

Автор благодарен Е.Н. Мохову за предоставление кристаллов, А.Г.Остроумову за помощь в изготовлении образцов, В.Н. Богомолову и Е.К. Кудинову за полезные обсуждения.

### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Zidan Wang, Nanzhi Zou, Jinzhong, Pang, Changde Gong // Sol. State. Commun. 1987. V. 64. N 4. P. 531-533.
- [2] Гейликман Б.Т. // УФН. 1966. Т. 88. В. 2. С. 327-345.
- [3] Дубровский Г.Б. // ФТТ. 1971. Т. 13. В. 8. С. 2505-2507.
- [4] Дубровский Г.Б., Пикус Ф.Г.// ФТТ. 1989. Т. 31. В. 1. С. 19-23.
- [5] Богомолов В.Н., Задорожный А.И., Павлова Т.М., Петрановский В.П., Подхалюзин В.П., Холкин А.Л. // Письма в ЖЭТФ. 1980. Т. 31. В. 7. С. 406-409.

Физико-технический институт  
им. А.Ф. Иоффе АН СССР,  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
19 июля 1990 г.

Письма в ЖТФ, том 17, вып. 1

12 января 1991 г.

09; 12

© 1991

### ЭПР ИЗОБРАЖЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ С МАКРОСКОПИЧЕСКОЙ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ

Б.Ф. Алексеев, М.Б. Гайфуллин,  
А.Б. Тихонов

ЭПР томографии посвящается большое число работ (см., например, [1]). Интерес к этому приложению метода ЭПР обусловлен необходимостью контроля во многих технологических процессах и в научных исследованиях распределения парамагнитных центров (ПЦ) по объему твердого образца. Традиционные методы ЭПР томографии [1] позволяют решать эту задачу с приемлемыми для практических нужд пространственным разрешением и чувствительностью, но дают лишь интегральную картину распределения центров по объему, не допуская возможности разделения их по принадлежности к кристаллическим или неупорядоченным мелкодисперсным (с размерами час-

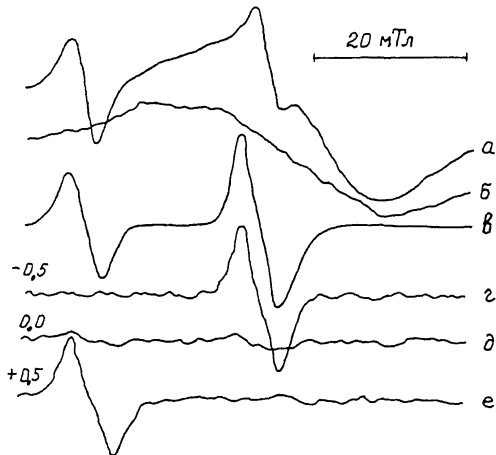


Рис. 1. Спектры ЭПР модельного образца из двух одинаковых кристаллов  $Al_2O_3 \langle Cr \rangle$  с неколлинеарными осями симметрии и порошкообразного  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ , заполняющего пространство между кристаллами (а-е — пояснения в тексте).

тиц менее пространственного разрешения метода) состояниям. Однако задача такого разделения довольно актуальна: она возникает при необходимости обнаружения кристаллитов в неупорядоченных парамагнитных матрицах и определении пространственных границ кристаллитов, при обнаружении макроскопических неупорядоченных парамагнитных включений и установлении их локализации в парамагнитных кристаллах, при исследовании динамики роста кристаллов и в других случаях.

Ниже описывается метод получения ЭПР изображения пространственного распределения ПЦ, обладающих только анизотропией в макрообъеме какого-либо параметра спин-гамильтониана ( $g$  — фактора, энергий тонкого и сверхтонкого взаимодействий), характерной, следовательно, только для кристаллической фазы объекта. Метод основан на совместном использовании известной стационарной модификации метода Хиншоу [2, 3] с осциллирующими градиентами магнитного поля (ГМП) (в современной литературе [4, 5] его называют методом чувствительной плоскости, линии, точки) и метода ориентационно-модулированного ЭПР (ОМ ЭПР) [6, 7]. Отметим, что „классический” вариант метода Хиншоу для целей ЭПР томографии использован ранее в работах [8, 9].

Суть метода обсудим для его наиболее простой модификации — варианта „чувствительная плоскость”, перпендикулярная статическому однородному магнитному полю  $B_0$  (оси  $z$ ). На исследуемый объект воздействуют магнитными полями вида

$$B(z, t) = i \vec{B}_m \cos \omega_m t + \vec{k}(z G_{zz} \cos \omega_m t + B_0), \quad (1)$$

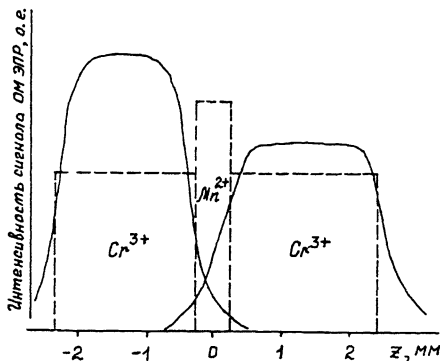


Рис. 2. ОМ ЭПР изображение  $z$ -распределения плотности ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в модельном образце.

где  $\vec{i}, \vec{k}$  - орты по осям  $x, z$  лабораторной системы координат (нуль оси  $z$  отвечает положению чувствительной плоскости);  $B_m$  - амплитуда „перпендикулярного” модулирующего поля;  $G_{zz} = \partial B_z / \partial z$  - компонента тензора ГМП (другие компоненты здесь несущественны [5]). В (1) не включено необходимо присутствующее стационарное СВЧ поле, индуцирующее переходы ЭПР.

При наличии ГМП  $G_{zz}$  в окрестности точки  $z = 0$  выделяется „чувствительный” слой толщиной  $\Delta z \approx \Delta B / G_{zz}$ , где  $\Delta B$  - ширина линии ЭПР. Все резонансные ПЦ, находящиеся в объеме этого слоя, при использовании традиционной методики детектирования ЭПР обуславливают вклад в интенсивность сигнала ЭПР. Если, однако, использовано перпендикулярное однородное модулирующее поле  $B_m(t) = \vec{i} B_m \cos \omega t$ , как в (1), то достигается ориентационная модуляция (ОМ) резонансных условий только для ПЦ в чувствительном слое, обладающих магнитоанізотропными взаимодействиями. Последующее стандартное синхронное детектирование сигнала ЭПР на частоте ОМ при условии  $B_m \ll B_0$  позволяет выделять только анизотропную составляющую спектра ЭПР, связанную с ПЦ в кристаллитах. Изотропные составляющие, обусловленные ПЦ в неупорядоченных частях слоя, полностью подавляются [6, 7]. Перемещая „чувствительный” слой вдоль оси  $z$ , получают, следовательно, ЭПР изображение распределения только ПЦ с магнитной анизотропией вдоль этого направления. Обобщение метода на случай чувствительной линии и точки осуществляется традиционным способом [3-5].

Для экспериментальной проверки метода в резонатор стандартного спектрометра ЭПР X-диапазона с рабочей модой  $\text{TE}_{011}$  были введены дополнительные штыри для создания „перпендикулярного” модулирующего поля  $B_m(t)$ , питаемые током на частоте  $\omega / 2\pi = 100$  кГц. Кроме того, в центре резонатора размещена пара встречно включенных градиентных катушек из 10 витков каждая, намотанных в два слоя проводом  $\phi 0.3$  мм. Радиусы катушек  $R_1 \approx R_2 \approx$

1,6 мм, расстояние между катушками 1,6 мм. Катушки питались током на частоте  $\omega_m / 2\pi = 50$  Гц. При амплитуде тока 4,2 А в центре катушек  $G_{zz} \approx 2,3$  Тл/м. Однородность ГМП для таких экспериментов не требуется [4, 5]. Штыри и катушки ухудшали добротность резонатора в 5–7 раз.

Модельным образцом служил цилиндр из монокристаллического рубина с 0,3%  $Cr^{3+}$  длиной 4,8 мм, диаметром 2,3 мм с поперечным распилом посередине толщиной 0,6 мм, заполненным мелкодисперсным  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ , обуславливающим в обычном спектре ЭПР широкую изотропную линию ( $\Delta B \approx 20$  мТл). Оси симметрии двух блоков рубина были взаимно повернуты для разделения спектральных линий блоков по частоте (полю). Положение чувствительной плоскости изменялось перемещением образца вдоль оси  $z$ , погрешность позиционирования образца  $\pm 0,1$  мм.

На рис. 1 представлен ряд спектров ЭПР модельного образца, демонстрирующий возможности обсуждаемого комбинированного метода ЭПР томографии. Здесь кривая а – обычный (с параллельной модуляцией) спектр ЭПР образца при  $G_{zz} = 0$ . На одну из двух узких ( $\Delta B \approx 3$  мТл) тонкоструктурных линий ЭПР ионов  $Cr^{3+}$  от двух блоков рубина накладывается широкая интенсивная линия ЭПР ионов  $Mn^{2+}$  порошкообразного  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ . Кривая б – также обычный спектр ЭПР, но записанный с ГМП  $G_{zz} \approx 2,3$  Тл/м и положением чувствительной плоскости на границе порошка  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$  и одного из блоков рубина. Видно, что в этих условиях наблюдается только широкая линия ионов  $Mn^{2+}$ , вклад в интенсивность спектра от ионов  $Cr^{3+}$  рубина практически отсутствует. Это связано с тем, что ширина  $\Delta z = \Delta B / G_{zz}$  „чувствительного“ слоя для  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$  намного больше, чем для рубина, и вклад в интенсивность спектра ЭПР, по которой в последующем могло бы быть восстановлено  $x$ -распределение ПЦ, обусловлен, в основном, ионами  $Mn^{2+}$ .

Кривая в на рис. 1 – спектр ОМ ЭПР (т.е. с перпендикулярной модуляцией) того же образца при  $G_{zz} = 0$ . Здесь обнаруживаются, как отмечалось, только анизотропные линии ЭПР  $Cr^{3+}$  в рубине, изотропная линия  $Mn^{2+}$  полностью подавлена. Различие интенсивностей линий ОМ ЭПР от блоков рубина (объемы блоков равны) связано с сильной угловой зависимостью спектра ОМ ЭПР [6, 7]. Кривые г–е (здесь коэффициент усиления спектрометра в 10 раз больше, чем для спектра в) – спектры ОМ ЭПР при  $G_{zz} \approx 1,6$  Тл/м и трех положениях чувствительной плоскости (координаты  $z$  в мм указаны слева;  $z = 0,0$  отвечает середине слоя порошка  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ ). Из этих спектров (здесь наиболее важных) отчетливо видна селекция ПЦ по их принадлежности к кристаллам рубина.

На рис. 2 показано восстановленное из максимальной интенсивности сигналов ОМ ЭПР, получаемых при  $G_{zz} \neq 0$  так же, как и спектры на рис. 1, г–е, при последовательном смещении чувствительной плоскости через 0,25 мм; распределение вдоль оси  $z$  плотности ионов  $Cr^{3+}$  в модельном образце (плотность в произвольных единицах). Штриховыми линиями указаны истинные границы компонент в образце. Из такой ЭПР томограммы отчетливо видно нали-

чие двух кристаллов в образце и возможно определение  $\chi$  - границ кристаллов. Пространственное разрешение составляет здесь доли миллиметра (не хуже 0,5 мм, как видно из рис. 1, д), и оно не ограничено еще сверху ни чувствительностью метода ОМ ЭПР, ни использованным ГМП (уже создают для ЭПР томографии  $\chi_{zz} > 10$  Тл/м).

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Я к и м ч е н к о О.Е., Л е б е д е в Я.С. // Хим. физика. 1983. № 4. С. 445-467.
- [2] H i n s h a w W.S. // Phys. Lett. 1974. V. 48A. N 2. P. 87-88.
- [3] H i n s h a w W.S. // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. N 8. P. 3709-3721.
- [4] А ц а р к и н В.А., С к р о ц к и й Г.В., С о р о к о Л.М., Ф е д и н Э.И. // УФН. 1981. Т. 135. № 2. С. 285-315.
- [5] С о р о к о Л.М. Интроскопия на основе ядерного магнитного резонанса. М.: Энергоатомиздат, 1986. 168 с.
- [6] А л е к с е е в Б.Ф., Г а й ф у л л и н М.Б. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 5. С. 1509-1512.
- [7] А л е к с е е в Б.Ф., Г а й ф у л л и н М.Б., С и з о в а Е.А. и др. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. № 10. С. 932-935.
- [8] H e r r l i n g T., K l i m e s N., K a r t h e W. et al. // J. Magn. Reson. 1982. V. 49. N 2. P. 203-211.
- [9] E w e r t U., H e r r l i n g T. // J. Magn. Reson. 1985. V. 61. N 1. P. 11-21.

Ленинградский электротехнический институт им. В.И.Ульянова (Ленина)

Поступило в Редакцию  
7 октября 1990 г.

Письма в ЖТФ, том 17, вып. 1

12 января 1991 г.

04; 09; 10

© 1991

ГЕНЕРАЦИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН  
КОЛЬЦЕВЫМИ РЭП

В.А. Г и р к а, И.А. Г и р к а,  
В.П. О л е ф и р, В.И. Т к а ч е н к о

Теория вакуумных гиротронов, работающих по традиционной (продольные пучки) схеме [1-3], разработана достаточно полно: параметры работающих мазеров близки к расчетным. В последнее вре-