

Московский Государственный Университет  
им. М.В.Ломоносова  
Физический факультет

Е.А. Константинова

# ЭПР-диагностика полупроводниковых наноматериалов

Учебно-методическое пособие

Москва-2013

УДК 538.955 (075.8)

*Константинова Е.А.* ЭПР-диагностика полупроводниковых наноматериалов. М.:Янус-К, 2013, 84 с.

В данном учебно-методическом пособии кратко изложены основы метода ЭПР-спектроскопии, и обсуждается применение данного метода для исследования природы и свойств точечных дефектов в полупроводниковых наноматериалах. Пособие предназначено для студентов старших курсов, аспирантов и научных работников, специализирующихся в области ЭПР-спектроскопии.

Данное пособие напечатано при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Соглашения №8018 от 16 июля 2012 года.

© Е.А.Константинова, 2013

Объем 3 п.л. Тираж 50 экз. Заказ  
Отпечатано в ООО Издательство «Янус-К»  
127411, Москва, ул. Учинская, д.1

## Оглавление

<b>Введение</b> . . . . .	<b>4</b>
<b>1. Введение в теорию ЭПР</b> . . . . .	<b>7</b>
1.1. Условие электронного парамагнитного резонанса. . . . .	7
1.2. Понятие $g$ -фактора . . . . .	9
1.3. Сверхтонкое (электрон-ядерное) взаимодействие . . . . .	11
1.3.1. Природа изотропного сверхтонкого взаимодействия . . . . .	11
1.3.2. Электрон-ядерное сверхтонкое взаимодействие на примере атома водорода . . . . .	13
1.3.3. Сверхтонкое расщепление в изотропных системах, состоящих более чем из одного ядра . . . . .	22
1.3.4. Общие правила, применяемые для интерпретации спектров ЭПР при наличии сверхтонкого взаимодействия. . . . .	27
1.4. Проявление анизотропии в спектроскопии ЭПР. . . . .	28
1.5. Исследование наноматериалов: $P_{b0}$ и $P_{b1}$ -центры в нанокристаллическом кремнии в слоях мезопористого кремния . . . . .	31
1.6. Времена релаксации системы спинов . . . . .	40
1.7. Исследование спектров ЭПР нанокристаллического кремния в слоях микропористого кремния в вакууме и в кислороде . . . . .	45
<b>2. Техника ЭПР-спектроскопии</b> . . . . .	<b>56</b>
2.1. Устройство ЭПР-спектрометра . . . . .	56
2.2. Основные параметры и узлы ЭПР-спектрометра PS100.X . . . . .	64
2.3. Программа для измерения спектров ЭПР. Общие рекомендации по выбору параметров. . . . .	68
<b>3. Упражнения</b> . . . . .	<b>73</b>
3.1 Знакомство с устройством и порядком работы на ЭПР-спектрометре . . . . .	73
3.2. Измерение спектра ЭПР ионов $Mn^{++}$ в твердотельной матрице. . . . .	74
3.3. Исследование анизотропии $g$ -фактора нанокристаллов кремния в слоях мезопористого кремния . . . . .	76
3.4. Исследование анизотропии $g$ -фактора и сверхтонкого взаимодействия легированного азотом нанокристаллического диоксида титана . . . . .	77
3.5. Ознакомление с работой программы «SimFonia» . . . . .	77
<b>Приложение. Методика расчета концентрации спиновых центров</b> . . . . .	<b>80</b>
<b>Список рекомендуемой литературы</b> . . . . .	<b>82</b>

## Введение

Явление электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) было открыто советским ученым Е.К.Завойским в 1944 г. Сегодня спектроскопия ЭПР является надежным, информативным и потому широко используемым методом исследования физических свойств веществ. Суть ЭПР заключается в резонансном возрастании поглощения электромагнитного излучения в веществе, помещенном в магнитное поле. В основе явления ЭПР лежит эффект Зеемана – расщепление спектральных линий атома в магнитном поле. Указанный эффект обусловлен взаимодействием с внешним магнитным полем магнитного момента атома. Вклад в последний дают магнитные моменты, связанные с орбитальным движением электронов, с наличием у них спина – собственного момента импульса, а также – магнитные моменты ядер, имеющих ненулевой спин. В случае, когда основной вклад в магнитный момент атома обусловлен электронами, то говорят об электронном парамагнетизме. Такой вид парамагнетизма наблюдается в следующих системах:

1. Атомы и молекулы с нечетным числом электронов (например, атомы азота (N) и водорода (H), молекулы оксида азота (II) (NO));

2. Молекулы с четным числом электронов, обладающие отличным от нуля результирующим моментом импульса (например, молекула кислорода (O<sub>2</sub>));

3. Ионы, имеющие частично заполненные внутренние электронные оболочки (например, в группах переходных элементов (ионы титана Ti<sup>3+</sup>) и редкоземельных металлов (ионы эрбия Er<sup>3+</sup>));

4. Свободные радикалы (например, метильный (СН<sub>3</sub>) и гидроксильный (ОН) радикалы). Такие радикалы являются химическими соединениями с неспаренными электронами;

5. Точечные дефекты в твердых телах. Например, оборванные связи (ненасыщенные химические связи) в кристаллической решетке (оборванные связи кремния, углерода, азота и т.п.). Так называемые центры окраски, которые представляют собой электроны (F-центры) и дырки, захваченные вакансиями отрицательных и положительных ионов, соответственно,

(например, вакансии в кристаллах NaCl, LiF или комплекс ( $Ti^{3+}$  / вакансия кислорода) в диоксиде титана ( $TiO_2$ )) в различных местах кристаллической решетки;

6. Свободные электроны в полупроводниках.

Во всех перечисленных случаях при величине магнитного поля  $\sim 10^3$ – $10^4$  Гс могут наблюдаться переходы между зеемановскими подуровнями, происходящие с поглощением энергии электромагнитного излучения в микроволновой (30...2 мм) области. Для рассматриваемой спектральной области обычно используют термины «электронный парамагнитный резонанс» или «электронный спиновый резонанс». Отметим, что более общим является первый, поскольку некоторые молекулы имеют ненулевой суммарный орбитальный момент при равном нулю спине. Например, молекула  $O_2$  может находиться в состоянии, характеризующемся орбитальным моментом импульса относительно межъядерной оси, равным 2, но в то же время обладает нулевым спиновым моментом импульса [1]. Следовательно, термин «электронный спиновый резонанс» в этом случае не применим. Однако, в зарубежной литературе данный термин часто используется [2], поскольку даже при наличии только орбитального вклада в квантовомеханических расчетах используется спин-гамильтониан, включающий в себя «эффективный» спин, содержащий вклады орбитального и спинового моментов импульса.

Метод ЭПР (в тех случаях, когда его можно применить) дает наиболее прямые и точные сведения о природе, основном состоянии парамагнитных центров и об их ближайшем окружении. Если спиновые центры находятся в кристалле, то анализ спектра ЭПР позволяет найти значения важных параметров, характеризующих внутрикристаллическое поле, и рассчитать энергетический спектр исследуемых центров. На основе экспериментальных данных в ряде случаев можно также определить магнитную восприимчивость и теплоемкость кристалла.

В последние годы интенсивно исследуются физические свойства наноматериалов. Понимание механизмов электронных процессов в таких объектах необходимо для использования их в микро- и оптоэлектронике, при разработке сенсоров, а также в солнечной энергетике. Общим свойством нанострукту-

рированных твердых тел является наличие чрезвычайно развитой (сотни  $\text{м}^2/\text{г}$ ) и открытой для воздействия различных молекул окружающей среды внутренней поверхности, на которой неизбежно присутствуют образующиеся в процессе формирования, а также при адсорбции молекул точечные дефекты, большая часть которых обладает ненулевым спином (спиновые центры). Последние являются центрами рекомбинации и захвата неравновесных носителей заряда, что оказывает существенное влияние на оптоэлектронные и фотоэлектрические свойства наноматериалов. Наличие огромной удельной поверхности делает наноматериалы хорошими модельными объектами для исследования фундаментальных закономерностей адсорбционных процессов, природы и свойств спиновых центров на их поверхности и, кроме того, открывает перспективу для новых практических приложений наноструктурированных объектов. Завершая вводную часть, отметим, что в большинстве учебных изданий и монографий, посвященных ЭПР-спектроскопии, используется система единиц Гаусса. Напомним, что силовое воздействие магнитного поля описывается вектором индукции  $\vec{B}$ , величина которого измеряется в гауссах, в то время как для вектора напряженности магнитного поля,  $\vec{H}$ , используется единица эрстед. В вакууме оба вектора совпадают, с чем, по-видимому, и связано использование в литературе по ЭПР именно вектора  $\vec{H}$ , причем измеряемого в гауссах. В данном пособии мы будем придерживаться этой общепринятой, хотя и не совсем точной, терминологии.

### **Обозначения и сокращения**

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс,  
СВЧ – сверхвысокие частоты,  
СТВ – свертонкое взаимодействие,  
СТР – свертонкое расщепление,  
ПК – пористый кремний.

## 1. Введение в теорию ЭПР

### 1.1. Условие электронного парамагнитного резонанса

Электрон, обладая спином и являясь электрически заряженной частицей, характеризуется магнитным моментом:

$$\vec{\mu}_e = -g\mu_B\vec{S}, \quad (1)$$

где  $\vec{S}$  – вектор спинового момента импульса (в единицах  $\hbar$ ),  $\mu_B$  – магнетон Бора:  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$ ,  $e$  – заряд электрона,  $m$  – масса покоя электрона,  $c$  – скорость света,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $g$  – безразмерная величина (фактор Ланде), равная для свободного электрона 2,00232.

Взаимодействие спина с внешним магнитным полем  $\vec{H}$  может быть описано гамильтонианом в виде:

$$\hat{H} = -\hat{\mu}_e H = g\mu_B H \hat{S}_z, \quad (2)$$

где было учтено, что магнитному моменту  $\vec{\mu}_e$  соответствует оператор  $\hat{\mu}_e = -g\mu_B \hat{S}$ .

Если магнитное поле направлено вдоль оси  $z$ , то из выражения (2) следует:

$$\hat{H} = g\mu_B H \hat{S}_z, \quad (3)$$

В общем случае парамагнитной системы (с одним или несколькими неспаренными электронами) допустимые значения электронного спинового момента равны:

$$M_s = \hbar\sqrt{S(S+1)}, \quad (4)$$

где  $S$  – спиновое квантовое число (выражение (4) представляет собой собственные значения оператора  $\hat{S}^2$ ). Проекция спинового момента, входящая в выражение (3), имеет вид:

$$S_z = \hbar m_s, \quad (5)$$

где  $m_s$  – магнитное квантовое число проекции электронного спина на ось  $z$ , которое может принимать значения от  $-S$  до  $+S$ , т.е. всего  $2S + 1$  значений.

Для одного электрона  $S = \frac{1}{2}$  и возможны только две ориентации спинового вектора – по полю и против него, т.е. его проекции на направление поля характеризуются двумя значениями  $m_s$ , равными  $\pm \frac{1}{2}$ .

Соответствующие энергетические состояния (зеemanовские подуровни) записываются в виде:

$$E = g\mu_B H m_s. \quad (6)$$

Состояние с более высоким значением энергии  $\left(m_s = +\frac{1}{2}\right)$  будем обозначать  $|\alpha\rangle$ , а с более низким  $\left(m_s = -\frac{1}{2}\right)$  –  $|\beta\rangle$  (рис.1).

Переходы между зеemanовскими подуровнями индуцируются переменным радиочастотным полем (СВЧ-диапазон) и сопровождаются изменением ориентации магнитного момента электрона. При этом вектор напряженности в СВЧ-волне должен быть направлен перпендикулярно постоянному внешнему магнитному полю. Если вектор напряженности радиочастотного поля будет ориентирован параллельно направлению статическому магнитному полю, то будут происходить лишь осциллирующие изменения значений энергий зеemanовских подуровней (см. выражение (6)). Условием ЭПР является совпадение разности энергетических уровней (рис.1), между которыми происходит переход, с энергией кванта электромагнитного излучения:

$$\Delta E = g\mu_B H = h\nu. \quad (7)$$

Достижение этого условия обычно осуществляется варьированием величины внешнего магнитного поля  $H$  при постоянной частоте излучения ( $\nu = \text{const}$ ).

Резонансный сигнал в спектре ЭПР, как правило, регистрируется в виде зависимости первой производной спектра поглощения от напряженности поля (рис.2). Это позволяет лучше выявить особенности структуры спектра ЭПР. Величина



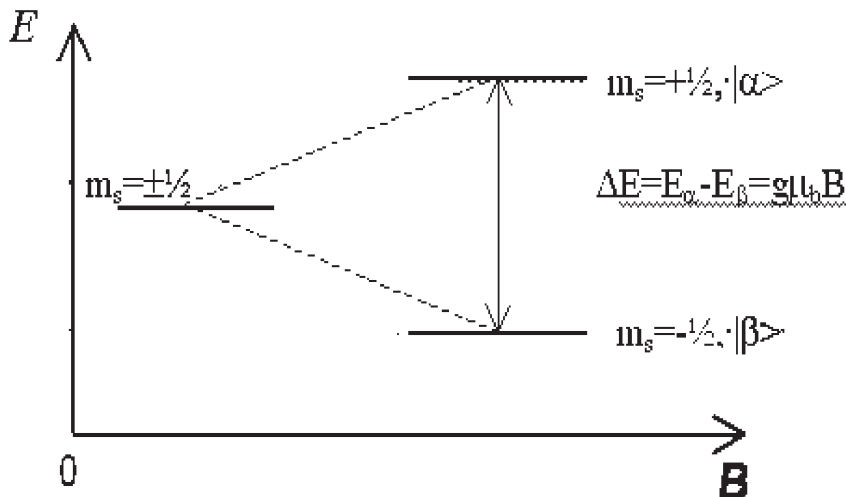
$I$  (или  $\frac{dI}{dH}$ ) по оси ординат (рис.2) характеризует интенсивность линии ЭПР и, как правило, выражается в относительных единицах. Величина  $I$  пропорциональна числу спиновых центров в образце. Методика расчета концентрации указанных центров приведена в Приложении.

## 1.2. Понятие $g$ -фактора

В качестве параметра, определяющего положение линии в спектре ЭПР, обычно используют  $g$ -фактор, равный отношению магнитного момента электрона к полному моменту импульса. Для свободных атомов (в газовой фазе) получено следующее выражение для  $g$ -фактора:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}, \quad (8)$$

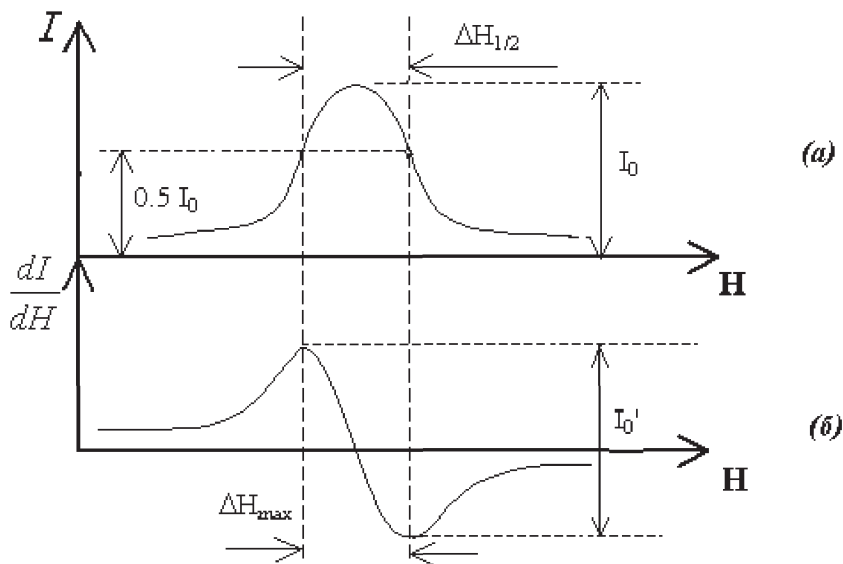
где  $S$  – суммарный спиновый момент,  $L$  – суммарный орбитальный момент,  $J$  – полный момент импульса электронной оболочки атома. Напомним, что в случае модели Рассела-Саундерса (спин-орбитальная  $L$  связь)  $J$  принимает значения от  $|L - S|$  до  $|L + S|$ .



**Рис.1.** Схема расщепления энергетических уровней системы со спином  $1/2$  в магнитном поле для случая  $H = \text{const}$

Чисто спиновое значение  $g$ -фактора для свободного электрона  $\left(S = \frac{1}{2}, L = 0, J = \frac{1}{2}\right)$  в соответствии с формулой (8) равно 2, а приведенное выше более точное значение 2,00232 содержит релятивистскую поправку. Для большинства свободных радикалов и для дефектов типа оборванных связей в твердых телах  $g$ -фактор также близок к этому значению и может отличаться только во втором-третьем знаке после запятой. Однако, у соединений переходных металлов  $g$ -фактор меняется в широких пределах (до нескольких единиц).

Отклонение  $g$ -фактора  $\Delta g$  от чисто спинового значения, обусловленное спин-орбитальной связью, может быть как отрицательным, так и положительным. Поясним это более подробно. Приложенное внешнее магнитное поле  $H_{\text{внеш}}$  индуцирует дополнительный орбитальный момент импульса, а орбитальное движение электрона создает в свою очередь магнитное поле  $H_{\text{навед}}$ , направленное противоположно приложенному полю. Таким образом, электронный спин находится в локальном магнитном поле, равном  $H_{\text{лок}} = H_{\text{внеш}} - H_{\text{навед}}$ . В этом и



**Рис.2.** Линия спектра поглощения ЭПР (а) и кривая первой производной спектра ЭПР (б) для лоренцевой формы линии

заключается спин-орбитальная связь. Чем больше наведенное поле, тем меньше локальное поле, в котором находятся спины, и меньше  $g$ -фактор, а внешнее поле  $H_{\text{внеш}}$  для достижения условия резонанса должно быть выше. Это соответствует отрицательному отклонению ( $-\Delta g$ ) от чисто спинового значения  $g$ -фактора. И наоборот, если локальное поле на спиновой системе увеличено, т.е.  $g$ -фактор выше чисто спинового значения, резонанс происходит при более низком значении  $H_{\text{внеш}}$ . Это соответствует положительному отклонению  $g$ -фактора ( $+\Delta g$ ).

Таким образом, появление резонансных линий при разных значениях индукции внешнего магнитного поля, когда развертка спектра производится по полю при постоянной частоте микроволнового излучения обусловлено вариациями  $g$ -фактора.

### 1.3. Сверхтонкое (электрон-ядерное) взаимодействие

#### 1.3.1. Природа изотропного сверхтонкого взаимодействия

Взаимодействие электрона только с внешним магнитным полем приводит к одиночной линии в спектре ЭПР. Большое число компонент в спектре ЭПР свидетельствует о наличии других типов взаимодействий. Отметим, что многие ядра обладают собственным спиновым моментом, с которым в свою очередь связан магнитный момент. Таким образом, необходимо учитывать взаимодействие магнитного момента электрона с магнитным моментом расположенных поблизости ядер, так называемое сверхтонкое взаимодействие (СТВ), приводящее к дополнительному расщеплению спектральных линий парамагнитных систем в магнитном поле (так называемое сверхтонкое расщепление – СТР). СТВ может быть анизотропным (зависящим от ориентации магнитного поля  $H$  относительно оси симметрии спинового центра) или изотропным (не зависящим от ориентации). Далее, мы ограничимся обсуждением спиновых центров, в которых имеется один неспаренный электрон ( $S = \frac{1}{2}$ ), хотя выводы будут справедливы и для дефектов с несколькими неспаренными электронами ( $S > \frac{1}{2}$ ).

В уравнении ЭПР (7) величина  $H$  представляет собой значение результирующего поля, действующего на неспаренный электрон. В случае наличия локальных магнитных полей  $H_{\text{лок}}$  последние складываются с внешним магнитным полем  $H$  и образуют эффективное поле  $H_{\text{эфф}} = H + H_{\text{лок}}$ . В данном пункте в качестве локальных магнитных полей будут выступать поля, создаваемые ядрами.

Для выяснения природы СТВ рассмотрим энергию взаимодействия электронного и ядерного магнитных диполей, например, в атоме водорода, представляющим собой достаточно простую систему ввиду его сферической симметрии и отсутствия анизотропных эффектов. Направим магнитное поле вдоль оси  $z$  и воспользуемся классической теорией для описания электрон-ядерного взаимодействия:

$$W_{\text{дип}} = \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta)}{r^3} \mu_{N_z} \mu_{e_z} = H_{\text{лок}} \mu_{e_z}, \quad (9)$$

где  $\mu_{e_z}$ ,  $\mu_{N_z}$  – проекции электронного и ядерного диполей на направление магнитного поля, соответственно,  $r$  – расстояние между диполями,  $\theta$  – угол между направлением магнитного поля и линией, соединяющей диполи.  $H_{\text{лок}}$  необходимо усреднить в соответствии с электронной функцией распределения вероятностей, поскольку электрон не локализован в одной точке пространства. Среднее значение  $H_{\text{лок}}$  получается путем усреднения величины  $\cos^2 \theta$  по всем возможным направлениям в пространстве:

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\varphi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta d\theta d\varphi} = \frac{1}{3}. \quad (10)$$

Таким образом,  $H_{\text{лок}} = 0$  и, следовательно, классическое диполь-дипольное взаимодействие не может быть причиной СТВ в атоме водорода. Для выяснения природы СТВ следует применить квантово-механический подход. Необходимо решить уравнение Шрёдингера для атома водорода и найти спектр собственных волновых функций, квадрат модуля кото-

рых представляет собой плотность вероятности обнаружить электрон в рассматриваемой области пространства. Результат решения указанного уравнения Шрёдингера представлен на рис.3.

Как видно из рисунка, электронная плотность в точке ядра отлична от нуля только для  $1s$ -орбитали атома водорода. Именно ненулевая электронная плотность в точке ядра и является причиной изотропного СТВ.

### 1.3.2. Электрон-ядерное сверхтонкое взаимодействие на примере атома водорода

Для правильной интерпретации спектров ЭПР, содержащих СТВ, необходимо знание и понимание механизма возникновения СТВ. С этой целью рассмотрим атом водорода в свободном пространстве и найдем его энергетический спектр с учетом всех имеющихся взаимодействий. Итак, полный спин-гамильтониан для атома водорода имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= g\beta H\hat{S} - g_N\beta_N H\hat{I} + a\hat{I}\hat{S} = \\ &= g\beta(H_x\hat{S}_x + H_y\hat{S}_y + H_z\hat{S}_z) - \\ &- g_N\beta_N(H_x\hat{I}_x + H_y\hat{I}_y + H_z\hat{I}_z) + \\ &+ a(\hat{I}_x\hat{S}_x + \hat{I}_y\hat{S}_y + \hat{I}_z\hat{S}_z). \end{aligned} \quad (11)$$

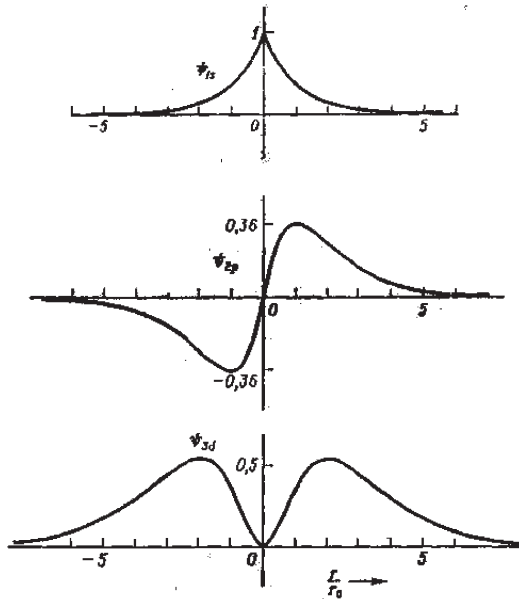
Здесь  $g$ ,  $g_N$  и  $\beta$ ,  $\beta_N$  –  $g$ -фактор и магнетон Бора электрона и ядра, соответственно,  $a$  – постоянная СТВ,  $\hat{S}$  – оператор электронного спина,  $\hat{I}$  – оператор ядерного спина.

Для сферически симметричной системы в магнитном поле, направленном вдоль оси  $z$ , данное выражение упрощается до

$$\hat{H} = g\beta H\hat{S}_z - g_N\beta_N H\hat{I}_z + a\hat{I}\hat{S}, \quad (12)$$

поскольку  $H_x$  и  $H_y$  равны нулю и  $H = H_z$ .

Сначала обсудим физический смысл первых двух слагаемых. Первый член этого гамильтониана уже рассматривался, он описывает взаимодействие магнитного момента электрона с магнитным полем. Второй член гамильтониана описывает взаимодействие ядерного магнитного момента с магнитным полем. Кроме того, он меньше первого члена (вследствие значительного отличия масс электрона и ядра) и имеет противоположный



**Рис.3.** Радиальная зависимость  $1s$ ,  $2p$ ,  $3d$ -волновых функций водорода ( $r_0$ -боровский радиус)

знак (поскольку заряд ядра положительный). Для того чтобы определить энергию атома водорода в магнитном поле, используем для гамильтониана (12) базис из четырех возможных электронных и ядерных спиновых функций:

$$\psi_1 = |\alpha_e \alpha_N \rangle, \quad \psi_2 = |\alpha_e \beta_N \rangle,$$

$$\psi_3 = |\beta_e \alpha_N \rangle, \quad \psi_4 = |\beta_e \beta_N \rangle.$$

Данные электронные и ядерные спиновые функции представляют собой собственные функции операторов  $\hat{S}_z$  и  $\hat{I}_z$ , т.е.

$$\hat{S}_z |\alpha_e \rangle = +\frac{1}{2} |\alpha_e \rangle, \quad \hat{S}_z |\beta_e \rangle = -\frac{1}{2} |\beta_e \rangle,$$

$$\hat{I}_z |\alpha_N \rangle = +\frac{1}{2} |\alpha_N \rangle, \quad \hat{I}_z |\beta_N \rangle = -\frac{1}{2} |\beta_N \rangle.$$

Начнем с расчета энергий, обусловленных первыми двумя членами гамильтониана:

$$\hat{H}_0 = g\beta H \hat{S}_z - g_N \beta_N H \hat{I}_z.$$

Необходимо решить систему уравнений

$$\langle \psi_n | \hat{H}_o | \psi_m \rangle - E \langle \psi_n | \psi_m \rangle = 0,$$

где и  $m$  могут быть как равны, так и не равны. Напомним, что  $\hat{S}_z$  не действует на ядерную спиновую функцию, а  $\hat{I}_z$  не действует на электронную спиновую функцию. Таким образом, расчеты значительно упрощаются, и мы получаем следующие значения энергий:

$$\begin{aligned} & \langle \alpha_e \alpha_N | \hat{H}_o | \alpha_e \alpha_N \rangle - E_1 \langle \alpha_e \alpha_N | \alpha_e \alpha_N \rangle = \\ & = +\frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{2} g_N \beta_N H - E_1 = 0, \\ & \langle \alpha_e \beta_N | \hat{H}_o | \alpha_e \beta_N \rangle - E_2 \langle \alpha_e \beta_N | \alpha_e \beta_N \rangle = \\ & = \frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{2} g_N \beta_N H - E_2 = 0, \\ & \langle \beta_e \alpha_N | \hat{H}_o | \beta_e \alpha_N \rangle - E_3 \langle \beta_e \alpha_N | \beta_e \alpha_N \rangle = \\ & = -\frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{2} g_N \beta_N H - E_3 = 0, \\ & \langle \beta_e \beta_N | \hat{H}_o | \beta_e \beta_N \rangle - E_4 \langle \beta_e \beta_N | \beta_e \beta_N \rangle = \\ & = -\frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{2} g_N \beta_N H - E_4 = 0, \end{aligned} \quad (13)$$

и, соответственно

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{2} g_N \beta_N H, \\ E_2 &= \frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{2} g_N \beta_N H, \\ E_3 &= -\frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{2} g_N \beta_N H, \\ E_4 &= -\frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{2} g_N \beta_N H. \end{aligned} \quad (14)$$

Очевидно, что все недиагональные элементы, обусловленные  $\hat{H}_o$ , равны нулю, поскольку они имеют вид  $\langle \psi_n | \hat{H}_o | \psi_m \rangle - E \langle \psi_n | \psi_m \rangle$ , который отличен от нуля то-

лько при  $n = m$  (в силу ортонормированности электронных и ядерных волновых функций).

Итак, результат расщепления энергетических уровней атома водорода в магнитном поле с учетом первых двух членов гамильтониана иллюстрирует рис.4,в. Обычными правилами отбора для ЭПР являются  $\Delta m_I = 0$  и  $\Delta m_S = \pm 1$ . Следует отметить, что два перехода ЭПР, показанные на рис.4,в, имеют одну и ту же энергию. Если рассматривать только два первых члена гамильтониана, спектр ЭПР атома водорода должен быть таким же, как и спектр ЭПР свободного электрона, т.е. при напряженности магнитного поля  $H = \frac{h\nu}{g\beta}$  ( $g = 2,0023$ ) дол-

жна наблюдаться одна линия.

Далее перейдем к члену  $a\hat{I}_x\hat{S}_x + \hat{I}_y$  гамильтониана.

Он описывает взаимодействие электронного и ядерного спиновых моментов. Параметр  $a$  характеризует величину взаимодействия и имеет размерность энергии. Как уже упоминалось, он называется константой СТВ (или константой контактного Ферми-взаимодействия), и его величина зависит от электронной плотности на ядре  $|\psi_0|^2$  в соответствии с уравнением Ферми:

$$a = \frac{8\pi}{3} g\beta g_N \beta_N |\psi_0|^2. \quad (15)$$

Для атома водорода собственная волновая функция s-орбитали имеет вид:

$$\psi_{1S} = \frac{1}{\pi a_0^3} \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right), \quad r_0 = \frac{h^2}{me^2} = 0,529 \text{ \AA}. \quad (16)$$

Примечание. Состоянию  $|\beta_e \alpha_N\rangle$  соответствует  $m_S = -\frac{1}{2}$  и  $m_I = +\frac{1}{2}$ ;  $|\beta_e \beta_N\rangle$  соответствует  $m_S = -\frac{1}{2}$  и  $m_I = -\frac{1}{2}$ ;  $|\alpha_e \beta_N\rangle$  соответствует  $m_S = +\frac{1}{2}$  и  $m_I = -\frac{1}{2}$ ;  $|\alpha_e \alpha_N\rangle$  соответствует  $m_S = +\frac{1}{2}$  и  $m_I = +\frac{1}{2}$ .



Подстановка выражения (16) в уравнение (15) при  $r = 0$  дает значение  $a$  для атома водорода, выраженное в мегагерцах:  $a = 1422,75h$  МГц.

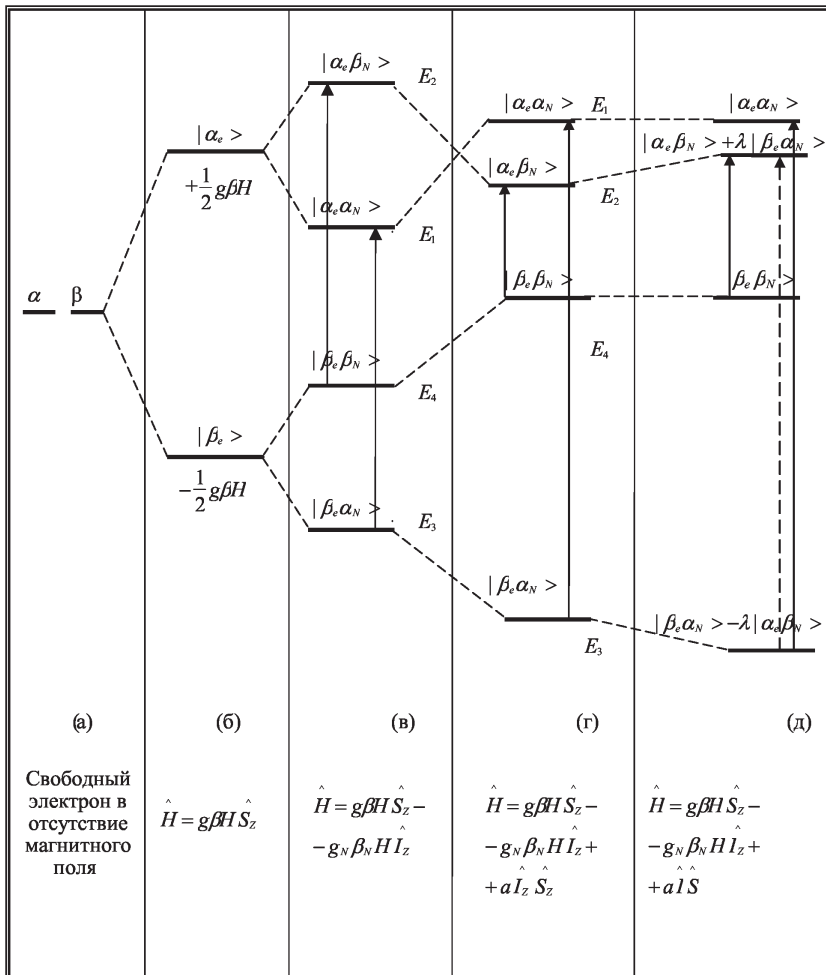
Начнем с расчета энергий, обусловленных слагаемым  $\hat{I}_z \hat{S}_z$ . Отметим, что элементы, получающиеся в результате действия оператора  $\hat{I}_z \hat{S}_z$  на базис  $\psi_n \psi_m$ , также являются диагональными, поскольку  $\langle \psi_n | a \hat{I}_z \hat{S}_z | \psi_m \rangle$ , если  $m \neq n$  (например,  $\langle \alpha_e \beta_N | a \hat{I}_z \hat{S}_z | \beta_N \alpha_e \rangle = 0$ ). Вычислим указанные диагональные элементы:

$$\begin{aligned} \langle \alpha_e \alpha_N | a \hat{I}_z \hat{S}_z | \alpha_e \alpha_N \rangle &= \frac{1}{4} a, \\ \langle \alpha_e \beta_N | a \hat{I}_z \hat{S}_z | \alpha_e \beta_N \rangle &= -\frac{1}{4} a, \\ \langle \beta_e \alpha_N | a \hat{I}_z \hat{S}_z | \beta_e \alpha_N \rangle &= -\frac{1}{4} a, \\ \langle \beta_e \beta_N | a \hat{I}_z \hat{S}_z | \beta_e \beta_N \rangle &= \frac{1}{4} a. \end{aligned} \quad (17)$$

Прибавим эти значения к величинам, показанным на рис.4,в и получим значения энергии, представленные на рис.4,з. Если теперь посмотреть на стрелки, показывающие изменение электронного спина, то можно заметить, что в случае (з) энергии двух переходов уже не равны (ср. (в) и (з) на рис.4). Один переход теперь приводит к смещению спектральной линии на величину  $\frac{1}{2} a$  в область более низкой энергии, чем та, которая соответствует  $g = 2,0023$  (см. рис.4,в), а другая линия характеризуется более высокой (на величину  $\frac{1}{2} a$ ) энергией. Расстояние же между этими двумя линиями равно  $a$ .

Чтобы завершить задачу, необходимо теперь учесть вклад  $\hat{I}_x \hat{S}_x$  и  $\hat{I}_y \hat{S}_y$ . Это лучше всего осуществить с помощью операторов сдвига для электронного и ядерного спинов, которые вводятся следующим образом:

$$\hat{S}_+ = \hat{S}_x + i \hat{S}_y,$$



**Рис.4.** Влияние различных членов гамильтониана на энергию атома водорода в магнитном поле

$$\hat{S}_- = \hat{S}_x - i\hat{S}_y,$$

$$\hat{I}_+ = \hat{I}_x + i\hat{I}_y,$$

$$\hat{I}_- = \hat{I}_x - i\hat{I}_y.$$

(18)

таким образом,

$$\begin{aligned}\hat{S}_+ \hat{I}_- &= (\hat{S}_x \hat{I}_x + \hat{S}_y \hat{I}_y) + i(\hat{S}_y \hat{I}_x - \hat{S}_x \hat{I}_y), \\ \hat{S}_- \hat{I}_+ &= (\hat{S}_x \hat{I}_x + \hat{S}_y \hat{I}_y) - i(\hat{S}_y \hat{I}_x - \hat{S}_x \hat{I}_y).\end{aligned}\quad (19)$$

Решая эти уравнения совместно, получим:

$$\hat{S}_x \hat{I}_x + \hat{S}_y \hat{I}_y = \frac{1}{2} (\hat{S}_+ \hat{I}_- + \hat{S}_- \hat{I}_+). \quad (20)$$

Заметим, что в квантовой механике операторы типа (18) называются также операторами повышения ( $\hat{S}_+$ ,  $\hat{I}_+$ ) и понижения ( $\hat{S}_-$ ,  $\hat{I}_-$ ). Такое название обусловлено принципом их действия на волновые функции:

$$\hat{S}_+ |m\rangle = \lambda_+ |m+1\rangle \text{ и } \hat{S}_- |m\rangle = \lambda_- |m-1\rangle, \quad (21)$$

где  $m$  – квантовое число, описывающее состояние микрочастицы,  $\lambda_+$ ,  $\lambda_-$  – собственные значения операторов  $\hat{S}_+$ ,  $\hat{S}_-$ .

Исходя из вышесказанного, можно записать следующие соотношения:

$$\begin{aligned}\hat{S}_+ \hat{I}_- |\beta_e \alpha_N\rangle &= |\alpha_e \beta_N\rangle, \\ \hat{S}_- \hat{I}_+ |\alpha_e \beta_N\rangle &= |\beta_e \alpha_N\rangle.\end{aligned}\quad (22)$$

Как следует из выражений (22), все другие действия  $\hat{S}_+$ ,  $\hat{I}_-$  и  $\hat{S}_-$ ,  $\hat{I}_+$  на базис из электронных и ядерных волновых функций дадут нулевой результат. Таким образом, единственными ненулевыми матричными элементами, получаемыми при действии  $\hat{S}_+$ ,  $\hat{I}_-$  и  $\hat{S}_-$ ,  $\hat{I}_+$  на собственные электронные и ядерные волновые функции, являются:

$$\begin{aligned}\langle \alpha_e \beta_N | a \hat{S}_+ \hat{I}_- | \beta_e \alpha_N \rangle &= a, \\ \langle \beta_e \alpha_N | a \hat{S}_- \hat{I}_+ | \alpha_e \beta_N \rangle &= a,\end{aligned}\quad (23)$$

отсюда можно получить искомые матричные элементы:

$$\begin{aligned}\langle \alpha_e \beta_N | a \hat{S}_x \hat{I}_x + a \hat{S}_y \hat{I}_y | \beta_e \alpha_N \rangle &= \frac{1}{2} a, \\ \langle \beta_e \alpha_N | a \hat{S}_x \hat{I}_x + a \hat{S}_y \hat{I}_y | \alpha_e \beta_N \rangle &= \frac{1}{2} a.\end{aligned}\quad (24)$$

Таким образом, объединяя все полученные решения в матрицу  $4 \times 4$ , имеем:

	$ \alpha_e \alpha_N \rangle$	$ \alpha_e \beta_N \rangle$	$ \beta_e \alpha_N \rangle$	$ \beta_e \beta_N \rangle$	
$ \alpha_e \alpha_N \rangle$	$\frac{1}{2}(g\beta H - g_N \beta_N H) + \frac{1}{4}a - E$	0	0	0	(25)
$ \alpha_e \beta_N \rangle$	0	$\frac{1}{2}(g\beta H + g_N \beta_N H) - \frac{1}{4}a - E$	$\frac{1}{2}a$	0	
$ \beta_e \alpha_N \rangle$	0	$\frac{1}{2}a$	$-\frac{1}{2}(g\beta H + g_N \beta_N H) - \frac{1}{4}a - E$	0	
$ \beta_e \beta_N \rangle$	0	0	0	$-\frac{1}{2}(g\beta H - g_N \beta_N H) + \frac{1}{4}a - E$	

Чтобы получить значения энергии, задаваемые уравнением  $\langle \psi_n | \hat{H} | \psi_m \rangle = E \langle \psi_n | \psi_m \rangle$ , необходимо детерминант данной матрицы приравнять нулю. Поскольку детерминант является блочно-диагонализированным, два значения энергии  $E_1$  и  $E_4$  можно получить непосредственно:

$$E_1 = \frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}g_N \beta_N H + \frac{1}{4}a,$$

$$E_4 = -\frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}g_N \beta_N H + \frac{1}{4}a. \quad (26)$$

Видно, что действие  $\hat{S}_x \hat{I}_x$  и  $\hat{S}_y \hat{I}_y$  на волновые функции электронов и ядер приводит к недиагональным элементам, которые смешивают состояния  $\psi_2$  и  $\psi_3$ . Решая детерминант

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2}(g\beta H + g_N \beta_N H) - \frac{1}{4}a - E & \frac{1}{2}a \\ \frac{1}{2}a & -\frac{1}{2}(g\beta H + g_N \beta_N H) - \frac{1}{4}a - E \end{vmatrix} = 0,$$

имеем  $E = -\frac{1}{4}a \pm \frac{1}{2}[(g\beta + g_N \beta_N)^2 H^2 + a^2]^{1/2}$ , и далее, используя формулу разложения  $(a+b)^{1/2} = a^{1/2} + \frac{1}{2}a^{-1/2}b -$

$-\frac{1}{8}a^{-3/2}b^2 + \dots$  и ограничиваясь первыми двумя членами, получим:

$$E_2 = \frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}g_N\beta_N H - \frac{1}{4}a + \frac{a^2}{4(g\beta H + g_N\beta_N H)},$$

$$E_3 = -\left(\frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}g_N\beta_N H\right) - \frac{1}{4}a - \frac{a^2}{4(g\beta H + g_N\beta_N H)}.$$
(27)

На рис.4,д продемонстрировано влияние недиагональных матричных элементов на энергетические уровни. Видно, что энергии обоих переходов возрастают на одну и ту же величину. Поскольку недиагональные элементы малы по сравнению с диагональными, эффекты, обусловленные этим членом гамильтониана, называются эффектами второго порядка. Таким образом, эффекты второго порядка не влияют на величину  $a$ , но влияют на величину  $g$ -фактора. Интересно, что теперь из-за смешивания функций базиса первоначально запрещенный спектральный переход  $E_3 \rightarrow E_2$  (одновременное изменение направлений электронного и ядерного спинов) становится разрешенным.

Спектр ЭПР атома водорода показан на рис.5.

С хорошим приближением величину  $g$ -фактора можно определить по формуле  $g = \frac{h\nu}{\beta H_0}$ , измеряя напряженность поля

$H_0$  в точке, которая лежит посередине между двумя точками, соответствующими максимумам полос поглощения (т.е. нулю первой производной спектра поглощения). Частоту определяют с помощью частотомера. Отметим, что наряду с тем, что СТВ измеряют в единицах энергии и частоты (как упоминалось выше), сверхтонкое расщепление можно также измерять в единицах магнитного поля  $\left(\frac{a}{g\beta}\right)$  и непосредственно определять из

спектра. Величина СТВ в этом случае равна расстоянию между максимумами полос поглощения (или, соответственно, между точками обращения в нуль производной кривой поглощения).

Обычно из спектра нельзя непосредственно определить знак  $a$ , он определяется путем теоретических расчетов.

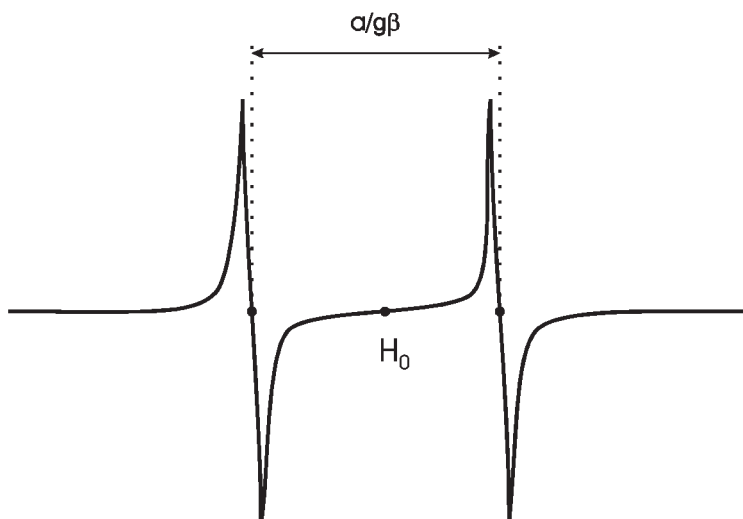
Для ядра с произвольным ядерным спином проекция ядерного магнитного момента на направление эффективного магнитного поля на ядре может принимать  $(2I + 1)$  значений, определяемых квантовым числом  $m_I: -I, -I + 1, \dots, I - 1, I$ . Эти ориентации приводят соответственно к  $2I + 1$  различным ядерным энергетическим состояниям (каждому соответствует свое значение квантового числа  $m_I$ ), и если каждое из них взаимодействует с электронным магнитным моментом, в спектре ЭПР появляются  $2I + 1$  линий. Например, для неспаренного электрона атома азота, где  $I = 1$ , ожидаются три линии в спектре. Линии поглощения ЭПР имеют равную интенсивность и удалены друг от друга на одинаковое расстояние, равное постоянной СТВ. Более подробно СТР на ядрах с  $I > \frac{1}{2}$  будет рассмотрено ниже.

### 1.3.3. Сверхтонкое расщепление в изотропных системах, состоящих более чем из одного ядра

Рассмотрим, как изменяется спектр ЭПР, если электрон взаимодействует с несколькими ядрами, т.е. если он делокализован на нескольких ядрах.

В качестве примера рассмотрим метильный радикал  $\dot{C}H_3$ . В этом случае неспаренный электрон взаимодействует с тремя эквивалентными протонами ( $m_I$  принимает значения  $+\frac{3}{2}, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$  — см. рис.6,а), что приводит к расщеплению каждого электронного энергетического уровня еще на четыре компоненты (рис.6,б). На рис.6,б также представлены четыре возможных перехода ( $\Delta m_S = \pm 1, \Delta m_I = 0$ ), приводящие к четырем линиям в спектре ЭПР. Следует пояснить, что термин эквивалентные протоны (или ядра) отражает эквивалентность расположения протонов (или ядер) в структурной формуле радикала.

Поскольку полную величину  $m_I = +\frac{1}{2}$  или  $-\frac{1}{2}$  можно получить тремя различными способами, а  $m_I = +\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}$  — только одним (рис.6,а), вероятность реализации первого варианта в три

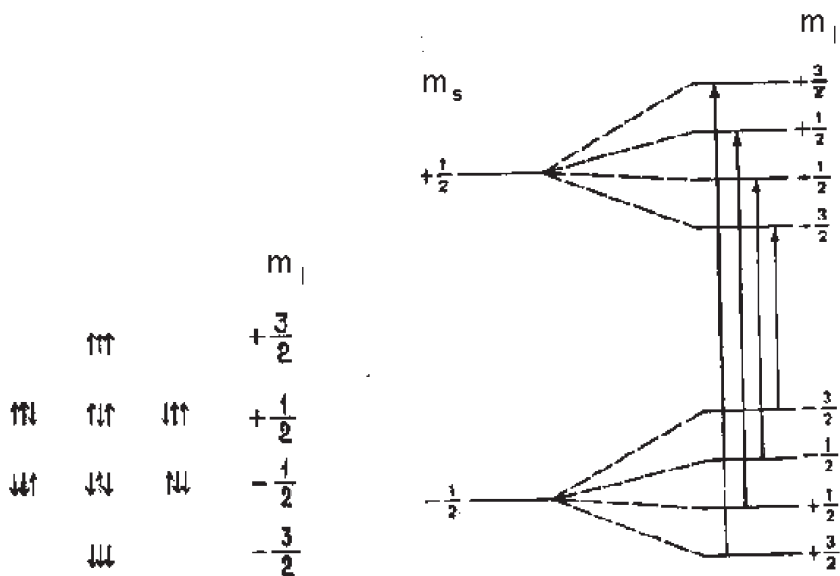


**Рис.5.** Спектр СТВ в атоме водорода

раза больше, чем второго, и наблюдаемые интенсивности для соответствующих переходов относятся как  $1 : 3 : 3 : 1$ . Это правило является общим для любого числа эквивалентных ядер с  $I = \frac{1}{2}$ , а коэффициенты в отношении интенсивностей даются коэффициентами биномиального разложения  $(1+x)^n$ , и их можно быстро и просто получить из так называемого треугольника Паскаля (рис.7).

		$n$
	1	0
	1 1	0
	1 2 1	1
	1 3 3 1	3
	1 4 6 4 1	4
	1 5 10 10 5 1	5
	1 6 15 20 15 6 1	6

**Рис.7.** Треугольник Паскаля. Справа отображен столбец с числом эквивалентных ядер  $n$ . Каждому данному значению  $n$



**Рис. 6.** Схема возможного расположения ядерных спинов протонов в метильном радикале (а); Сверхтонкое расщепление и четыре возможных перехода в метильном радикале (б)

соответствует строка с коэффициентами распределения интенсивностей линий в спектре ЭПР

Если радикал содержит  $n$  неэквивалентных протонов (или других ядер с  $I = \frac{1}{2}$ ), на которых делокализован электрон, спектр состоит из  $2^n$  линий. Однако, если неспаренный электрон делокализован на  $n$  эквивалентных протонах (или других ядрах с  $I = \frac{1}{2}$ ), в спектре наблюдается всего лишь  $n + 1$  линий.

Это число меньше, чем число линий, ожидаемых для неэквивалентных ядер, т.е.  $2^n$ , поскольку некоторые из возможных комбинаций ядерных спинов вырождены (см., например, рис.6,а). Поэтому спектр метильного радикала, рассмотренного выше (рис.6), состоит из четырех линий.

Спектры, ожидаемые для различных чисел эквивалентных ядер с  $I = \frac{1}{2}$ , можно легко предсказать, рассматривая пооче-

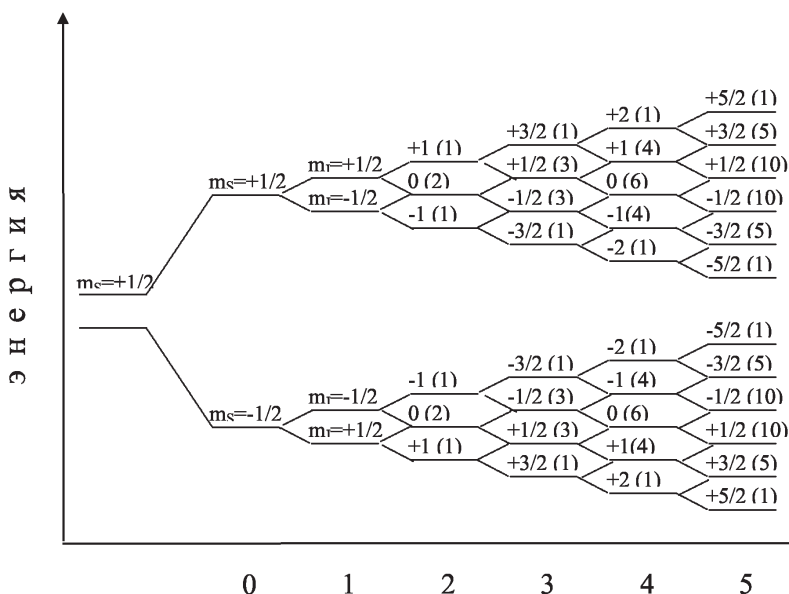


редно расщепление, вызываемое каждым из ядер, как это показано на рис.8.

Если электрон делокализован на ядрах, спин которых превышает  $\frac{1}{2}$ , то для расчета ожидаемого числа линий можно использовать процедуру, аналогичную рассмотренной выше. Например, для электрона, делокализованного на двух эквивалентных атомах азота, ожидается пять линий (используется формула  $2nI + 1$ , где  $I = 1$  для атома азота). Группировка спинов, аналогичная приведенной на рис.6,*a*, показывает, что интенсивности пяти линий будут относиться как  $1 : 2 : 3 : 2 : 1$ . Спектр ЭПР, иллюстрирующий расщепление на двух эквивалентных атомах азота, представлен на рис.9. Как уже отмечалось выше, расстояние между линиями равно постоянной СТВ. Еще одним интересным примером СТВ является спектр ЭПР соединения  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{Se}$ . Наличие в спектре 22 линий говорит о том, что один неспаренный электрон в этой системе полностью делокализован на трех эквивалентных атомах кобальта ( $I_{\text{Co}} = \frac{7}{2}$ ).

Вообще, когда спектр поглощения расщепляется  $n$  эквивалентными ядрами с одинаковым спином  $I_i$ , число линий определяется выражением  $2nI_i + 1$ . Если расщепление вызывается как набором  $n$  эквивалентных ядер со спином  $I_i$ , так и набором  $m$  эквивалентных ядер со спином  $I_j$ , число линий дается выражением  $(2nI_i + 1)(2mI_j + 1)$ . Схема, представленная на рис.10, иллюстрирует пример возможного расщепления для случая, когда электрон делокализован на двух неэквивалентных ядрах с  $I = 1$ .

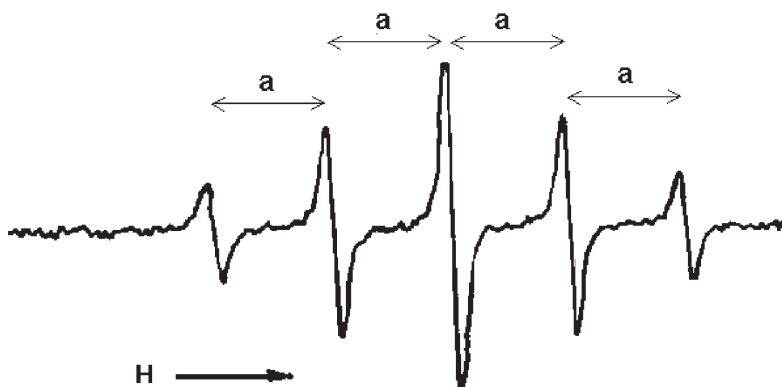
Три линии в ряду (*a*) представляют собой расщепление линии ЭПР на ядре с  $I = 1$  и постоянной СТВ  $a$ . Каждая из этих линий расщепляется затем на три компоненты в результате взаимодействия электрона со вторым неэквивалентным ядром с  $I = 1$  и постоянной СТВ  $a_1$ , что приводит к девяти линиям (рис.10, ряд *b*). Форма спектра и расстояние между линиями в нем будут зависеть от значения резонансного поля,  $g$ -фактора, величин  $a$  и  $a_1$ . Часто в наблюдаемом спектре не удается обнаружить всех ожидаемых линий, поскольку их ширина велика



**Рис.8.** Схема сверхтонкого расщепления энергетических уровней вследствие взаимодействия неспаренного электрона с переменным числом эквивалентных ядер с  $I = \frac{1}{2}$ . Числа в скобках показывают вырождение соответствующих уровней и, следовательно, относительные интенсивности линий соответствующих переходов

по сравнению с  $\frac{a}{g\beta}$  и две соседние линии могут не разрешаться.

Например, спектр ЭПР соединения меди (II), содержащего в составе атомы азота и водорода, должен состоять из  $(2n_{\text{Cu}}I_{\text{Cu}} + 1)(2n_{\text{N}}I_{\text{N}} + 1)(2n_{\text{H}}I_{\text{H}} + 1) = 4 \cdot 3 \cdot 2 = 24$  линий. Сначала линия ЭПР расщепляется на четыре компоненты в результате СТВ с ядром меди  $\left(I = \frac{3}{2}\right)$ . Затем каждая из этих компонент подвергается дальнейшему расщеплению в результате взаимодействия неспаренного электрона с ядрами азота  $(I = 1)$  и водорода  $\left(I = \frac{1}{2}\right)$ . Однако, в истинном спектре экспериментально обнаружено 11 линий, что вызвано перекрыванием некоторых из 24 линий.



**Рис.9.** Спектр ЭПР замещенного нитронитроксильного радикала, в котором расщепление обусловлено двумя эквивалентными атомами азота

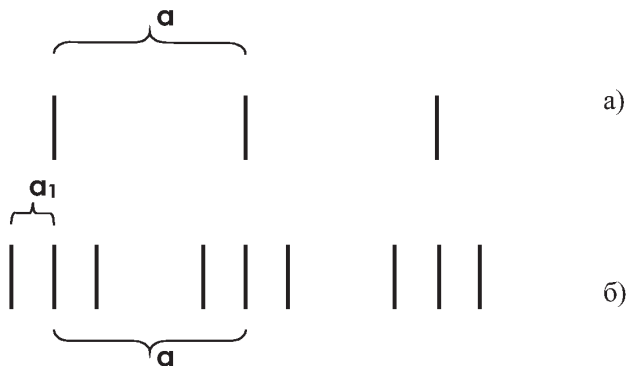
#### 1.3.4. Общие правила, применяемые для интерпретации спектров ЭПР при наличии сверхтонкого взаимодействия

1. Положения линий спектра ЭПР должны быть симметричны относительно некоторого центра спектра. Асимметрия может быть обусловлена наложением двух спектров и связана с различием в соответствующих  $g$ -факторах. К асимметрии приводят также расщепления второго порядка, если значения  $a$  велики.

2. Расстояние между двумя соседними наиболее удаленными от центра линиями всегда равно наименьшей величине  $a$ .

3. Для ядер с  $I = \frac{1}{2}$  сумма абсолютных значений постоянных СТВ для всех ядер должна быть равна расстоянию (в гауссах) между крайними линиями, которые могут быть очень слабыми и даже вовсе не наблюдаться. Эта сумма равна  $\sum_i n_i a_i$ , где  $n_i$  – число ядер с СТВ  $a_i$ .

4. Реконструкция спектра из теоретических предпосылок, если она верна, должна соответствовать экспериментальным положениям линий, в особенности по краям спектра. Если ширины линий равны и перекрывание незначительно, то относительные амплитуды линий должны соответствовать кратностям вырождения.



**Рис.10.** Схема СТВ электрона с двумя неэквивалентными ядрами с  $I = 1$

5. Общее число энергетических уровней в системе для одного значения  $m_S$  дается выражением  $\prod_i (2I_i + 1)^{n_i}$ , где  $n_i$  – число ядер со спином  $I_i$ .

6. Максимально возможное число линий (при неразрешенных расщеплениях второго порядка) равно  $\prod_i (2n_i I_i + 1)$ , где  $n_i$  – число ядер со спином  $I_i$ .

7. Положения всех линий в спектре даются выражением:

$$H_K = H_0 - \sum_i a_i M_i, \quad (28)$$

где  $M_i$  – сумма значений  $m_I$  для всех протонов  $i$ -го типа.

8. При недостаточном разрешении, большом количестве линий, их перекрывании и нескольких различных СТВ спектр ЭПР надо моделировать на компьютере.

#### 1.4. Проявление анизотропии в спектроскопии ЭПР

До сих пор мы рассматривали  $g$ -фактор как скалярную величину, что справедливо, строго говоря, только для спектров ЭПР изотропных образцов, например, растворов или аморфных материалов. В общем случае  $g$ -фактор – величина тензорная, и условия резонанса зависят от ориентации образца относительно внешнего магнитного поля. Такие вещества называются анизотропными. К ним относятся замороженные растворы, парамагнитные центры в монокристаллах, низкоразмер-

ные объекты в матрицах и т.д. Во всех этих случаях  $g$ -фактор можно рассматривать как симметричный (имеющий осевую симметрию) или асимметричный (неаксиальный) тензор. При соответствующем выборе системы координат его всегда можно диагонализировать и получить три главных значения  $g$ -фактора:  $g_{xx}, g_{yy}, g_{zz}$ . Если при сферической симметрии они все равны, то для систем с осевой (аксиальной) симметрией имеются две различных компоненты:  $g_{\parallel} = g_z$  (ось  $z$  совмещается с осью симметрии высшего порядка) и  $g_{\perp}$  (для всех направлений, перпендикулярных оси  $z$ ). Таким образом, измеряя спектр ЭПР от монокристалла при различных ориентациях образца, можно определить главные значения тензора  $g$ -фактора. Если, например, при осевой симметрии тензора  $\theta$ -угол, образуемый осью  $z$  с направлением внешнего постоянного магнитного поля, то эффективный  $g$ -фактор удовлетворяет соотношению:

$$g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta, \quad (29)$$

а условие резонанса запишется в виде:

$$H = \frac{h\nu}{\mu_B} (g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^{-1/2}, \quad (30)$$

т.е. для различных  $\theta$  регистрируются сигналы ЭПР при разных значениях  $H$ .

Аналогичное (29) соотношение для случая осевой симметрии справедливо также и для анизотропии СТВ:

$$A^2 = A_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + A_{\perp}^2 \sin^2 \theta, \quad (31)$$

Анизотропию поглощения СВЧ-энергии рассмотрим на примере нанокристаллических материалов. Отметим, что последние могут быть как в виде пленок, так и в виде порошков. Анизотропия параметров ЭПР, наблюдаемая в пленках, сохраняется и для порошкообразного образца, несмотря на большой набор ориентаций оси симметрии спинового центра относительно направления приложенного поля. Поясним этот интересный факт на примере анизотропии  $g$ -фактора. Рассмотрим молекулу с осью симметрии третьего и более высокого порядка (т.е. случай аксиальной симметрии), которую можно описать с

помощью компонент  $g$ -фактора –  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  (см. выражение (29)). Напомним, что  $g_{\parallel}$  получается при измерении, когда внешнее постоянное магнитное поле направлено вдоль оси симметрии, совмещенной с осью  $z$ , а  $g_{\perp}$  – при измерении в перпендикулярном направлении. Условимся в дальнейшем для краткости изменение направления приписывать  $g$ -фактору и, соответственно, оси симметрии, параллельные оси  $z$ , обозначать как  $g_{\parallel}$ , а перпендикулярные оси  $z$  – как  $g_{\perp}$ . Как видно из рис.11, в парамагнитном центре с аксиальной симметрией присутствует много осей, называемых нами теперь как  $g_{\perp}$ .

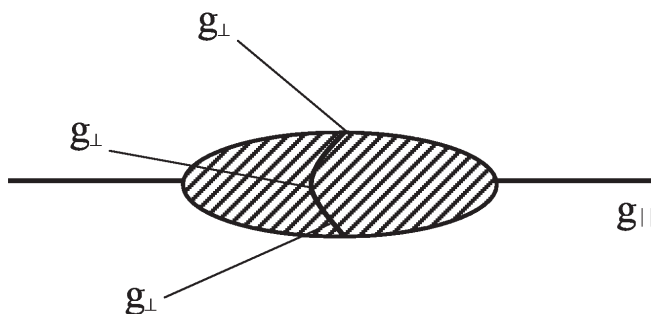
Следовательно, в порошкообразном образце имеется больше возможных ориентаций для оси  $g_{\perp}$ , чем для оси  $g_{\parallel}$ . Если все ориентации нанокристаллов равновероятны, поглощение будет иметь место при всех направлениях оси симметрии от  $g_{\parallel}$  до  $g_{\perp}$ , а так как нанокристаллов с  $g_{\perp}$ , направленным по полю, больше, чем нанокристаллов с направленным по полю  $g_{\parallel}$ , то наибольшая величина поглощения будет соответствовать  $g_{\perp}$ . Если рассматривать вероятности различных ориентаций и вероятность перехода, соответствующую каждой из них, то можно предсказать появление спектра, изображенного на рис.12,а, первая производная которого показана на рис.12,б. Данный пример идеализирован, и часто перекрывание характеристик, обусловленных  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$ , сильно затрудняет определение их величин.

Если система кристалла ромбическая и  $g_x > g_y > g_z$ , то спектр, полученный для порошкообразного кристаллического образца, в котором отсутствует СТВ (т.е.  $I = 0$ ), напоминает спектр, представленный на рис.13.

В случае, когда спектр ЭПР осложнен еще и наличием СТВ, то картина усложняется. Например, если СТВ изотропно, а  $g$ -тензор характеризуется ромбической симметрией, то спектр повторяется для каждой компоненты сверхтонкой структуры (рис.14).

Если наоборот анизотропным является СТВ, а  $g$ -фактор представляет собой изотропную величину, то спектр ЭПР выглядит следующим образом:

Таким образом, вследствие анизотропии СТВ ромбической симметрии (3 компоненты СТВ –  $a_{xx}$ ,  $a_{yy}$ ,  $a_{zz}$ ) спектр для слу-



**Рис.11.** Ось  $g_{\parallel}$  и оси  $g_{\perp}$  в кристалле с аксиальной симметрией

чая ядра с  $I = \frac{1}{2}$  ( $m_I = \pm 1 / 2 - 2$  значения) состоит из  $2 \cdot 3 = 6$  линий (рис.15).

При наличии одновременно анизотропии  $g$ -фактора и СТВ спектр ЭПР выглядит следующим образом:

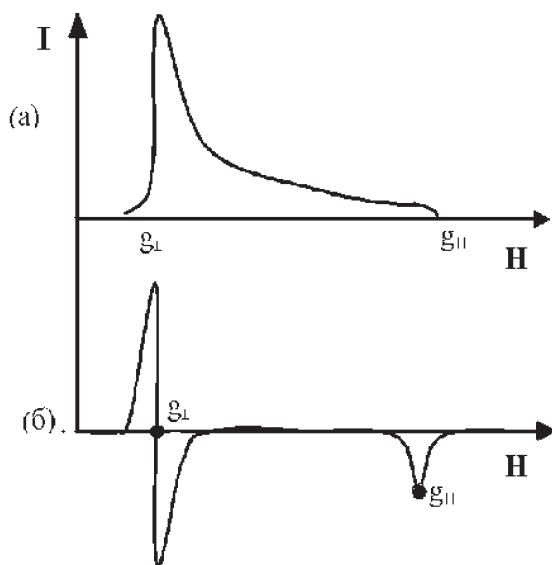
Таким образом, для парамагнитных систем с  $S = \frac{1}{2}$ ,  $I = \frac{1}{2}$  ромбической симметрии вследствие анизотропии  $g$ -фактора (2 компоненты -  $g_{\perp}$ ,  $g_{\parallel}$ ) и СТВ (2 компоненты -  $a_{\perp}$ ,  $a_{\parallel}$ ) спектр ЭПР состоит из  $2 \cdot 2 = 4$  линий (рис.16).

Проанализируем более подробно природу и свойства спиновых центров в таком важном для практических применений объекте, как нанокристаллический кремний.

## 1.5. Исследование наноматериалов:

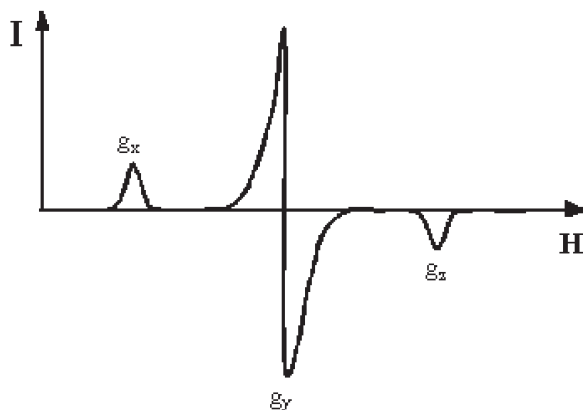
### $P_{b0}$ и $P_{b1}$ -центры в нанокристаллическом кремнии в слоях мезопористого кремния

Изучению природы точечных дефектов в нанокристаллическом кремнии методом ЭПР посвящено большое количество исследований (см. напр. [7] и ссылки там), согласно которым основным типом спиновых центров в данном материале являются типа оборванные связи (ОС) кремния на границе раздела двух твердых фаз с различными параметрами структуры Si/SiO<sub>2</sub>, так называемые  $P_b$ -центры. Впервые они были обнаружены Nishi, а затем детально исследованы Poindexter. На



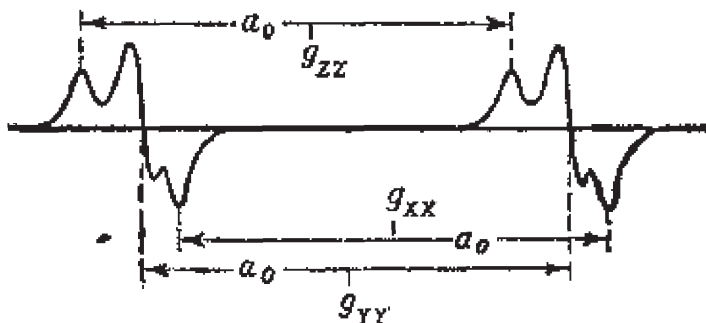
**Рис.12.** Идеализированный спектр поглощения (а) и его первая производная (б) для неориентированной системы с  $S = 1/2$ , аксиальной симметрией и без СТВ

рис.17,а показано схематичное изображение  $P_b$ -центров, возникающих на границе раздела c-Si/SiO<sub>2</sub> при окислении c-Si с



**Рис.13.** Идеализированный спектр ЭПР для неориентированной системы с  $S = 1/2$  и ромбической симметрией в отсутствие СТВ

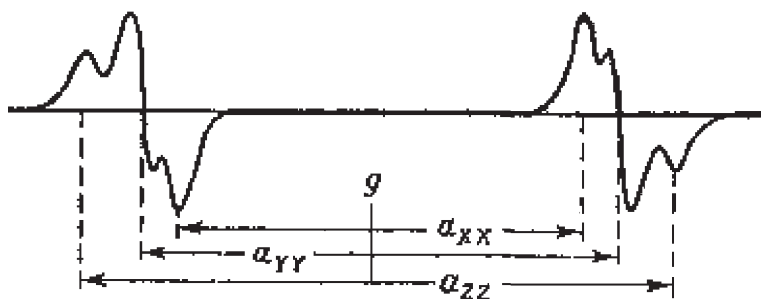




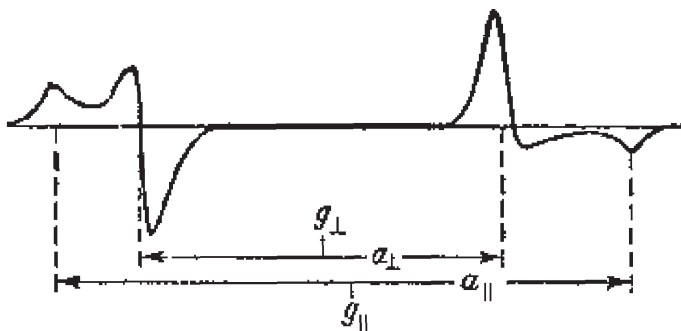
**Рис.14.** Идеализированный спектр ЭПР для неориентированной системы с  $S = \frac{1}{2}$ ,  $I = \frac{1}{2}$

и ромбической симметрией при наличии изотропного СТВ

различной ориентацией кристаллографических плоскостей. При формировании оксида на поверхности пластин Si(100) различают две разновидности  $P_b$ -центров:  $P_{b0}$  и  $P_{b1}$  (рис.17а).  $P_{b0}$ -центр представляет собой конфигурацию типа  $\text{Si}_3\text{-Si}\bullet$ , в ближайшее окружение ОС Si входит атом кислорода (рис.17,а). Атомная модель  $P_{b1}$ -центра, предложенная Poindexter (типа  $\circ\text{Si}_2\text{-Si}\bullet$ , рис.17,а), была отвергнута после опубликования выполненных Edwards расчетов электронной структуры и константы сверхтонкого расщепления  $P_{b1}$ -центра. Резу-



**Рис.15.** Идеализированный спектр ЭПР для неориентированной системы с  $S = \frac{1}{2}$ ,  $I = \frac{1}{2}$  и изотропным  $g$ -фактором при наличии СТВ ромбической симметрии



**Рис.16.** Идеализированный спектр ЭПР на примере аксиально симметричной ( $g$ -фактор и СТВ) неориентированной системы с  $S = \frac{1}{2}$ ,  $I = \frac{1}{2}$

льтаты последних оказались не совместимы со свойствами предложенной модели. В этой же работе Edwards выдвинул свою модель  $P_{b1}$ -центра, согласно которой ОС Si локализована на так называемом «димере» – напряженной связи Si–Si (рис.17,б). Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными по исследованию электронных свойств  $P_{b1}$ -центра, исключение составило лишь значение константы сверхтонкого расщепления: теоретическое значение оказалось в два раза меньше, чем определенное экспериментально.

Отметим, что для кристаллического кремния наблюдается анизотропия спектра ЭПР для различных ориентаций плоскости образца в магнитном поле ( $H||[100]$ ,  $H||[111]$ ,  $H||[001]$ ).

$P_{b0}$ -центры обладают симметрией, близкой к аксиальной. Вычисленные из спектров ЭПР величины  $g$ -факторов по данным различных работ, обзор которых сделан в [7], существенно отличаются:  $g_{||} = 2,0012 \div 2,0025$ ,  $g_{\perp} = 2,0078 \div 2,0092$ , где  $g_{||}$  и  $g_{\perp}$  –  $g$ -факторы, измеренные вдоль направлений параллельно и перпендикулярно магнитному полю, соответственно. Подобный разброс можно объяснить как неточным определением величин  $g$ , так и неоднородным уширением линий ЭПР, что, по-видимому, является следствием ряда причин: частичной разориентации кремниевых нанокристаллов, наличия на-

пряжений в структуре нанокремния, взаимодействия магнитных моментов неспаренного электрона, локализованного на ОС, и ядер атомов кремния и, возможно, водорода. Ширина линии ЭПР  $\Delta H$  имеет следующие значения:  $\Delta H_{\parallel} = 1,2 \dots 3,2$  Гс,  $\Delta H_{\perp} = 2 \dots 3,5$  Гс (индексы  $\parallel$  и  $\perp$  имеют тот же смысл, что и для  $g$ -факторов).

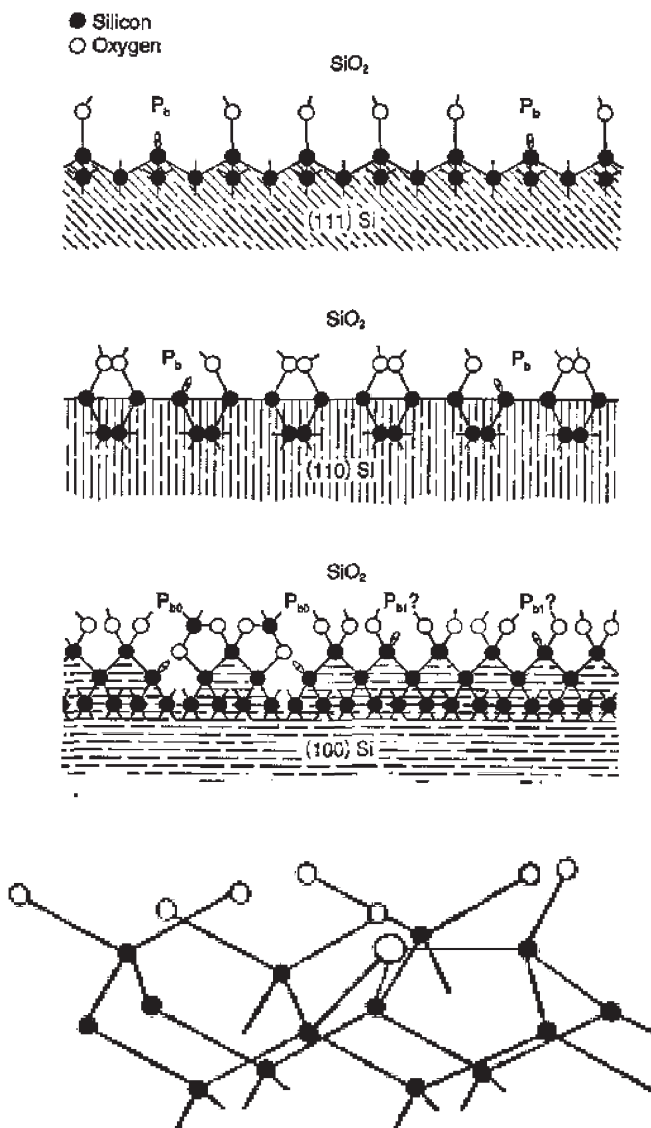
В некоторых работах регистрируется сверхтонкая структура спектров ЭПР, обусловленная взаимодействием электрона, локализованного на ОС, с ядром изотопа  $^{29}\text{Si}$ , который в небольших количествах (4,7%) содержится в обычном кремнии.  $P_{b1}$ -центры имеют симметрию, близкую к орторомбической с главными компонентами  $g$ -тензора  $g_1 = 2,0069$ ,  $g_2 = 2,0058$ ,  $g_3 = 2,0029$ ;  $\Delta H = 4,0 \dots 4,2$  Гс.

Отметим, что в случае, когда спиновые центры находятся в твердом теле (т.е. в кристаллическом поле матрицы), в значение  $g$ -фактора дает вклад спин-орбитальное взаимодействие. Тогда  $g$ -тензор можно записать в следующем виде:

$$[g] = g_e [1] + 2\lambda[\Lambda], \quad \Lambda_{ij} = -\sum_n \frac{\langle G | \hat{L}_i | n \rangle \langle n | \hat{L}_j | G \rangle}{W_n^{(0)} - W_G^{(0)}}, \quad (32)$$

где  $g_e$  –  $g$ -фактор свободного электрона,  $\lambda$  – константа спин-орбитального взаимодействия,  $[1]$  – единичный тензор,  $[\Lambda]$  – тензор орбитального момента возбужденных состояний,  $\hat{L}_i, \hat{L}_j$  – операторы орбитального момента соответствующие направлениям  $x, y, z$ ;  $|n\rangle$  – возбужденное состояние системы,  $|G\rangle$  – основное состояние системы.  $W_n^{(0)}, W_G^{(0)}$  – энергии возбужденного и основного состояний в отсутствии возмущающего потенциала (т.н. нулевое приближение).

Для спиновых центров в кристаллическом поле аксиальной симметрии имеем (за главную ось примем  $z$ ):  $\Lambda_{zz} = 0$  и  $g_{zz} = g_{\parallel} = g_e$ ,  $\Lambda_{xx} = \Lambda_{yy} = -\frac{1}{\delta}$  и  $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp} = g_e - \frac{2\lambda}{\delta}$ , где  $\delta$  – величина расщепления уровней в данном кристаллическом поле;  $\lambda < 0$  в случае ОС кремния. Следовательно, для  $P_b$ -центров величина  $g_{\perp}$ -фактора получает положительное приращение по сравнению с  $g$ -фактором свободного электрона ( $g_e = 2,0023$ ). Уменьшение в ряде случаев для нанокристалли-



**Рис.17.** Структура  $P_b$ -центров для границы раздела c-Si/SiO<sub>2</sub>, формирующейся при окислении пластин c-Si с различной ориентацией кристаллографических плоскостей: (111), (110), (100) (а). Схематичное изображение  $P_{b1}$ -центров. Черные кружки обозначают атомы кремния, светлые – атомы кислорода. Атом Si с оборванной связью показан серым цветом (б)

ческого кремния величины  $g_{\parallel}$  до значения, меньшего  $g$ -фактора свободного электрона, может быть обусловлено неоднородным уширением линий в спектре ЭПР данного материала.

Отметим, что все  $P_b$ -центры являются амфотерными центрами захвата носителей заряда (т.е. могут захватывать как электрон, так и дырку). Большинство  $P_b$ -центров заряжены положительно, когда уровень Ферми находится вблизи валентной зоны; и отрицательно заряжены, когда уровень Ферми находится вблизи зоны проводимости (заряженные  $P_b$ -центры являются непарамагнитными). И, наконец, когда уровень Ферми находится вблизи середины запрещенной зоны,  $P_b$ -центры (подавляющее большинство) нейтральны и парамагнитны. Этим можно объяснить имеющий место в литературных данных разброс в значениях концентраций спиновых центров в образцах нанокремния, сформированных на подложках с различным уровнем легирования (т.е. имеющих различную концентрацию свободных носителей заряда). Кроме того, исходно исследуемые образцы могли характеризоваться различной степенью окисления.

Для исследования особенностей спиновых центров на поверхности нанокремния был выбран мезопористый кремний (мезо-ПК), поскольку пленки мезо-ПК отличаются большей механической прочностью по сравнению с микро-ПК, что позволяет получать отслоенные пленки достаточно большой площади ( $1 \text{ см}^2$  и более) и толщины (сотен микрометров). Последнее обстоятельство важно для исследования ориентационных зависимостей сигнала ЭПР ПК. Как показали контрольные эксперименты, изложенные ниже результаты справедливы и для микро-ПК. Отметим, что мезопористым кремнием называются образцы, содержащие нанокристаллы с размерами, более 5 нм. Если диаметр последних не превышает указанной величины, то мы имеем дело с микропористым кремнием.

Образцы мезо-ПК были сформированы электрохимическим методом на подложках  $c\text{-Si}$  с ориентацией поверхности (100) и (110)  $p$ -типа проводимости с удельным сопротивлением  $0,001\text{--}0,005 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . Плотность тока травления составляла  $30 \text{ мА/см}^2$ . Толщина пленок мезо-ПК и их пористость составляли  $50 \text{ мкм}$  и  $60\%$  (мезо-ПК (100)),  $70\%$  (мезо-ПК (110)), соответственно.

Отделенная от подложки пленка приклеивалась на плоскую поверхность специального кварцевого держателя, с помощью которого затем помещалась в центр резонатора. Свежеприготовленные образцы характеризовались низкой концентрацией спиновых центров ( $N_s \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ), что не позволяло детально исследовать их свойства. Для увеличения концентрации дефектов, исследуемые образцы мезо-ПК сначала подвергались термовакuumному отжигу ( $P = 10^{-5}$  Торр при температуре  $T = 250^\circ\text{C}$  в течение 20 минут). Такая обработка приводит к «депассивации»  $P_b$ -центров молекулами воды, водород же при таких температурах и кратковременных прогревах удаляется лишь частично. Для дальнейшего увеличения количества  $P_b$ -центров пленки ПК выдерживались на воздухе в течение 60 минут. Как показали эксперименты, указанная процедура обработки образцов позволяла как получать концентрацию спиновых центров, достаточную для изучения их свойств, так и избегать перекрытия линий ЭПР, что неизбежно имеет место при больших амплитудах сигналов ЭПР (больших величинах  $N_s$ ).

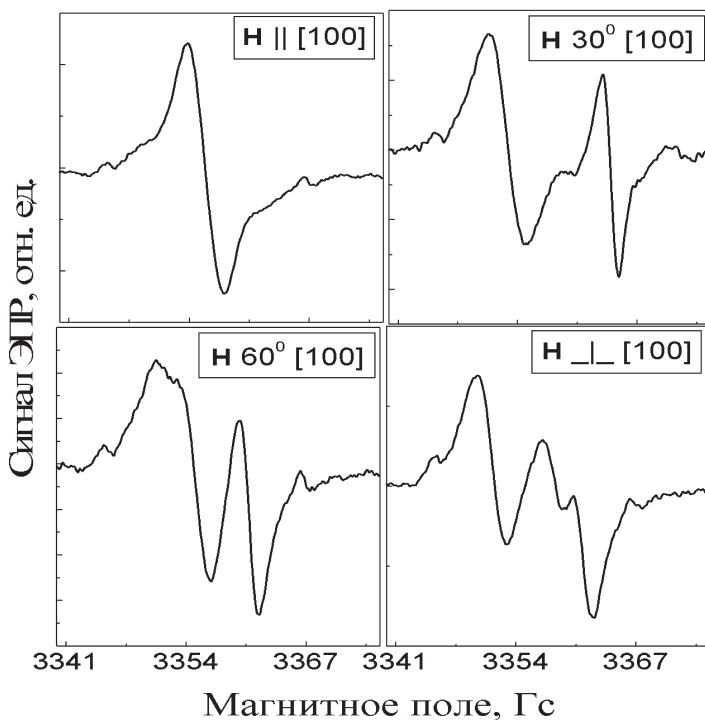
На рис.18 представлены спектры ЭПР мезо-ПК (100), измеренные при различных угловых положениях поверхности образца относительно направления внешнего магнитного поля. Отметим, что шаг измерений составлял 5 градусов, но чтобы не загромождать рисунок, приведены лишь спектры ЭПР с различной структурой компонент. Видно, что форма спектра, величины  $g$ -факторов и ширины линий зависят от ориентации образца по отношению к направлению магнитного поля, т.е., как и следовало ожидать (поскольку спиновые центры находятся в кристалле), наблюдается анизотропия спектра ЭПР ( $g$ -фактора).

Было выполнено компьютерное моделирование линий ЭПР от  $P_{b0}$ - и  $P_{b1}$ -центров, и затем проведено компьютерное разложение всех экспериментальных спектров ЭПР на полученные линии ЭПР. Полученные результаты на примере спектров ЭПР мезо-ПК, измеренных при  $H_{\parallel} [100]$  и  $H$  под углом  $60^\circ$  по отношению к  $[100]$ , представлены на рис.19, *а* и *б*. Как видно из рис.19, *а* и *б*, наблюдается хорошее соответствие между экспериментальным и теоретическим спектрами ЭПР.

Определенные при компьютерном моделировании спектров ЭПР параметры спиновых центров были следующие:

$g_{\parallel} = 2,0024$ ,  $\Delta H_{\parallel} = 2$  Гс;  $g_{\perp} = 2,009$ ,  $\Delta H_{\perp} = 2,5$  Гс – для  $P_{b0}$ -центров; и  $g_1 \approx g_2 = 2,0058$ ,  $g_3 = 2,0029$ ,  $\Delta H = 4$  Гс – для  $P_{b1}$ -центров. Общая концентрация спиновых центров  $N_s$  составляла  $2 \cdot 10^{17}$  см $^{-3}$ . При этом величина  $N_s$  для  $P_{b1}$ -центров была примерно в семь раз больше, чем для  $P_{b0}$ -центров.

Перейдем к обсуждению экспериментальных данных по анизотропии сигнала ЭПР в пленках мезо-ПК (110). Поскольку в процессе электрохимического травления поры растут преимущественно в направлении [100], то по сравнению с подложкой с-Si (100) в этом случае поры растут под углом 45° к поверхностной нормали. На рис.20 представлены угловые зависимости спектра ЭПР мезо-ПК (110). Как показал анализ, в мезо-ПК (110) также присутствуют  $P_{b0}$ - и  $P_{b1}$ -центры (рис.21). В



**Рис.18.** Угловые зависимости спектра ЭПР мезо-ПК (100), измеренные при различной ориентации плоскости образца по отношению к направлению внешнего магнитного поля

результате компьютерного моделирования  $P_{b0}$ - и  $P_{b1}$ -центров были определены их основные параметры:  $g_{\parallel} = 2,0024$ ,  $\Delta H_{\parallel} = 3$  Гс;  $g_{\perp} = 2,009$ ,  $\Delta H_{\perp} = 3,5$  Гс, — для  $P_{b0}$ -центров; и  $g_1 \approx g_2 = 2,0059$ ,  $g_3 = 2,0029$ ,  $\Delta H = 4$  Гс — для  $P_{b1}$ -центров. Интегральная величина  $N_s$  составляла  $5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. При этом величина  $N_s$  для  $P_{b0}$ -центров была примерно в три раза больше, чем для  $P_{b1}$ -центров.

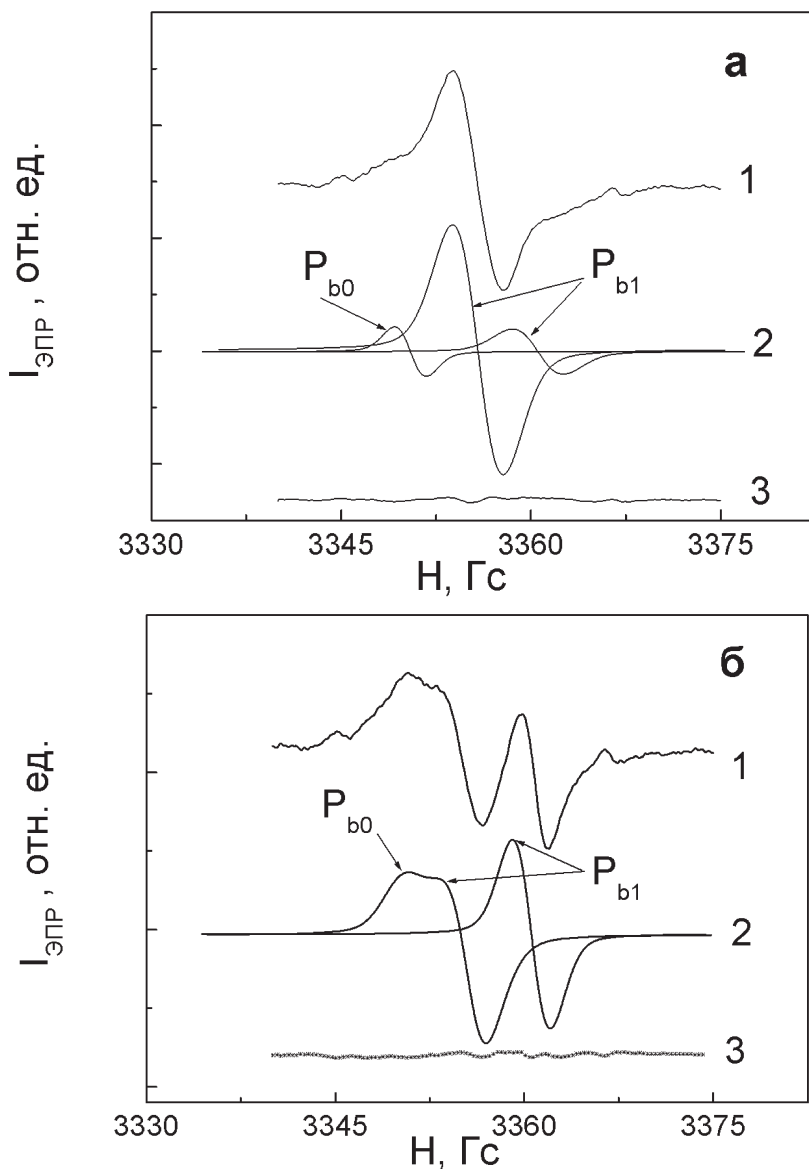
Таким образом, присутствие  $P_{b1}$ -центров свидетельствует о наличии в ПК напряженных Si-Si связей.

Отметим, что в спектрах ЭПР мезо-ПК (рис.18, 20) присутствуют две спутные линии ЭПР (по краям сигнала ЭПР от  $P_b$ -центров) малой интенсивности. Возможной причиной их возникновения может быть СТВ электрона ОС Si и парамагнитного ядра атома водорода ( $I = 1/2$ ). Поскольку поверхность исследуемых образцов окислена лишь частично, и водородное покрытие частично сохраняется, то в ближайшее окружение  $P_b$ -центра может входить и атом водорода.

## 1.6. Времена релаксации системы спинов

Интенсивность сигнала ЭПР определяется вероятностью переходов между спиновыми состояниями  $|\beta\rangle$  и  $|\alpha\rangle$  (рис.21), индуцируемых радиочастотным полем, поляризованным перпендикулярно внешнему постоянному магнитному полю  $H$ . В тепловом равновесии заселенность спинового состояния электрона  $|\beta\rangle$  выше, и преобладает поглощение энергии радиочастотного поля с переходом электронов в верхнее  $|\alpha\rangle$  состояние. Заселенность уровней может меняться в процессе эксперимента, однако, выравнивание заселенностей не происходит из-за наличия механизмов безызлучательного перехода электронов на нижний уровень, называемых релаксационными процессами. Энергия, полученная от радиоизлучения, может передаваться спиновой системой фононам решетки, и такой процесс называется спин-решеточной релаксацией (с характерным временем  $T_1$ ). Время жизни  $\tau$  верхнего состояния может также уменьшаться из-за индуцированных микроволновым излучением обратных переходов. Обе причины, обуславливающие снижение  $\tau$  ведут в соответствии с принципом неопределенности  $\Delta E \cdot \tau \cong \hbar$  к уширению линии ЭПР.

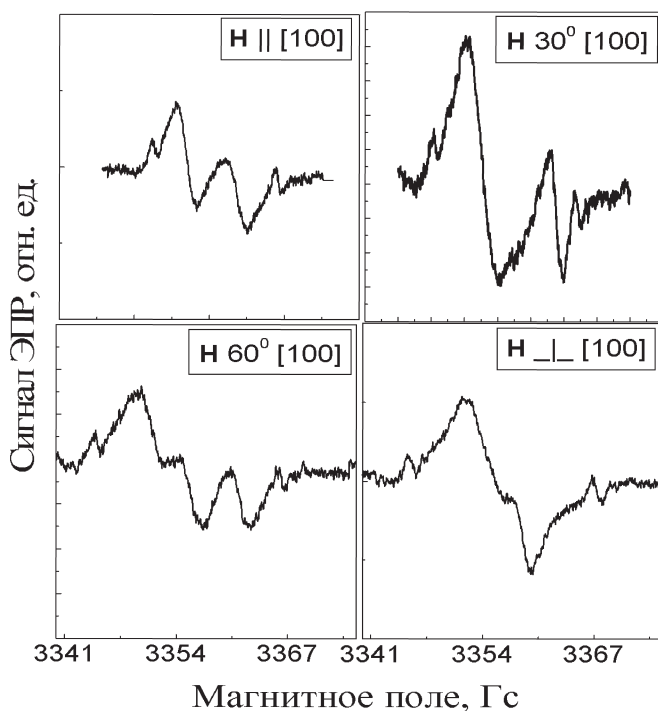




**Рис.19.** Разложение экспериментального спектра ЭПР образцов мезо-ПК (100) (1) на линии ЭПР от  $P_{b0}$ -центров и  $P_{b1}$ -центров (2). Линия (3) есть результат вычитания из экспериментального спектра ЭПР спектров от  $P_{b0}$ -центров и  $P_{b1}$ -центров. (а)  $H \parallel [100]$  и (б)  $H$  составляет  $60^\circ$  к  $[100]$

Помимо рассмотренного выше спин-решеточного взаимодействия, существует механизм спин-спиновой релаксации, характеризуемый временем  $T_2$ , и определяемый флуктуациями полей ядерных и электронных спинов вокруг неспаренного электрона. Такие флуктуации «размывают» его уровни энергии и также уширяют линию. Таким образом, ширина линии, определяемая величиной  $\Delta E \geq \frac{\hbar}{\tau}$ , тем больше, чем меньше  $\tau$ , зависящее от времен релаксации  $T_1$  и  $T_2$ .

Если принять, что  $\tau = T_2$ , то справедливо следующее выражение:  $\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2'}$ , где  $T_2'$  — характеризует процессы взаимодействия спинов, не приводящие к перевороту спина, а лишь уменьшающие время его жизни в возбужденном состоянии (на-



**Рис.20.** Угловые зависимости спектра ЭПР мезо-ПК (110), измеренные при различной ориентации поверхности образца по отношению к направлению магнитного поля

пример, процессы диполь-дипольного взаимодействия в твердых телах). Учитывая, что  $\Delta E$  соответствует  $g\mu_B \Delta H$ , соотношение неопределенностей можно записать в виде:

$$\Delta H \geq \frac{\hbar}{g\mu_B} \frac{1}{T_2} = \frac{\hbar}{g\mu_B} \frac{2T_1 + T_2'}{2T_1 T_2'}. \quad (33)$$

Отметим, что, например, для свободных радикалов в растворах время  $T_1$  много меньше  $T_2$ , следовательно, ширина линии будет полностью определяться временем  $T_1$ .

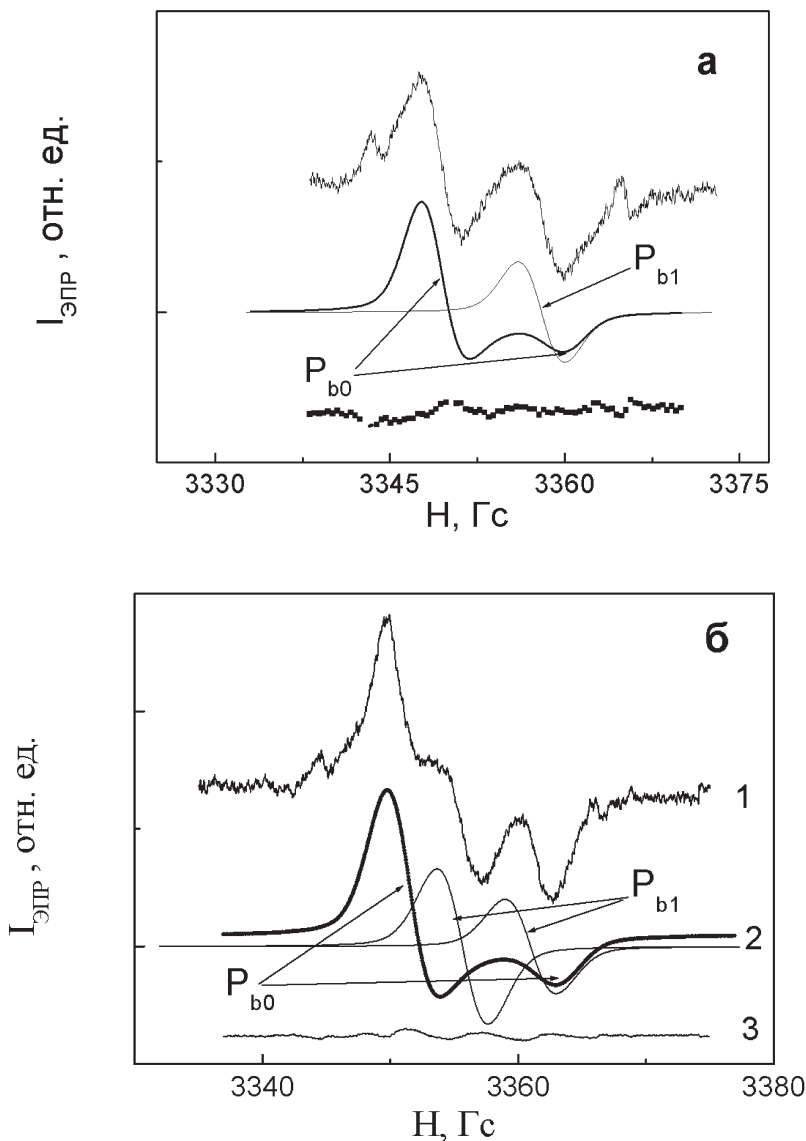
Если время релаксации велико, то заселенность верхнего уровня будет возрастать, а интенсивность сигнала ЭПР падать из-за насыщения. При малом времени релаксации линия будет широкой в соответствии с принципом неопределенности. Помимо рассмотренной причины уширение спектра ЭПР происходит также вследствие СТВ, обменного взаимодействия, диполь-дипольного взаимодействия, анизотропии  $g$ -фактора.

На практике измерение спектров ЭПР часто проводится при температурах, пониженных вплоть до температуры жидкого гелия, что позволяет увеличить время спин-решеточной релаксации. Это особенно необходимо при изучении солей переходных металлов и редкоземельных элементов. Для снижения эффектов, вызываемых спин-спиновой релаксацией и обменными процессами, прибегают также к разбавлению образцов диамагнитными веществами, изоляции парамагнитных центров друг от друга в матрицах и к замораживанию растворов.

В спектрах ЭПР разбавленных растворов линия почти всегда имеет лоренцеву форму ( $y \sim 1 / (1 + bx^2)$ ), а для твердых тел может также наблюдаться гауссова форма линии ( $y \sim \exp(-bx^2)$ ). Эти типы линий могут быть охарактеризованы полушириной  $\Delta H_{1/2}$  (ширина на половине высоты пика поглощения). При регистрации спектра в виде первой производной обычно измеряют расстояние  $\Delta H_{\max}$  между максимумом и минимумом кривой. Полезны следующие соотношения для случаев

– лоренцевой линии:

$$\Delta H_{1/2} = \frac{\sqrt{3}}{2} \Delta H_{\max}; \quad (34)$$



**Рис.21.** Разложение экспериментального спектра ЭПР образцов мезо-ПК (100) (1) на линии ЭПР от  $P_{b0}$ -центров и  $P_{b1}$ -центров (2). Линия (3) есть результат вычитания из экспериментального спектра ЭПР спектров от  $P_{b0}$ -центров и  $P_{b1}$ -центров. (а)  $H \parallel [110]$  и (б)  $H$  составляет  $60^\circ$  к  $[110]$

– гауссовой линии:

$$\Delta H_{1/2} = \sqrt{\frac{2}{\ln 2}} \Delta H_{\max}. \quad (35)$$

### 1.7. Исследование спектров ЭПР нанокристаллического кремния в слоях микропористого кремния в вакууме и в кислороде

На рис.22 представлены спектры ЭПР микро-ПК в атмосфере кислорода при большой мощности падающего на образец СВЧ-излучения ( $P_{mw} = 200$  мВт). Отметим, что при выбранной величине  $P_{mw}$  поглощение СВЧ излучения  $P_b$ -центрами ПК, находящегося в вакууме, происходит в режиме насыщения СВЧ энергией. Известно, что триплетные молекулы кислорода, физсорбированные на поверхности твердых тел, могут эффективно диссипировать энергию возбужденных спиновых центров, обуславливая их быструю релаксацию в основное состояние. Данный процесс реализуется посредством магнитного диполь-дипольного взаимодействия спинов ОС кремния ( $S = 1/2$ ) и молекул  $^3\text{O}_2$  ( $S_{\text{ТО}} = 1$ ). Таким образом, эффект насыщения в атмосфере триплетного кислорода снимается.

При освещении слоев микро-ПК источником излучения с энергией кванта, равной или превышающей энергию запрещенной зоны нанокристаллов кремния, составляющих образец, происходит образование экситонов с последующей передачей энергии их рекомбинации молекулам  $^3\text{O}_2$ , в результате чего последние переходят в синглетное состояние. Концентрация молекул  $^3\text{O}_2$  при этом уменьшается, и процесс диполь-дипольной релаксации спиновых центров происходит менее эффективно (увеличиваются их характерные времена релаксации). Вследствие этого наступает насыщение поглощения  $P_b$ -центрами СВЧ-мощности, и амплитуда сигнала ЭПР уменьшается (рис.22, спектр (2)).

Отметим, что эффект изменения амплитуды сигнала ЭПР при фотовозбуждении ПК практически полностью обратим в циклах включение / выключение подсветки, если дефектообразование при освещении сведено к минимуму. Исследуемые об-

разцы удовлетворяли этому условию, поскольку предварительно были окислены при освещении на воздухе в течение нескольких минут, что позволило существенно снизить темп генерации дефектов.

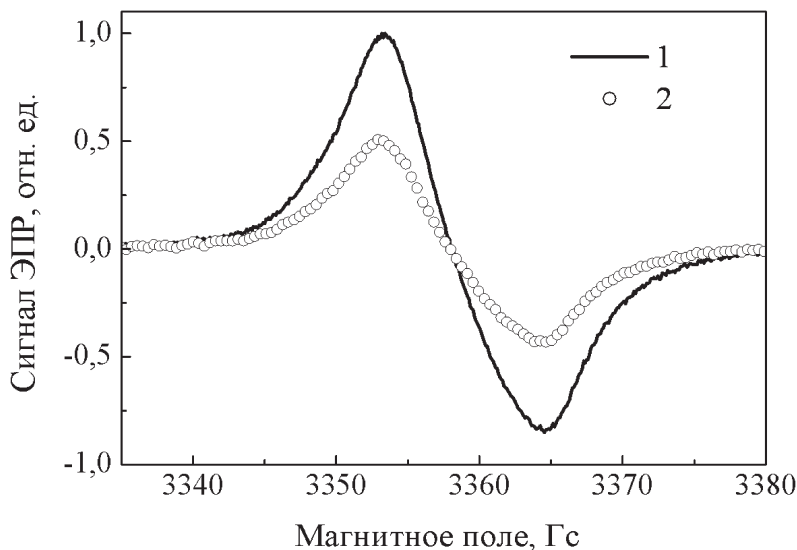
Для подтверждения определяющей роли кислорода в уменьшении амплитуды сигнала ЭПР при фотовозбуждении ПК были измерены спектры ЭПР микро-ПК в атмосфере азота, молекулы которого диамагнитны (рис.23).

Видно, что спектры ЭПР в отсутствие и при наличии освещения совпадают и характеризуются весьма низкой амплитудой (отношение сигнал/шум существенно меньше, чем для спектров на рис.22), т.е. наблюдается насыщение сигнала ЭПР. Действительно, молекула азота в основном состоянии имеет полный электронный спин, равный нулю, и, соответственно, магнитное взаимодействие со спиновыми центрами в слоях микро-ПК отсутствует, т.е. канал внешней релаксации подавлен. В данном случае преобладает электронно-фононный механизм релаксации, что равносильно нахождению образца в вакууме. Таким образом, именно наличие триплетных молекул кислорода на поверхности ПК способствует эффективной релаксации  $P_b$ -центров и снятию насыщения поглощения СВЧ-излучения.

Спектры ЭПР для мезо-ПК (рис.24) в кислороде, полученные без освещения и при его наличии, полностью совпадали при любых величинах  $P_{mw}$ , что указывает на отсутствие генерации синглетного кислорода в этом материале и подтверждает определяющую роль экситонов в процессе передачи энергии молекулам кислорода.

Действительно, характерный размер нанокристаллов в слоях мезо-ПК составляет  $\sim 10$  нм. В таких структурах концентрация экситонов невелика вследствие малых энергий связи по сравнению с характерной тепловой энергией  $kT \approx 26$  мэВ при комнатной температуре.

Приведенные выше данные получены при больших значениях  $P_{mw}$ . Для оценки границы применения метода ЭПР для исследования процесса генерации синглетного кислорода при фотовозбуждении кремниевых нанокристаллов проанализируем влияние величины СВЧ мощности на амплитуду сигнала ЭПР. На рис.25 показаны зависимости амплитуды сигнала



**Рис.22.** Спектры ЭПР микро-ПК в кислороде без освещения (1) и при освещении (2). Измерения выполнялись при  $P_{mw} = 200$  мВт,  $I_{exc} = 650$  мВт/см<sup>2</sup> и  $p_{O_2} = 1$  Бар

ЭПР от корня из мощности СВЧ-излучения  $I_{EPR}(\sqrt{P_{mw}})$ . Видно, что при малой величине  $P_{mw}$  ( $P_{mw} \leq 0,5$  мВт) зависимости  $I_{EPR}(\sqrt{P_{mw}})$ , полученные для микро-ПК, находящегося в вакууме и в кислороде в отсутствие и при освещении, совпадают, а при большой величине  $P_{mw}$  значительно расходятся вследствие эффекта насыщения.

Действительно, при малых значениях  $P_{mw}$  вероятность  $W$  резонансного индуцированного перехода в единицу времени между зеемановскими уровнями энергии настолько мала, что даже при электронно-фононном механизме релаксации  $P_b$ -центра (доминирующем в вакууме) его характерное время жизни в возбужденном состоянии меньше характерного времени  $1/W$  поглощения СВЧ-фотона. Следовательно, при малых величинах  $P_{mw}$  эффект насыщения не имеет места и, соответственно, амплитуды сигналов ЭПР одинаковы для микро-ПК в вакууме и в атмосфере кислорода, независимо от наличия или отсутствия подсветки (рис.25). Последнее является, наряду с обрати-

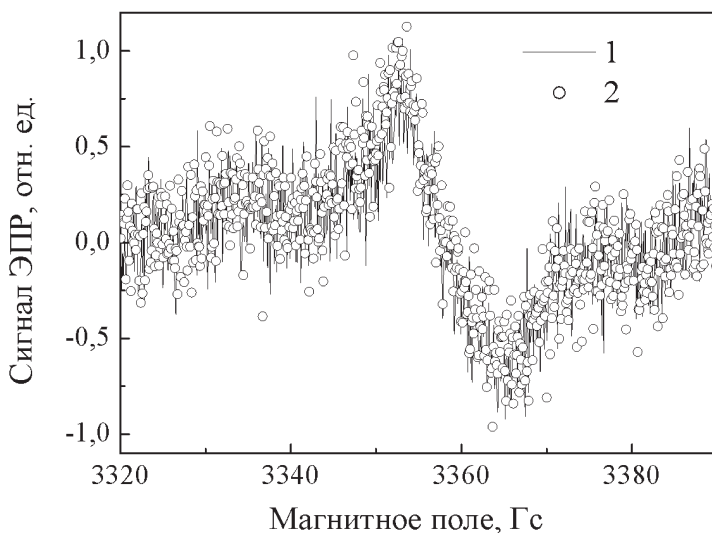
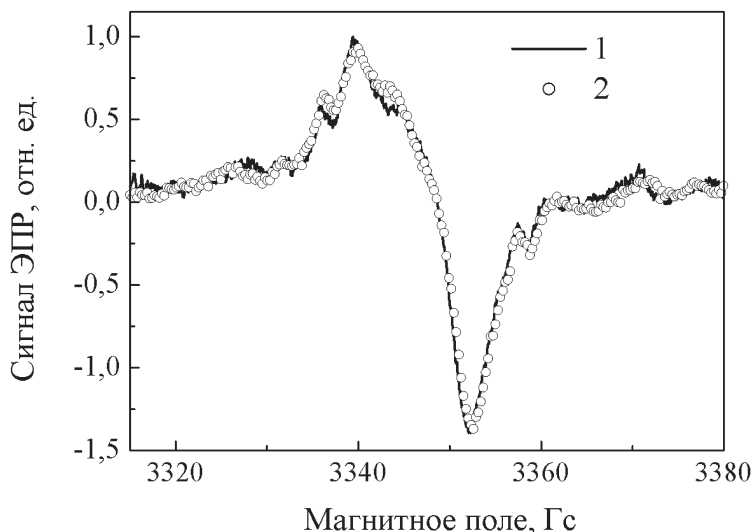


Рис.23. Спектры ЭПР микро-ПК в атмосфере азота в темновых условиях (1) и при освещении (2). Измерения выполнялись при  $P_{mw} = 200$  мВт,  $I_{exc} = 650$  мВт/см<sup>2</sup> и  $p_{O_2} = 1$  Бар

мостью амплитуды спектра ЭПР после выключения освещения, дополнительным аргументом в пользу того, что указанный эффект уменьшения амплитуды, детектируемый при больших значениях  $P_{mw}$  (рис.22), не связан с уменьшением количества спиновых центров в образце. В то же время, как уже отмечалось выше, уменьшение концентрации триплетного кислорода либо при вакуумировании, либо в процессе фотосенсибилизации молекул кислорода приводит к увеличению характерных времен релаксации  $P_b$ -центров и, как следствие этого, поглощение СВЧ энергии уменьшается. Действительно, кривая насыщения для микро-ПК в кислороде при освещении (кр.2, рис.25) лежит ниже, чем в темновых условиях (кр.1) (эффект генерации  $^1O_2$ ), а кривая насыщения для образцов в вакууме (кр.3) характеризуется меньшей амплитудой по сравнению с (кр.2), и с увеличением  $P_{mw}$ , пройдя максимум, монотонно падает (рис.25). Для объяснения такого поведения зависимостей  $I_{EPR}(\sqrt{P_{mw}})$  воспользуемся теорией Блоха, согласно которой





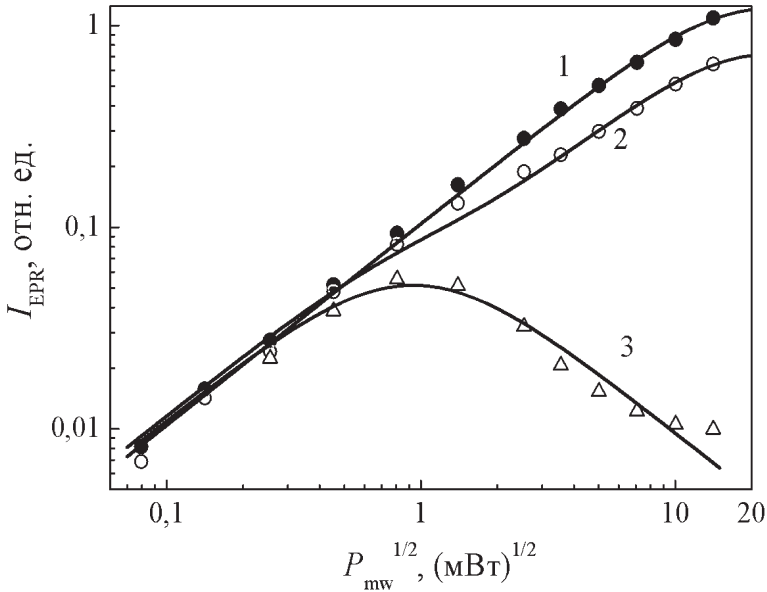
**Рис.24.** Спектры ЭПР мезо-ПК в кислороде в темновых условиях (1) и при освещении (2). Измерения выполнялись при  $P_{mw} = 200$  мВт,  $I_{exc} = 650$  мВт/см<sup>2</sup> и  $p_{O_2} = 1$  Бар

форма линии поглощения  $g(\omega)$  в спектре ЭПР дается следующим выражением:

$$g(\omega) = \frac{H_1^2 T_2}{s + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2}, \quad (36)$$

где  $H_1$  – амплитуда напряженности магнитного поля СВЧ-волны;  $\omega_0$  – частота резонансного перехода ЭПР;  $s = 1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$  – так называемый фактор насыщения,  $\gamma$  – гиромагнитное отношение для электрона.

Отметим, что зависимости амплитуды сигнала ЭПР от мощности СВЧ-излучения представлены на рис.25 в общепринятом в ЭПР-спектроскопии виде  $I_{EPR}(\sqrt{P_{mw}})$ . Как видно из данного рисунка, зависимости  $I_{EPR}(\sqrt{P_{mw}})$  имеют линейный характер, что обусловлено линейностью детектирования сигнала ЭПР по полю в СВЧ-волне, падающей на детектор (диод Шотки), во всем диапазоне используемых значений мощности СВЧ-излучения. Тогда зависимость тока диода  $j$  от падающей



**Рис.25.** Кривые насыщения для ПК в кислороде ( $p_{O_2} = 1$  Бар) в отсутствие (1) и при наличии (2) освещения и в вакууме ( $p = 10^{-6}$  Бар) (3). Аппроксимирующие зависимости получены на основе теории Блоха с учетом особенностей системы детектирования. Для кривых (1) и (2) при  $P_{mw} \geq 1$  мВт величины погрешностей совпадают с размером экспериментальных точек

на него микроволновой мощности, равной разности величин  $P_{mw}$  и  $\Delta P_{mw}$  (мощности, поглощенной образцом в резонаторе), запишется в следующем виде:

$$j \propto \sqrt{P_{mw} - \Delta P_{mw}} \approx \sqrt{P_{mw}} - \frac{\Delta P_{mw}}{2\sqrt{P_{mw}}}, \quad (37)$$

поскольку  $\Delta P_{mw} \ll P_{mw}$ . Используя выражения (36) и (37), очевидное соотношение  $\sqrt{P_{mw}} \propto H_1$  и тот факт, что  $\Delta P_{mw} \propto (\omega)$ , получаем выражение для регистрируемого сигнала ЭПР  $I(\omega, \omega_0)$ :

$$I(\omega, \omega_0) \propto \frac{\Delta P_{mw}}{\sqrt{P_{mw}}} \propto \frac{H_1 T_2}{s + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2}. \quad (38)$$

Учитывая, что спектр ЭПР обычно регистрируется в виде первой производной  $I'(\omega; \omega_0)$  от выражения (38) по  $\omega$ , имеем:

$$I'(\omega; \omega_0) \propto -\frac{2H_1T_2^3(\omega - \omega_0)}{[s + T_2^2(\omega - \omega_0)^2]^2}. \quad (39)$$

Ширина и амплитуда спектра ЭПР, определяемого формулой (39), даются следующими выражениями:

$$\Delta\omega_{pp} = \frac{2}{T_2} \sqrt{\frac{s}{3}}, \quad (40a)$$

$$I_{\text{EPR}} = \frac{9}{4\sqrt{3}} \frac{H_1T_2^2}{(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{3/2}} = \frac{a\sqrt{P_{m\omega}}}{(1 + bP_{m\omega})^{3/2}}, \quad (40б)$$

где параметры  $a$  и  $b$  определяют положение максимума на кривой  $I_{\text{EPR}}(\sqrt{P_{m\omega}})$ :

$$P_{m\omega}^{\max} = \frac{1}{2b}, \quad I_{\text{EPR}}^{\max} = \frac{2a}{\sqrt{27b}}. \quad (41)$$

Выражения (36) и (38)–(40) справедливы для однородного уширения линии ЭПР, обусловленного конечным временем жизни спиновых центров в возбужденном состоянии. В то же время, линия ЭПР ПК неоднородно уширена и может быть описана распределением Гаусса:

$$N(\Delta\omega) = \frac{T_2^*}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\left(\frac{\Delta\omega T_2^*}{2}\right)^2\right],$$

где  $\frac{1}{T_2^*} = \sqrt{\langle (\Delta\omega)^2 \rangle}$  – среднее квадратичное отклонение частоты ларморовой прецессии в объеме образца. Тогда экспериментально наблюдаемый спектр ЭПР можно описать следующим выражением:

$$I^{\text{real}}(\omega; \omega_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\omega; \omega_0 + \Delta\omega) N(\Delta\omega) d\Delta\omega, \quad (42)$$

где  $I(\omega; \omega_0 + \Delta\omega)$  представляет собой однородно уширенный спектр и определяется формулой (38). Анализ выражения (42) показывает, что изменения характеристик (например, амплитуды) спектра  $I(\omega; \omega_0 + \Delta\omega)$  влекут за собой соответствующие изменения характеристик  $I^{\text{real}}(\omega; \omega_0)$ , т.е. наблюдается взаимно однозначная корреляция этих спектров. Поэтому, чтобы не усложнять расчет, для аппроксимации зависимостей  $I_{\text{EPR}}(\sqrt{P_{m\omega}})$  для микро-ПК в вакууме и в кислороде без подсветки использовалось выражение (40б) с подгоночными параметрами  $a$  и  $b$ , справедливое для однородно уширенного спектра. При этом наблюдается неплохое соответствие между расчетными кривыми и экспериментальными данными (рис.25). Были найдены следующие значения подгоночных параметров: для образца в вакууме  $a_v = 0,09$  отн.ед.,  $b_v = 0,4$  мВт<sup>-1</sup>; для образца в кислородной среде в темновых условиях  $a_d = 0,10$  отн.ед.,  $b_d = 1,1 \cdot 10^{-3}$  мВт<sup>-1</sup>. Согласно формулам (41) кривая насыщения  $I_{\text{EPR}}(\sqrt{P_{m\omega}})$  принимает свое максимальное значение при  $P_{m\omega}^{\text{max}} = 1,25$  мВт для микро-ПК в вакууме и при  $P_{m\omega}^{\text{max}} = 450$  мВт для ПК в кислороде.

Аппроксимация зависимости  $I_{\text{EPR}}(\sqrt{P_{m\omega}})$  образцов ПК в кислороде при освещении осуществлялась суммой кривых насыщения для ПК в кислородной среде в темноте и в вакууме (рис.25):  $I_{\text{EPR}}^{\text{light}} = \alpha \cdot I_{\text{EPR}}^{\text{vac}} + \beta \cdot I_{\text{EPR}}^{\text{dark}}$ . В данном выражении величина  $\alpha$  определяет долю нанокристаллов, участвующих в фотосенсибилизации кислорода, а оставшаяся часть  $\beta$ -долю нанокристаллов, не принимающих участия в этом процессе ( $\alpha + \beta = 1$ ). Действительно, нанокристаллы кремния с размерами, не превосходящими 2–4 нм, являются донорами энергии для триплетных молекул кислорода, поскольку содержат экситоны вследствие квантового размерного эффекта. Поэтому их поверхность при освещении покрыта, в основном, молекулами  $^1\text{O}_2$ , не дающими вклада в парамагнитную релаксацию. Другая часть нанокристаллов (с бóльшими размерами), как и в случае мезо-ПК (см. выше), не дает вклад в фотосенсибилизацию кислорода, что эквивалентно случаю релаксации  $P_b$ -цент-

ров в атмосфере молекул  $^3\text{O}_2$  в темновых условиях. Из сказанного следует, что  $\alpha$  определяет также процент молекул кислорода, перешедших из триплетного в синглетное состояние. Наилучший результат аппроксимации получается при  $\alpha = 0,41$ ,  $\beta = 0,59$ , т.е. в нашем случае примерно 40% всех молекул кислорода переходит в синглетное состояние.

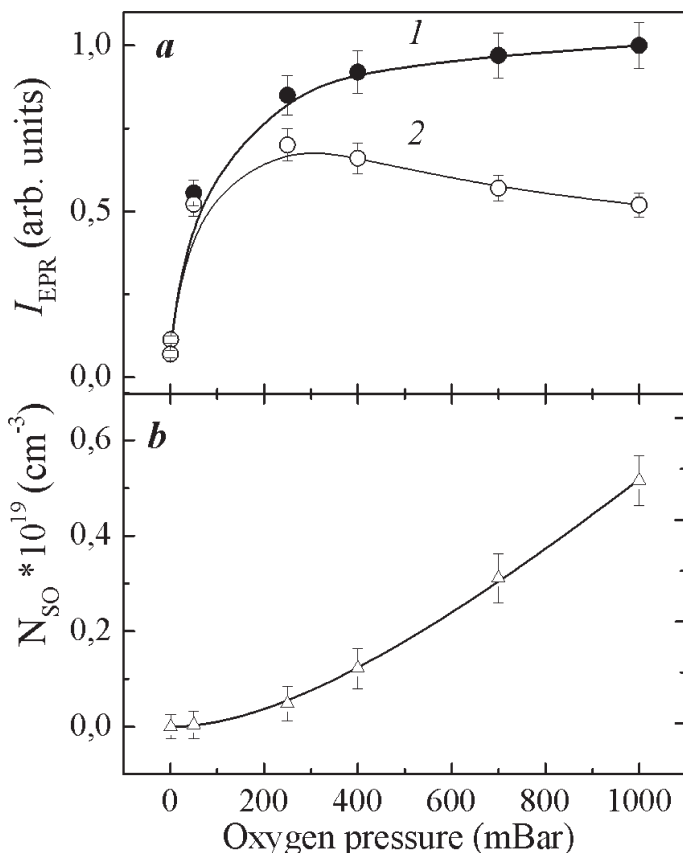
Величину  $\alpha$  удобно выразить через экспериментальные данные. Действительно, поскольку  $\alpha + \beta = 1$ , то  $I_{\text{EPR}}^{\text{light}} = \alpha \cdot I_{\text{EPR}}^{\text{vac}} + (1 - \alpha) \cdot I_{\text{EPR}}^{\text{dark}}$ , откуда следует:

$$\alpha = \frac{I_{\text{EPR}}^{\text{dark}} - I_{\text{EPR}}^{\text{light}}}{I_{\text{EPR}}^{\text{dark}} - I_{\text{EPR}}^{\text{vac}}}. \quad (43)$$

Величина  $\alpha$ , рассчитанная по формуле (43) при больших значениях  $P_{mw}$ , является показателем доли кислорода, перешедшего в синглетное состояние при освещении слоев микро-ПК. Например, используя данные рис.25, имеем  $\alpha = 0,42$  при  $P_{mw} = 200$  мВт, что практически совпадает со значением  $\alpha = 0,41$ , полученным при аппроксимации экспериментальных данных рис.25 теоретическими кривыми, рассчитанными с использованием выражения (40б). Таким образом, значительная доля (~ 40%) молекул триплетного кислорода при фотовозбуждении нанокристаллов кремния может перейти в синглетное состояние. Учитывая исходную концентрацию триплетного кислорода в порах ПК  $2,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  при  $p_{\text{O}_2} = 1$  Бар (число Авогадро, деленное на молярный объем), величину  $\alpha$  можно пересчитать непосредственно в концентрацию молекул  $^1\text{O}_2$ , которая составила  $1,1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

Эффективность генерации молекул  $^1\text{O}_2$ , очевидно, зависит от количества молекул  $^3\text{O}_2$ , окружающих нанокристалл кремния. На рис.26,а представлены зависимости амплитуды сигнала ЭПР от давления кислорода ( $p$ ) для слоев ПК в темноте и при освещении. Кривая для образца в кислороде при освещении по-прежнему описывается выражением (37), но при этом величины  $\alpha$  и  $\beta$  теперь сами являются функциями  $p$ . Действительно, при увеличении концентрации молекул кислорода,

окружающих нанокристалл, уменьшается время передачи энергии молекуле  $^3\text{O}_2$  от экситона. При этом время релаксации  $^1\text{O}_2$  не меняется (прямой синглет-триплетный обмен энергией между молекулами кислорода запрещен по спину). Следовательно, возрастает доля молекул  $^1\text{O}_2$ , адсорбированных



**Рис.26.** Зависимость амплитуды спектров ЭПР образцов ПК от величины  $p$  в темноте (1) и при освещении (2) (а). Зависимость концентрации фотосенсибилизированных в слоях ПК молекул  $^1\text{O}_2$  от  $p$ .  $I_{\text{exc}} = 650 \text{ мВт/см}^2$ ,  $P_{\text{mw}} = 200 \text{ мВт}$  (б)

на поверхности нанокристаллов кремния. В то же время, эта доля определяется величиной  $\alpha$  (см. выше), чем и обуславливается зависимость  $\alpha$  от  $p$ .

Используя выражение (38), можно выразить значение  $\alpha$  через экспериментальные данные, представленные на рис.26,а. В качестве  $I_{\text{EPR}}^{\text{vac}}$  выбиралось значение амплитуды сигнала ЭПР при  $p = 10^{-5}$  мБар. Полученную таким образом зависимость доли фотосенсибилизированных молекул  $^1\text{O}_2$  от величины  $p$  можно пересчитать непосредственно в концентрацию молекул  $^1\text{O}_2$  ( $N_{\text{SO}}$ ), учитывая исходную концентрацию триплетного кислорода  $\sim 10^{19}$  см $^{-3}$  при  $p = 1$  Бар. Данный результат представлен на рис.26,б. Таким образом, значительная часть ( $\sim 40$ – $50\%$ ) молекул триплетного кислорода может перейти в синглетное состояние (рис.26,б).

Увеличение интенсивности освещения нанокристаллов ПК приводит к росту количества фотосенсибилизированных на поверхности нанокристаллов кремния молекул  $^1\text{O}_2$ , и, как результат, амплитуда сигнала ЭПР уменьшается (рис.27). При этом, резкое падение величины  $I_{\text{EPR}}$  наблюдается вплоть до величины  $I_{\text{exc}} = 600$  мВт/см $^2$ , а при ее дальнейшем увеличении выходит примерно на постоянное значение. Последнее, по-видимому, обусловлено тем, что при указанном значении  $I_{\text{exc}}$  преобладающая доля молекул кислорода, покрывающих нанокристалл, находится в синглетном состоянии. На рис.27 представлена также зависимость  $N_{\text{SO}}$  от величины  $I_{\text{exc}}$ , рассчитанная по формуле (38) с учетом исходной концентрации триплетного кислорода.

## 2. Техника ЭПР-спектроскопии

### 2.1. Устройство ЭПР-спектрометра

Современные ЭПР-спектрометры обладают высокой чувствительностью ( $\sim 10^{10}$  спин/Гс) и оснащены электромагнитами, позволяющими работать в широком диапазоне индукций магнитного поля (от 0 до 12000 Гс) при достаточно высокой стабильности и однородности. Выпускаются также сверхпроводящие магниты, дающие поле  $\sim 10^5$  Гс и выше.

Большая часть серийных спектрометров работает на частоте СВЧ-поля  $\sim 10$  ГГц (трехсантиметровый или *X*-диапазон). Хотя чувствительность прибора возрастает примерно пропорционально квадрату частоты, последнюю все же приходится ограничивать по следующим причинам. С увеличением частоты приходится уменьшать размеры резонатора, а значит и образца. Для водных или спиртовых растворов растут диэлектрические потери. И, наконец, при высоких частотах необходимо сильное и однородное магнитное поле в пределах образца, что технически трудно реализовать. Тем не менее, для исследования структур с низкими диэлектрическими потерями выпускаются ЭПР-спектрометры с рабочей частотой в интервале частот 33 порядка 30 ГГц (миллиметровый или *Q*-диапазон) и выше. Отметим, что на сегодняшний день общепринятой является следующая терминология:

*L*- и *S*-диапазон: 1 ГГц и 3,5 ГГц.

*X*-диапазон: 9,8 ГГц.

*K*- и *Q*-диапазон: 24 ГГц и 34 ГГц.

*W*-диапазон: 94 ГГц.

мм волны: 263 ГГц.

Блок-схема типичного ЭПР-спектрометра *X*-диапазона приведена на рис.28.

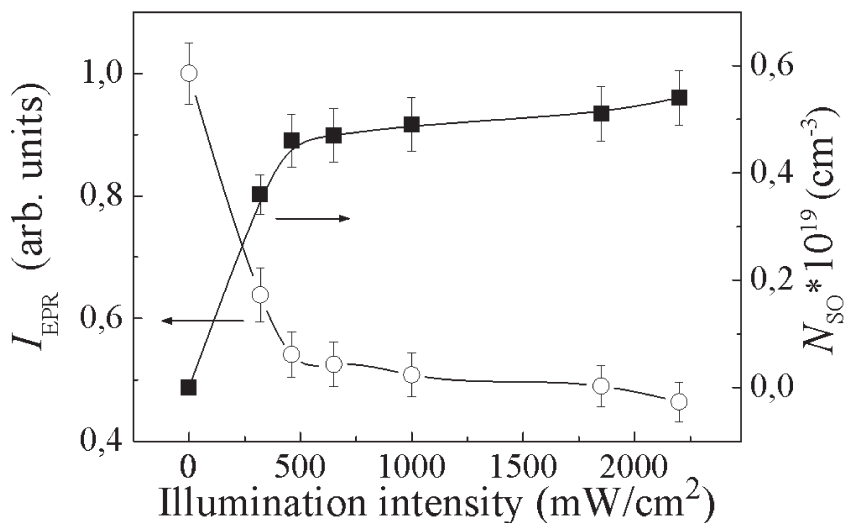
Рассмотрим более детально работу основных узлов ЭПР-спектрометра. В качестве источника СВЧ-излучения в настоящее время используется генератор на основе диода Ганна (1) (ранее применялись специальные радиолампы-клистроны). В основе принципа работы указанного диода, представляющего собой в большинстве случаев кристалл GaAs, лежит эффект Ганна, с которым подробно можно ознакомиться в книге



[6]. Достоинство такого СВЧ-источника заключается в том, что он может генерировать микроволновые колебания в узком диапазоне частот и обладает достаточно низкой стоимостью. Зависимость мощности СВЧ-излучения от частоты называется зоной генерации источника. Вследствие резонансного поглощения в той части зоны, которая соответствует резонансной частоте резонатора, наблюдается глубокий провал (рис.29), что можно увидеть на экране осциллографа или компьютера.

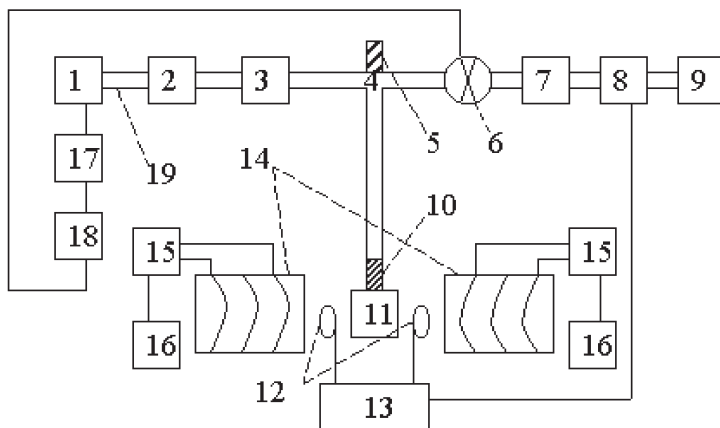
Напряжение, приложенное к диоду Ганна, регулируется так, чтобы провал находился в центре резонансной кривой (рис.29).

Для стабилизации частоты источника СВЧ-излучения служит автоматическая система контроля частоты (18). От генератора (1) микроволна распространяется по волноводу (19) (полная труба как правило прямоугольного сечения). Ферритовый изолятор (2) легко пропускает микроволновую мощность в прямом направлении, но сильно ослабляет отраженные волны. С помощью аттенюатора (3), который содержит поглощающий



**Рис.27.** Зависимости амплитуды спектров ЭПР ПК и концентрации фотосенсибилизированных молекул  $^1O_2$  от величины  $I_{exc}$ , измеренные при  $P_{mw} = 200$  мВт и  $p = 1$  Бар

элемент, регулируется уровень микроволновой мощности, падающей на образец. Атенюатор, как правило, прокалиброван в децибелах. Циркулятор (4) используется для направления микроволн в резонатор (11) (в который, собственно, и помещается исследуемый образец), а отраженного сигнала – на детектор (6). Частота, при которой половина длины волны соответствует одному из размеров резонатора, называется основной резонансной частотой. Очевидно, что эта частота увеличивается при уменьшении размеров резонатора. В виде стоячих волн может быть сконцентрирована значительная энергия. Положения максимумов электрической ( $E_1$ ) и магнитной ( $H_1$ ) компонент СВЧ-поля в резонаторе различны и зависят от типа колебаний (моды). В ЭПР-спектроскопии применяют моды, позволяющие, во-первых, сконцентрировать высокую плотность



1. СВЧ-генератор	11. Резонатор.
2. Ферритовый изолятор	12. Модуляционные катушки.
3. Атенюатор (ослабитель)	13. Модулятор (100 кГц).
4. Циркулятор	14. Электромагнит.
5. Концевая нагрузка	15. Источник питания магнита.
6. Кристаллический детектор	16. Блок развертки магнитного поля.
7. Усилитель	17. Блок питания СВЧ-генератора.
8. Фазочувствительный детектор	18. Блок автоматической подстройки частоты.
9. Компьютер	19. Волновод.
10. Окно связи	

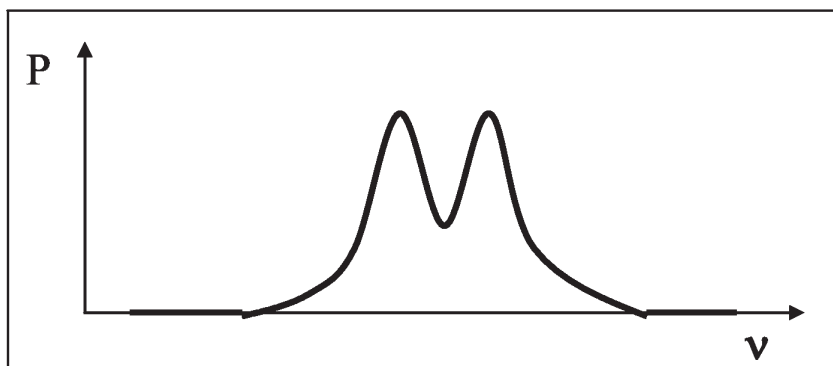
**Рис.28.** Блок-схема ЭПР-спектрометра трехсантиметрового диапазона с фазочувствительным детектированием и модуляцией магнитного поля

энергии в резонаторе, во-вторых, расположить образец в максимуме  $H_1$  (и в то же время в минимуме  $E_1$ ), и в-третьих, СВЧ-поле  $H_1$  должно быть направлено перпендикулярно внешнему постоянному магнитному полю  $H$ .

Первое требование очевидно; второе обусловлено тем, что микроволновая мощность, поглощаемая образцом, пропорциональна  $H_1^2$  (в отсутствие насыщения), а диэлектрические потери, связанные с  $E_1$ , должны быть минимизированы. И, наконец, третье условие вытекает из природы разрешенных резонансных переходов.

На рис.30 и рис.31 изображены резонаторы, обычно используемые в ЭПР-спектрометрах. Это прямоугольный резонатор типа  $H_{102}$  (рис.30) и цилиндрический резонатор типа  $H_{011}$  (рис.31).

Моды обозначены по магнитной компоненте. Индексы указывают число полувольт, укладываемых вдоль различных измерений резонатора. Например,  $H_{102}$  – соответствует тому, что вдоль направлений  $A(y)$  и  $C(x)$  укладывается одна и две полувольты соответственно, по направлению  $B(z)$  поле не меняется (см. рис.30). Пространственное распределение электрического и магнитного полей для такого резонатора показано на рис.30,б и в, соответственно. Для цилиндрического резонатора (рис.31) с модой  $H_{011}$  цифры обозначают числа полувольт, соответственно, в азимутальном ( $\phi$ ), радиальном ( $r$ ) и продоль-



**Рис.29.** Зона генерации источника СВЧ-излучения, настроенного в резонанс с резонатором

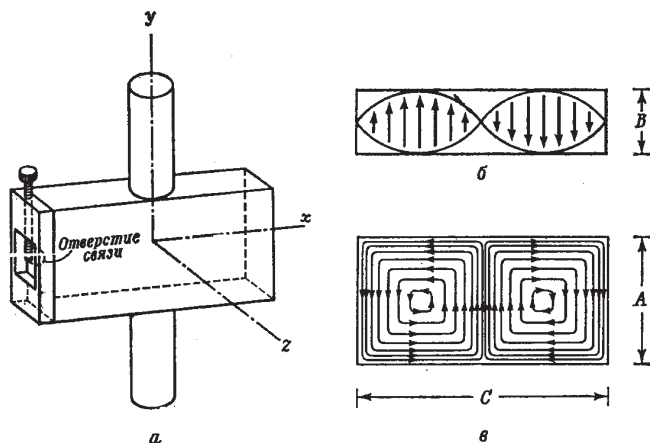
ном ( $z$ ) направлениях. Плотность энергии в цилиндрическом резонаторе примерно в 3 раза выше, чем в прямоугольном, кроме того, он характеризуется более высокой добротностью  $Q$  (см. ниже). Однако недостатком цилиндрического резонатора являются значительные размеры, что требует большого зазора магнита, а также возникают неудобства при размещении вдоль его стенок модуляционных катушек. Таким образом, стоимость спектрометров с цилиндрическими резонаторами существенно возрастает.

Для характеристики «резкости» отклика любой резонансной системы обычно используется фактор добротности  $Q$ . Существует несколько различных определений добротности, но здесь мы ограничимся только одним (остальные можно найти в учебниках по общей физике и радиофизике). Добротность представляет собой следующую величину:

$$Q = 2\pi \frac{\text{максимальная микроволновая энерги в резонаторе}}{\text{энергия рассеиваемая в течение одного цикла}}. \quad (44)$$

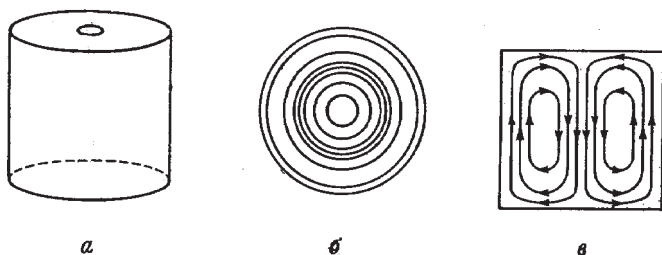
Из данного определения, следует, что запас энергии в резонаторе увеличивается с ростом его объема.  $Q$  можно также повысить, если ослабить потери, связанные с токами, текущими в образце и по стенкам резонатора. Для этого стенки резонатора покрывают толстым слоем серебра, на который наносится тонкий слой золота, предохраняющий серебро от коррозии. К снижению  $Q$  вследствие диэлектрических потерь приводит попадание образца в область с заметной компонентой микроволнового электрического поля. Поэтому образец надо фиксировать всегда строго в центре резонатора (где  $E_1 = 0$ ).

Микроволновая энергия вводится и выводится из резонатора через так называемое отверстие связи (10). Его роль эквивалентна трансформатору, согласующему импеданс в обычном электрическом контуре. Для увеличения мощности сигнала от образца необходимо уменьшить долю мощности, отраженной от резонатора. Для достижения этого условия необходимо выбрать оптимальный импеданс нагрузки передающей линии. Это достигается с помощью регулируемого винта во входном плече резонатора (рис.30,*a*). Положение винта определяется природой и размерами образца в резонаторе.



**Рис.30.** Прямоугольный резонатор типа  $H_{102}$ . *a* – цилиндрические части сверху и снизу резонатора предотвращают утечку СВЧ-излучения и служат направляющими при введении в резонатор образца. СВЧ-излучение поступает в резонатор через отверстие связи с левой стороны. Связь можно регулировать с помощью микрометрического винта; *б* – линии напряженности электрического поля в плоскости  $xz$ . Половина длины волны в направлении  $x$  соответствует кратчайшему расстоянию между точками с равной интенсивностью поля и противоположной фазой колебания; *в* – линии напряженности магнитного поля в плоскости  $xy$ . Значение  $A$  примерно равно половине длины волны, а  $C$  точно соответствует двум полуволнам. Размер  $B$  не является критическим, но он не должен быть меньше половины длины волны

Резонатор помещается между полюсами электромагнита (14), являющегося источником постоянного магнитного поля. Питание на электромагнит поступает от источника, обеспечивающего плавное изменение тока (15). Детектирование изменений напряженности постоянного магнитного поля осуществляется с использованием датчиков Холла. Флуктуации величины  $H$  не превышают  $\pm 10$  мГс в современных спектрометрах. Система сканирования магнитного поля (16) позволяет линейно изменять поле во времени. Магнитное поле на образце измеряют, как правило, с помощью датчика ядерного магнитного резонанса (ЯМР), помещенного рядом с резонатором. Точность определения значения  $H$  составляет  $\sim 10^{-5}$ .



**Рис.31.** Цилиндрический резонатор типа  $H_{011}$ .  
 а – резонатор (резонансная частота определяется высотой и диаметром цилиндра); б – линии напряженности электрического поля; в – линии напряженности магнитного поля

Перейдем к обсуждению систем модуляции и детектирования, используемых в ЭПР-спектрометрах. На первый взгляд заманчивым является прямое детектирование, с помощью которого можно получить формы линий, свободные от модуляционных искажений. Отметим, что форма линии поглощения ЭПР искажается, когда амплитуда (частота) модуляции  $H_M$  поля равна или превышает ширину линии, выраженную в гауссах (в единицах частоты). Критерий выбора значения  $H_M$  обсуждается ниже. Возвращаясь к прямому детектированию, отметим, что его существенным недостатком является применимость лишь для сильно поглощающих образцов, например ферромагнетиков. Поэтому во всех ЭПР-спектрометрах применяется модуляция сигнала, что позволяет значительно улучшить отношение сигнал/шум, поскольку вклад шума ограничен частотами, близкими к частоте модуляции. Различают два типа модуляции – мощности источника СВЧ-излучения и магнитного поля. Первый из них не нашел широкого применения вследствие технических сложностей. Поэтому в большинстве ЭПР-спектрометров используется модуляция магнитного поля, которая осуществляется помещением либо катушек Гельмгольца, либо аналогичных им устройств (12) с каждой стороны резонатора вдоль оси постоянного магнитного поля. Частото-

та модуляции обычно составляет 100 кГц, что обусловлено тем, что на этой частоте шум детектора гораздо меньше по сравнению с собственными шумами сигнала ЭПР.

Если магнитное поле модулируется с угловой частотой  $\omega_M$ , то на постоянное магнитное поле накладывается переменное поле  $0,5H_M \sin \omega_M t$ . Таким образом, в любой момент времени  $t$  мгновенное значение магнитного поля равно  $H_0 + 0,5H_M \sin \omega_M t$ . При прохождении через резонанс СВЧ-сигнал, поступающий на детектор (позиция 6 на рис.28), оказывается модулированными по амплитуде с той же частотой модуляции  $\omega_M$ , что и магнитное поле.

Обсудим влияние амплитуды модуляции на параметры наблюдаемой резонансной линии. Выбор оптимального значения  $H_M$  зависит от того, какой долей чувствительности можно пожертвовать для получения надежных данных о форме линии ЭПР и наоборот. Если важно иметь высокое разрешение и правильную форму линии, то величина  $H_M$  должна быть равна  $0,2\Delta H$  или даже менее. Однако, если на первом месте стоит чувствительность, необходимо увеличить значения  $H_M$  до достижения максимальной амплитуды производной поглощения. Разумный компромисс между чувствительностью и разрешающей способностью состоит в уменьшении величины  $H_M$  примерно в 4 раза по сравнению со значением, которое обеспечивает максимальную амплитуду производной поглощения, что соответствует примерно  $H_M = 0,4 \div 0,5\Delta H$ .

В ЭПР-спектрометрах для детектирования сигнала используются, в основном, кристаллические детекторы, как правило, на основе кремния. Кристаллический детектор демодулирует СВЧ-колебания, и на усилитель (7) ЭПР-сигнал поступает уже с частотой  $\omega_M$ . После усиления (7) сигнал подается на фазочувствительный детектор (8) для дальнейшего ослабления шума. Его схема показана на рис.32. Усиленный сигнал (7) смешивается с опорным сигналом от модулятора (13), снимаемым со вторичной обмотки трансформатора (рис.32). Если оба сигнала приходят в фазе, то результирующий сигнал максимален; если же они противоположны по фазе, то отклик – минимальный. На выходе фазочувствительного детектора результирующий сигнал выпрямляется и фильтруется через RC-цепочку (где  $C$  – емкость и  $R$  – сопротивление) (рис.32). Постоянная

времени фильтра дается произведением  $RC$ . При этом необходимо помнить, что время сканирования спектра ЭПР не должно быть меньше, чем выбранное экспериментатором значение постоянной времени, иначе это приведет к существенному искажению формы линии ЭПР.

Если величина  $H_M$  мала по сравнению с шириной линии ЭПР, то амплитуда детектируемого сигнала будет примерно пропорциональна наклону кривой поглощения в центральной точке модулирующего поля (рис.33). При изменении значения магнитного поля от  $H_a$  до  $H_b$  ток на кристаллическом детекторе варьируется от  $i_a$  до  $i_b$ . В центре резонансной кривой ток на детекторе равен нулю. В точках перегиба, где наклон кривой максимален, амплитуда сигнала тоже наибольшая. Таким образом, выходной сигнал при малых амплитудах модуляции  $H_M$  (которые не искажают форму линии поглощения) представляет собой первую производную сигнала поглощения. Знак изменения сигнала первой производной в левой и правой ветвях кривой зависит от установки фазы на фазочувствительном детекторе и полярности регистрирующего устройства.

## 2.2. Основные параметры и узлы ЭПР-спектрометра PS100.X

Измерения, предлагаемые для самостоятельной работы в данном пособии, выполняются на спектрометре типа EPR PS100.X. Он предназначен для регистрации спектров ЭПР твердых и жидких парамагнитных веществ в 3-см диапазоне длин волн ( $X$ -диапазон) и для определения параметров этих спектров. Спектрометр EPR PS100.X является компактным прибором персонального пользования с высоким уровнем автоматизации, полностью управляется компьютером и может быть использован для решения научных и прикладных задач в различных областях науки и техники. Ниже приведены его основные параметры:

1.	Рабочая частота	9,6 ГГц
2.	Чувствительность	$5 \cdot 10^{10}$ спин/Гц
3.	Относительная разрешающая способность	$2 \cdot 10^{-5}$
4.	Диапазон изменения индукции поляризуемого магнитного поля	0...7000 Гс
5.	Максимальная амплитуда развертки индукции поляризуемого магнитного поля	7000 Гс
6.	Нелинейность развертки поляризуемого магнитного поля	1%



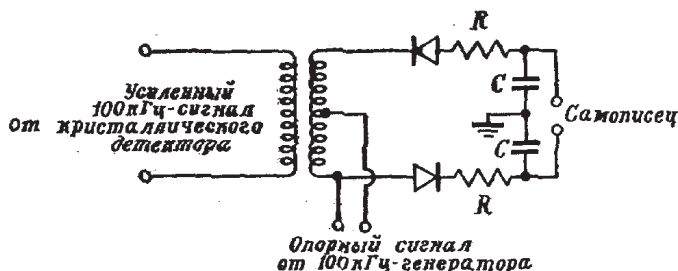


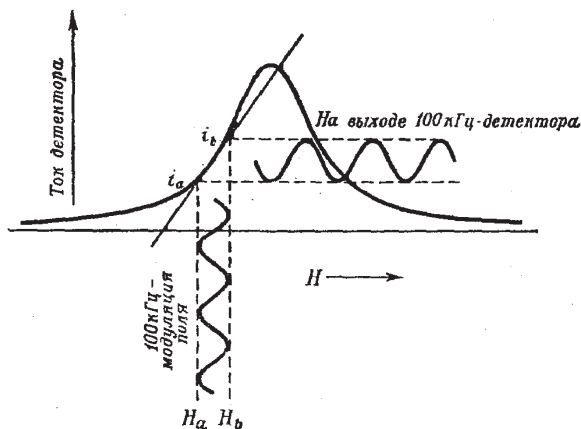
Рис.32. Схема фазочувствительного детектора

7.	Минимальная длительность развертки индукции поляризующего магнитного поля	30 сек.
8.	Диапазон изменения коэффициента усиления	$1 \dots 16 \cdot 10^3$
9.	Максимальная мощность СВЧ излучения, подводимая к рабочему резонатору	100 мВт
10.	Максимальное ослабление подводимой к рабочему резонатору мощности СВЧ излучения	40 дБ
11.	Частота модуляции индукции поляризующего магнитного поля	100 кГц
12.	Амплитуда модуляции индукции поляризующего магнитного поля	$4 \cdot 10^{-1} \dots 10$ Гс
13.	Тип рабочего резонатора	H102
14.	Ненагруженная добротность рабочего резонатора	5000
15.	Максимальный диаметр ампулы с исследуемым образцом	5 мм
16.	Температура исследуемого образца в рабочем резонаторе	40°C
17.	Время установления рабочего режима спектрометра после его включения	60 мин
18.	Продолжительность непрерывной работы	8 ч

При измерении в полях, индукция которых превышает 4000 Гс, необходимо работать с водяным охлаждением. При этом расход воды должен составлять примерно 0,25 л/мин.

Блок-схема спектрометра EPR PS100.X не имеет принципиальных отличий от блок-схемы типичного ЭПР-спектрометра, представленной на рис.28 (см. п.2.1). Используемый в EPR PS100.X-спектрометре СВЧ генератор выполнен на основе диода Ганна и имеет выходную мощность не менее 180 мВт.

Рабочий резонатор – прямоугольный с типом колебаний  $H_{102}$ . В теле резонатора имеются: сквозное отверстие, в которое вставляется кварцевая трубка, предохраняющая резонатор от возможных загрязнений; отверстия для введения в резонансную полость элементов подстройки связи и частоты (см. п.2.1); отверстие для облучения образца; углубления для размещения датчика Холла и датчиков температуры. Снаружи резонатора крепятся нагревательные элементы системы термо-



**Рис.33.** Влияние низкоамплитудной 100 кГц-модуляции поля на выходной ток кристаллического детектора. Статическое магнитное поле модулируется в пределах  $H_a$  и  $H_b$ , при этом ток через кристаллический детектор изменяется в пределах  $i_a$  и  $i_b$

стабилизации. Согласование подводящего волновода с резонансной полостью осуществляется изменением размеров отверстия связи с помощью элемента цилиндрической формы из посеребренной латуни, закрепленного на конце тefлонового стержня. Собственная частота резонатора регулируется изменением объема его резонансной полости за счет введения в нее латунного стержня.

Узлы согласования снабжены элементами электропривода, т.е. в приборе осуществляется автоматическая подстройка связи (АПС) и частоты (АПЧ). Устройство АПЧ обеспечивает автоподстройку частоты генератора СВЧ к частоте рабочего резонатора с точностью порядка  $3 \cdot 10^{-6}$ . Зона удержания резонанса составляет 20 МГц. Для модуляции магнитного поля внутри резонансной полости размещена петля модуляции, образованная двумя стержнями — круглым и плоским. Одни из концов стержней имеют электрический контакт с узкой стенкой резонансной полости, другие изолированы и выведены через тело резонатора и подключены к источнику тока модуляции.

Наряду с АПС и АПЧ резонатора в спектрометре присутствует еще одна система автоподстройки – система автоматической подстройки фазы (АПФ) сигнала на фазочувствительном детекторе, на первый вход которого поступает усиленный сигнал с кристаллического детектора, а на второй – сигнал от генератора модуляционных колебаний. АПФ осуществляется несколько раз до достижения точного согласования. Погрешность согласования фазы не превышает одного градуса.

Аттенюаторы, используемые в данном спектрометре, выполнены на основе резонансной диафрагмы, управляемой полупроводниковым диодом с  $p-i-n$ -структурой.

Интерфейс обеспечивает двунаправленный обмен данными между компьютером и спектрометром ЭПР. Для этого используются устройства ЦАП и АЦП.

На передней панели спектрометра ЭПР размещены:

- кнопка включения / выключения сети и связанный с ней светодиодный индикатор;
- стрелочный индикатор контроля уровня сигнала АПЧ и сигнала ошибки системы стабилизации магнитного поля;
- стрелочный индикатор контроля тока детекторов СВЧ;
- светодиодный индикатор настройки спектрометра;
- разъем для подключения частотомера с целью измерения частоты СВЧ излучения непосредственно во время измерений.

На задней панели спектрометра расположены:

- разъем для подключения компьютера;
- два штуцера для подвода воды, используемой для охлаждения электромагнита.

В правой боковой крышке спектрометра находится отверстие для освещения исследуемого образца. Верхняя крышка спектрометра имеет коническое углубление над резонатором. Внутри углубления расположен цанговый держатель ампулы с образцом. Цанговый держатель выполнен съемным, в распоряжении экспериментатора имеется целый набор таких держателей, что позволяет использовать для измерений ампулы различного диаметра. Для того, чтобы образец находился точно в центре резонатора, расстояние от верхнего края держателя до середины образца, лежащего в ампуле, должно быть равным 9,3 см. В гнездо крепления держателя может быть установлен

заливной сосуд Дьюара, что позволяет проводить измерения при температуре жидкого азота (77 К).

### **2.3. Программа для измерения спектров ЭПР.**

#### **Общие рекомендации по выбору параметров**

Программное обеспечение для спектрометра EPR PS100.X позволяет осуществлять регистрацию спектров ЭПР и производить простые математические операции с ними: увеличение масштаба, сглаживание шумов, корректировку на уровень фона, интегрирование и дифференцирование сигнала. Отметим, что аналогичные операции можно выполнять и с использованием других компьютерных программ. Например, можно для этих целей порекомендовать программу «Origin», которая наряду с достаточным набором разных математических операций имеет также хороший выбор графического дизайна. Для преобразования данных, полученных в процессе измерения в текстовом формате с расширением .spe, в данные, имеющие цифровой формат с расширением .dat, необходимо задействовать программу «Coder.exe» по следующей схеме. Щелкнуть левой клавишей мыши на кнопку «Пуск» в левом нижнем углу рабочего стола «Windows». Затем выбрать операцию «Выполнить». В появившейся на экране командной строке набрать адрес пути, по которому находится программа Coder.exe и экспериментальные файлы. Затем ввести имя программы, имя файла, полученного при измерении, и имя файла, в который он трансформируется. Пример: D:\EPR\Experiment\Coder.exe\_rog-Si.spe\_rog-Si.dat. Убедившись, что все записано правильно, нажать клавишу «Enter». После этого операция конвертирования завершена, и в указанной директории появится файл с расширением .dat.

Теперь вернемся собственно к самой программе регистрации спектров ЭПР. На рабочем столе «Windows» расположен значок Eprcmd16.exe. Для запуска программы необходимо дважды щелкнуть мышью по этому значку. Программа запущена, при этом во весь экран развернется рабочая панель. В правом верхнем углу панели отображается информация, в какой позиции находится курсор, т.е. можно легко измерить значение напряженности магнитного поля и интенсивности линии ЭПР (расстояние по вертикали между максимумом и миниму-

мом производной сигнала поглощения ЭПР) в любой точке спектра. А при регистрации спектра ЭПР в самой нижней части экрана высвечивается информационная строка, показывающая, какое по счету сканирование из общего числа заданных осуществляется в данный момент времени.

Строка меню **File** имеет следующие команды: *New* – создать новый файл для записи спектра ЭПР; *Open* и *Close* – открыть и закрыть уже существующий файл со спектром ЭПР; *Save* и *Save as* – сохранить его в определенном месте на диске и с определенным именем, соответственно; *Print* – напечатать спектр ЭПР, выведенный на экран; *Exit* – выход из программы.

Команды из строки меню **View** позволяют отображать спектр ЭПР полностью (*Whole spectrum*), растягивать его вдоль вертикальной оси при малой интенсивности сигнала (*Vertical stretch*) и также определять некоторые параметры линии ЭПР (*Sp. line params*): интенсивность линии ЭПР, ее ширину, площадь под кривой поглощения, рассчитанную на 1 Гс.

Следующая строка меню **EPR** содержит такие команды, как *Start registration* – запись спектра ЭПР, *Pause scan* – пауза во время сканирования спектра, *Stop scan* – остановка записи спектра, *Continue scan* – продолжение записи спектра, и, наконец, *Offset* – установка нулевого уровня спектра ЭПР.

Рассмотрим более подробно первую и самую важную команду строки меню **EPR** – *Start registration*. При ее запуске на экране монитора появляется окно с набором параметров, которые необходимо задать самостоятельно, учитывая физические свойства исследуемого объекта. Итак, в первой и второй строках необходимо указать центр ( $H_0$ ) и диапазон развертки ( $\Delta H_p$ ) магнитного поля, соответственно. Если заранее не известно, при каком значении магнитного поля происходит резонанс, необходимо прописать пробный спектр ЭПР во всем диапазоне изменения магнитного поля:  $0 \div 7000$  Гс. Удобнее это сделать, разбив его на части, например, первый спектр с  $H_0 = 300$  Гс и  $\Delta H_p = 600$  Гс (это значит, что спектр будет сканироваться в интервале от 0 до 600 Гс) и т.д. Отметим, что не следует выбирать слишком большой интервал  $\Delta H_p$ , если в спектре имеется лишь одиночная линия, поскольку число измеряемых точек в спектре постоянно и равно 4096. Таким обра-

зом, чем больше выбирается диапазон сканирования магнитного поля, тем менее точно будет прописана сама линия ЭПР.

В третьей строке окна с набором параметров требуется ввести длительность одного сканирования, а в четвертой строке – число сканирований  $n$ . При малых временах сканирования структура спектра не успевает прописаться достаточно четко. Поэтому для одиночной линии ЭПР надо выбирать как минимум 1 минуту, а для сложной структуры спектра ЭПР (содержащей, например, компоненты СТВ) необходимо задать 2–3 минуты. При выборе  $n$  следует учитывать, что интенсивность сигнала ЭПР увеличивается в  $n$  раз, тогда как амплитуда шумов возрастает всего в  $\sqrt{n}$  раз. Поэтому для достаточно слабых сигналов  $n$  должно быть достаточно большим – порядка 100 и больше. В то же время, следует иметь в виду, что некоторые образцы содержат парамагнитные центры, которые в течение короткого времени могут превращаться из одной формы в другую. Поэтому длительное сканирование в таком случае нецелесообразно.

Далее рассмотрим такой важный параметр как амплитуда модуляции (см. п.2.1), который задается в мГц. Если известна ширина линии сигнала ЭПР  $\Delta H$ , то величина  $H_M$  задается, исходя из того, что важнее – как можно более точно прописать структуру спектра ЭПР, или выиграть в чувствительности (см. п.2.1). Если же величина  $\Delta H$  для исследуемого объекта заранее не известна, необходимо найти ее самостоятельно. Для этого надо прописать серию спектров ЭПР при широком наборе  $H_M$ , начиная с максимального значения 10000 мГц, и каждый раз при этом измеряя  $\Delta H$ . Начиная с некоторого значения  $H_M$ , величина  $\Delta H$  больше не меняется; это и есть правильно определенное значение  $H_M$ , не уширяющее  $\Delta H$ .

Следующий параметр задает мощность микроволнового излучения в резонаторе (*Power atten.*), которая выражается в децибелах (dB). При регистрации спектров ЭПР, как уже отмечалось, следует избегать эффекта насыщения (см. пп.1.6, 1.7). Если заранее неизвестно, при каких значениях мощности сигнал ЭПР насыщается, необходимо найти их экспериментально. Для этого следует измерить зависимость интенсивности сигнала ЭПР от уровня мощности  $I(\sqrt{P})$  и построить ее графически.

В отсутствие насыщения  $I(\sqrt{P})$  имеет линейный характер (см. п.1.7). Для перехода от дВ к единицам мощности можно использовать следующее соотношение:

$$x \text{ дВ} = 10 \log \frac{P_{\max}}{P_x} \text{ или } P_x = \frac{P_{\max}}{10^{\frac{x \text{ дВ}}{10}}}, \quad (34)$$

где  $P_{\max}$  – максимальная мощность СВЧ излучения, подводимая к рабочему резонатору,  $P_x$  – текущее значение мощности СВЧ излучения, соответствующее числу дВ  $x$ , задаваемому в строке *Power atten*.

Параметр усиления (*Power gain*) определяется таким образом, чтобы измеряемый спектр оптимально размещался на рабочей панели. Не допускается выход максимума и минимума линии ЭПР за пределы рабочего экрана. Отметим, что, например, запись 5E2 в программе обозначает  $5 \cdot 10^2$ .

И, наконец, программа позволяет выбирать, в какой фазе записывать измеряемый сигнал ЭПР (*Signal phase*): 0 градусов (соответствует записи производной линии поглощения как слева максимум, справа минимум); или 180 градусов (слева минимум, справа максимум).

С правой стороны в окне *Registration parameters* имеются следующие команды. Команда *UHF adjusting* осуществляет пересылку всех заданных экспериментатором параметров спектрометру ЭПР и автоматическую настройку его в резонанс. Прибор готов к работе, когда на его передней панели загорается зеленая лампочка *Ready*. При изменении значения какого-либо параметра (при условии, что положение ампулы с образцом в резонаторе осталось неизменным) достаточно задать команду *Send only*, которая отсылает новые значения параметров от компьютера к прибору.

Когда все параметры заданы, переданы ЭПР-спектрометру, и он готов к работе, необходимо задать команду *Ok*, запускающую регистрацию спектра ЭПР. По окончании измерений выбрать команду *Cancel*.

Строка меню **Batch** содержит всего одну команду *Run*, которая позволяет запустить любую дополнительную программу для обработки спектров ЭПР.

Команды из строки меню **Transform** представляют собой набор простых математических операций, которые можно осуществлять со спектрами ЭПР. Перечислим их: *Smooth* – сглаживание шумов, *Integrate* – интегрирование линии ЭПР, *Derive* – дифференцирование линии ЭПР, *Baseline correction* – задание базовой линии (фона спектра), *Accept* – вычитание из спектра ЭПР фона, *Cancel* – отмена какой-либо операции, *Restore* – возврат к первоначальному виду спектра ЭПР.

Строка меню **Options** содержит команду *Hardware*, при запуске которой отображается информация, к какому порту компьютера подключен ЭПР-спектрометр.

Далее, строки меню **Window** и **Help** содержат набор команд, аналогичных многим стандартным компьютерным программам (Word, Origin, Excel и др.). Это команды *Cascade* – окошки со спектрами ЭПР (если таковых несколько) располагаются каскадом; *Tile* – спектры расположены один под другим; *Arrange Icons* – окошки располагаются по порядку; *Minimize All* – свернуть (т.е. минимизировать размер) окошки со спектрами ЭПР; *Content* – описание программного обеспечения ЭПР-спектрометра PS100.X (на английском языке); *About* – информация об авторе данной программы ЭПР.

В заключение отметим, что дальнейшую обработку спектров ЭПР можно осуществлять с использованием как различных стандартных программ (таких, как Origin, Mathcad и др.), так и программ, написанных самостоятельно.



### 3. Упражнения

#### 3.1. Знакомство с устройством и порядком работы на ЭПР-спектрометре

Перед началом выполнения данных упражнений необходимо внимательно изучить, используя п.2 данного пособия, принципы устройства и расположение органов управления ЭПР-спектрометра EPR PS100.X. При необходимости можно также использовать его описание.

Порядок работы на ЭПР-спектрометре EPR PS100.X.

1. Включить кнопку сетевого включателя, при этом должен засветиться светодиодный индикатор «сеть».

2. Включить компьютер.

3. Через 4 минуты осуществляется автоматическое согласование частоты и связи рабочего резонатора, при этом должен засветиться светодиодный индикатор настройки (красный), а ток детектора СВЧ установится примерно на уровне 50 мкА.

После этого спектрометр в принципе готов к работе, хотя оптимальный режим измерений будет достигнут только после термостабилизации датчика Холла, блока управления магнитным полем и рабочего резонатора. Оптимальный режим достигается в среднем через 60 минут. До этого времени можно проводить оценочные измерения, а также осуществлять выбор параметров регистрации.

4. Надеть на ампулу с образцом соответствующий ее диаметру держатель так, чтобы расстояние от верхнего конца держателя до середины образца составляло 9,3 см. Это обеспечит положение образца в центре резонатора. В данном упражнении для ознакомительных целей используется стандартный в ЭПР спектроскопии образец: дифенил-пикрилгидразил (ДФПГ). Аккуратно вставить ампулу с образцом и держателем в резонатор и закрепить специальным фиксатором с резьбой (фиксатор необходимо надеть сверху на ампулу и осторожно поворачивать по часовой стрелке до упора).

4. Запустить программу для регистрации спектров ЭПР. Определить с учетом рекомендаций п.2.3 параметры измерения. Прописать спектр ЭПР ДФПГ.

*Примечание 1*

Спектр ЭПР ДФПГ имеет вид одиночной симметричной линии с  $g = 2,0037 \pm 0,0002$ .

*Примечание 2*

После конвертирования измеренного спектра ЭПР с использованием программы Coder.exe (см. п.2.3) магнитное поле отсчитывается в относительных единицах. Необходимо пересчитать его в единицы измерения магнитного поля. Это можно сделать, например, с помощью программы «Origin», выделив предварительно столбец  $A(x)$  в таблице с данными, и выбрав операцию *Set Column Values*. Далее необходимо сделать следующую операцию:

$$\text{col}(A) = (\text{col}(A) / 4096)\Delta H_p + (H_0 - \Delta H_p / 2),$$

где  $\Delta H_p$  – выбранный в эксперименте диапазон сканирования магнитного поля.

### 3.2. Измерение спектра ЭПР ионов $\text{Mn}^{++}$ в твердотельной матрице

Ионы  $\text{Mn}^{++}$ , содержащиеся в качестве примеси в оксиде магния, используются в ЭПР-спектроскопии в качестве эталонного стандарта для определения, как правило,  $g$ -факторов дефектов в исследуемых образцах. Поскольку ядро марганца имеет спин  $I = \frac{5}{2}$ , то в результате взаимодействия с ним неспаренного электрона линия ЭПР расщепляется на 6 компонент  $\left(2 \cdot \frac{5}{2} + 1\right)$  (см. п.1.3).

Использование спектра ЭПР  $\text{MgO}$  с  $\text{Mn}^{++}$  для оценки  $g$ -факторов различных исследуемых веществ базируется на очевидном равенстве (предполагается, что эталон и исследуемый образец находятся в одной ампуле при измерении):

$$h\nu = g_x \mu_B H_x = g_{\text{Mn}} \mu_B H_{\text{Mn}}, \quad (35)$$

где  $g_x$ ,  $g_{\text{Mn}}$  –  $g$ -факторы искомого сигнала и линии от ионов  $\text{Mn}^{++}$ ,  $H_x$ ,  $H_{\text{Mn}}$  – значения магнитного поля в максимуме спектра поглощения (или в месте обращения первой производной в нуль) для искомого сигнала и линии от  $\text{Mn}^{++}$ .

Отсюда следует, что искомый  $g$ -фактор равен:

$$g_x = \frac{g_{Mn} H_{Mn}}{H_x}. \quad (36)$$

Использование эталона с ионами  $Mn^{++}$  дает более точный результат по сравнению с прямым вычислением по формуле  $h\nu = g\mu_B H$  (см. ниже) в связи с погрешностями измерения величин частоты и магнитного поля, которые в нее входят.

Порядок выполнения упражнения:

1) Включить ЭПР-спектрометр согласно рекомендациям п.3.1.

2) Поместить в ампулу порошок  $MgO$ , содержащий в качестве примеси ионы  $Mn^{++}$ , и надеть на ампулу соответствующий ее диаметру держатель так, чтобы расстояние от верхнего конца держателя до середины образца составляло 9,3 см. Это обеспечит положение образца в центре резонатора. В дальнейшем следует соблюдать это условие для всех измерений.

3) Аккуратно вставить ампулу с образцом и держателем в резонатор и закрепить специальным фиксатором с резьбой (фиксатор необходимо надеть сверху на ампулу и осторожно поворачивать по часовой стрелке до упора).

4) Запустить программу для регистрации спектров ЭПР. Выбрать с учетом рекомендаций п.2.3 параметры измерения. Прописать спектр ЭПР образца  $MgO$ , содержащего в качестве примеси ионы  $Mn^{++}$ .

5) К специальному разъему на передней панели спектрометра присоединить частотомер, работающий в гигагерцовом диапазоне. Измерить частоту источника микроволнового излучения.

6) С использованием формулы  $h\nu = g\mu_B H$  рассчитать значение  $g$ -факторов для третьей и четвертой линий в спектре ионов  $Mn^{++}$ . Сравнить с табличными значениями, которые составляют  $g_3 = 2,0328 \pm 0,0003$  и  $g_4 = 1,9812 \pm 0,0003$ .

7) Результаты измерений должны быть представлены в виде спектра ЭПР (либо первая производная линии поглощения, либо линия поглощения). По оси абсцисс должно быть отложено магнитное поле (см. примечание к п.4.1). На рисунке также указать стрелками около соответствующих линий вычисленные значения  $g$ -факторов.

### **3.3. Исследование анизотропии $g$ -фактора нанокристаллов кремния в слоях мезопористого кремния**

В работе исследуются пленки мезопористого кремния, окисленные естественным образом (путем выдержки образцов на воздухе в течение месяца).

Порядок выполнения упражнения

1. Пленку мезопористого кремния приклеить на специальный плоский кварцевый держатель. Процедуру размещения образца в резонаторе выполнять аналогично предыдущему упражнению. Выбрать амплитуду модуляции и другие параметры, за исключением мощности СВЧ-излучения, согласно указаниям п.2.3.

2. Получить серию зависимостей  $I(\sqrt{P})$  для окисленного мезопористого кремния. Для этого прописать спектры ЭПР при следующих значениях микроволновой мощности в децибеллах: 2, 5, 10, 15, 20 и 25. Построить график  $I(\sqrt{P})$ . Выбрать значение микроволновой мощности, при котором отсутствует насыщение и амплитуда сигнала ЭПР максимальна (расстояние между максимумом и минимумом производной сигнала) (см. п.2.3).

3. Прописать серию спектров ЭПР при различной ориентации плоскости образца относительно направления внешнего постоянного магнитного поля. Измерения выполнить с шагом  $10^\circ$ . Использовать параметры (значения мощности и амплитуды модуляции, полученные в предыдущих пунктах).

4. Выбрать спектр ЭПР с наибольшим количеством линий и повторить его регистрацию, предварительно, закрепив рядом с образцом эталон с ионами марганца.

5. Прописать спектр ЭПР эталонного образца  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при тех же параметрах, что и исследуемый образец в п.4 данного упражнения.

6. Используя полученные в пп.4, 5 данного упражнения экспериментальные данные определить значения  $g$ -фактор, ширину линий и концентрацию спиновых центров (см. упр.3.2 и Приложение).

### **3.4. Исследование анизотропии $g$ -фактора и сверхтонкого взаимодействия легированного азотом нанокристаллического диоксида титана**

Порядок выполнения упражнения

1. Процедуру размещения образца в резонаторе выполнять аналогично упражнениям 3.1–3.3. Выбрать амплитуду модуляции согласно указаниям п.2.3.

2. Получить серию зависимостей  $I(\sqrt{P})$ . Для этого прописать спектры ЭПР при следующих значениях микроволновой мощности в децибеллах: 2, 5, 10, 15, 20 и 25. Построить график  $I(\sqrt{P})$ . Выбрать значение микроволновой мощности, при котором отсутствует насыщение и амплитуда сигнала ЭПР максимальна (расстояние между максимумом и минимумом производной сигнала) (см. п.2.3).

3. Прописать спектр ЭПР. Его анализ выполнить в программе «SimFonia». Работа с данной программой описана в следующем упражнении.

### **3.5. Ознакомление с работой программы «SimFonia»**

Компьютерное моделирование спектров ЭПР в настоящее время является основным методом их анализа. Суть данного метода заключается в расчете теоретического спектра по заданным параметрам, таким как  $g$ -фактор, тип и число магнитных ядер, величины констант СТВ, ширина и форма линий. Варьированием параметров необходимо добиться того, чтобы расчетный спектр как можно лучше совпадал с экспериментальным.

Программное обеспечение SimFonia состоит из трех программ – Acquisit, Winepr и Simfonia. Программа Acquisit предназначена для просмотра ЭПР-спектров. Программа Winepr служит для манипуляций со спектрами, такими как вычитание базовой линии, интегрирование, алгебраические действия и т.п. Программа Simfonia предназначена для симулирования спектров. Программы Winepr и Simfonia предназначены для исполнения в среде Win16 (Windows 3.1), что несет с собой ряд ограничений. Так, максимальная длина имени файла составляет 8 символов, этого же правила следует придерживаться-

ся при задании имен папок. Также нежелательно в именах файлов использовать русские буквы и специальные символы. При запуске под современными операционными системами (Windows XP и выше) из-за частичной несовместимости возможно аварийное завершение программы.

Программа SimFonia предоставляет возможность симулирования изотропных спектров и анизотропных спектров с беспорядочно ориентированными молекулами (т.е. в стеклообразной матрице растворителя или в порошке).

Для работы с программой необходимо, прежде всего, загрузить экспериментальный спектр. Эта операция может быть осуществлена непосредственно из программы Aquisit или из меню File → Load experiment spectrum. После загрузки спектра необходимо перейти в меню Instrument Parameters (кнопка «I») и задать частоту СВЧ-излучения и диапазон сканирования поля (можно нажать кнопку «Get Exp Parameters» для автоматического извлечения параметров из экспериментального спектра). Флажок «Signal Channel» должен быть снят.

*Для симулирования изотропного спектра* из выпадающего меню на панели инструментов выбрать «Solution». Перейти в меню «Hamiltonian Parameters» (кнопка «H»). Нажатием кнопки «Exp» рядом с окном «g-factor» перейти к интерактивному определению g-фактора. Необходимо движением мыши совместить вертикальную линию с центром спектра, нажатие правой кнопки фиксирует положение маркера. При необходимости можно увеличить необходимый участок спектра нажатием на кнопку «Scale».

Для задания констант СТВ необходимо нажать кнопку «Get Element» и выбрать необходимый элемент из Периодической системы и нажать кнопку «ОК». Параметры магнитных ядер будут скопированы в окно «Hamiltonian Parameters». Необходимо задать число ядер («Nuclei») и величины констант СТВ для каждого магнитного изотопа (поле «A»). Нажатие кнопки «Exp» справа от поля «A» позволяет перейти к интерактивному заданию константы СТВ, которая определяется как расстояние между двумя маркерами в виде вертикальных линий. Положение маркеров определяется перемещением мыши, нажатие левой кнопки переключает маркеры, нажатие правой кнопки фиксирует заданную величину константы СТВ.

В случае нескольких магнитных изотопов величины констант СТВ должны быть пропорциональны их ядерному  $g$ -фактору (поле « $g$ -Factor»). Нажатие кнопки «Insert» добавляет элемент в систему, кнопка «Delete» удаляет выбранный элемент. Флажок «Third Order» в общем случае должен быть установлен. После добавления всех элементов в систему необходимо нажать кнопку «OK» и вернуться в основное меню программы.

Перейти в меню «Shape Parameters» (кнопка «S»). В поле «Lorentzian / Gaussian» задать форму линии (0 – чисто Лоренцева форма, 1 – чисто Гауссова, промежуточное значение – их комбинация), для органических радикалов значения обычно лежат в диапазоне 0,0–0,2. В поле «Linewidth» задать ширину линии. Нажатием кнопки «OK» установить параметры и вернуться в главное меню программы. Запустить симуляцию (кнопка «RUN»). Корректность симуляции производится путем вычитания расчетного спектра из экспериментального. Для этого необходимо вызвать меню манипуляций со спектрами (Operation → Algebra), выбрать знак операции («–») и подбором параметра «Factor» установить равные пиковые интенсивности экспериментального и расчетного спектров. Подбором параметров необходимо добиться минимальной разницы между экспериментальным и расчетным спектром (для удобства можно наложить спектры друг на друга, View → Overlay). Рекомендуемый порядок подбора параметров:  $g$ -фактор (центры спектров должны совпасть), затем константы СТВ в порядке уменьшения, затем ширина и форма линии.

Для анизотропных спектров ЭПР из выпадающего меню на панели инструментов выбрать «Powder». В отличие от спектра в растворе, интерактивное определение параметров не применяется, компоненты  $g$ -тензора,  $A$ -тензора и спин магнитного ядра задаются вручную. Помимо этого, необходимо задать параметры «Number of Theta» и «Number of Phi», определяющими число возможных ориентаций парамагнитного центра относительно направления внешнего магнитного поля в сферической системе координат. Минимально необходимое число ориентаций сильно зависит от ширины линии, при недостаточном их количестве в спектре возникают «паразитные» линии, в то время как увеличение количества ориентаций пропорционально увеличивает время симулирования.

## Приложение

### Методика расчета концентрации спиновых центров

В качестве примера рассмотрим расчет концентрации спиновых центров в образце с использованием стандартной графической программы «Origin». Аналогичные рассуждения справедливы для любой другой программы как стандартной, так и написанной самостоятельно. Используя рекомендации п.2.3, экспериментальные данные представляются в виде таблицы из двух столбцов  $A(x)$  (магнитное поле) и  $B(y)$  (интенсивность сигнала ЭПР) и/или графически. Для расчета нам потребуется два спектра: от эталонного образца  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и от исследуемого (например, окисленного пористого кремния). Начнем с эталона. Сначала необходимо проверить, совпадает ли уровень шума в спектре с нулевым уровнем. Если нет, измерить курсором величину, на которую сдвинут спектр ЭПР по отношению к нулевой линии  $y = 0$ , и вычесть ее из столбца  $B(y)$ , предварительно выделив его и используя операцию *Set Column Values*. Затем добавить в таблицу данных еще один столбец  $C(y)$  (для этого воспользоваться правой клавишей мыши и операцией *Add New Column*). Скопировать в него содержимое столбца  $B(y)$ . После этого, используя опять операцию *Set Column Values*, задать в командной строке операцию интегрирования:

$$\text{col}(C) = \text{col}(B)[i] + \text{col}(C)[i - 1].$$

Причем нумерация порядкового индекса  $i$  должна начинаться с двух ( $i = 2 \dots 4096$ ). В результате интегрирования первой производной линии поглощения (столбец  $B(y)$ ), мы получим саму кривую поглощения ЭПР (столбец  $C(y)$ ). Далее, задав курсором начало и конец интегрирования на графике, осью  $x$  которого является столбец  $A(x)$ , а осью  $y$  столбец  $C(y)$ , и выбрав операцию интегрирования в строке меню *Analysis/Calculus/Integrate*, получим численное значение  $S_{\text{эт}}$ , представляющее собой площадь под кривой поглощения эталонного образца. Аналогичную операцию необходимо проделать со столбцами данных исследуемого образца. Если в спектре присутствует искажающая его базовая линия, ее необходимо вычесть, воспо-



льзовавшись соответствующей командой в программе регистрации спектров ЭПР или в программе «Origin». В результате получим численное значение  $S_x$  площади под кривой поглощения исследуемого образца. Далее, используя очевидное соотношение:

$$\frac{S_{\text{эт}}}{S_x} = \frac{N_{\text{эт}}^{abc}}{N_x^{abc}},$$
 получим выражение для абсолютной

концентрации спиновых центров исследуемого образца:

$$N_x^{abc} = \frac{N_{\text{эт}}^{abc} S_x}{S_{\text{эт}}}. \text{ Напомним, что абсолютная концентрация}$$

спиновых центров в эталоне составляет  $N_{\text{эт}} = (6,0 \pm 0,2) \cdot 10^{18}$ .

Абсолютная концентрация спинов, как уже отмечалось выше, мало информативна. Поэтому необходимо пересчитать полученное значение либо на единицу массы, либо на единицу объема или площади поверхности, т.е.  $N_x$  будет, соответственно, равно:

$$\begin{aligned} N_x &= \frac{N_x^{abc}}{m} (\text{спин} / \text{г}) = \frac{N_x^{abc}}{V} (\text{спин} / \text{см}^3) = \\ &= \frac{N_x^{abc}}{S} (\text{спин} / \text{см}^2). \end{aligned}$$

\* \* \*

## Список рекомендуемой литературы

1. Д.Вертц, Д.Болтон. *Теория и практические приложения метода ЭПР*. «Мир», М., 1975.
2. Rieger P.H. *Electron Spin Resonance. Analysis and Interpretation*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2007.
3. Ч.Пул. *Техника ЭПР-спектроскопии*. «Мир», М., 1970.
4. А.Б.Ройцин, В.М.Маевский. *Радиоспектроскопия поверхности твердых тел*. «Наук. Думка», К., 1992.
5. М.В.Власова. *Радиоспектроскопические свойства неорганических материалов. Справочник*. «Наук. Думка», К., 1987.
6. К.В.Шалимова. *Физика полупроводников*. «Энергоатомиздат», М., 1985.
7. Е.А.Константинова. *Исследование фотоэлектронных свойств пористого кремния*. Диссертация, МГУ, М., 2007.