ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СТАНДАРТОВ
СОВЕТА МИНИСТРОВ СССР

ВСЕСОЮЗНЫЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИХ
И РАДИОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ
(ВНИИФТРИ)

МЕТОДИКА

ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛИЧЕСТВА ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В ИССЛЕДУЕМЫХ ОБРАЗЦАХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ ОТНОСИТЕЛЬНЫМ МЕТОДОМ С ПОМОЩЬЮ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

МИ 143—77

Москва
ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
1978

gost.e-ecolog.ru

РАЗРАБОТАНА Всесоюзным ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательским институтом физико-технических и радиотехнических измерений (ВНИИФТРИ)

Директор В. К. Коробов
Руководитель темы А. С. Лесков
Исполнитель Н. П. Ильясова

ПОДГОТОВЛЕН К УТВЕРЖДЕНИЮ сектором госиспытаний и стандартизации

Руководитель сектора И. И. Турищева
Исполнитель И. Ш. Генфон

УТВЕРЖДЕНА Научно-техническим советом ВНИИФТРИ 29 июня 1977 г. (протокол № 6)

УДК 538(083.74)

МЕТОДИКА

ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛИЧЕСТВА ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В ИССЛЕДУЕМЫХ ОБРАЗЦАХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ ОТНОСИТЕЛЬНЫМ МЕТОДОМ С ПОМОЩЬЮ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

МИ 143—77

Настоящая методика распространяется на применения ЭПР-спектрометров с отражательным резонатором, имеющие целью определить количество парамагнитных центров в исследуемых образцах неметаллических веществ и материалов.

1. УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

1.1. Измерения с целью определения количества парамагнитных центров (КПЦ) выполняют на гомодинных или супергетеродинных ЭПР-спектрометрах с отражательным резонатором, снабженных калиброванным аттенюатором СВЧ,—РЭ1302, РЭ1306, «Рубин».

1.2. Измерения проводят в условиях, предусмотренных инструкцией по эксплуатации ЭПР-спектрометра.

1.3. Условия использования СО должны соответствовать требованиям, указанным в свидетельстве на СО.

1.4. Спектр ЭПР исследуемого образца (ИО) должен представлять собой одиночную линию (см. рисунок) с $\Delta H_{pp} \leqslant 10$ Э или сложный спектр с разрешенной или неразрешенной сверхтонкой структурой, расстояние между крайними пиками которого $\Delta H_{pp\,max}$ не превышает 10 Э.

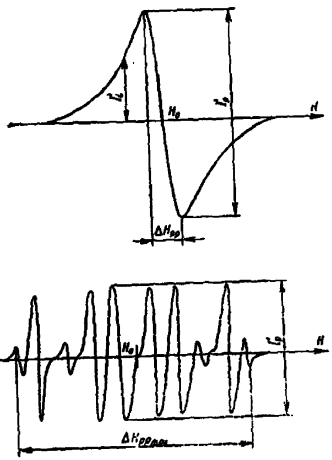
1.5. Исследуемые образцы должны быть точечными, т. е. их объем должен составлять 1—2 мм^3, диаметр стеклянной ампулы, в которую помещен образец, не более 2 мм. При этом предполагается, что образец не меняет структуру поля СВЧ в резонаторе.

1.6. Температура образцов $T \geqslant 77$ К, а температура Кюри исследуемых и стандартных образцов $\Theta \ll T$, и при определении КПЦ ее не учитывают.

1.7. Должны отсутствовать эффекты быстрого прохождения, т. е. зависимость интегральной интенсивности сигнала ЭПР I_2 от

©Издательство стандартов, 1978

амплитуды модуляции M при интегрировании в пределах $\pm 3\Delta H_{pp}$ (где ΔH_{pp} измерена при используемом значении амплитуды модуляции) является линейной.



1.8. При измерениях следует использовать уровень мощности СВЧ, при котором отсутствует насыщение, т. е. пиковая интенсивность спектра ЭПР I_p' линейно зависит от $\sqrt{P_{\text{СВЧ}}}$.

2. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

2.1. Для определения КПЦ необходимо применять следующие средства измерений:

ЭПР-спектрометр РЭ1302, РЭ1306, «Рубин»» или аналогичные спектрометры с отражательным резонатором;

стандартный образец на основе ДФПГ или моноокиси кремния, аттестованный по КПЦ;

ЭВМ или специальный интегратор, осуществляющий двойное интегрирование сигнала ЭПР. При отсутствии указанных устройств выполняют графическое интегрирование (см. п. 3.9.2);

селективный вольтметр для измерения амплитуды второй гармоники частоты модуляции в системе АПЧ;

измеритель магнитной индукции Ш1-1 или Ш1-8 для измерения резонансного значения B_0.

3. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ОПЕРАЦИЙ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КПЦ В ИССЛЕДУЕМОМ ОБРАЗЦЕ

3.1. Определение оптимальных условий записи спектра ЭПР ИО.

3.1.1. В резонатор ЭПР-спектрометра помещают ИО.

3.1.2. Измеряют зависимость пиковой интенсивности спектра ЭПР I'_p для ИО от амплитуды сигнала модуляции M магнитного поля и определяют оптимальную амплитуду сигнала модуляции $M_{опт}$, при которой достигается максимум I'_p.

3.1.3. При уровне сигнала модуляции магнитного поля $M \ll \Delta H_{pp}$ (т. е. в отсутствие модуляционного уширения спектра) определяют максимальный уровень мощности СВЧ P_{max} в децибелах, при котором сигнал ЭПР ИО не насыщается (см. п. 1.8).

3.1.4. Выбирают удобные для записи и интегрирования масштаб a, Э/см, развертки и коэффициент усиления сигнала ЭПР K.

3.2. Определение оптимальных условий записи спектра ЭПР СО.

3.2.1. В резонатор ЭПР-спектрометра вместо ИО помещают СО и выполняют измерения согласно пп. 3.1.1—3.1.4 и в той же последовательности, как и для ИО, определяя значения: $M_{опт.с}$, $P_{max\,с}$, $a_с$, $K_с$.

3.3. С помощью селективного вольтметра, подключенного к выходу детектора СВЧ, измеряют амплитуду второй гармоники $A_{2с}$ частоты сигнала модуляции, примененной в системе АПЧ, при введенном в резонатор СО.

3.4. Из двух значений мощности СВЧ $P_{max\,с}$ выбирают наименьшее значение $P_{СВЧ}$, дБ, и при этом значении проводят все дальнейшие измерения.

3.5. При введенном в резонатор ИО с помощью селективного вольтметра, подключенного к выходу детектора СВЧ, измеряют амплитуду второй гармоники A_2 частоты сигнала модуляции, примененной в системе АПЧ.

3.6. Определяют интегральную интенсивность I_2 спектра ЭПР ИО. При оптимальных значениях параметров, определенных по пп. 3.1.2, 3.1.4, 3.4, осуществляют запись спектра ЭПР ИО и одновременно его двойное интегрирование в пределах не менее $\pm 3\Delta H_{pp\,max}$, в результате которого определяют значение I_2. На спектрограмме записывают все параметры, характеризующие условия записи спектра ЭПР: $P_{СВЧ}$, K, $M_{опт}$, a, а также значения A_2 (измеренное по п. 3.5) и I_2.

3.7. Определяют интегральную интенсивность спектра ЭПР СО. При оптимальных значениях параметров, определенных по п. 3.2.1 с учетом п. 3.4, осуществляют запись спектра ЭПР СО и одновременно его двойное интегрирование в пределах не менее $\pm 3\Delta H_{pp\,max}$, в результате которого определяют $I_{2с}$. На спектрограмме записывают значения $P_{СВЧ}$, $K_с$, $M_{опт\,с}$, $a_с$, а также $A_{2с}$ (измеренное по п. 3.7) и $I_{2с}$.

3.8. Определение индукции резонансного поля B_0 и температуры для СО и ИО.

3.8.1. Индукцию резонансного поля B_0 для СО и ИО определяют в точке H_0 (см. рисунок) с помощью измерителя магнитной индукции типа Ш1-8 или Ш1-1.

3.8.2. Если КПЦ измеряют при одинаковой температуре СО (T_c) и ИО (T), то результаты определения КПЦ не зависят от температуры образцов. Если $T \neq T_c$, значения температуры ИО и СО в резонаторе определяют с помощью термопары в отсутствие образца.

3.9. Определение значения КПЦ в ИО.

3.9.1. КПЦ в ИО определяют по формуле

$$N = N_c \frac{B_{oc}}{B_o} \frac{T}{T_c} \sqrt{\frac{A_{2c}}{A_2}} \frac{M_{опт\,c}}{M_{опт}} \frac{K_c}{K} \frac{I_2}{I_{2c}} \frac{a^2}{a_c^2}, \quad (1)$$

где N_c — количество парамагнитных центров в СО.

Отношение $\sqrt{\frac{A_{2c}}{A_2}}$ учитывает изменение добротности резонатора ЭПР-спектрометра при смене образца.

3.9.2. При отсутствии ЭВМ или интегратора I_2 и I_{2c} определяют с помощью графического интегрирования спектров ИО и СО. Формула для графического интегрирования имеет вид

$$I_{2граф} = nI_1' + (n-1)\,I_2' + \ldots + I_n',$$

где n — число разбиений спектрограммы.

Если проводят серию измерений КПЦ в нескольких ИО из одного и того же вещества, то при оптимальной амплитуде сигнала модуляции для одного из ИО и при условии, что форма спектра во всех ИО является одинаковой и неизменной, вычисляют коэффициент формы γ спектра ЭПР

$$\gamma = \frac{I_2}{I_p' M_{опт}}.$$

В дальнейшем при работе с другими образцами данного вещества двойного интегрирования не проводят, а для каждого образца измеряют лишь I_p' и вычисляют $I_2 = \gamma I_p' M_{опт}$.

3.10. Вычисление погрешности определения КПЦ.

3.10.1. Погрешность определения КПЦ относительным методом вычисляют по формуле

$$\delta N = \delta_1 I_2 + \delta_1 I_{2c} + \delta_1 T + \delta_1 T_c + \delta_1 \left(\frac{K_c}{K}\right) + \delta_1 \left(\frac{M_{опт\,c}}{M_{опт}}\right) + \delta_1 \left(\frac{A_{2c}}{A_2}\right) \pm$$

$$\pm t \sqrt{(\delta_2 I_2)^2 + (\delta_2 I_{2c})^2 + (\delta_2 T)^2 + (\delta_2 T_c)^2 + (\delta_2 B_0)^2 + (\delta_2 B_{oc})^2 +}$$

$$+ \frac{1}{4}(\delta_2 A_2)^2 + \frac{1}{4}(\delta_2 A_{2c})^2 + 4(\delta_2 a)^2 + 4(\delta_2 a_c)^2 + \delta_2 (N_c)^2, \quad (2)$$

где систематические погрешности обозначены символом δ_1, а случайные — δ_2; систематическая погрешность $\delta_1 I_2$ зависит от типа интегратора, частоты или числа выборок; систематическая погрешность измерения температуры образцов $\delta_1 I$ обусловлена неэквивалентностью замещения образца измерительной термопарой.

3.10.2. Систематические погрешности $\delta_1\left(\frac{K_c}{K}\right)$, $\delta_1\left(\frac{M_{опт\,c}}{M_{опт}}\right)$ $\delta_1\left(\frac{A_{2c}}{A_2}\right)$ целиком определяются систематической погрешностью делителей напряжения (ступенчатых аттенюаторов) усилительного тракта, блока модуляции и селективного вольтметра. Соответственно они могут быть при необходимости определены с помощью образцовых измерительных средств, выбираемых в зависимости от типа резисторов, применяемых в делителях напряжения указанных трех устройств.

3.10.3. Случайные погрешности измерения I_2, I_{2c}, T, T_c, A_2, A_{2c}, B_0, B_{0c}, a и a_c определяют как средние квадратические отклонения от среднего значения данных величин при многократных измерениях в соответствии с общепринятой методикой обработки результатов измерений. При определении случайной погрешности значений I_2, I_{2c}, A_2, A_{2c} перед каждым измерением образец поворачивают в резонаторе на некоторый угол, с тем чтобы учесть влияние асимметрии образца.

3.10.4. Коэффициент Стьюдента t, входящий в формулу (2), связывает заданную доверительную вероятность и доверительный интервал; рекомендуемое значение доверительной вероятности 0,95.

ПРИЛОЖЕНИЕ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Альтшулер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс. Изд. 2-е, перераб. М., Наука, 1972, 672 с.
2. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М., Мир, 1975, 548 с.
3. Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии. М., Мир, 1970, 557 с.
4. Зинченко В. Н., Лесков А. С., Огаренко О. В. Методы измерения добротности СВЧ-резонаторов. Труды ВНИИФТРИ, 1977, вып. 33(63).
5. Wyard S. J. Двойное интегрирование спектра электронного парамагнитного резонанса. — J. Sci. Instr., 1965, v. 42, p. 769.
6. Толкачев В. А., Михайлов А. И. Номограмма для двойного интегрирования линий сигнала ЭПР. — ПТЭ, 1964, № 6, с. 95.

МЕТОДИКА

определения количества парамагнитных центров в исследуемых образцах веществ и материалов относительным методом с помощью стандартных образцов

МИ 143—77

Редактор *С. Я. Рыско*
Технический редактор *В. Ю. Смирнова*
Корректор *Е. А. Богачкова*

Сдано в наб. 19.01.78 Подп. в печ. 23.03.78 Т—06030 Формат 60×90¹/₁₆
Бумага типографская № 1 Гарнитура литературная Печать высокая 0,5 усл. печ. л.
0,37 уч.-изд. л. Тир. 3000 Зак. 191

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов. Москва, Д-557, Новопресненский пер., 3
Тип. «Московский печатник». Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru