

**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**

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

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

**ПОДГОТОВЛЕН К УТВЕРЖДЕНИЮ сектором госиспытаний и стан-  
дартизации**

Руководитель сектора И. И. Турунцова  
Исполнитель И. Ш. Генфон

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

## 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  $\Delta H_{pp} \leq 10$  Э или сложный спектр с разрешенной или неразрешенной сверхтонкой структурой, расстояние между крайними пиками которого  $\Delta H_{pp \max}$  не превышает 10 Э.

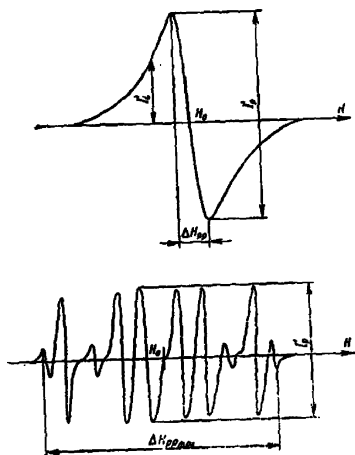
1.5. Исследуемые образцы должны быть точечными, т. е. их объем должен составлять 1—2 мм<sup>3</sup>, диаметр стеклянной ампулы, в которую помещен образец, не более 2 мм. При этом предполагается, что образец не меняет структуру поля СВЧ в резонаторе.

1.6. Температура образцов  $T \geq 77$  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  $\Delta H_{pp}$  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 монооксида 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  $M_{\text{опт}}$ , 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  $P_{\text{max}}$  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:  $M_{\text{опт.с.}}$ ,  $P_{\text{max.с.}}$ ,  $a_c$ ,  $K_c$ .

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

3.4. Из двух значений мощности СВЧ  $P_{\text{max.с.}}$  выбирают наименьшее значение  $P_{\text{свч}}$ , 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  $\pm 3\Delta H_{pp \text{ max}}$ , в результате которого определяют значение  $I_2$ . На спектрограмме записывают все параметры, характеризующие условия записи спектра ЭПР:  $P_{\text{свч}}$ ,  $K$ ,  $M_{\text{опт}}$ ,  $a$ , 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  $\pm 3\Delta H_{pp \text{ max}}$ , в результате которого определяют  $I_{2c}$ . На спектрограмме записывают значения  $P_{\text{свч}}$ ,  $K_c$ ,  $M_{\text{опт.с.}}$ ,  $a_c$ , а также  $A_{2c}$  (измеренное по п. 3.7) и  $I_{2c}$ .

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

$$N = N_c \frac{B_{oc}}{B_0} \frac{T}{T_c} \sqrt{\frac{A_{2c}}{A_2}} \frac{M_{opt c}}{M_{opt}} \frac{K_c}{K} \frac{I_2}{I_{2c}} \frac{a^2}{a_c^2}, \quad (1)$$

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

$$I_{2\text{граф}} = nI'_1 + (n-1)I'_2 + \dots + I'_n,$$

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  $\gamma$  спектра ЭПР

$$\gamma = \frac{I_2}{I'_p M_{opt}}.$$

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

### 3.10. Вычисление погрешности определения КПЦ.

3.10.1. Погрешность определения КПЦ относительным методом вычисляют по формуле

$$\begin{aligned} \delta N = & \delta_1 I_2 + \delta_1 I_{2c} + \delta_1 T + \delta_1 T_c + \delta_1 \left( \frac{K_c}{K} \right) + \delta_1 \left( \frac{M_{opt c}}{M_{opt}} \right) + \delta_1 \left( \frac{A_{2c}}{A_2} \right) \pm \\ & \pm t \sqrt{(\delta_2 I_2)^2 + (\delta_2 I_{2c})^2 + (\delta_2 T)^2 + (\delta_2 T_c)^2 + (\delta_2 B_0)^2 + (\delta_2 B_{oc})^2 +} \\ & + \frac{1}{4} (\delta_2 A_2)^2 + \frac{1}{4} (\delta_2 A_{2c})^2 + 4 (\delta_2 a)^2 + 4 (\delta_2 a_c)^2 + \delta_2 (N_c)^2, \quad (2) \end{aligned}$$

где систематические погрешности обозначены символом  $\delta_1$ , а случайные —  $\delta_2$ ; 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  $\delta_1 \left( \frac{K_c}{K} \right)$ ,  $\delta_1 \left( \frac{M_{\text{опт с}}}{M_{\text{опт}}} \right)$

$\delta_1 \left( \frac{A_{2c}}{A_2} \right)$  целиком определяются систематической погрешностью делителей напряжения (ступенчатых аттенюаторов) усилительно-го 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. Yuard 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

Бумага типографская № 1  
0,37 уч.-изд. л.

Подп. в печ. 23.03.78

Гарнитура литературная  
Тир. 3000

Т—06030

Печать высокая  
Зак. 191

Формат 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>

0,5 усл. печ. л.

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