

Министерство образования и науки Российской Федерации
КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ
КАФЕДРА КВАНТОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ И РАДИОСПЕКТРОСКОПИИ

Направление: 011800.62 – Радиофизика

КУРСОВАЯ РАБОТА

ЭПР парамагнитных центров различного типа

Работа завершена:

" 21 " _____ мая _____ 2015 г. _____ (И.И.Гимазов)

Работа допущена к защите:

Научный руководитель

д.ф.-м.н., в.н.с. КФТИ КНЦ РАН

" 21 " _____ мая _____ 2015 г. _____ (Ю.И.Таланов)

Заведующий кафедрой

д.ф.-м.н., профессор

" ____ " _____ 2015 г. _____ (М.С.Тагиров)

Казань – 2015

Содержание

Введение.....	3
1 Техника эксперимента.....	8
1.1 Спектрометр ЭПР.....	8
1.2 Криогенная техника.....	10
2 Метод получения информации с помощью ЭПР.....	11
2.1 Спектры ЭПР дифенилпикрилгидразила (ДФПГ). Влияние концентрации парамагнитных центров, температуры, формы образца и ориентации в магнитном поле.....	11
2.1.1 Размагничивающее поле и восприимчивость ДФПГ.....	11
2.1.2 Влияние сверхтонкого взаимодействия и обменного взаимодействия на спектр ЭПР.....	18
2.2 Времена спиновой релаксации электронов проводимости в металлах.....	20
2.4 Спектры ЭПР ионов хрома в кристалле рубина.....	25
2.5 Влияние модуляции магнитного поля на форму и ширину сигнала ДФПГ.....	27
Заключение.....	30
Список использованных источников.....	31

Введение

Электронный парамагнитный резонанс является очень полезным и надежным методом исследования структур различных веществ и поэтому имеет широкую область применения в физике, в химии и в биологии. Спектр ЭПР позволяет получить ценную информацию о свойствах парамагнитных центров таких как: спиновая релаксация, концентрация парамагнитных центров, природа взаимодействия электронов с решеткой и между собой. Используя парамагнитные центры как зонды можно получить информацию:

- а) О симметрии окружения парамагнитных центров;
- б) О тонких и сверхтонких взаимодействиях;
- в) О дипольном взаимодействии;
- г) Об обменном взаимодействии;
- д) О временах спиновой релаксации в металлах;
- е) О размагничивающих полях;
- ж) О радиационных дефектах;
- з) О величине парамагнитной восприимчивости.

Для того чтобы исследовать локальные физические свойства какого-то образца с помощью магнитного резонанса, образцы должны иметь парамагнитные центры, которые давали бы сигналы ЭПР. Парамагнитные центры бывают двух видов: естественные и искусственно созданные. Естественные парамагнитные центры — это свободные радикалы, ионы переходных металлов, электроны проводимости в металлах и т.п. Если естественных парамагнитных центров в образце нет, то парамагнитные центры можно создать искусственно.

Есть несколько способов создания искусственных парамагнитных центров, которые используются как зонды:

- а) Облучение образца потоками ионов – внедрение этих ионов; облучение электронами, протонами, нейтронами – создание радиационных дефектов с парамагнитными свойствами.

- б) Выращивание кристаллов с примесями парамагнитных ионов.
- в) Нанесение парамагнитного слоя на поверхность исследуемого образца.

В данной работе в качестве примера создания парамагнитных центров с помощью облучения рассмотрены кристаллы LiF облученные быстрыми нейтронами ($100 \text{ КэВ} < E < 14 \text{ МэВ}$). Под действием нейтронов в образце ядра смещаются. Происходит обрыв химических связей. Образующиеся при этом атомы фтора улетают, а оставшиеся локализованные электроны, которые не участвуют в химических реакциях, дают сигнал ЭПР [1].

Во втором случае образец выращивают с ионами переходных металлов: медь, железо, марганец и т.п. В данной работе рассматривается рубин. Кристалл рубина выращивается из расплава соединения Al_2O_3 с добавкой окиси хрома. Часть ионов Al замещается на ионы Cr^{3+} , и таким образом получается кристалл рубина, в котором есть парамагнитные центры. У внедряемых ионов ширина линии составляет 100-1000 эрстед.

Если нужно обнаружить слабые магнитные поля, то необходимо использовать парамагнитные зонды с шириной линии меньше, чем эти локальные поля. Такие узкие линии бывают у органических соединений с оборванными химическими связями, которые называют радикалами. Примером такого радикала является дифенилпикрилгидразил (ДФПГ) [13].

ДФПГ можно поместить рядом с образцом в виде реперной точки или нанести на поверхность образца, чтобы использовать как парамагнитный зонд. Но если ДФПГ использовать как зонд в виде пленки, ширина линии может увеличиваться из-за разброса локального поля. Ещё наличие локального поля приводит к сдвигу сигнала. Это смещение означает, что в условии резонанса резонансное поле складывается из внешнего приложенного и локального поля создаваемого образцом. Разность между теоретически рассчитанным резонансным полем и внешним полем, в котором наблюдается резонанс, есть величина локального поля. Получаем инструмент измерения локального поля. Этот инструмент позволяет ДФПГ использовать как парамагнитный зонд, чтобы исследовать разные процессы и свойства других веществ.

Используя зонд в виде пленки можно получить ошибочные сведения, если не учитывать размагничивающее поле тонкой пленки. Размагничивающее поле пленки связано с намагниченностью [2]. Намагниченность прямо пропорциональна магнитной восприимчивости, а восприимчивость зависит от температуры по закону Кюри-Вейса. Отсюда появляется зависимость размагничивающего поля от температуры.

При использовании парамагнитных зондов в виде пленки для получения информации об окружающих их веществах ошибочно можно принять размагничивающее поле за локальное поле вещества. Чтобы избежать таких ошибок, необходимо учитывать зависимость вклада размагничивающего поля пленки от температуры в резонансное поле пленки ДФПГ.

Целью работы является получение спектров ЭПР от парамагнитных центров различного типа и изучение методов получения информации о магнитных моментах и их взаимодействиях из спектров ЭПР.

Для достижения этой цели были поставлены следующие **задачи**:

- а) Используя парамагнитные центры как зонды получить информацию:
 - 1) О размагничивающих полях – на примере пленки ДФПГ;
 - 2) Об обменном взаимодействии – на примере кристалла LiF, облученного нейтронами и органического радикала ДФПГ;
 - 3) О временах спиновой релаксации электронов проводимости в металлах – на примере кристалла LiF с дендритами лития;
 - 4) О радиационных дефектах – на примере кристалла LiF, облученного нейтронами;
- б) Оценить сверхтонкое взаимодействие – на примере ДФПГ;
- в) Определить величины парамагнитной восприимчивости – на примере пленки ДФПГ.

Объекты исследования

В данной работе исследовались образцы с парамагнитными центрами различного типа.

а) Кристалл LiF облученный нейтронами.

Размеры образца около $5 \times 5 \times 5 \text{ мм}^3$. Доза облучения около 10^{19} нейтрон/см². В образце из-за облучения нейтронами образуются центры окраски (F-центры).

б) Кристалл LiF с дендритами Li. Частицы лития получают в результате твердофазного электролиза. Сигнал ЭПР обусловлен электронами проводимости в металлических частицах.

в) Кристалл Al₂O₃ с ионами Cr³⁺. Этот образец рубина представляет собой кристалл красного цвета. Цвет обусловлен ионами Cr³⁺. Размеры образца около $10 \times 5 \times 2 \text{ мм}^3$.

г) Радикал дифенилпикрилгидразил (ДФПГ), в данной работе исследуется в следующих видах:

- 1) Кристалл размерами около $0,5 \times 0,5 \times 0,5 \text{ мм}^3$ темно-коричневого цвета.
- 2) Порошок весом 10 мг.
- 3) Раствор в бензоле в разных концентрациях. Применяется для получения сигнала ЭПР, в котором наблюдается сверхтонкая структура из-за ослабления обменного взаимодействия при малой концентрации парамагнитных центров.
- 4) Пленка толщиной 0,1 мкм. Получается испарением ДФПГ в условиях высокого вакуума.

Соединение дифенилпикрилгидразила (ДФПГ) получается окислением дифенилпикрилгидразина диоксидом свинца. Структурная формула ДФПГ показана на рисунке 1.

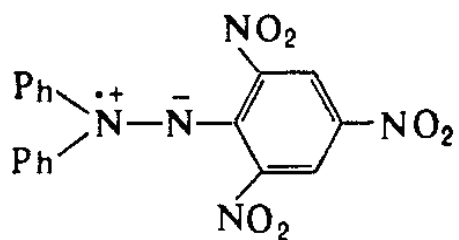


Рисунок 1 – Структурная формулаДФПГ. На ионе азота локализована некомпенсированная химическая связь, есть неспаренный электрон.

Спектр ЭПР твердогоДФПГ представляет собой одиночный симметричный сигнал лоренцевой формы. Его g-фактор равен 2.0036 [13], а ширина линии 1,5-2 эрстеда, которая не меняются с изменением температуры.

1 Техника эксперимента

1.1 Спектрометр ЭПР

Для исследования ЭПР использовался стандартный спектрометр ЭПР модели BRUKER BER-418s модуляционного типа. Частота модуляции магнитного поля 100 кГц и амплитуда модуляции меняется в пределах от 0,01 до 10 эрстед. Спектрометр работает на частотах от 9,2 до 9,7 ГГц. Частота спектрометра определяется клистроном. Клистроном работает в непрерывном режиме и отдает максимум 250 мВт мощности.

Мощность, подаваемая клистроном, управляется с помощью аттенюатора, который прокалиброван в децибелах. Эта мощность через волноводы поступает в резонатор.

Спектрометр имеет прямоугольный резонатор с модой TE_{102} , добротность резонатора составляет $Q=4000-5000$. Этот резонатор показан на рисунке 2.

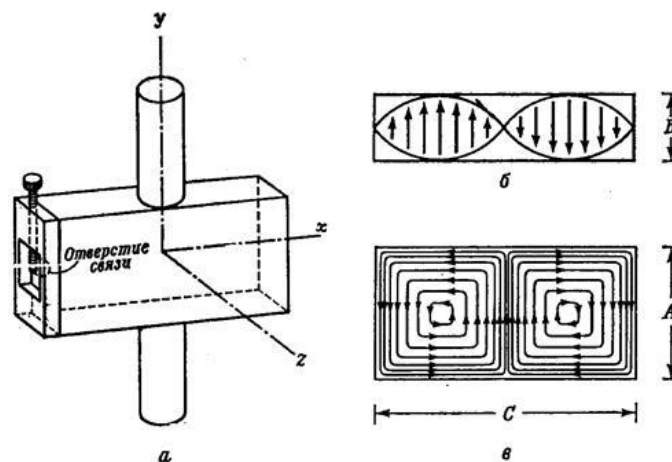


Рисунок 2 – Резонатор с модой TE_{102} , а) Схематическое изображение резонатора, б) Структура электрических полей, в) Структура магнитных полей.

TE_{102} – индексы означают, что вдоль направления $y(A)$ укладывается одна полуволна, вдоль направления $x(C)$ укладывается две полуволны, по направлению $z(B)$ поля нет.

Магнитная составляющая СВЧ поля в образце перпендикулярна к внешнему постоянному магнитному полю, и образец находится в пучности магнитного поля и в узле электрического поля [3].

Резонатор помещается между полюсами электромагнита, который создает постоянное магнитное поле. Поле управляется и стабилизируется с помощью обратной связи, которая работает на основе датчика Холла. Для определения значений магнитного поля используется датчик ядерного магнитного резонанса (ЯМР), который помещается рядом с резонатором.

Как говорилось выше, этот спектрометр модуляционного типа. При таком способе усиления исключается шумовой вклад от всего частотного диапазона кроме частоты модуляции.

СВЧ волна от клистрона по волноводу попадает в резонатор. В резонаторе происходит резонансное поглощение. Сигнал этого поглощения по волноводу поступает в детектор. Детектор из всего сигнала выделяет полезный сигнал ЭПР на частоте модуляции и передает этот сигнал на синхронный усилитель. Усиленный сигнал поступает в компьютер и там регистрируется в виде спектра ЭПР. Потом этот спектр обрабатывается определенными программами.

1.2 Криогенная техника

Для исследования ЭПР с помощью спектрометра при разных температурах используется криогенная техника. В данной работе использовался проточный криостат. Проточный криостат представляет собой систему, состоящую из следующих частей:

- а) транспортный сосуд дьюара с жидким гелием;
- б) канал с вакуумной «рубашкой», чтобы доставить гелий из сосуда дьюара к образцу с наименьшими изменениями температуры гелия;
- в) нагреватель, чтобы регулировать поток гелия к образцу;
- г) термопара типа Cu-Cu:Fe, чтобы контролировать температуру образца.

Данный проточный криостат обеспечивает изменение температуры от 7 до 500 К.

Нагреватель помещен в жидкий гелий и, испаряя гелий, создает поток газообразного гелия. Величиной тока, которая пропускается через нагреватель, можно управлять скоростью потока газообразного гелия внутри сосуда Дьюара. Пары гелия, прежде чем поступить в трубку, предварительно охлаждаются. Трубка вне сосуда дьюара имеет вакуумную «рубашку», чтобы изолировать гелий от внешнего тепла и доставить из сосуда дьюара к образцу с наименьшими изменениями температуры. Перед резонатором металлическая трубка переходит в кварцевую трубку. Трубка проходит через резонатор. В этот канал помещается образец, который находится в центре резонатора и обдувается парами гелия. Температура образца контролируется с помощью термопары Cu-Cu:Fe. Второй конец термопары помещен в тающий лед. Термопара подключена к вольтметру. С помощью градуировочной таблицы показания вольтметра переводятся в значения температуры.

Имеется ещё один нагреватель, который находится рядом с образцом. Этот нагреватель используется для плавной регулировки температуры потока и позволяет повысить температуру потока, когда это требуется.

2 Метод получения информации с помощью ЭПР

2.1 Спектры ЭПР дифенилпикрилгидразида (ДФПГ). Влияние концентрации парамагнитных центров, температуры, формы образца и ориентации в магнитном поле

2.1.1 Размагничивающее поле и восприимчивость ДФПГ

В этой части работы рассмотрены спектры дифенилпикрилгидразида (ДФПГ) и изучены влияния на них температуры, формы образца и ориентации в магнитном поле.

Чтобы обнаружить слабое влияние локальных полей на положение сигнала ДФПГ в качестве репера использовался сигнал лития. Он обладает узкой шириной ($\delta H=0,1$ Э) и хорошо определенным g -фактором ($g_{Li}=2.0023193$ [14]). Частицы лития были получены в результате твердофазного электролиза и находятся в запечатанной матрице LiF размерами около 2-3 мкм. Размеры частиц лития около 5-10 мкм.

В двух ориентациях поля относительно плоскости пленки (параллельно и перпендикулярно) получены температурные зависимости с помощью проточного криостата.

С шагом 5-20 К записывались спектры ЭПР ДФПГ и дендритов лития. Из спектров извлекалась информация о смещении резонансного сигнала ДФПГ относительно сигнала лития.

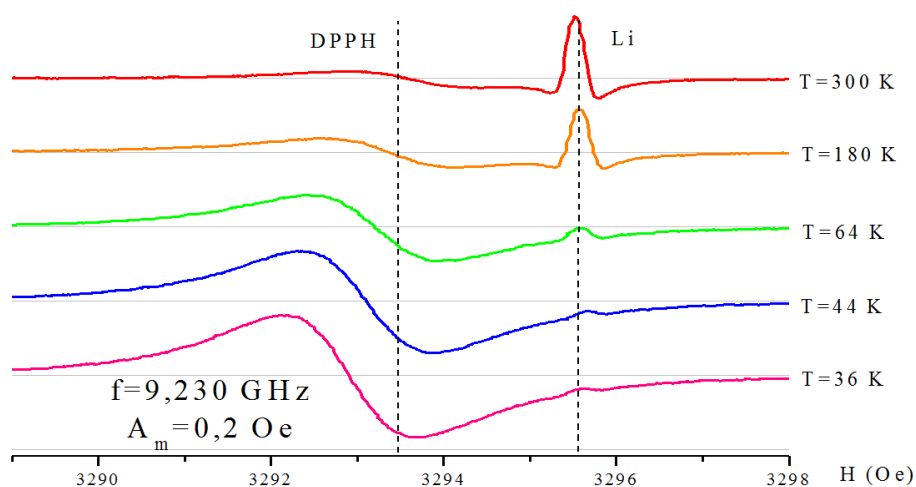


Рисунок 3 – Спектры ДФПГ и дендритов лития при разных температурах.

Причина смещения в том, что помимо внешнего поля действует ещё размагничивающее поле. Размагничивающее поле $H_{\text{раз.поля}}$ пленки связано с намагничённостью [2]. Намагничённость прямо пропорциональна магнитной восприимчивости, а восприимчивость зависит от температуры по закону Кюри-Вейса. Отсюда появляется зависимость размагничивающего поля от температуры. Это можно увидеть из уравнений (9) и (10).

С помощью формулы (1) вычисляется разность резонансных сигналов ДФПГ и дендритов лития без учета размагничивающего поля.

$$\Delta H_1 = H_R^{Li} - H_R^{DPPH} \cong 2,0 \text{ (Э)}. \quad (1)$$

В этой формуле (1) значения H_R^{Li} и H_R^{DPPH} находятся из условия резонанса (2).

$$h\nu = g\mu_B H. \quad (2)$$

Из экспериментальных спектров находим разность резонансных полей ДФПГ и лития ΔH_2 (рис.4 и рис.5).

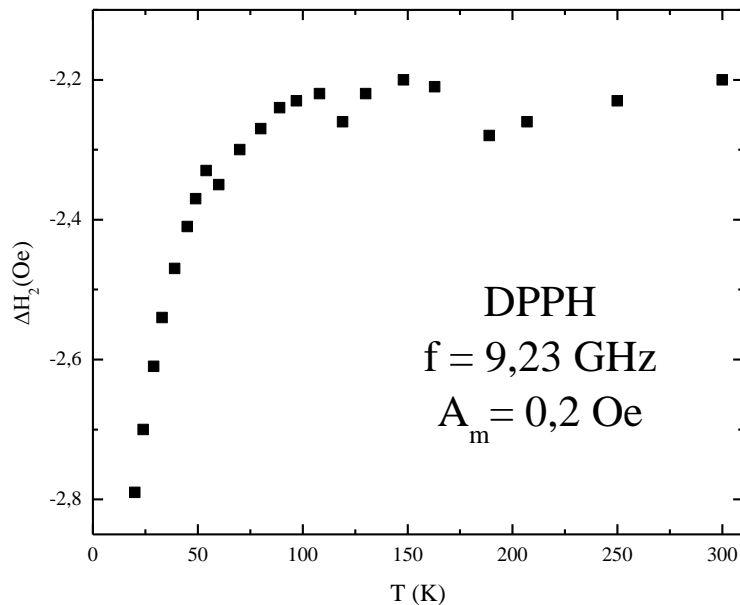


Рисунок 4 – Зависимость разности резонансных полей ДФПГ и лития от температуры. Магнитное поле направлено параллельно пленки ДФПГ.

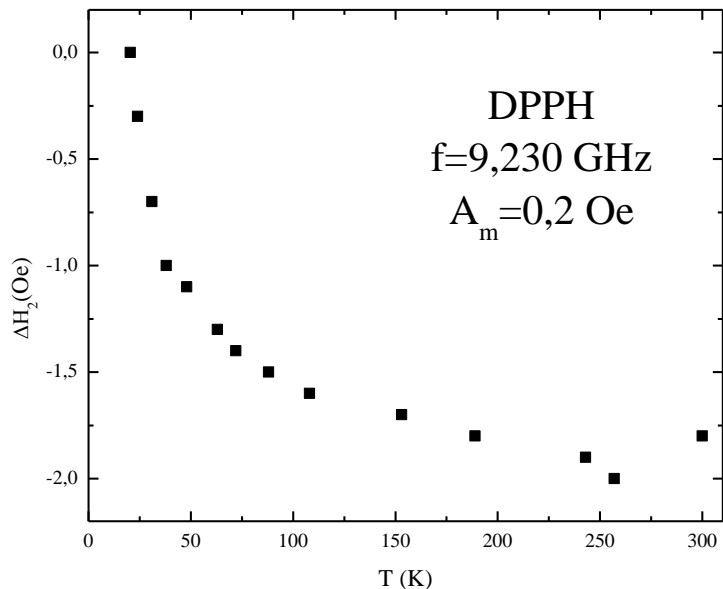


Рисунок 5 – Зависимость разности резонансных полей ДФПГ и лития от температуры. Магнитное поле направлено перпендикулярно пленки ДФПГ.

Разность ΔH_2 и ΔH_1 дает чистый вклад размагничивающего поля:

$$\Delta H_{\text{раз.поля}} = \Delta H_2 - \Delta H_1. \quad (3)$$

На рисунках 6 и 7 представлены зависимости вклада размагничивающего поля от температуры при разных ориентациях магнитного поля. Из этих рисунков видно, что размагничивающее поле может смещать резонансный сигнал ДФПГ до 2 эрстед.

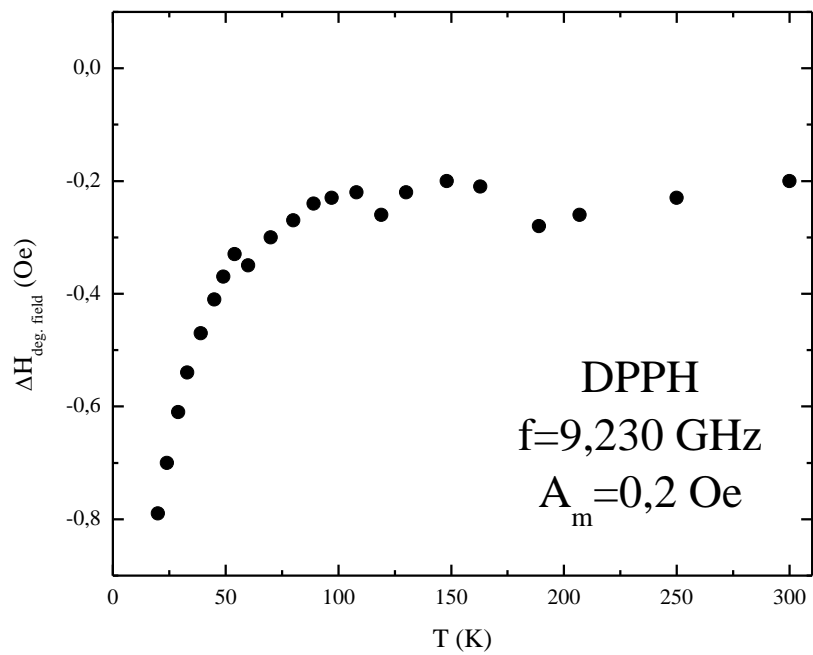


Рисунок 6 – Зависимость вклада размагничивающего поля от температуры. Внешнее магнитное поле направлено параллельно пленки ДФПГ.

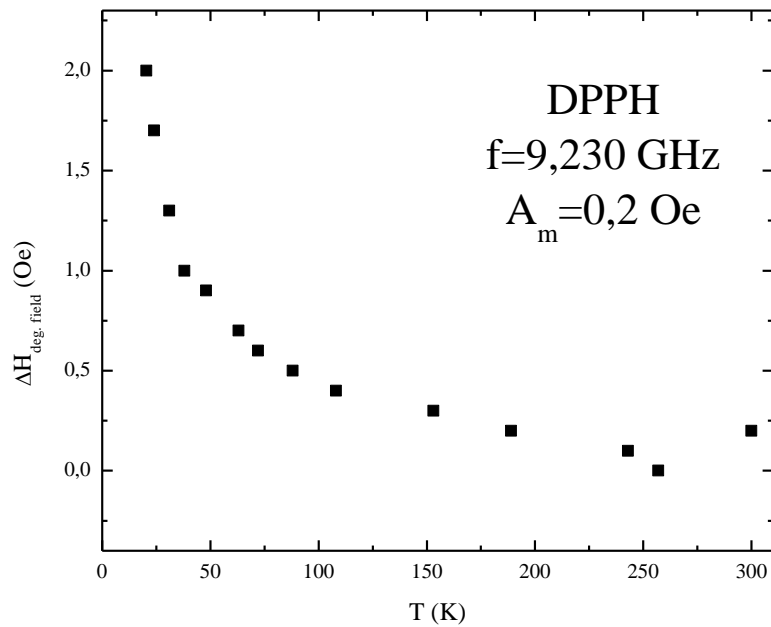


Рисунок 7 – Зависимость вклада размагничивающего поля от температуры. Внешнее магнитное поле направлено перпендикулярно пленки ДФПГ.

Когда поле направлено перпендикулярно пленки, то резонансное поле H_{R0} складывается из двух составляющих: внешнего поля и размагничивающего поля. Получаем следующее уравнение:

$$H_{R0} = H_a(1 - 4\pi\chi), \quad (4)$$

где H_{R0} – резонансное поле ДФПГ, H_a – внешнее поле, в котором наблюдается резонанс, χ – восприимчивость ДФПГ.

Когда поле направлено параллельно пленки получаем уравнение:

$$H_{R0} = H_a\sqrt{1 + 4\pi\chi}. \quad (5)$$

Эти уравнения (4) и (5) можно переписать следующим образом:

$$H_a = H_{R0}/(1 - 4\pi\chi), \quad (6)$$

$$H_a = H_{R0}/\sqrt{1 + 4\pi\chi}. \quad (7)$$

Если учитывать то, как восприимчивость меняется от температуры (закон Кюри-Вейса):

$$\chi = C_\chi/(T - \theta), \quad (8)$$

то из формул (6) и (7) можно получить следующие формулы:

$$H_a = H_{R0}/(1 - 4\pi C_\chi/(T - \theta)), \quad (9)$$

$$H_a = H_{R0}/\sqrt{1 + 4\pi C_\chi/(T - \theta)}. \quad (10)$$

Из наших экспериментов мы можем оценить размагничивающие поля. Зная их зависимость от восприимчивости (уравнения 6 и 7), мы можем сделать оценку восприимчивости и получить зависимость восприимчивости от температуры.

Используя уравнения (9) и (10) для расчета теоретической зависимости и, подгоняя под экспериментальные данные можно получить параметры восприимчивости закона Кюри-Вейса (C_χ и θ), что сделано на рисунках 8.

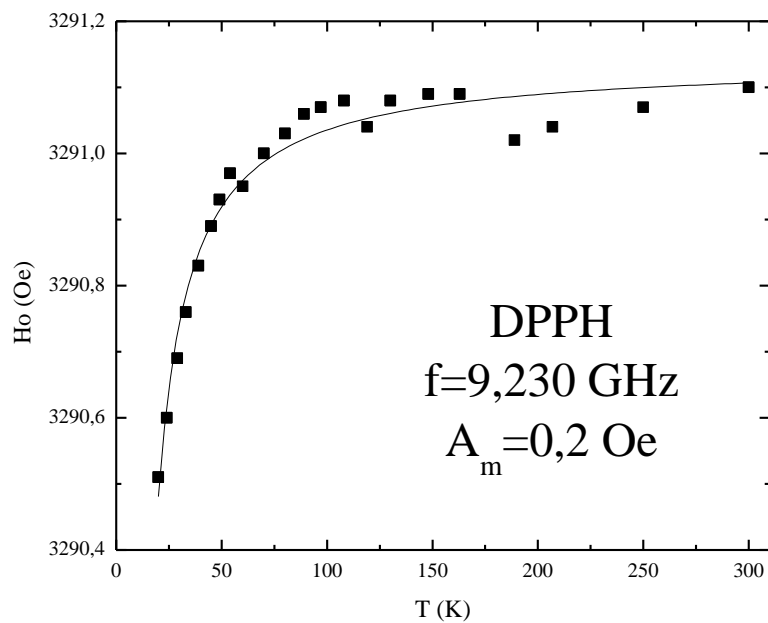


Рисунок 8.1 – Зависимость поля, в котором наблюдается сигнал ЭПР, от температуры. Внешнее магнитное поле направлено параллельно пленки ДФПГ.

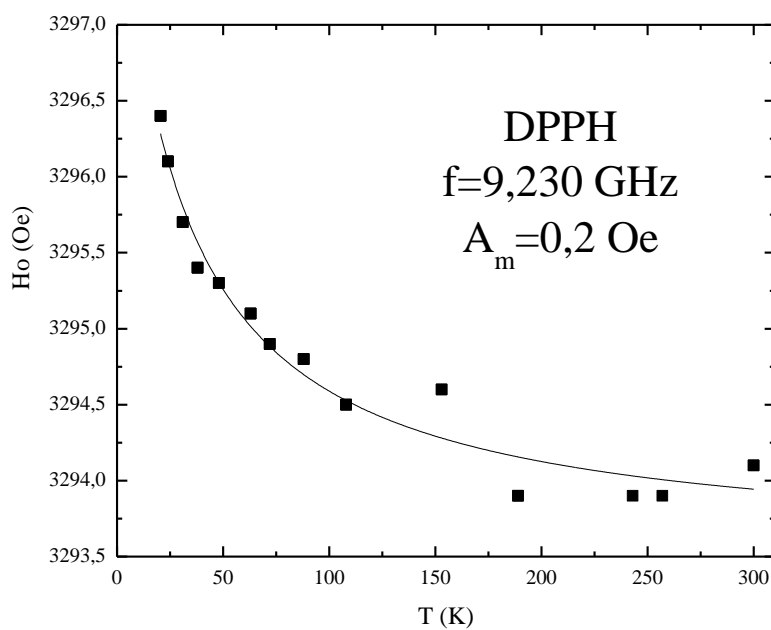


Рисунок 8.2 – Зависимость поля, в котором наблюдается сигнал ЭПР, от температуры. Внешнее магнитное поле направлено перпендикулярно пленки ДФПГ.

Используя полученные значения параметров восприимчивости C_χ и θ , была построена зависимость восприимчивости от температуры (рис.9). Эта зависимость сопоставляется со значениями восприимчивости, которые были получены непосредственно в магнитных измерениях в работе [4].

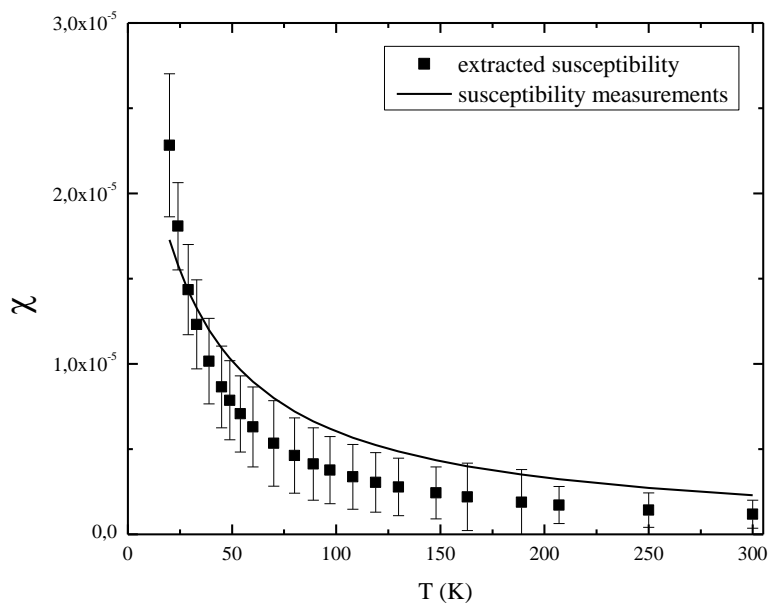


Рисунок 9 – Зависимость восприимчивости ДФПГ от температуры. Квадраты получены из измерения ЭПР пленки ДФПГ, сплошной линией показаны данные восприимчивости, полученные в работе [4].

Из рисунка 9 видно, что наши извлеченные данные восприимчивости из размагничивающего поля хорошо согласуются со значениями непосредственно измеренной восприимчивости.

2.1.2 Влияние сверхтонкого взаимодействия и обменного взаимодействия на спектр ЭПР

В этой части работы рассмотрены спектры дифенилпикрилгидразила (ДФПГ), и изучено влияние на них концентрации парамагнитных центров.

Чтобы оценить значение сверхтонкого и обменного взаимодействий были получены и проанализированы спектры ЭПР при разных концентрациях ДФПГ в бензоле.

Для определения константы сверхтонкого взаимодействия был взят ДФПГ в бензоле в малой концентрации. Спектры ДФПГ при такой концентрации представлены на рисунке 10(a). Константа сверхтонкого взаимодействия для ДФПГ получается примерно 9,1 э.

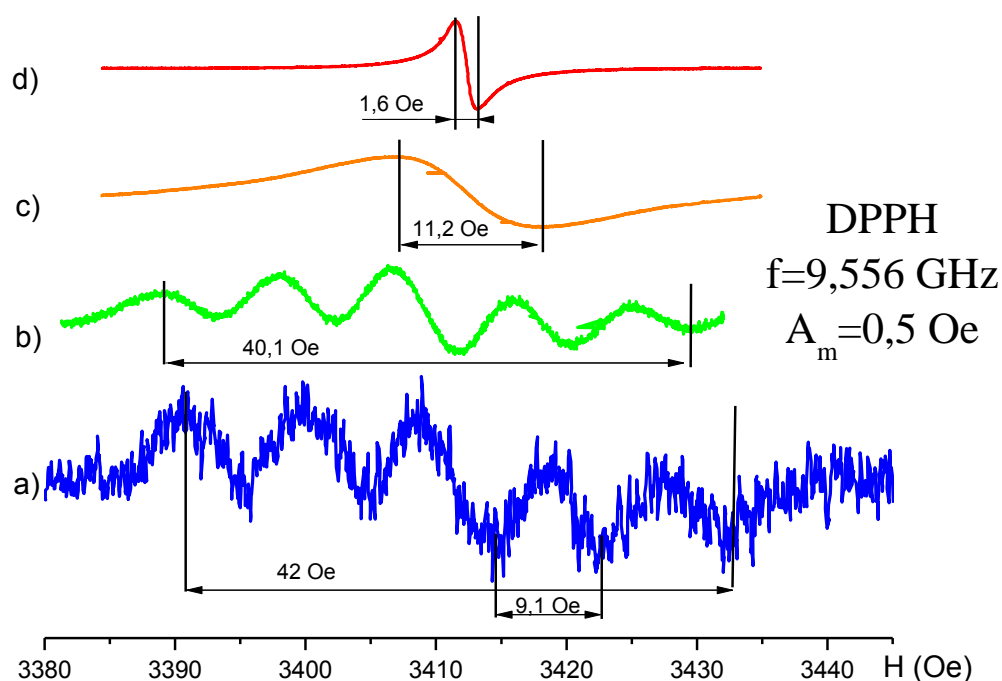


Рисунок 10 – Спектры при разных концентрациях ДФПГ в бензоле.

Увеличивая концентрацию парамагнитных центров в единице объема, то есть, уменьшая расстояние между ними, обнаруживаем, что спектр начинает сужаться (рис. 10(b)), а потом стягиваться в одну линию (рис. 10(c)). Это

говорит о том, что при определенной концентрации начинает действовать обменное взаимодействие.

Дальнейшее увеличение концентрации приводит спектр к одиночному симметричному сигналу лоренцевой формы (рис. 10(d)). В этом случае можем оценить обмен, сравнивая ширину этого сигнала с общим размахом спектра [5].

По формулам Андерсона [6] (11) можно определить величину обменного интеграла для ДФПГ в неразбавленном состоянии:

$$\omega_{Ex} = \Delta\omega_0^2 / \Delta\omega, \quad (11)$$

где ω_{Ex} – это частота переходов под действием обменного взаимодействия; $\Delta\omega_0$ – размах сверхтонкого взаимодействия в частотных единицах; $\Delta\omega$ – ширина суженного сигнала в частотных единицах.

Используя условие резонанса (2) можно переписать уравнение (11) в единицах поля:

$$\omega_{Ex} = \frac{\Delta H_0^2}{\Delta H} \frac{g\mu_B}{\hbar}, \quad (12)$$

где ΔH_0 – размах сверхтонкого взаимодействия в полевых единицах, ΔH – ширина суженного сигнала в полевых единицах, \hbar – постоянная Планка, μ_B – магнетон Бора.

Если значение ΔH_0 взять из спектра сверхтонкого взаимодействия (рис. 6 (a)), значение ΔH из спектра суженного сигнала (рис. 6 (d)) и учитывать уравнения (12) и (13), то можно найти значение обменного интеграла для ДФПГ в неразбавленном состоянии.

$$J = \omega_{Ex} \hbar. \quad (13)$$

Значение обменного интеграла в температурных единицах для ДФПГ получается примерно 0,1К. Это согласуется с экспериментально определенной величиной температуры упорядочения магнитных моментов для ДФПГ сделанной в работе [7].

2.2 Времена спиновой релаксации электронов проводимости в металлах

В качестве примера сигнала ЭПР от электронов проводимости в металлах использовался кристалл LiF, содержащий частицы лития. Размеры частиц лития около 5-10 мкм. Сигнал ЭПР от электронов проводимости лития несимметричный, его форма - дайсоновская [8]. Сигнал обладает узкой шириной ($\delta H=0,1$ э) и хорошо определенным g-фактором ($g_{Li}=2.0023193$ [14]). Отклонение g-фактора от величины g-фактора свободного электрона прямо пропорционально величине спин-орбитального взаимодействия. Спин-орбитальное взаимодействие в литии очень слабое, поэтому g-фактор лития получается близким к g-фактору свободного электрона ($g_e=2,0023193$).

Массивный образец лития отдельно использовать нельзя, так как он будет иметь широкий сигнал из-за примесей, которые невозможно полностью удалить из образца лития. Поскольку литий является щелочным металлом, он активно взаимодействует с газами атмосферы. Поэтому необходимо использовать метод получения металлического лития путем разложения кристалла LiF. Частицы лития в данной работе были получены в результате твердофазного электролиза и находятся в запечатанной матрице LiF.

Сигнал ЭПР в случае лития обусловлен спинами электронов проводимости. Из-за слабого взаимодействия этих электронов между собой и решеткой, спиновая релаксация очень слабая, поэтому линия очень узкая.

Проводимость лития высокая, поэтому толщина скин-слоя очень маленькая (1,5 мкм на частоте 9 ГГц), то есть распределение СВЧ поля по образцу неоднородное. Это приводит к несимметричной форме линии Дайсона [9]. Форма линии ещё больше искажается из-за быстрого движения электронов проводимости.

Ширина линии сигнала ЭПР электронов проводимости связана только с релаксацией, так как в нашем случае нет неоднородного уширения. Ширину можно выразить в частотных единицах:

$$H = \omega/\gamma, \tag{14}$$

где $\gamma = g\mu_B/\hbar$ – гиромагнитное отношение, ω – частота перескоков между уровнями.

Время жизни спинов электронов в возбужденном состоянии:

$$1/\omega = T_2. \quad (15)$$

Если учитывать формулы (14) и (15), то можно получить зависимость времени релаксации от ширины сигнала:

$$T_2 \sim 1/\delta H, \quad (16)$$

где δH ширина сигнал.

Применяя это условие из спектра (рис. 11) можно найти примерное значение времени спин-спиновой релаксации T_2 . Для ширины сигнала 0,1 эрстеда T_2 получается не меньше 2мкс.

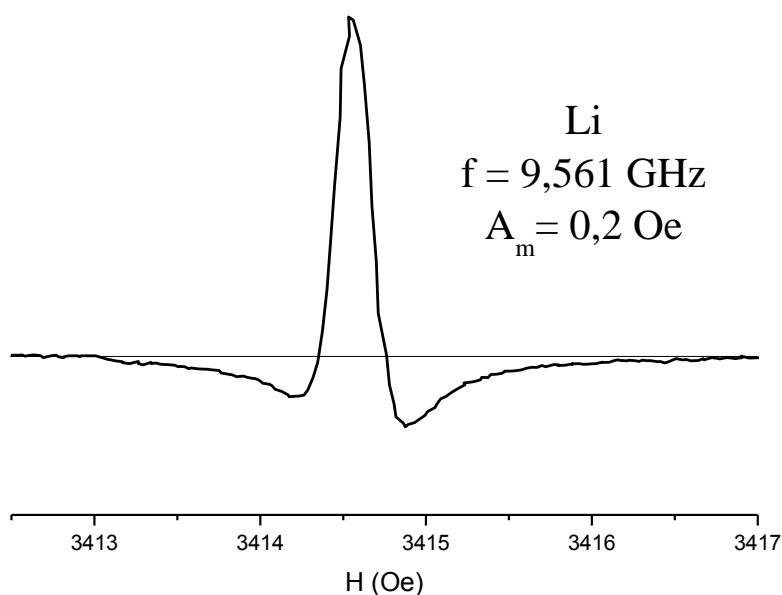


Рисунок 11 – Спектры ЭПР лития.

В металлах из-за слабого взаимодействия электронов между собой время спин-спиновой релаксации T_2 и время спин-решеточной релаксации T_1 совпадают. Зная T_2 , можем получить значение T_1 . Таким образом, для лития спин-решеточная релаксация такая же и составляет 2мкс.

Интенсивность сигнала ЭПР электронов проводимости пропорциональна разности заселенности уровней. Разность заселенности обратно пропорциональна температуре. Для интенсивности получаем такую зависимость:

$$A \sim \frac{g\mu_B H}{kT}. \quad (17)$$

Но в сигнал ЭПР дают вклад не все свободные электроны, а только те, которые близки к уровню Ферми. Число электронов, участвующих в резонансе, прямо пропорционально температуре. Таким образом, зависимости от температуры не должно быть:

$$A_2 \sim A * kT \sim \frac{g\mu_B H}{kT} * kT \sim g\mu_B H. \quad (18)$$

Однако мы видим, что интенсивность сигнала уменьшается с уменьшением температуры, и это связано со скин-слоем [10]. Скин-слой, в свою очередь, зависит от сопротивления по формуле:

$$\delta \cong \sqrt{\frac{\rho}{\mu\omega}}. \quad (19)$$

Сопротивление с уменьшением температуры уменьшается, следовательно, скин-слой тоже будет уменьшаться.

В итоге амплитуда сигнала должна уменьшаться с уменьшением температуры. Иллюстрацией этого эффекта служит изменение реперного сигнала лития, который был использован в исследованиях размагничивающего поля ДФПГ (рис.3).

2.3 Радиационные дефекты

В данной работе радиационные дефекты рассмотрены на примере F-центров, которые получены при облучении кристаллов LiF нейтронами.

Эти дефекты (F-центры) образуются в результате столкновения быстрых нейтронов с ядрами. Ядра смещаются, при этом происходит разрыв химических связей. Образующиеся при этом атомы фтора улетают. На месте фтора в кристаллической решетке остается лишний электрон от отрицательного иона фтора. Эти электроны имеют неспаренный спин, который дает сигнал ЭПР [1].

Концентрация F-центров зависит от дозы облучения. Если доза облучения мала, например 10^{15} нейтрон/см², тогда F-центры расположены далеко друг от друга.

Положение сигнала определяется их g-фактором и сверхтонким взаимодействием с ближайшими ядрами Li. Ядра лития обладают спином 3/2 (ядер с таким спином 92,4% от всех ядер лития). Мы должны были получить четыре линии в спектре ЭПР от F-центров. На самом деле наблюдаются сотни линий, которые огибаются суммарной линией шириной примерно 100 эрстед.

Это объясняется тем, что вклад в спектр дает не только взаимодействие F-центров с ближайшими атомами Li. Надо учитывать взаимодействие F-центра с оболочками фтора и с другими оболочками лития. Эти взаимодействия в зависимости от расположения от F-центра дают разные вклады.

В работе о сверхтонкой структуре F-центров в кристалле LiF [11] показано, что электрон чувствует 8 оболочек. В итоге получается суммарная гауссова линия шириной 170 эрстед, которая состоит из узких линий. Концентрация F-центров принимает значения от 10^{17} /см³ до 10^{18} /см³. Когда концентрация F-центров увеличивается, линия начинает стягиваться.

В нашем случае доза облучения около 10^{19} нейтрон/см². F-центры облученной стороны кристалла дают сигнал с шириной линии 12,8 эрстед, так как у них концентрация больше чем у F-центров необлученной стороны. F-центры другой стороны дают сигнал с шириной линии 99,2 эрстеда.

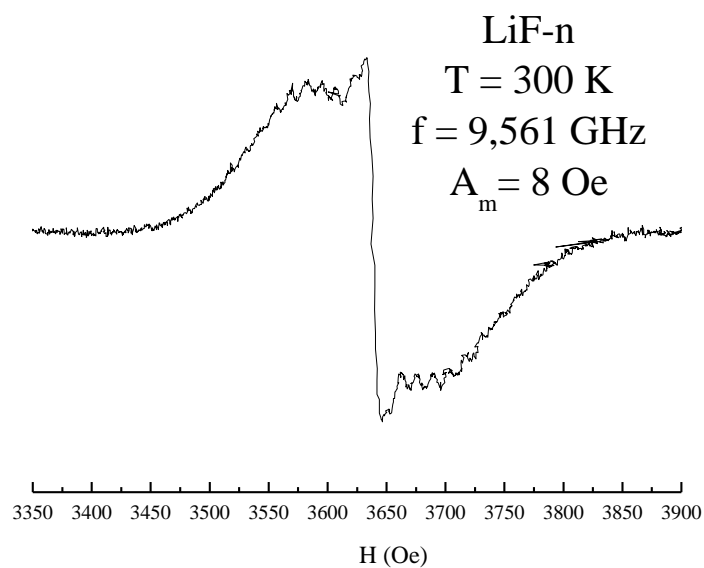


Рисунок 12 – Спектр ЭПР F-центров в кристалле LiF, облученного нейтронами.

Из этого спектра по формулам Андерсона [6] (11) и (12) можно определить величины обменного интеграла.

Значение обменного интеграла в температурных единицах для кристалла LiF, облученного нейтронами получается примерно 0,054 и 0,418К..

2.4 Спектры ЭПР ионов хрома в кристалле рубина

ЭПР парамагнитных ионов используется для исследования кристаллической структуры, в частности для определения симметрии окружения этих ионов. Для этого экспериментальный спектр сравнивается с рассчитанным спектром. Из этого сравнения вычисляются параметры спин-гамильтониана. В данной работе эта сложная процедура расчета спектра с использованием спин-гамильтониана не проводилась.

В данной работе использовался кристалл рубина и получены экспериментальные спектры. Один из них показан на рисунке 13. На нем присутствуют сигналы тонкой структуры ионов хрома.

Кристалл рубина представляет собой тонкую пластинку, вырезанную из куска монокристалла. Исходная ориентация относительно кристаллографической осей не была нам известна. Поле, для начала, было ориентировано параллельно плоскости пластинки ($\theta=0$). Угол между направлением магнитного поля и плоскостью менялся и при каждом значении угла между этими направлениями записывался спектр ЭПР. Строилась угловая зависимость положений некоторых линий. Затем сравнивали полученные спектры со спектрами, опубликованными в работе [12] и обнаружили хорошие совпадения.

Когда в нашей работе угол равен 140 градусов ($\theta=140$), наш спектр совпадает со спектром из работы [12], который получен при направлении поля под углом 70 градусов относительно оси «с». Таким образом, можем сделать заключение о том, что ось «с» в нашем кристалле направлена под углом 70 градусов к плоскости пластинки.

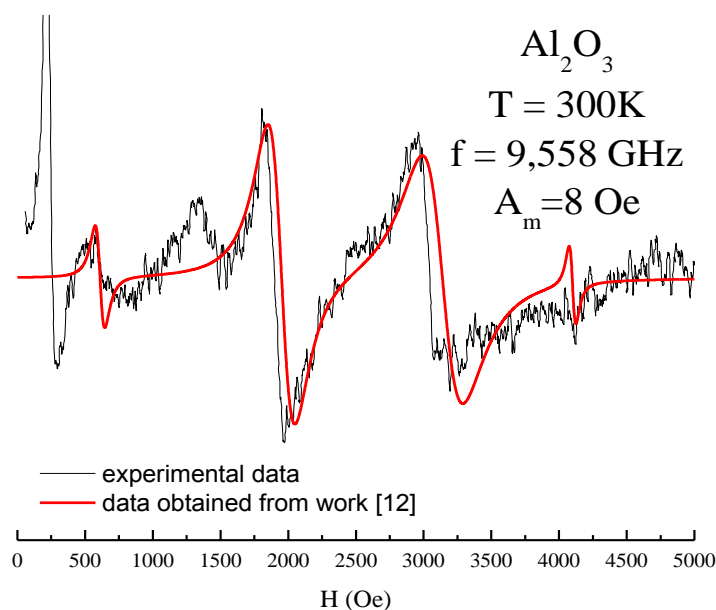


Рисунок 13 – Спектр ЭПР хрома в кристалле рубина.

Черная линия – это экспериментально наблюдаемый спектр от ионов хрома в кристалле рубина при угле 140 градусов. Красная линия получена расчетом спектра с использованием данных из работы [12].

Помимо этих линий, которые есть как в наших спектрах, так и в спектрах из работы [12], есть еще одна линия при 300-400 эрстед. Данных об этой линии в работе [12] не приводится. По некоторым литературным данным этот сигнал может относиться к ионам Fe^{3+} [15]. Этот ион входит в состав рубина как неконтролируемая примесь. На данном этапе исследования мы не установили природу появления этой линии. Она требует дополнительного исследования.

2.5 Влияние модуляции магнитного поля на форму и ширину сигнала ДФПГ

Модуляция используется для усиления сигнала ЭПР. Чем больше амплитуда модуляции, тем больше амплитуда сигнала. Но мы не можем увеличивать амплитуду модуляции безгранично, так как при каких-то величинах амплитуды модуляции начинаются искажения сигнала ЭПР. В данной работе были исследованы зависимости ширины и амплитуды сигнала от амплитуды модуляции.

В качестве образца был взят кристалл ДФПГ, который имеет ширину линии 1-2 эрстеда. Модуляция задается спектрометром и может принимать следующие значения амплитуды: 0,1-8 эрстед. Меняя амплитуду модуляции, снимается значение амплитуды линии и ширины линии. Эти зависимости можно увидеть на рисунках 14 и 15.

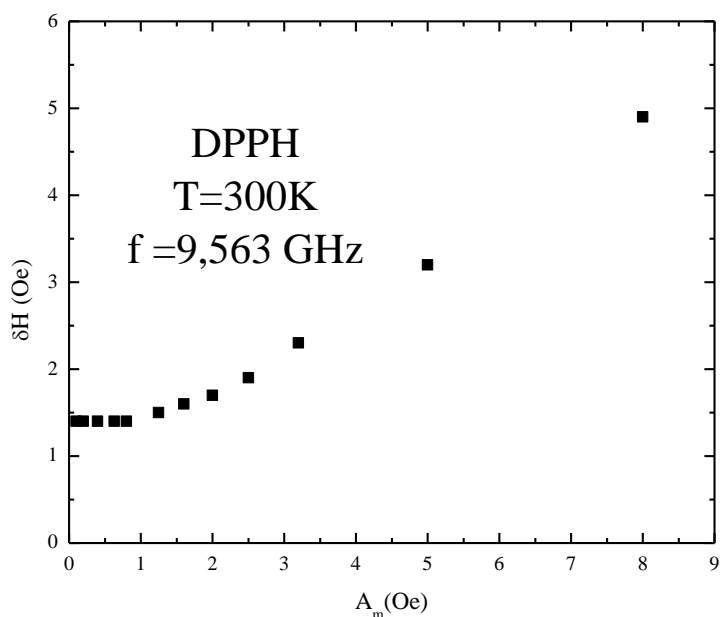


Рисунок 14 – Изменение ширины сигнала ДФПГ от амплитуды модуляции магнитного поля. Амплитуда модуляции определялась по значениям указанным на переключателе.

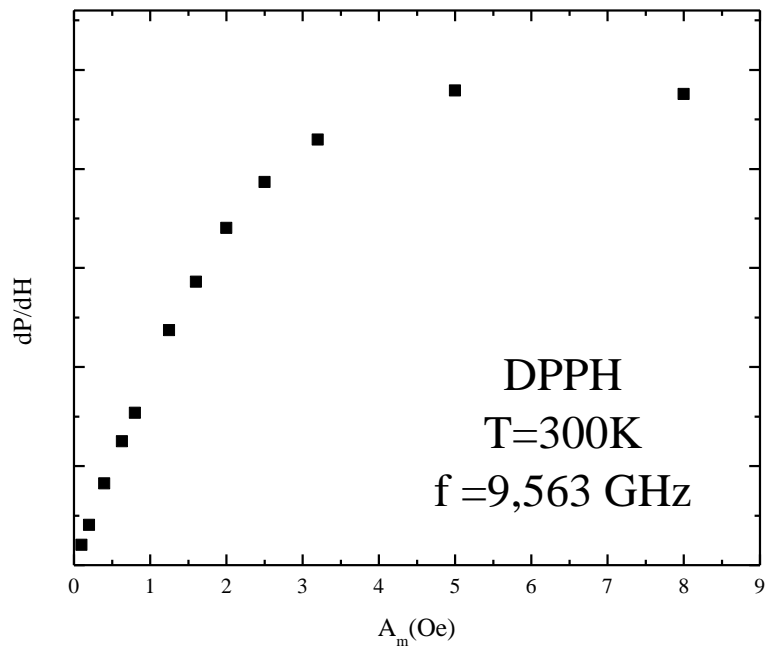


Рисунок 15 – Изменение амплитуды сигнала ДФПГ от амплитуды модуляции магнитного поля. Амплитуда модуляции определялась по значениям указанным на переключателе.

При амплитуде модуляции 8 Oe ширина линии ДПГФ должна быть равна 8 Oe, так как в этом случае амплитуда модуляции в несколько раз превышает ширину сигнала. Из рисунков видно, что это не так. Эта ошибка возникает из-за того, что значения амплитуды модуляции, показанные на шкале переключателя неверные. Чтобы избавиться от ошибки, делаем градуировку, то есть полученные значения умножаем на поправочный коэффициент.

Когда амплитуда модуляции в несколько раз превышает ширину сигнала, сигнал уширяется и принимает значение амплитуды модуляции. Таким образом, при ширине 5 Oe амплитуда модуляции должна быть 5 Oe. В место 5 Oe мы наблюдаем амплитуду модуляции 8 Oe. Поправочный коэффициент равен $5/8$.

Учитывая поправочный коэффициент, получаем следующие зависимости ширины и амплитуды сигнала от амплитуды модуляции:

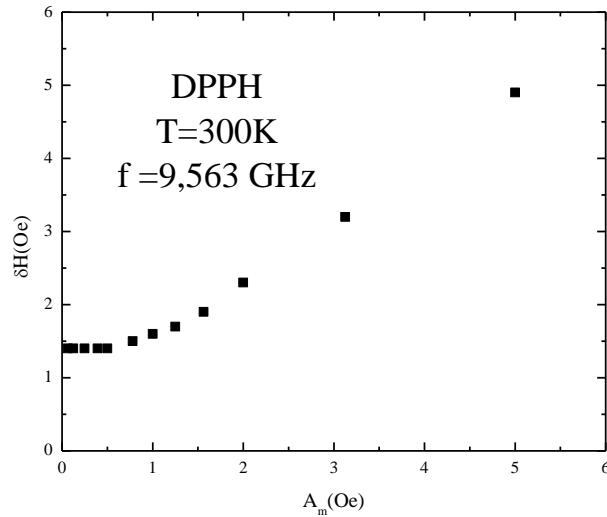


Рисунок 16 – Изменение ширины сигнала ДФПГ от реальной амплитуды модуляции магнитного поля.

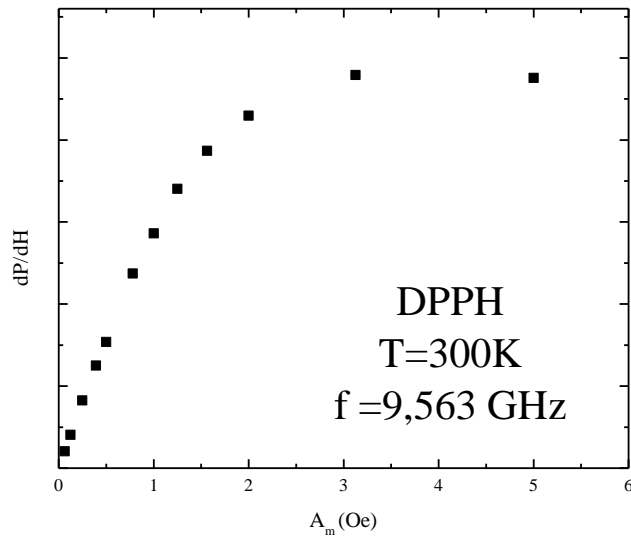


Рисунок 17 – Изменение амплитуды сигнала ДФПГ от реальной амплитуды модуляции магнитного поля.

Из графиков видно, что ширина сигнала ДФПГ начинает искажаться при амплитуде модуляции 0,6 эрстед. Истинное значение ширины сигнала ДФПГ 1,3 эрстеда. Значит, надо выбрать амплитуду модуляции равной 0,4 ширины сигнал, чтобы получить неискаженный сигнал и в то же время максимально возможную амплитуду сигнала.

Заключение

Получена температурная зависимость вклада размагничивающего поля в резонансное поле тонкой пленки ДФПГ. Зная эту информацию теперь можно использовать эту тонкую пленку в качестве зонда в исследованиях локальных полей, создаваемых магнитоактивными объектами.

Получена зависимость восприимчивости ДФПГ от температуры. Значения восприимчивости хорошо согласуются со значениями непосредственно измеренной восприимчивости.

Сделана оценка обменного интеграла магнитных моментов между неспаренными электронами ДФПГ. Его значение хорошо согласуется с экспериментально определенной величиной температуры упорядочения магнитных моментов в ДФПГ.

Сделана оценка времени спиновой релаксации для электронов проводимости в металле. И эти данные согласуются с данными по непосредственным измерениям этих времен релаксации.

Сделана оценка обменного интеграла F-центров кристалла LiF, облученного нейтронами.

Получены спектры ЭПР ионов хрома в рубине. Проведено сравнение с литературными данными.

Сделана калибровка амплитуды модуляции магнитного поля, определен поправочный коэффициент и найдено оптимальное соотношение амплитуды модуляции и ширины сигнала.

Список использованных источников

1. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела – Издательство М., Наука. – 1978. – С. 669-673.
2. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела – Издательство М., Наука. – 1978. – С. 616-619.
3. Пул, Ч. Техника ЭПР – Спектроскопии – Под редакцией Л.Л.Декабруна Издательство “МИР”. – 1970. – С. 133-142.
4. Van Ittrbeek, A. Labro, M. Stastic Magnetic Susceptibility of DPPH between 294 K. and 1.2 K. – Instituut voor Lage Temperaturen en Technishe Fysika, Leuven, Belgie. – Physica 30. – 1965. – P. 157-160.
5. Глазков, В.Н. Электронный парамагнитный резонанс – Кафедра общей физики МФТИ. – 2014. - С. 1-11.
6. Anderson, P. W. Exchange Narrowing in Paramagnetic Resonance – Bell Telejhone Laboratories, Inc., Murray Hill, New Jersey. Rev. of Modern physics. – 1953. – V.25. – P.269-276.
7. Кессель, А.Р. Козырев, Б.М ЭПР свободного радикалаДФПГ в области сверхнизких температур – Письма в ЖЭТФ. – том 17. – вып. 12. – 1973. – С. 649-650.
8. Пул, Ч. Техника ЭПР – Спектроскопии – Под редакцией Л.Л.Декабруна Издательство “МИР”. – 1970. – С. 448-457.
9. George Feher, Kip, A.F. Electron spin resonance absorption in Metals. I. Experimental – Phys. Rev. Lett. – 1955. – V.98. – P. 337-348.
10. Dyson, J. Electrons spin resonance absorption in Metals. II. Theory of electron diffusion and the skin effect – Phys. Rev. Lett. – 1955. – P. 350-358.

11. Holton, W. C. Blum, H. and Slichter, C. P. Hyperfine structure of the F-center in LiF. – Phys. Rev. Lett. – 1960. – V.5. – N.5– P. 197-200.
12. Chang, T. Khan, A.H. Electron paramagnetic resonance. – Intensity standard Nat. Bur. Atand. Spec. Publ. 260-59 –1978.
13. van Gerven, L. Talpe, J. van Itterbeek, A. Physica 33. –1967. – P. 207-211.
14. Vander, N.S. Ven. Phys.Rev. 168, – N.3, – 1968. – P. 787-795.
15. Данчевская, М.Н. Ивакин, Ю.Д. Овчинникова, О.Г. Особенности физико-химических свойств корунда, легированного хромом. – Вестн. Моск. Ун-та. – Сер. 2. Химия. – Т.44. – № 5. – 2003. – С. 287-294.