С.В. ЛЕМІШКО, <sup>1</sup> І.П. ВОРОНА, <sup>1</sup> І.С. ГОЛОВІНА, <sup>1, 2</sup> В.О. ЮХИМЧУК, <sup>1</sup> С.М. ОКУЛОВ, <sup>1</sup> В.В. НОСЕНКО, <sup>1</sup> С.О. СОЛОПАН, <sup>3</sup> А.Г. БІЛОУС <sup>3</sup>
<sup>1</sup> Інститут фізики напівпровідників НАН України ім. В.Є. Лашкарьова (Просп. Наики, 45. Київ 03650)
<sup>2</sup> Drexel University ( <i>Billedelinia</i> , <i>DA</i> 1010/ <i>USA</i> )
( <i>Гнишаерниа, ГА 19104, ОЗА)</i> <sup>3</sup> Інститут загальної та неорганічної хімії імені В.І. Вернадського НАН України
(Просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 02000)

# РОЗРОБКА ТА ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ КЕРАМІЧНИХ ВСТАВОК В МЕТАЛЕВІ РЕЗОНАТОРИ ЕПР СПЕКТРОМЕТРІВ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ЇХ ЧУТЛИВОСТІ

На основі кераміки легованого тетратитанату барію (BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> + 8,5% ZnO) з діелектричною сталою  $\varepsilon = 36$  і низькими діелектричними втратами ( $tg\delta \approx 1,887 \cdot 10^{-4}$ ) у діапазоні частот 9–10 ГГц розроблено діелектричні вставки циліндричної форми та певних розмірів в стандартний металевий ЕПР спектрометр. Встановлено, що їх використання дозволяє підсилити сигнал ЕПР за рахунок перерозподілу НВЧ поля всередині стандартного прямокутного  $TE_{102}$  резонатора як у випадку зразків, що не насичуються, так і зразків, для яких характерне насичення сигналів ЕПР. Зокрема, для тестових зразків MnCl<sub>2</sub>, що не насичуються, отримано підсилення в 9 разів, а для тестових зразків, що насичуються (MgO: Mn), приблизно в 1,5 рази.

*Ключові слова*: ЕПР спектроскопія, діелектричні резонатори, чутливість ЕПР, тетратитанат барію.

### 1. Вступ

Подальший розвиток суспільства неухильно пов'язаний з покращенням функціональності електронних приладів в багатьох сферах життєдіяльності людей, що, в свою чергу, обумовлює вивчення фундаментальних властивостей різного типу об'єктів із все меншими і меншими розмірами. Розуміння фізико-хімічних процесів, що відбуваються в структурах, для яких актуальні не тільки ефекти суттєвого зменшення геометричних розмірів, але і квантоворозмірні ефекти, важливе як для створення загальної теорії для таких об'єктів, так і для застосування останніх на практиці. На сьогодні значна увага науковців прикута до вивчення нанооб'єктів з розмірами в діапазоні від одиниць до десятків нанометрів. В багатьох випадках такі об'єкти принципово не можуть бути отримані у достатній кількості для дослідження їх традиційними спектроскопічними методами. Особливо це

© С.В. ЛЕМІШКО, І.П. ВОРОНА, І.С. ГОЛОВІНА,

В.О. ЮХИМЧУК, С.М. ОКУЛОВ, В.В. НОСЕНКО, С.О. СОЛОПАН, А.Г. БІЛОУС, 2021

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2021. Т. 66, № 6

стосується біологічних матеріалів, необхідних для вивчення їх в медицині та екології. Тож підвищення чутливості традиційних методів діагностики мікро- та нанооб'єктів надзвичайно актуальне.

Електронний парамагнітний резонанс (ЕПР) зарекомендував себе як потужний метод у фізиці і хімії твердого тіла, а також у біології і медицині [1-3], і на сьогодні багато зусиль науковців спрямовано для підвищення його чутливості з метою реєстрації сигналів від надмалої кількості матеріалів. Один з підходів, що дозволяє це реалізувати, полягає у використанні більш високих частот реєстрації ЕПР [4]. Дійсно, інтенсивність сигналу ЕПР пропорційна  $\omega^{3/2}$  [5, 6], де  $\omega$  – частота реєстрації, тому збільшення останньої в 2 рази, веде до збільшення чутливості ЕПР майже в  $2\sqrt{2}$  рази. Водночас, збільшення частоти вимагає збільшення напруженості прикладеного магнітного поля. Оскільки можливості класичних магнітів обмежені полем ~1,5 T, то у високочастотних спектрометрах ЕПР для створення магнітного поля використовуються кріостати з надпровідними соленоїдами, що значно збільшує як вартість самих спе-

УДК 539

ктрометрів, так і собівартість проведених на них досліджень. Серед підходів підвищення чутливості методу ЕПР є використання умов швидкого проходження [7] та перемодуляції сигналів ЕПР [8], але вони також мають певні обмеження.

Іншим ефективним підходом збільшення чутливості спектрометрів ЕПР є використання діелектричних резонаторів (ДР) або діелектричних вставок (ДВ) в стандартні металеві резонатори. Дійсно, оскільки ДВ виготовляють із матеріалів з високим значенням діелектричної проникності  $\varepsilon$ , то це зумовлює концентрацію НВЧ поля в області досліджуваного зразка та збільшує коефіцієнт заповнення резонатора [9–13]. Переваги використання ДР досить детально розглянуті в [14], проте їх використання має технічні складнощі, пов'язані зі збудженням в них стоячих електромагнітних хвиль. ДВ позбавлені такої вади, оскільки розташовуються безпосередньо в стандартному металевому резонаторі, для якого зазначена проблема вже вирішена. Перші ДВ із кристалічного сапфіру були запропоновані компанією Брукер, яка є на сьогодні світовим лідером у виготовленні спектрометрів ЕПР [15]. Хоча ці ДВ були успішно комерціоналізовані, через невисоку діелектричну проникність сапфіру,  $\varepsilon \approx 10$ , підвищення інтенсивності ЕПР сигналу при їх використанні було незначним. Найбільш вдалим було застосування ДВ із монокристалічного танталату калію. Завдяки його високій діелектричній проникності ( $\varepsilon = 261$ ) при кімнатній температурі, використання його в ролі ДВ дозволило підвищити сигнал ЕПР від досліджуваних зразків від 50 до 100 разів, в залежності від геометрії ДВ [9– 14, 16]. Також перевагою ДВ із танталату калію є відсутність його власних ЕПР сигналів, що стало можливим завдяки розробці спеціальної технології вирощування цих кристалів [17]. Проте використання ДВ танталату калію обмежено температурою  $300 \pm 50$  K, оскільки цей матеріал має стрімку температурну залежність  $\varepsilon$  в області нижче 250 К. Крім того, самі ДВ є дуже дорогими оскільки до складу цих матеріалів входить дороговартісний тантал, а також вартісним є процес вирощування таких монокристалів. Це поставило задачу подальшого пошуку оптимального матеріалу для виготовлення ДВ.

Одним із відомих діелектричних НВЧ матеріалів є тетратитанат барію ВаТі<sub>4</sub>O<sub>9</sub> [18, 19]. Він має діелектричну сталу  $\varepsilon = 36$  і низькі діелектричні втрати  $\tan(\delta) \approx 2 \cdot 10^{-4}$  в діапазоні 9–10 ГГц, при цьому температурний коефіцієнт зміни діелектричної проникності є позитивним і складає  $\tau_f = +15$  ppm/°C. В той же час проводячи легування ВаТі<sub>4</sub>O<sub>9</sub> оксидом цинку, в межах 5–10% можна досягти нульових значень температурного коефіцієнта зміни діелектричної проникності  $\tau_f = 0$  ppm/°C [20]. Такі вихідні характеристики дають підставу для потенційного використання матеріалу на основі ВаТі<sub>4</sub>O<sub>9</sub> як ДВ.

Метою даної роботи є встановлення можливості застосування кераміки на основі легованого тетратитанату барію (BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> + 8,5% ZnO) для підсилення інтенсивності сигналу ЕПР в стандартному металевому прямокутному резонаторі спектрометра ЕПР Х-діапазону (9,5 ГГц). Для цього було проведено комп'ютерне моделювання оптимальних розмірів ДВ і експериментально протестовані з та без ДВ насичувані і ненасичувані тестові зразки.

#### 2. Методи та матеріали

Для виготовлення ДВ було використано кераміку на основі тетратитанату барію ( $BaTi_4O_9 + 8,5\%$ ZnO), синтезовану методом твердофазних реакцій. Як вихідні реагенти використовувались  $BaCO_3$ кваліфікації (ос.ч.),  $TiO_2$  кваліфікації (ос.ч.), ZnO кваліфікації (ч.д.а.). Дослідження як вихідних компонентів, так і синтезованої кераміки показало відсутність власних парамагнітних центрів, що дозволяє використовувати її в ролі ДВ для підсилення інтенсивності сигналів ЕПР від досліджуваних зразків.

Для розрахунку розмірів ДВ, моделювання розподілу електромагнітних стоячих хвиль в металевому  $TE_{102}$  резонаторі та виявлення впливу на даний розподіл ДВ, використовувався пакет програмного забезпечення Ansys HFSS simulation раскаде.

Експериментальна перевірка підсилення чутливості ЕПР спектрометра завдяки використанню ДВ проводилась на тестових зразках MnCl<sub>2</sub> і MgO:Mn із застосуванням спектрометра Xдіапазону Radiopan SE/X 2544.

### 3. Моделювання геометричних розмірів ДВ

У ролі основного резонатору, в якому розміщувалася ДВ, було використано металевий прямоку-

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2021. Т. 66, № 6

тний  $TE_{102}$  резонатор з розмірами  $23 \times 10 \times 44$  мм<sup>3</sup>. Резонанс в такому резонаторі може виникати при умові, що частота електромагнітної хвилі рівна [21]  $\nu = c(k/2\pi\varepsilon)^{1/2}$ . Дана частота відповідає хвильовому вектору  $k = (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)^{1/2}$ , де  $k_x =$  $m = m\pi/a, k_y = n\pi/b, k_z = l\pi/d, a, b, c$  – лінійні розміри резонатора; *m*, *n*, *l* – цілі числа, які вказують на кількість стоячих півхвиль в напрямках осей резонатора і визначають резонансну моду  $TE_{mnl}$ . Зокрема, при збудженні моди  $TE_{012}$  резонанс виникає при частоті 9,428 ГГц. В даному випадку досліджуваний зразок розташовується в геометричному центрі резонатора, де магнітна складова НВЧ поля має великі значення, а електрична – малі. На інших модах (наприклад,  $TE_{021}$ ,  $TE_{014}$ ) також наявна область в центрі резонатора, яка має малі значення електричної та великі значення магнітної складової, проте дана мода реалізується при значно більших частотах. З метою підсилення магнітної складової в області, в якій розташовується досліджуваний зразок (геометричний центр  $TE_{102}$  резонатора), можуть бути використані вставки з діелектричного матеріалу, які змінюють розподіл електричної та магнітної складових НВЧ поля всередині резонатора.

Оскільки ДВ призначена для підсилення сигналу стандартного ЕПР спектрометра, то вона має певний ряд обмежень. По-перше, геометрія вставки повинна дозволяти як її вільне розташування в металевому резонаторі, так і досліджуваного зразка в області підсилення магнітної складової НВЧ поля. По-друге, зсув резонансної частоти має бути в межах робочого діапазону НВЧ генератора.

При проведенні моделювання в ролі вставки використовувався циліндр з наскрізним циліндричним отвором, який розташовувався всередині резонатора (рис. 1).

Варіювання геометричних параметрів ДВ дозволило встановити їх оптимальні значення (зовнішній радіус R = 2,85 мм, внутрішній радіус r = 0,75 мм та висота h = 1,85 мм). Слід зауважити, що одним з чинників, який може впливати на розподіл полів всередині ДВ, є зменшення зовнішнього радіусу циліндра в області його середини, за рахунок чого можна змінювати ступінь однорідності магнітного НВЧ поля всередині внутріппнього отвору, призначеного для розташування досліджуваного зразка [22]. Проте така модифікація потребує великих розмірів висоти циліндра,

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2021. Т. 66, № 6



*Рис.* 1. Розміщення діелектричної вставки всередині резонатора

яка призводить до значного зсуву резонансної частоти, і при малих значеннях висоти не має істотного впливу.

Розподіл електромагнітних (Е-М) полів для порожнього прямокутного  $TE_{102}$  резонатора є добре відомим (див., наприклад, [5]). При наявності вставки відбувається перерозподіл стоячих електромагнітних НВЧ хвиль з концентрацією магнітної складової в центрі резонатора, а електрична складова в цій області залишається відносно малою (рис. 2). Розподіли електричної E та магнітної H складових вказують на відносний розподіл полів всередині  $TE_{102}$  резонатора, в той час як абсолютні значення E та H залежать від величини падаючої потужності НВЧ хвилі та від добротності системи.

## 4. Експериментальні результати та їх обговорення

Для експериментального підтвердження впливу ДВ було проведено ЕПР дослідження тестових зразків, в ролі яких було використано порошки MnCl<sub>2</sub> та MgO: Mn, якими наповнювався капіляр з діаметром 1,4 мм та висотою 2 мм.

З рис. З видно, що використання ДВ привело до збільшення інтенсивності сигналу ЕПР (приблизно в 9 разів).

Сигнал ЕПР від дослідженого зразка обумовлений іонами  $Mn^{2+}$ . Завдяки високій концентрації останніх в  $MnCl_2$ , іони марганцю розташовані близько один біля одного, що приводить до перекриття їх хвильових функцій і виникненню обмінної взаємодії між ними. Добре відомо [5], що сигнал ЕПР від таких іонів характеризується швидкими часами релаксації і не насичується при збільшенні мікрохвильової потужності, тобто лінійно збільшується зі збільшенням потужності падаючої НВЧ хвилі. Тобто, використання ДВ в даному випадку збільшує потужність НВЧ. Для оцінки ефе-



**Рис. 2.** Розподіл електричної та магнітної складових стоячих Е-М хвиль в прямокутному металевому резонаторі з розмірами  $23 \times 10 \times 44$  мм<sup>3</sup> за наявності ДВ з оптимальними параметрами (R = 2,85 мм, r = 0,75 мм, h = 1,85 мм та  $\varepsilon = 36$ ) в трьох взаємно перпендикулярних площинах, що проходять через центр резонатора



*Рис. 3.* Сигнал ЕПР зразка MnCl<sub>2</sub> в прямокутному резонаторі без вставки та з використанням ДВ при однакових параметрах роботи ЕПР спектрометра

кту скористаємося виразом для інтенсивності сигналу ЕПР у відсутності насичення [5]:

$$I \sim Q\eta P^{1/2},\tag{1}$$

де Q – добротність резонатора,  $\eta$  – коефіцієнт заповнення резонатора, P – потужність падаючого НВЧ поля.

При реєстрації спектрів ЕПР, приведених на рис. 4, всі параметри спектрометра ЕПР, а отже і потужність НВЧ були незмінними. Добротність резонатора при внесенні в нього ДВ може лише зменшитись за рахунок додаткових діелектричних втрат на ДВ:  $Q_{C+I} = \frac{Q_C Q_I}{Q_C + Q_I} < Q_C$ , де  $Q_C$  – добротність резонатора без ДВ,  $Q_{C+I}$  – добротність



**Puc. 4.** Залежність інтенсивності сигналу ЕПР від потужності падаючого поля для зразка MgO: Mn (a) та спектри ЕПР при потужності падаючого HBЧ випромінювання, що відповідають максимуму сигналу на кривих насичення ( $\delta$ )

резонатора з ДВ,  $1/Q_I$  – величина, пропорційна діелектричним втратам на ДВ. Тому збільшення інтенсивності сигналу ЕПР при використанні ДВ може бути обумовлене тільки збільшенням коефіцієнта заповнення [5]:

$$\eta = \frac{\chi \int H^2 dV}{\int \frac{H^2 dV}{H^2 dV}},$$
(2)

де  $\chi$  – магнітна сприйнятливість зразка, H – напруженість магнітної компоненти НВЧ поля.

Оскільки ДВ концентрує магнітне поле в центрі стандартного металевого резонатора (див. рис. 2), то величина магнітного поля в зразку, який розташований в центрі резонатору, зростає і коефіцієнт заповнення збільшується (головним чином, за рахунок збільшення чисельника у виразі (2)), що і

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2021. Т. 66, № 6

призводить до росту інтенсивності сигналу ЕПР у відповідності до виразу (1).

Сигнали ЕПР від парамагнітних центрів, обумовлених обмінною взаємодією, являють собою одиночні лінії і тому вони мало інформативні. В ЕПР спектроскопії більший інтерес викликають сигнали від ізольованих парамагнітних центрів. Такі сигнали ЕПР, як правило, характеризуються більш повільними часами релаксації і тому при певних потужностях НВЧ насичуються. Вираз (1) вже не описує залежність інтенсивності їх сигналу від потужності падаючої НВЧ і повинен враховувати насичення [5]:

$$I = y_0 H_1 s^{3/2},\tag{3}$$

де  $y_0$  – відповідає максимальній інтенсивності при відсутності насичення,  $H_1$  – напруженість магнітного поля НВЧ на зразку (зазвичай вважають, що вона рівна  $P^{1/2}$ ), в свою чергу, s – фактор насичення, який визначається як:

$$s = \frac{1}{1 + \frac{1}{4}H_1^2\gamma^2 T_1 T_2},\tag{4}$$

де  $\gamma$  – гіромагнітне відношення,  $T_1$  та  $T_2$  – часи спін-ґраткової та спін-спінової релаксації, відповідно.

На рис. 4, а приведені криві насичення без ДВ та з її використанням при реєстрації тестового зразка порошку MgO: Mn в капілярі з діаметром 1,4 мм та висотою 2 мм. На відміну від лінійної залежності інтенсивності ЕПР сигналу від потужності (1) у випадку насичення залежність (3), інтенсивності сигналу від потужності падаючої хвилі більш складна і має максимум при  $(H_1)_{\text{max}} = \frac{1}{\gamma \sqrt{T_1 T_2}}$  рівний  $I_{\text{max}} = \frac{8}{5\sqrt{5}} \frac{y_0}{\gamma \sqrt{T_1 T_2}}$ . Очевидно, що  $(H_1)_{\text{max}}$  визначається лише власними характеристиками (часами релаксації) досліджуваного парамагнітного центру. Тому горизонтальний зсув кривих насичення на рис. 4, *a* в область менших значень  $\sqrt{P}$  пов'язаний з концентрацією ДВ магнітної компоненти НВЧ поля на зразку. При цьому відбувається перерозподіл НВЧ поля в резонаторі і при цьому на зразку значення  $(H_1)_{\max}$  досягається при менших значеннях падаючої потужності. Тоді значення знаменника у виразі (2) буде меншим і коефіцієнт заповнення збільшиться, що призведе до росту сигналу ЕПР. На рис. 4, б приведені спектри ЕПР дослідженого зразка MgO: Mn, зареєстровані без

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2021. Т. 66, № 6

ДВ та з нею, при НВЧ потужностях, що відповідають максимумам сигналу ЕПР на кривих насичення (рис. 4, *a*). Очевидно, що використання ДВ привело до збільшення інтенсивності сигналу ЕПР (приблизно в 1,5 рази) та покращення співвідношення сигнал/шум, що дозволило впевнено зареєструвати лінії ЕПР від заборонених переходів (дублети між лініями основних переходів).

#### 5. Висновки

Встановлено, що використання ДВ, виготовленої із кераміки на основі тетратитанату барію (BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>+8,5% ZnO), підсилює сигнал ЕПР за рахунок перерозподілу НВЧ поля всередині стандартного прямокутного TE<sub>102</sub> резонатора як у випадку зразків, що не насичуються, так і зразків, для яких характерне насичення сигналів ЕПР. Продемонстровано, що при використанні керамічної ДВ, що має форму циліндра з наскрізним отвором вздовж осі циліндра із зовнішнім радіусом R = 2,85 мм, внутрішнім радіусом r = 0,75 мм та висотою h = 1.85 мм, вдалося отримати підсилення сигналу ЕПР для зразків MnCl<sub>2</sub> та MgO: Mn. Для зразка, який не насичується  $(MnCl_2)$ , величина підсилення дорівнює ~9 разів, а для зразка, що насичується (MgO:Mn), підсилення складає величину  $\sim 1,5$ .

Автори висловлюють вдячність за підтримку цільовій програмі фундаментальних досліджень Національної академії наук України "Розробка нових діелектричних НВЧ матеріалів для резонаторів, які підвищать чутливість ЕПР приладів, та створення на їх основі міні-ЕПР аналізатора для експрес аналізу в медицині та моніторингу навколишнього середовища".

- G.R. Eaton, S.S. Eaton, D.P. Barr, R.T. Weber. *Quanti*tative EPR: A Practitioner's Guide, 1st edn. (Springer, 2010) [ISBN: 978-3-211-9294-76].
- V.I. Chizhik, Y.S. Chernyshev, A.V. Donets, V. Frolov, A. Komolkin, M.G. Shelyapina. *Magnetic Resonance* and Its Applications (Springer, 2014) [ISBN: 978-3-319-05298-4].
- I. Golovina, B. Shanina, S. Kolesnik, I. Geifman, A. Andriiko. Magnetic defects in KTaO<sub>3</sub> and KTaO<sub>3</sub> : Fe nanopowders. *Phys. Status Solidi B* **249**, 2263 (2012).
- F. Muller, M.A. Hopkins, N. Coron, M. Grynberg, L.C. Brunel, G. Martinez. A high magnetic field EPR spectrometer. *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 3681 (1989).

- 5. Ч. Пул. Техника ЭПР-спектроскопии (Мир, 1970) [ISBN: 978-5-94836-220-5].
- G.A. Rinard, R.W. Quine, J.R. Harbridge, R. Song, G.R. Eaton, S.S. Eaton. Frequency dependence of EPR signal-to-Noise. J. Magn. Reson. 140, 218 (1999).
- V.E. Galtsev, E.V. Galtseva, O.Y. Grinberg, Y.S. Lebedev. Human tooth EPR dosimetry with enhanced sensitivity. J. Radioanal. Nucl. Chem. 186, 35 (1994).
- Y. Deng, R.P. Pandian, R. Ahmad, P. Kuppusamy, J.L. Zweier. Application of magnetic field over-modulation for improved EPR linewidth measurements using probes with Lorentzian lineshape. J. Magn. Reson. 181, 254 (2006).
- I.N. Geifman, I.S. Golovina, V.I. Kofman, E.R. Zusmanov. The use of ferroelectric material for increasing the sensitivity of EPR spectrometers. *Ferroelectrics* 234, 81 (1999).
- I.N. Geifman, I.S. Golovina, E.R. Zusmanov, V.I. Kofman. Raising the sensitivity of the electron-paramagneticresonance spectrometer using a ferroelectric resonator. *Tech. Phys.* 45, 263 (2000).
- I. Geifman, I.S. Golovina. Electromagnetic characterization of rectangular ferroelectric resonators. J. Magn. Reson. 174, 292 (2005).
- 12. R.R. Mett, J.W. Sidabras, I.S. Golovina, J.S. Hyde. Dielectric microwave resonators in  $TE_{011}$  cavities for electron paramagnetic resonance spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 094702 (2008).
- J.S. Hyde, R.R. Mett. EPR uniform field signal enhancement by dielectric tubes in cavities. *Appl. Magn. Reson.* 48, 1185 (2017).
- И.С. Головина, И.Н. Гейфман, В.Е. Родионов. Диэлектрические резонаторы для ЭПР спектроскопии (Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины, 2015) [ISBN: 978-966-02-7675-8].
- 15. R. Biehl. The dielectric ring  $TE_{011}$  cavity. Bruker Report No. 1, 45 (1986).
- A. Blank, E. Stavitski, H. Levanon, F. Gubaydullin. Transparent miniature dielectric resonator for electron paramagnetic resonance experiments. *Rev. Sci. Instrum.* 74, 2853 (2003).
- I.N. Geifman, I.S. Golovina. Magnetic resonance spectrometer. US Patent No. 7,268,549 B2. Issued Sept. 11, 2007.

- A. Munir, Z.M. Khan. Microstructure and microwave dielectric properties of BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> ceramics derived from a Sol-Gel precursor. Adv. Mat. Res. **326**, 127 (2011).
- X. Huang, Y. Song, F. Wang. Microwave dielectric properties of BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>-BaSm<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> composite ceramics. *J. Ceram. Soc. Japan* **121**, 880 (2013).
- A. Belous, O. Ovchar, D. Durilin, M. Macek Krzmanc, M. Valant. The homogeneity range and the microwave dielectric properties of the BaZn<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>11</sub> ceramics. J. Eur. Ceram. Soc. 26, 3733 (2006).
- М.Е. Ильченко, В.Ф. Взятышев. Диэлектрические резонаторы (Радио и связь, 1989) [ISBN: 5256002171, 9785256002176].
- V.N. Syryamina, A.G. Matveeva, Y.V. Vasiliev, A. Savitsky, Y.A. Grishin. Improving B<sub>1</sub> field homogeneity in dielectric tube resonators for EPR spectroscopy via controlled shaping of the dielectric insert. J. Magn. Reson. **311**, 32 (2020).

S.V. Lemishko, I.P. Vorona,

I.S. Golovina, V.O. Yukhymchuk, S.M. Okulov,

V.V. Nosenko, S.O. Solopan, A.G. Belous

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF CERAMIC INSERTS USED IN METALLIC RESONATORS OF EPR SPECTROMETERS TO INCREASE THEIR SENSITIVITY

Cylindrical dielectric inserts for a standard EPR spectrometer with a metallic resonator have been developed on the basis of doped barium tetratitanate ceramics (BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> + 8.5% ZnO) with the dielectric constant  $\varepsilon$  = 36 and low dielectric losses (tan  $\delta \approx 1.887 \times 10^{-4}$ ) in a frequency interval of 9–10 GHz. It was found that the application of such dielectric inserts allows the EPR signal to be amplified owing to the redistribution of the microwave field in a standard rectangular  $TE_{102}$  resonator. The amplification is observed for both unsaturated samples and samples characterized by the saturation of the EPR signals. A gain factor of 9 was obtained for unsaturated test MnCl<sub>2</sub> samples, and 1.5 for saturated test MgO:Mn ones.

Keywords: EPR spectroscopy, dielectric resonators, EPR sensitivity, barium tetratitanate.