

Отчет по лабораторной работе

Исследование твердотельных структур методом ЭПР-спектроскопии

Работу выполнили студенты
440 группы радиофизического факультата
Сарафанов Ф.Г., Платонова М.В.

Нижний Новгород, 15 октября – 22 октября 2019 г.

Содержание

Введение	2
1. Исследование ЭПР в молекулах дифенила	3
1.1. Кривые поглощения и дисперсии сигнала ЭПР	3
1.2. Измерение ширины линии поглощения сигнала ЭПР	3
1.3. Расчет ширины линии в единицах частоты	4
1.4. Определение числа парамагнитных частиц в образце	4
2. Исследование ЭПР в кристалле рубина	6
2.1. Ширина линии поглощения перехода $3/2 \rightarrow 1/2$	6
2.2. Измерение отношения интенсивностей сигналов ЭПР	7
2.3. Определение числа парамагнитных частиц	7
Заключение	7

Введение

В настоящей работе исследуется электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) – явление резонансного поглощения энергии электромагнитного поля системой парамагнитных частиц¹, помещенных в постоянное магнитное поле и взаимодействующих с переменным высокочастотным полем.

В работе исследовались два образца: *дифенил* и *кристалл рубидия* с активными ионами хрома, у которых нескомпенсированность спинового момента обусловлена неспаренными электронами внешней оболочки.

Как показано в [1, стр. 20, 24], на данной лабораторной установке может наблюдаться один резонансный переход для дифенила и два – для кристалла рубидия.

Установка. СВЧ-излучение, созданное генератором клистронного типа, через волноводный тракт, развязанный с генератором вентилем, подается на волноводный двойной тройник, присоединенный к балансному плечу с аттенуатором, детектору для регистрации мощности сигнала в тракте и непосредственно в резонатор с исследуемым образцом. При этом длина излучаемой волны $\lambda \sim 3$ см.

Резонатор размещен так, что возбужденное в нем СВЧ-поле \mathbf{H}_1 перпендикулярно полю электромагнита \mathbf{H}_0 . В результате взаимодействия поля с парамагнетиком возникает сигнал, который измеряется посредством детектора.

За счет наличия балансного плеча, изменяя амплитуду и фазу отражённого в этом плече сигнала, можно наблюдать на продетектированном сигнале как кривую поглощения, так и кривую дисперсии, в зависимости от соотношения фаз сигналов: отраженного от плеча и из резонатора [1, стр. 33].

Общий метод измерений. Перед началом измерений проводится настройка волноводного тракта: подбирается частота клистронного генератора для максимума мощности в зоне (при $\alpha = 0$)², подвижной стенкой юстируется резонатор по минимуму сигнала (при $\alpha = 1$).

Далее весь анализ, как качественный, так и количественный, ведется на сопоставлении параметров установки и наблюдаемого на осциллографе сигнала с детектора.

¹Парамагнитные частицы представляют собой вещества, у которых магнитные свойства обуславливаются нескомпенсированным спиновым моментом.

² α – коэффициент введения аттенуатора

1. Исследование ЭПР в молекулах дифенила

Перед началом измерений была проведена настройка тракта, как это описано в выше в введении. После настройки частота СВЧ-колебаний в тракте составила

$$f_1 = 7.982 \text{ ГГц}$$

Далее был включён электромагнит, задающий постоянное магнитное поле. Измерение тока через катушки электромагнита при наблюдении резонансного перехода на осциллограмме позволяет найти по градуировочной характеристике электромагнита $H(I) = 17.5 \cdot I + 187.5$ резонансное значение поля:

$$I_{\text{рез}} = 0.131 \text{ А} \quad \Rightarrow \quad H_{\text{рез}} = 2480 \text{ Гс}$$

1.1. Кривые поглощения и дисперсии сигнала ЭПР

При выключенном волноводном аттенуаторе перенастройка балансного плеча дала возможность наблюдать кривую поглощения χ'' и кривую дисперсии χ' :

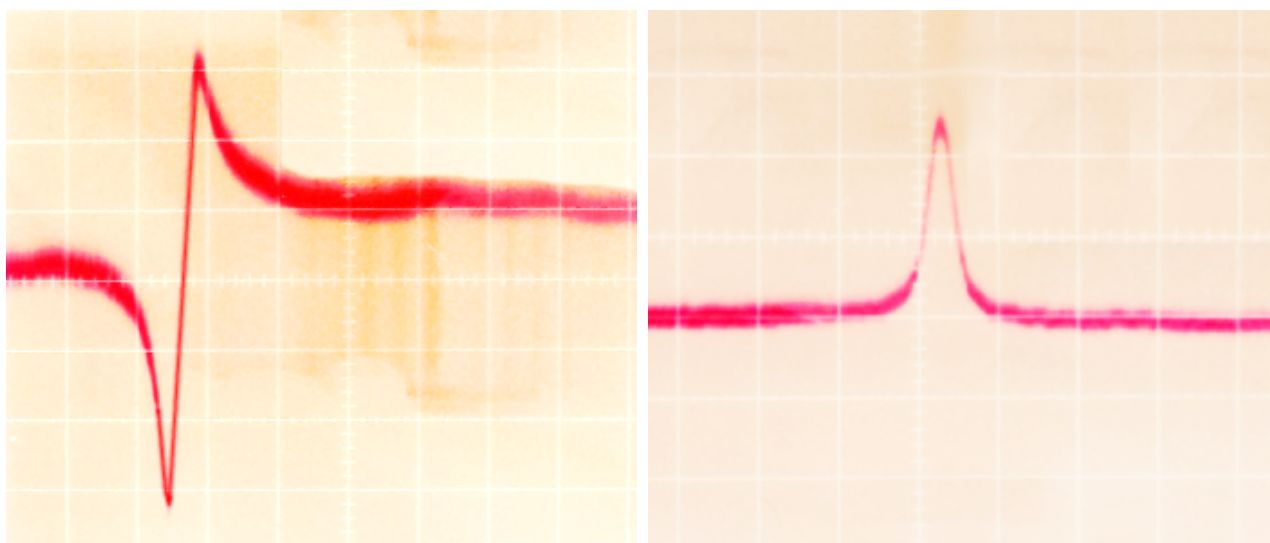


Рис. 1. Кривая χ' , кривая χ''

1.2. Измерение ширины линии поглощения сигнала ЭПР

Для измерения ширины в единицах поля было необходимо сопоставить масштабы развертки осциллографа и значения магнитного поля. Известно,

что максимум сигнала смещается на величину, пропорциональную изменению постоянного магнитного поля.

Поместив сигнал в центре при некотором значении поля и сместив его на одну клетку на экране осциллографа, можно зафиксировать второе значение поля и произвести пересчёт. Для данной установки пересчёт показал, что одна клетка развертки соответствует 35 Гс.

При этом измерение сигнала на половине высоты даёт ширину линии поглощения в единицах развертки 0.5 клетки, или в единицах поля

$$\delta H = 17.5 \text{ Гс}$$

1.3. Расчет ширины линии в единицах частоты

Считая, что теоретическая однородная ширина линии в дифениле составляет 2.7 эрстеда, можно найти время поперечной релаксации T_2 :

$$\delta\omega \approx \frac{2}{T_2} \Rightarrow T_2 \approx \frac{2}{\delta\omega}$$

Связь $\delta\omega$ и δH можно найти из условия ЭПР при спине $\frac{1}{2}$:

$$\hbar\omega = g\beta_B H,$$

где g -фактор для дифенила можно принять равным двум [1, стр. 16], тогда практическое значение ширины линии и время поперечной релаксации

$$\delta\omega = \frac{g\beta_B}{\hbar}\delta H = \frac{|e|\hbar}{m_e c} \delta H = 3.07 \cdot 10^8 \frac{\text{рад}}{\text{с}} \Rightarrow T_2 \approx 6.5 \text{ нс}$$

и теоретические

$$\delta\omega = \frac{g\beta_B}{\hbar}\delta H = \frac{|e|\hbar}{m_e c} \delta H = 0.47 \cdot 10^8 \frac{\text{рад}}{\text{с}} \Rightarrow T_2 \approx 40 \text{ нс}$$

Из сравнения полученных данных и рассчитанных теоретически, можно заключить, что в эксперименте присутствовало неоднородное уширение линии.

1.4. Определение числа парамагнитных частиц в образце

При такой настройке балансного плеча, что наблюдается кривая поглощения χ'' , детектированный ток имеет вид [1, стр. 33]

$$i_{\text{дет}} \simeq SP_n \cdot 4\pi Q\eta\chi''.$$

Введем технический коэффициент A , характеризующий коэффициент усиления тракта «детектор-усилитель-осциллограф». Его величину можно измерить, подавая известный по величине модулированный СВЧ-сигнал на детекторную головку и измеряя при этом амплитуду видеосигнала на экране осциллографа. Если обозначить через L_M высоту видеосигнала модуляции на экране, а P_M – величину модулированной компоненты СВЧ-мощности, то коэффициент усиления A будет равен $\frac{L_M}{P_M}$. Если учесть такого рода амплитудную калибровку, высота сигнала ЭПР на экране осциллографа может быть записана как

$$L_C = AP_n \cdot 4\pi Q \eta \chi''(\omega_0) \quad (1)$$

Коэффициент заполнения η определяется как отношение двух интегралов вида $\int H_1^2 d\nu$ по объему образца и резонатора соответственно. В условиях данной ЭПР-установки с достаточной степенью точности можно считать

$$\eta \simeq \frac{2V_{\text{обр}}}{V_{\text{рез}}}.$$

Значение χ'' для малых полей H_1 при $\omega = \omega_0$ можно записать в виде

$$\chi''(\omega_0) = \frac{N_0 \mu^2}{3KT} \omega_0 T_2^*$$

Отсюда количество парамагнитных частиц [на единицу объема] можно оценить как

$$N_0 = 3KT \frac{\chi''(\omega_0)}{\mu^2 \omega_0 T_2^*}. \quad (2)$$

Сопоставляя (1) и (2), получаем

$$N_0 = \frac{3KT}{8\pi Q \mu^2 \omega_0 T_2^*} \cdot \frac{L_C}{L_M} \cdot \frac{P_M}{P_n} \cdot \frac{V_{\text{рез}}}{V_{\text{обр}}}$$

Для рассматриваемой установки $Q = 5000$, $\frac{V_{\text{рез}}}{V_{\text{обр}}} \approx 200$ для образца дифенила, $\frac{P_M}{P_n} \approx 1$.

Измерив значение модулированного сигнала $L_M = 0.52$ В и значение сигнала ЭПР $L_C = 0.02$ В, можем рассчитать значение N_0 :

$$N_0 = \frac{3 \cdot [1.38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг} \cdot \text{К}^{-1}] \cdot [300 \text{ К}] \cdot 200}{8\pi \cdot 5000 \cdot [8.6 \cdot 10^{-41} \text{ эрг}^2 \text{ Гс}^{-2}] \cdot [2\pi \cdot 7.982 \cdot 10^9 \text{ Гц}] \cdot [6.5 \cdot 10^{-9} \text{ с}]} \cdot \frac{0.02 \text{ В}}{0.52 \text{ В}}$$

Расчетное значение составило $N_0 = 2.71 \cdot 10^{20} \text{ Гс}^2 \text{ эрг}^{-1} = 2.71 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

2. Исследование ЭПР в кристалле рубина

Аналогично эксперименту с образцом дифенила была проведена настройка тракта. После настройки частота СВЧ-колебаний в тракте составила

$$f_2 = 9.162 \text{ ГГц}$$

Измерив ток через катушки электромагнита при наблюдении двух резонансных переходов на осциллограмме, по градуировочной характеристике электромагнита $H(I) = 17.5 \cdot I + 187.5$ были найдены резонансные значения поля:

$$I_{\text{рез1}} = 0.109 \text{ А} \quad \Rightarrow \quad H_{\text{рез1}} = 2095 \text{ Гс}$$

$$I_{\text{рез2}} = 0.052 \text{ А} \quad \Rightarrow \quad H_{\text{рез2}} = 1097 \text{ Гс}$$

Так как в кристалле рубина есть два возможных перехода и, соответственно, два резонансных значения поля, идентифицировать сигналы можно по значению поля.

Для перехода $3/2 \rightarrow 1/2$ резонансное поле имеет вид [1, стр. 24]

$$H_0^{(1)} = \frac{2|D| - \hbar\omega}{g\beta_B} = \frac{2\pi\hbar(2|D|/(2\pi\hbar) - f_2)}{g\beta_B} = \frac{2\pi\hbar}{g\beta_B} \cdot 2.3 \text{ ГГц} \approx 820 \text{ Гс}$$

где $D/(2\pi\hbar) = 5.736 \text{ ГГц}$. А для перехода $-1/2 \rightarrow 1/2$ [1, там же]

$$H_0^{(2)} = \frac{\hbar\omega}{g\beta_B} = \frac{2\pi\hbar}{g\beta_B} f_2 = \frac{2\pi\hbar}{g\beta_B} \cdot 9.162 \text{ ГГц} \approx 3200 \text{ Гс}$$

Следовательно, для перехода $-1/2 \rightarrow 1/2$ резонансное поле больше, чем для $3/2 \rightarrow 1/2$.

2.1. Ширина линии поглощения перехода $3/2 \rightarrow 1/2$

Ширина была измерена аналогично ширине линии поглощения дифенила. Сдвиг на одну клетку максимума сигнала соответствовал изменению тока с 51 мА на 54 мА, или при пересчете изменению поля $\delta H = 52.5 \text{ Гс}$.

Измеренная ширина $\delta h = 1.4$ клетки, отсюда

$$\delta H = 73.5 \text{ Гс}$$

Тогда можно найти ширину в единицах частоты и выразить время поперечной релаксации:

$$\delta\omega = \frac{g\beta_B}{\hbar} \delta H = \frac{|e|\hbar}{m_e c} \delta H = 1.28 \cdot 10^9 \frac{\text{рад}}{\text{с}} \quad \Rightarrow \quad T_2 = \frac{2}{\delta\omega} \approx 1.5 \text{ нс}$$

2.2. Измерение отношения интенсивностей сигналов ЭПР

Измерение интенсивностей переходов по высоте сигнала на экране осциллографа дало:

$$I_{\frac{-1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}} = 1.5 \text{ кл.}, \quad I_{\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}} = 2 \text{ кл.} \quad \Rightarrow \quad \frac{I_{\frac{-1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}}}{I_{\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}}} = 0.75 \approx 1.33^{-1}$$

2.3. Определение числа парамагнитных частиц

Для рассматриваемой установки $Q = 5000$, $\frac{V_{\text{рез}}}{V_{\text{обр}}} \approx 30$ для кристалла рубина, $\frac{P_M}{P_n} \approx 1$.

Измерив значение модулированного сигнала $L_M = 0.38 \text{ В}$ и значение сигнала ЭПР $L_c = 0.011 \text{ В}$, можем рассчитать значение N_0 :

$$\frac{3 \cdot [1.38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг} \cdot \text{К}^{-1}] \cdot [300 \text{ К}] \cdot 30}{8\pi \cdot 5000 \cdot [8.6 \cdot 10^{-41} \text{ эрг}^2 \text{ Гс}^{-2}] \cdot [2\pi \cdot 9.162 \cdot 10^9 \text{ Гц}] \cdot [1.5 \cdot 10^{-9} \text{ с}]} \cdot \frac{0.011 \text{ В}}{0.38 \text{ В}}$$

Расчетное значение составило $N_0 = 1.15 \cdot 10^{20} \text{ Гс}^2 \text{ эрг}^{-1} = 1.15 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Заключение

В настоящей работе мы исследовали спектр поглощения парамагнетиков: дифенила и кристалла рубина (с фиксированной осью кристалла вдоль поля). Для образцов определены вид кривых дисперсии и поглощения, ширины кривых поглощения, частоты резонансного перехода, времена поперечной релаксации и оценено количество парамагнитных частиц.

Сопоставление с теорией позволяет заключить о наличии неоднородного уширения линии поглощения дифенила. Для кристалла рубина теоретические значения резонансного поля по порядку совпадают с практическими.

Список литературы

- [1] Маругин А.В. Исследование твердотельных структур методом ЭПР-спектроскопии. Н.Новгород: ННГУ, 2008.