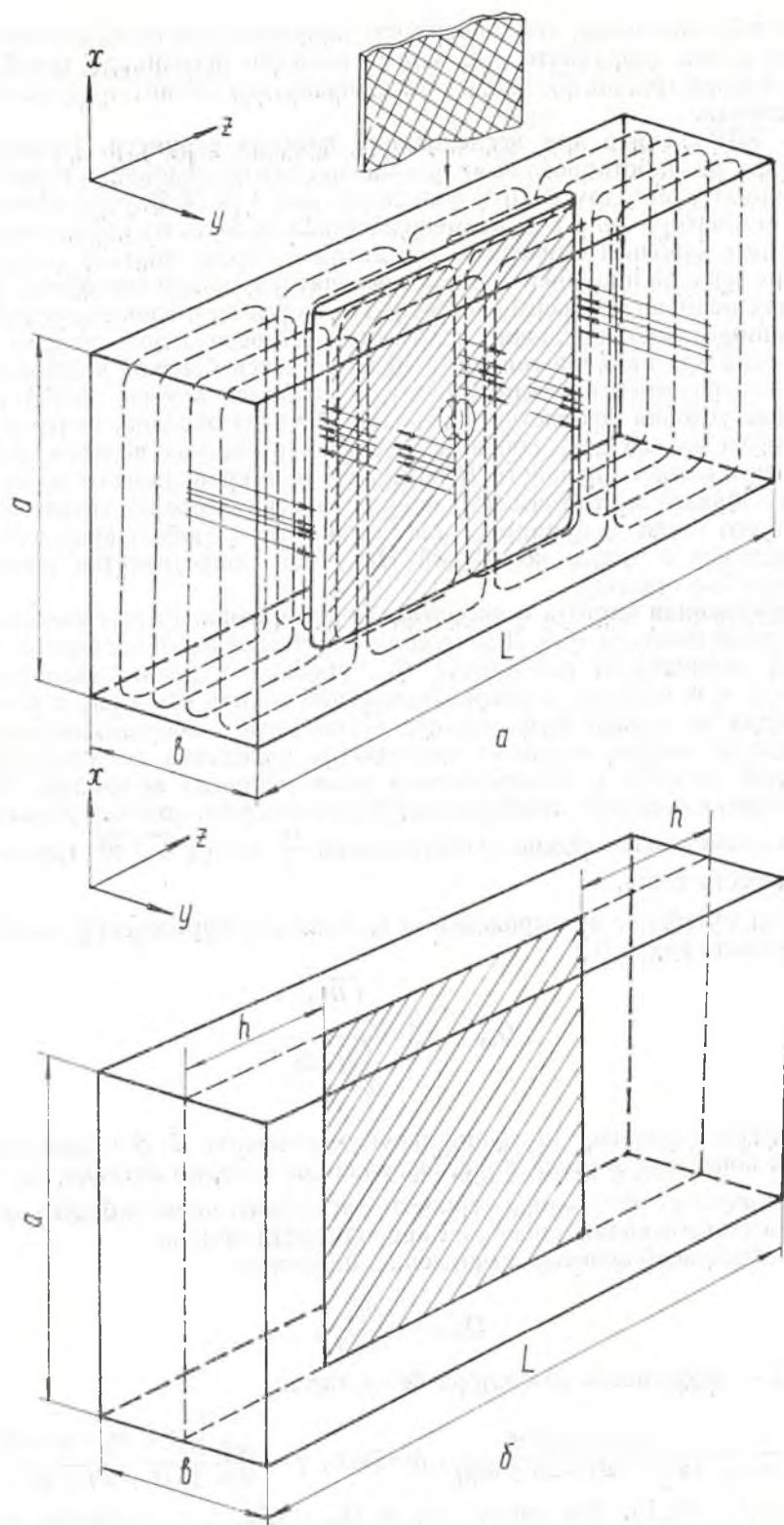


Рис. 1. Устройство резонатора и структура электромагнитного поля при
 типе колебаний H_{104} (а) и модель для расчета (б)

будет показано ниже, эта зависимость является явно не монотонной хотя бы по одной координате, что может служить источником ошибок при определении границ областей с отличающимися магнитно-резонансными свойствами.

1. **ЭПР-скеннер для исследования плоских структур.** Принцип построения разработанного нами резонатора для исследования тонких плоских структур методом ЭПР-С поясняется рис. 1 [4, 5]. Внутри прямоугольного резонатора типа H_{104} размещена узкая полость из проводящего материала с хорошим омическим контактом по всему контуру соприкосновения с верхней и нижней стенками резонатора (пайка серебром). Стенки полости размещены преимущественно по нормали к электрическим силовым линиям микроволнового поля исходного резонатора, поэтому структура поля при наличии тонкой полости остается близкой к первоначальной. Исследуемый плоский образец помещается внутри полости. Резонансные условия создаются в небольшой части образца, центр которой находится на оси двух соосных отверстий в стенках полости, расположенных в области пучности H -компоненты микроволнового поля. Перемещая образец внутри полости, можно зарегистрировать сигнал ЭПР от любой его части. В принципе можно работать с любым прямоугольным резонатором с типом колебаний H_{10n} , где n определяется размерами исследуемых образцов.

Собственная частота и добротность резонатора. Расчет выполним на примере резонатора H_{102} . Для вычисления резонансной частоты ω_0 и омической добротности резонатора $Q_{пр}$ принята модель, показанная на рис. 1, б, т. е. полость заменена бесконечно тонкой вставкой, а влиянием отверстия на первой фазе анализа пренебрегаем. Можно показать, что бесконечно тонкая идеально проводящая пластинка не изменяет собственной частоты и распределения поля рабочего колебания H_{102} по сравнению с обычным прямоугольным резонатором, поэтому резонансная частота может быть найдена из соотношения $\frac{\omega_0}{c} a = \pi \sqrt{1 + \alpha^2}$, где $\alpha = \frac{2a}{L}$; c — скорость света.

Если колебание не вырождено и не близко к вырождению, омическая добротность равна [1]:

$$Q_{пр} = \frac{2}{\Delta_0} \frac{\int_V \vec{H}^2 dV}{\int_S \vec{H}_\tau^2 dS},$$

где символ τ означает тангенциальную компоненту $\vec{H}$; S — полная внутренняя поверхность резонатора, включая обе стороны вставки; Δ_0 — глубина скин-слоя; $\vec{H}$ — напряженность магнитного поля рабочего колебания, соответствующая идеальной проводимости стенок.

Проводя необходимые вычисления, получаем

$$Q_{пр} = \frac{Q_{пр}^0}{1 + \gamma},$$

где $Q_{пр}^0$ — добротность резонатора без вставки:

$$Q_{пр}^0 = \frac{c}{\omega_0 \Delta_0} \frac{\pi \beta (1 + \alpha^2)^{3/2}}{[\alpha (1 + \alpha^2) + 2\beta + \alpha^3 \beta]}, \quad \beta = 2b/L, \quad \gamma = \frac{\alpha Y}{2\pi} \frac{[(1 + \alpha^2) - (1 - \alpha^2) \frac{\sin Y}{Y}]}{[\alpha (1 + \alpha^2) + 2\beta + \alpha^3 \beta]}.$$

$Y = 2\pi(1 - 2h/L)$. Так как $\gamma > 0$, то $Q_{пр} < Q_{пр}^0$, т. е. введение вставки несколько снижает омическую добротность. При $h \rightarrow L/2$, $Y \rightarrow 0$ и $Q_{пр} \rightarrow Q_{пр}^0$.

Численный метод расчета магнитного поля на отверстии и внутри полости. Предположим, что отверстие с характерным размером $d \ll \lambda$ расположено в пучности магнитного поля. Рассчитаем структуру магнит-

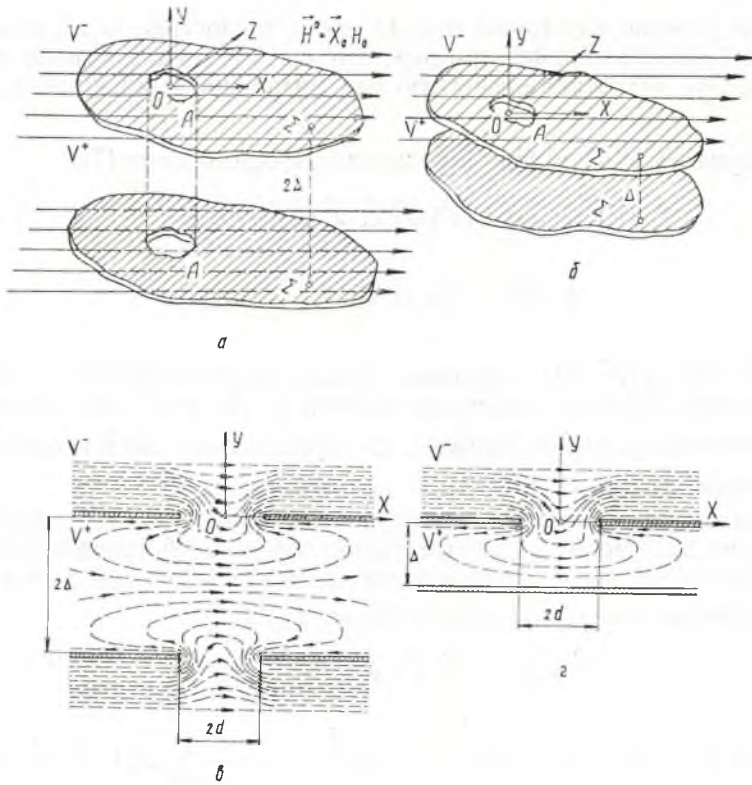


Рис. 2. Геометрия задачи (а, б) и качественная структура магнитного поля на плоской щели (в, г)

ного поля внутри полости и на отверстии. Так как отверстие мало, в его пределах можно пренебречь запаздыванием и считать, что поле резонатора со вставкой без отверстия строго однородно и имеет только x -составляющую: $\vec{H}^{v0} = x_0 H_0$, ($H_0 = \text{const}$). Таким образом, задачу о «просачивании» поля резонатора внутрь полости (см. рис. 1, а) можно заменить модельной задачей о просачивании однородного квазистатического поля $\vec{H}^0 = x_0 H_0$ внутрь области U^+ , ограниченной двумя параллельными бесконечно тонкими металлическими плоскостями с идентичными, расположенными друг под другом, отверстиями А (рис. 2, а, в). В силу свойств симметрии данной задачи одну из плоскостей с отверстием (например, $y = -2\Delta$) можно заменить сплошной металлической плоскостью $y = -\Delta$ (рис. 2, б, г). Эту задачу мы и будем решать. Контур отверстия предполагаем достаточно гладким.

Квазистатическое магнитное поле представим в виде [6]

$$\vec{H} = -\text{grad } \psi, \quad (1)$$

где потенциал $\psi(\vec{R})$ удовлетворяет уравнению Лапласа

$$\nabla^2 \psi = 0, \quad (2)$$

граничному условию Неймана на обеих сторонах поверхностей Σ , условию непрерывности и скачка нормальной производной на отверстии:

$$\psi^+(\vec{z}) - \psi^-(\vec{z})|_A = 0, \quad \frac{\partial \psi^+}{\partial \vec{n}_+} - \frac{\partial \psi^-}{\partial \vec{n}_-} \Big|_A = C - H_0 x, \quad (3)$$

а также условиям на бесконечности

$$\lim_{|\vec{R}| \rightarrow \infty} \psi^+(\vec{R}) = C - H_0 x, \quad \lim_{|\vec{R}| \rightarrow \infty} \psi^-(\vec{R}) = 0.$$

Второе условие (3) также определено с точностью до произвольной константы, исключаяющейся при переходе от потенциала к полю по формуле (1). Это отражает известную неоднозначность магнитного потенциала.

Представим $\psi^\pm(\vec{R})$ в виде потенциалов простого слоя [7]:

$$\psi^-(\vec{R}) = - \int_A \sigma(\vec{z}') G(\vec{R}, \vec{z}') dA - H_0 x + C, \quad (4)$$

$$\psi^+(\vec{R}) = \int_A \sigma(\vec{z}') g(\vec{R}, \vec{z}') dA, \quad (5)$$

где $G(\vec{R}, \vec{R}')$, $g(\vec{R}, \vec{R}')$ — функции Грина полупространства и области V^+ , заключенной между двумя плоскостями $y = 0$, $y = -\Delta$, удовлетворяющие граничным условиям Неймана, C — произвольная постоянная; $\sigma(\vec{z}')$ — неизвестная функция, $\vec{z}, \vec{z}' \in A$.

Представления (4) и (5) удовлетворяют уравнению (2), граничным условиям на Σ и имеют требуемый скачок нормальной производной на A . Сшивая (4) и (5) на A , получаем интегральное уравнение 1-го рода со слабой особенностью в ядре относительно $\sigma(\vec{z}')$:

$$\int_A \sigma(\vec{z}') K(\vec{z}, \vec{z}') dA = C - H_0 x, \quad (6)$$

где $K(\vec{z}, \vec{z}') = G(\vec{z}, \vec{z}') + g(\vec{z}, \vec{z}') = \frac{2}{|\vec{z} - \vec{z}'|} + \frac{4}{\Delta} \sum_{n=1}^{\infty} K_0\left(\frac{n\pi}{\Delta} |\vec{z} - \vec{z}'|\right) - \frac{2}{\Delta} \ln |\vec{z} - \vec{z}'|$; K_0 — функция Макдональда.

Ядро $K(\vec{z}, \vec{z}')$ определено с точностью до постоянного слагаемого, которое мы опускаем. Учет его равносителен переопределению константы C и не изменяет физически наблюдаемых величин. Для определения постоянной C на $\sigma(\vec{z}')$ налагается дополнительное условие

$$\int_A \sigma(\vec{z}') dA = 0, \quad (7)$$

соответствующее отсутствию потока магнитной индукции через отверстие [7].

Аналитическое решение интегрального уравнения (6) в общем случае затруднительно. Основываясь на методе саморегуляризации [8], разработаем численный алгоритм, пригодный для произвольной формы отверстия. Разобьем отверстие A на N элементов достаточно малых, чтобы неизвестную функцию $\sigma(\vec{z})$ в пределах одного элемента можно было приближенно считать постоянной. Тогда (6) можно заменить системой алгебраических уравнений вида

$$\sum_{j=1}^N \sigma(\vec{z}_j) \int_{A_j} K(\vec{z}_k, \vec{z}') dA = C - H_0 x_k. \quad (8)$$

$$k, j = \overline{1, N}.$$

Дополнительное условие (7) преобразуется к виду

$$\sum_{j=1}^N \sigma(\vec{z}_j) S_{A_j} = 0, \quad (9)$$

где S_{A_j} — площадь j -го элемента.

Соотношения (8) и (9) представляют систему $N + 1$ линейных алгебраических уравнений относительно $\sigma(\vec{z}_j)$, C ; число N выбирается исходя из требуемой точности расчета.

При вычислении матричных элементов $T_{jj} = \int_{A_j} K(\vec{z}_j, \vec{z}') dA$ необходимо, аналогично [9], выделить в явном виде особенность ядра; при этом система линейных уравнений (8), (9) является устойчивой [8, 9] и может быть эффективно решена на ЭВМ. После ее решения искомого магнитное поле в полости вычисляется по формуле $\vec{H}(\vec{R}) = -\text{grad} \sum_{j=1}^N \sigma(\vec{z}_j) \int_{A_j} g(\vec{R}, \vec{z}_j) dA$.

Анализ поля на отверстии в простейшей модели. Для получения качественной информации о структуре магнитного поля на отверстии и внутри полости обратимся к анализу простейшей модели — бесконечно длинной в направлении оси z щели (см. рис. 2, а). Для такой модели можно получить приближенные соотношения, не прибегая к численным методам. Рассмотрим наиболее простой случай, когда $\Delta \gg d$. Тогда $g(\vec{z}, \vec{z}') \approx G(\vec{z}, \vec{z}')$ и интегральное уравнение (6) можно записать в виде $\int_{-d}^d \sigma(x') \ln|x - x'| dx' = \frac{1}{8} (C - H_0 x)$. Дифференцируя это уравнение по x , получаем

$$\int_{-d}^d \sigma(x') \frac{dx'}{x - x'} = \frac{H_0}{8}.$$

Это сингулярное интегральное уравнение простейшего вида, решение которого может быть найдено в квадратурах путем сведения к задаче Римана [10]. Окончательный результат имеет вид [10]:

$$\sigma(x) = -\frac{H_0}{8\pi^2} \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{x}{d}\right)^2}} \int_{-1}^1 \frac{\sqrt{1 - \xi^2}}{\xi - \frac{x}{d}} d\xi + \frac{C_1}{\sqrt{1 - \left(\frac{x}{d}\right)^2}}. \quad (10)$$

Из (7) получаем $C_1 = 0$ и, вычисляя интеграл в (10), имеем

$$\sigma(x) = -\frac{H_0}{8\pi} \frac{\frac{x}{d}}{\sqrt{1 - \left(\frac{x}{d}\right)^2}}.$$

Интерес представляет x -составляющая магнитного поля, непосредственно взаимодействующая с образцом. С учетом (3) эту компоненту можно представить в виде

$$H_x(x, y) = -\frac{H_0}{2\Delta} \sum_{n=1}^{\infty} \cos \frac{n\pi}{\Delta} y \int_{-d}^d \frac{\frac{x'}{d}}{\sqrt{1 - \left(\frac{x'}{d}\right)^2}} \text{sign}(x - x') e^{-\frac{n\pi}{\Delta} |x - x'|} dx' \quad (11)$$

Проанализируем это выражение подробнее. При $|x| \gg d$ из (11) имеем

$$H_x(x, y) \simeq -B \cos \frac{\pi}{\Delta} y e^{-\frac{\pi}{\Delta} |x|}, \quad (12)$$

где B — некоторая положительная постоянная. Таким образом, с удалением от отверстия вдоль оси x H_x убывает экспоненциально, причем в области $|y| < \frac{\Delta}{2}$ оно направлено против первичного поля, а в области $\Delta < |y| < \frac{\Delta}{2}$ — по первичному полю.

Рассмотрим теперь поле под довольно узким отверстием $\left(\frac{\pi}{\Delta} |x-x'| \ll 1\right)$, но на достаточно большой глубине ($y \gg d$). Ряд в (11) можно просуммировать в явном виде, воспользовавшись соотношением [11]:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \cos \frac{n\pi}{\Delta} y e^{-\frac{n\pi}{\Delta} |x-x'|} = \frac{1}{2} \left[\frac{\operatorname{sh} \frac{\pi}{\Delta} |x-x'|}{\operatorname{ch} \frac{\pi}{\Delta} |x-x'| - \cos \frac{\pi y}{\Delta}} - 1 \right].$$

Вычисляя приближенно интеграл в (11) с учетом условий $\frac{\pi}{\Delta} |x-x'| \ll 1$, $y \gg d$, получаем

$$H_x(x, y) \approx -\frac{H_0 d}{\Delta} \left[\sqrt{1 - \left(\frac{x}{d}\right)^2} + \frac{\pi^2 d}{4 \Delta \left(1 - \cos \frac{\pi y}{\Delta}\right)} \right]. \quad (13)$$

Анализ этого выражения показывает, что с удалением от плоскости отверстия H_x уменьшается на величину $\sim \frac{d}{\Delta}$. Распределение по x имеет максимум при $x=0$; у краев отверстия $H_x(x, y)$ меньше (имеет порядок $\frac{d^2}{\Delta^2}$).

Рассмотрим поле в плоскости щели: $y=0$, $|x-x'| \ll \Delta$. Из (11) при этих условиях получаем следующее соотношение

$$H_x(x, y) \approx -\frac{H_0}{2\pi} \hat{g}\left(\frac{x}{d}\right). \quad (14)$$

Зависимость магнитного поля от координаты определяется безразмерным коэффициентом

$$\hat{g}\left(\frac{x}{d}\right) = \text{v. p.} \int_{-1}^1 \frac{\tau}{\sqrt{1-\tau^2}} \frac{d\tau}{\left(\frac{t}{d} - \tau\right)}.$$

В центре щели ($x=0$) из (13) получаем:

$$H_y \approx \frac{1}{2} H_0. \quad (15)$$

На краях отверстия ($x \rightarrow \pm d$) коэффициент $\hat{g}$ стремится к $\mp \infty$, что соответствует известному краевому эффекту — особенности «на ребре» [12].

Соотношения (12)–(15) позволяют построить картину поля в полости (рис. 2, г). Эта картина качественно применима и к более сложной форме отверстий, например, круговой, что подтверждается экспериментально.

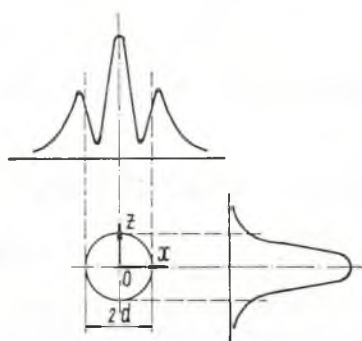


Рис. 3. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР от координат x и z

2. Эксперимент. Методом точечного спинового репера [13] измерена величина микроволнового поля внутри полый проводящей вставки, помещенной в резонатор H_{102} . В центре вставки (область пучности H -компоненты) в обеих стенках просверливались соосные отверстия одинакового диаметра. Спинный репер, в качестве которого использовался образец ДФПГ размером не более 0,1 мм, закреплялся на конце тонкого кварцевого стержня, перемещаемого внутри полости при помощи двух микрометрических винтов. Измерения проводились на спектрометре ЭПР, разработанным и изготовленным в БГУ имени В. И. Ленина [14], при частоте модуляции 1 кГц.

Результаты эксперимента приведены на рис. 3. Характер зависимости $|H_x(x, y)|^2$ согласуется с результатами теоретического анализа (рис. 2, в, г). По оси $x(z=0)$, помимо главного максимума $|H_x(x, y)|^2$, в центре отверстия имеются дополнительные максимумы на краях, соответствующие особенностям на ребре. В соответствии с расчетом поле в этих максимумах направлено противоположно полю в главном максимуме (и «первичному» полю в исходном резонаторе типа H_{102}). По оси $z(x=0)$ распределение $|H_x(x, y)|^2$ иное: дополнительные максимумы здесь отсутствуют. Это объясняется тем, что вдоль рассматриваемой оси компонента H_x проходит по касательной к отверстию, и решение особенностей не имеет [12].

Чувствительность спектрометра ЭПР с описанным резонатором сравнивалась с чувствительностью этого же спектрометра с резонатором H_{102} без вставки. Максимальное отношение сигнал/шум при эквивалентных условиях регистрации описанного спинового репера уменьшалось в случае резонатора с проводящей полостью не более чем в пять — семь раз. Диаметр отверстий связи составлял при этом 3 мм. Введение во внутрь полости водосодержащих образцов, а также поглощающих пластин, применяемых в аттенюаторах микроволновой мощности, на добротность рабочего резонатора не влияет.

Учет реальной структуры поля, в частности асимметрии его распределения вдоль вертикальной и горизонтальной осей реального резонатора, позволяет повысить точность определения границ областей с отличающимися магнитно-резонансными характеристиками.

Актуальной является задача о нахождении способов построения резонаторов для метода ЭПР-С с монотонным распределением микроволнового поля в исследуемом образце.

ЛИТЕРАТУРА

1. Суху Р. Магнитные тонкие пленки.— М., 1967.
2. Бабийчук И. П., Гриценко Н. В., Каневский В. С., Пнисуха А. М. А. с. 705322 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1979, № 47.
3. Sooho R. F.— J. Appl. Phys., 1962, v. 33, N 3, p. 1276.
4. Линев В. Н., Фурса Е. Я., Шушкевич С. С.— Положительное решение по заявке № 2946221/25 от 18.12.1980.
5. Зотов Н. И., Линев В. Н., Фурса Е. Я., Шушкевич С. С.— Положит. решение по заявке № 2954548/25 от 6. 01.1981.
6. Никольский В. В. Электродинамика и распространение радиоволн.— М., 1974.
7. Фихманас Р. Ф., Фридберг П. Ш.— Радиотехника и электроника, 1973, т. 18, № 5, с. 909.
8. Дмитриев В. И., Захаров В. Е.— Вычислительные методы и программирование.— М., 1968, вып. 10, с. 49.
9. Васильев Е. Н., Ильинский А. С., Свешников А. Г.— Вычислительные методы и программирование.— М., 1975, вып. 15, с. 3.
10. Интегральные уравнения. / Под ред. С. Г. Михлина.— М., 1966.
11. Градштейн И. С., Рыжик И. М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений.— М., 1974.
12. Гринберг Г. И. Избранные вопросы теории электрических и магнитных явлений.— М., 1948.
13. Quinones E., Volino F.— Rev. Sci. Instrum. 1971, v. 42, N 10, p. 1522.
14. Александровский В. И., Куликовских Б. Е., Линев В. Н. и др.— ПТЭ, 1980, № 2, с. 236.

Кафедра ядерной физики