

03;05;12

©1995 г.

СПЕКТРОМЕТР ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ШИРОКИХ ДИПОЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПЕРЕХОДОВ В МАГНЕТИКАХ И ХОЛЛОВСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ НА МИКРОВОЛНОВОЙ ЧАСТОТЕ В ПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛАХ

*В.А.Рыжов, Е.И.Завацкий, В.А.Соловьев, И.А.Киселев,
В.Н.Фомичев, В.А.Бикинцев*

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН,
188350, Гатчина, Россия
(Поступило в Редакцию 16 марта 1994 г.)

Описан спектрометр ЭПР X-диапазона, позволяющий исследовать широкие переходы в магнетиках, ненаблюдаемые на традиционных ЭПР спектрометрах. Приводятся экспериментальные данные, полученные на поликристаллической CuO и растворах Fe^{3+} при комнатной температуре, демонстрирующие эти возможности. Взаимная ориентация электромагнитного поля в резонаторе и статического магнитного поля позволяет также исследовать холловскую проводимость образцов на микроволновой частоте, как показывает холловский сигнал от материала (Cu) резонатора.

Введение

Динамические магнитные свойства магнетиков в конденсированном состоянии исследуются, как правило, методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Однако нередко возникает проблема ненаблюдаемости сигнала ЭПР из-за сильного уширения резонансных переходов. Примером могут служить магнитные центры с сильным спин-орбитальным взаимодействием или молекулы в триплетном состоянии ^[1,2]. В последнее время эта проблема приобрела особый интерес в связи с ненаблюдаемостью сигнала ЭПР от Cu^{2+} (спин $S = 1/2$, $3d^9$ -электронная конфигурация) в купратах меди — высокотемпературных сверхпроводниках и их родительских соединениях при температурах как вблизи и ниже точки трехмерного антиферромагнитного упорядочения, так и выше нее ^[3-5]. Отметим, во всех этих экспериментах использовались традиционные спектрометры ЭПР с модулирующей статического магнитного поля. Сигнал отсутствовал даже в далекой парамагнитной области температур порядка величины обменного интеграла J в CuO_2 -плоскости ^[6]. Напомним, что эти соединения являются слоистыми антиферромагнетиками ^[7]. Известна лишь одна работа,

в которой наблюдался сигнал ЭПР от поликристаллического образца CuO [8]. В ней использовался нетрадиционный ЭПР спектрометр Q -диапазона (рабочая частота $f = 45$ ГГц) с импульсным магнитным полем [9].

В данной работе описывается ЭПР спектрометр X -диапазона ($f = 8.34$ ГГц) с цилиндрическим балансным резонатором (тип колебаний TE_{111}), позволяющий исследовать широкие переходы ЭПР. Приводятся некоторые экспериментальные результаты, демонстрирующие эти возможности, в частности сигналы от поликристаллического образца CuO и растворов Fe^{3+} в этиленгликоле при комнатной температуре, не наблюдаемые в этих условиях на традиционных ЭПР спектрометрах. Спектрометр позволяет также, как это будет показано ниже, исследовать холловскую проводимость проводящих образцов на его рабочей частоте.

Основные особенности спектрометра, позволяющие наблюдать широкие линии ЭПР, можно суммировать следующим образом.

1) В спектрометре используется цилиндрический двухмодовый балансный резонатор с типом колебаний TE_{111} [10]. Статическое магнитное поле H направлено по оси цилиндра (ось z). Исследуемый образец помещается на торце резонатора, на него действует линейно поляризованное переменное поле $h(t)$ (направлено по оси x), перпендикулярное H . Плоскость регистрации (ось y) перпендикулярна плоскости возбуждения и регистрируемый сигнал пропорционален χ_{yx} недиагональному элементу тензора магнитной восприимчивости, т.е. регистрируется поворот плоскости поляризации СВЧ колебаний в резонаторе. Такой тензор при условии его вырождения по частоте (в этом случае частота собственных колебаний резонатора не зависит от угла поворота плоскости их поляризации в плоскости xy) позволяет добиться глубокой частотно-независимой развязки (40–60 Дб) моды приема от моды возбуждения. Необходимое вырождение и такая развязка достаточно просто достигаются тремя элементами подстройки [10]. Глубокий частотно-независимый баланс дает возможность использовать в спектрометре источник СВЧ с большой колебательной мощностью (клизотрон с выходной мощностью $P \approx 1$ В) без проявления его частотных и амплитудных шумов на входе приемника. Это позволяет повысить чувствительность (как известно, в условиях далеких от насыщения $\chi_{\min} \sim (P)^{-1/2}$ [11]) по сравнению с традиционным спектрометром (мощность клизотрона ≤ 50 мВ).

2) В спектрометре используется периодическая развертка статического магнитного поля и синхронное с ней накопление сигнала. Большая амплитуда развертки обеспечивает прохождение области максимума линии ЭПР и позволяет регистрировать сигнал максимально возможной величины при каждом сканировании поля.

Напомним, что в традиционном спектрометре с модуляцией статического магнитного поля регистрируется или первая производная линии ЭПР, или ее вторая производная (при использовании двойной модуляции). Оптимальное отношение сигнал/шум (максимум величины производной) достигается, когда амплитуда модуляции равна приблизительно полуширине линии ЭПР [11,12]. В случае широких линий это условие не выполняется и величина сигнала существенно падает.

Кратко остановимся на физических особенностях описания сигнала ЭПР, когда он пропорционален χ_{yx} . Хорошо известно, что в обычной для ЭПР спектроскопии экспериментальной ситуации отклик регистрируется в плоскости возбуждения ($\sim \chi_{xx}$) и в условиях, далеких от насыщения, он имеет вид (см., например, [2,13])

$$M_x \equiv \chi_{xx} h(t) = \frac{1}{2} \chi_0 h \operatorname{Re} \left\{ \left[\frac{(\omega_0 + i\Gamma)}{(\omega_0 + \omega + i\Gamma)} + \frac{(-\omega_0 + i\Gamma)}{(-\omega_0 + \omega + i\Gamma)} \right] \exp(i\omega t) \right\}, \quad (1)$$

где $\omega_0 = g\beta H/\hbar$ — частота ларморовской прецессии спинов, g — g -фактор, β — магнетон Бора, Γ — ширина резонансного перехода.

Выражение (1) правильно описывает не только резонансный отклик, но и предельные случаи. Так, когда $\omega \rightarrow 0$, из (1) получаем намагниченность в постоянном поле величины $h - M = \chi_0 h$; когда $H = 0$, (1) описывает нерезонансное поглощение в переменном поле. Если ширина перехода ЭПР мала по сравнению с его резонансной частотой $\Gamma \ll \omega_0$, то вторым членом в выражении (1), учитывающим наличие в xy -плоскости второй компоненты осциллирующего поля, вращающейся в направлении, противоположном направлению прецессии магнитного момента, можно пренебречь, как это делается обычно. В условиях же $\Gamma \geq \omega_0$ (например, в слабом поле) его учет необходим и (1) хорошо описывает экспериментальные данные (см., например, [2]). Отметим, что (1) четно по H .

Соответствующее выражение для $M_y \sim \chi_{yx}$ имеет следующий вид (см., например, [13,14]):

$$M_y \equiv \chi_{yx} h(t) = \frac{1}{2} \chi_0 h \operatorname{Re} \left\{ i \left[\frac{(\omega_0 + i\Gamma)}{(\omega_0 + \omega + i\Gamma)} - \frac{(-\omega_0 + i\Gamma)}{(-\omega_0 + \omega + i\Gamma)} \right] \exp(i\omega t) \right\}, \quad (2)$$

где χ_{yx} удовлетворяет следующему симметричному соотношению: $\chi_{yx}(h, \omega) = -\chi_{yx}^*(-H, -\omega)$ [15].

Из очевидных соображений при $H \rightarrow 0$ или $\omega \rightarrow 0$ в M_y должны отсутствовать как нерезонансное парамагнитное поглощение в переменном поле, так и статическая намагниченность. Легко убедиться, что (2) удовлетворяет этим требованиям. Как видно из (2), M_y нечетно по H .

Следует остановиться еще на одном важном обстоятельстве, связанном с геометрией полей в используемом резонаторе. Напомним, статическое поле H , направленное по оси резонатора (цилиндра), перпендикулярно СВЧ токам, текщим по торцам резонатора. Поскольку проводимость материала резонатора конечна, то на торцах существует электрическое поле, связанное с токами законом $\operatorname{rot} \mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$, где \mathbf{j} — плотность тока, σ — удельная проводимость материала резонатора. Если плоская электромагнитная волна падает на проводящую плоскость в присутствии статического магнитного поля, перпендикулярного ее электрическому полю и проводящей плоскости, то вследствие эффекта Холла как в отраженной, так и в проходящей волне будет происходить поворот плоскости поляризации. При этом поляризация

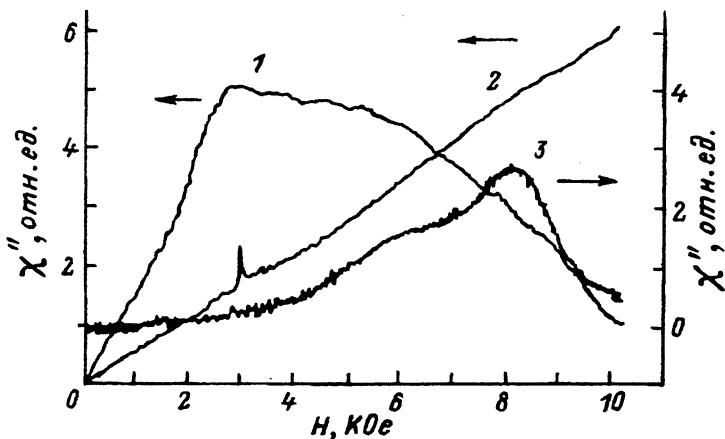


Рис. 1. Отклик в плоскости приема как функция статического магнитного поля H при комнатной температуре.

1 — сигнал M_y от поликристаллической CuO ($m \approx 330$ мг), газообразный кислород выдут из объема резонатора; 2 — холловский сигнал от материала резонатора (Cu), узкая линия — сигнал от вещества-свидетеля — поликристаллического нитроксильного радикала ($g = 2.0055$, $\Delta H \approx 60$ Oe), газообразный кислород выдут из объема резонатора не полностью, 3 — сигнал M_y от газообразного кислорода в резонаторе.

становит эллиптической. Для отраженной волны это эффект Керра, для проходящей волны — эффект Фарадея. В цилиндрическом резонаторе (волна распространяется вдоль оси цилиндра, а проводящие плоскости — торцы резонатора) отражение падающей волны от торцов будет происходить многократно и поворот плоскости поляризации будет накапливаться, т.е. эффект будет усилен по сравнению с волноводом или свободным пространством. В эксперименте сигнал (в плоскости приема, перпендикулярной плоскости возбуждения) регистрируется в зависимости от величины статического магнитного поля. Вследствие магнитного эффекта Керра на торцах резонатора должен наблюдаться сигнал, линейно зависящий от H . Такой сигнал действительно наблюдался в эксперименте (рис. 1, кривая 2). Поскольку в основе наблюдаемого эффекта лежит эффект Холла, то будем в дальнейшем называть такого рода сигналы холловскими сигналами.

Угол поворота плоскости поляризации СВЧ колебаний в цилиндрическом резонаторе с типом колебаний TE_{111} со сдвинутыми на 90° модами возбуждения и приема, обусловленный помещенной на его торце тонкой проводящей пластинкой (с диаметром, равным диаметру резонатора), был получен Редфилдом [16]. При разумных предположениях относительно связей резонатора с СВЧ трактом в присутствии статического магнитного поля, параллельного его оси (считаем частоту поля совпадающей с собственной частотой резонатора), он имеет вид

$$\theta = -\frac{Q}{\omega \varepsilon} \int (\mathbf{E}_1 \sigma_a \mathbf{E}_2 - i \omega \mu_0 \mathbf{H}_1 \chi_a \mathbf{H}_2) dV, \quad (3)$$

где Q — добротность резонатора; \mathbf{E}_1 , \mathbf{H}_1 и \mathbf{E}_2 , \mathbf{H}_2 — поля в резонаторе приемной моды и моды возбуждения соответственно в отсутствие возмущения ($H = 0$); ε — энергия, запасенная в моде возбуждения для по-

лей E_1, H_1 ; σ_a и χ_a — антисимметричные части тензоров проводимости и магнитной восприимчивости соответственно с учетом возмущения.

В (3) предполагается, что эти тензоры являются локальными тензорами. Выражение (3) верно для малых углов поворота $\theta \ll 1$. В работе [17] на основе (3) был проделан подробный анализ нормального эффекта Холла в металлических образцах ($\sigma/\omega \gg \epsilon'$, где $\epsilon' = \text{Re}\epsilon$, ϵ — диэлектрическая проницаемость) указанной выше формы для данной геометрии полей и получено следующее окончательное выражение для θ :

$$\theta = - \left(\frac{8N}{M} \right) \left(\frac{Qk_z^2 c^2}{\pi\omega^2} \right) \left(\frac{\delta\omega(1+i)\sigma_0 H R}{2c} \right) \left(\frac{k_z c}{\omega} \right). \quad (4)$$

Здесь $N = 0.14$ и $M = 0.45$ определены типом резонатора, c — скорость света в вакууме, $k_z = \pi/l_c$, l_c — длина резонатора, δ — глубина скин-слоя в исследуемом образце, σ_0 — его проводимость на постоянном токе, R — постоянная Холла (принято $\mu = 1$). Здесь и далее мы имеем в виду лишь материалы с малой магнитной восприимчивостью χ .

Поскольку в нашем случае сигнал обусловлен эффектом Холла в материале резонатора, то в нем будет присутствовать вклад и от второго торца резонатора, т.е. угол поворота будет в 2 раза больше. Подставляя в (4) конкретные параметры резонатора ($Q \simeq 5 \cdot 10^3$ с учетом реальных связей резонатора) и учитывая упомянутое удвоение сигнала, получим для θ

$$\theta \simeq 0.22 \cdot (1+i)\sigma_0 B R(\omega). \quad (5)$$

Здесь $B = \mu H$. Как видно из (5), использование резонатора позволяет измерять холловский угол на СВЧ частотах бесконтактным способом без большого проигрыша в величине сигнала по сравнению со статическими измерениями при условии $R(\omega) \simeq R(0)$. Входящий в (4), (5) фазовый множитель $(1+i)$ показывает, что при измерении холловского угла поворота на переменном токе в сигнале присутствуют две фазовые компоненты. Физическая причина присутствия второй фазовой компоненты — проявление эллиптической поляризации линейно поляризованной электромагнитной волны при отражении от проводящей поверхности в присутствии перпендикулярного ей статического магнитного поля вследствие эффекта Холла [17].

В общем случае неметаллического образца нельзя пренебречь ϵ' в $\epsilon = \epsilon' + i\sigma/\omega$ (пренебрегаем только поляризационными диэлектрическими потерями). Поэтому выражение для θ будет более сложным по сравнению с (4), (5) и этот вопрос выходит за рамки данной работы. Отметим только, что величина θ и фазовый множитель будут определяться поверхностным сопротивлением образца $(\mu/\epsilon)^{1/2}$, его холловской проводимостью и параметрами резонатора. Это очевидно из следующих простых соображений. Для исследуемых образцов с малой величиной χ высокочастотное магнитное поле можно считать невозмущенным полем собственных колебаний резонатора. На границе проводящего образца, описанной выше формы, согласно приближенным граничным условиям Леонтовича [15], электрическое поле будет равно $E_1 = (\mu/\epsilon)^{1/2} H_1$. В присутствии перпендикулярного ему статического поля H будет возникать холловский ток, который возбуждает

колебания в приемной моде $j_2 = \sigma_{21}^h E_1 = (\mu/\varepsilon)^{1/2} \sigma_{21}^h H_1$. Как видим, он зависит от поверхностного сопротивления и холловской проводимости образца σ_{21}^h , которые и определяют фазовый сдвиг в θ . Если вклад в фазовый сдвиг от дисперсии холловской проводимости мал, то регистрация обеих фазовых компонент сигнала позволяет получить информацию о соотношении действительной части ε и σ/ω исследуемых материалов из соотношений амплитуд этих компонент.

Вторая фазовая компонента холловского сигнала от материала резонатора (меди) была зарегистрирована в эксперименте и ее амплитуда в соответствии с (5) была такой же величины, как и амплитуда сигнала, приведенного на рис. 1. Она линейно зависела от статического поля.

Сделаем оценку угла поворота для холловского сигнала от меди на основании (5). При $B = 1$ Тл и комнатной температуре, положив $R(\omega) \simeq R(0)$, что справедливо для металлов, имеем $\theta \simeq 0.6 \cdot 10^{-3}$ рад. В эксперименте было получено значение $\theta = (0.53 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$, что можно считать разумным совпадением. Довольно большая погрешность экспериментальной величины θ связана с неточностью калибровки угла поворота. Минимальный угол поворота θ_{\min} , обусловленный эффектом Холла в исследуемом образце, который можно зарегистрировать в эксперименте в стандартных условиях (будут оговорены ниже при описании спектрометра), можно оценить из условия сигнал/тепловой шум $= S/N \simeq 1$. Такая оценка была получена из холловского сигнала от материала резонатора и дала значение $\theta_{\min} \simeq 2 \cdot 10^{-6}$ рад/кОе, достижимое только в оптических экспериментах [17].

На примере холловского сигнала от материала резонатора видно, что данный спектрометр может использоваться для исследования холловской проводимости различных материалов на его рабочей частоте. Как уже упоминалось выше, в общем случае выражение для θ будет более сложным по сравнению с (4). Кроме более общего выражения для θ получение "чистой" информации о холловской проводимости на переменном токе требует независимого измерения ε образца на той же частоте. Это в принципе возможно в одном эксперименте при регистрации холловского сигнала путем измерения сдвига собственной частоты резонатора и изменения его добротности, вызванных внесением внутрь исследуемого материала. Проводимость образца на постоянном токе может быть измерена отдельно. Кроме того, для получения "чистой" информации необходимо вычитание холловского сигнала от материала резонатора, что сравнительно несложно, как будет показано ниже. Следует отметить, что даже без подробного анализа холловского вклада в сигнал (он может быть выделен из разностного спектра по форме зависимости от статического поля) из него можно извлечь важную качественную информацию: 1) о типе преобладающих носителей в исследуемом образце по знаку холловского сигнала относительно знака сигнала материала резонатора; 2) о соотношении действительной части ε и σ/ω образца по соотношению амплитуд холловского вклада в дисперсию и поглощение; 3) об относительном изменении этого соотношения при варьировании каких-либо параметров образца, например его состава, температуры и т.д.

Как видно из рис. 1, холловский сигнал от материала резонатора был зарегистрирован в присутствии образца-свидетеля, в качестве которого использовался поликристаллический нитроксильный радикал $\{N_4C_5(CH_3)_4NOOH, \Gamma/\gamma = \Delta H \simeq 600e, \text{ где } \gamma \text{ — гиромагнитное отношение для электрона, } g = 2.0055\}$ [18]. Этот свидетель удобнее в работе с широкими линиями по сравнению с ДФПГ из-за большей ширины его ЭПР сигнала. Использование образца-свидетеля позволяет, во-первых, настраивать фазу опорного напряжения на СВЧ детекторе по форме его ЭПР сигнала, во-вторых, определять весовой множитель при необходимости вычитания холловского сигнала от меди. Точность вычитания этого сигнала характеризуется остаточной величиной сигнала вещества-свидетеля в разностных спектрах.

Отметим сразу, что точность определения g -фактора на приведенных ниже спектрах не очень высока ($\sim \pm 0.05$). Причиной является заметная неопределенность положения экстремума сигнала для широких линий ЭПР вследствие плавного сигнала вблизи экстремумов и присутствия тепловых шумов.

На рис. 1 (кривая 3) приведен сигнал от газообразного кислорода, находящегося в резонаторе, с g -фактором в максимуме сигнала $g \simeq 0.73$. Этот сигнал, с одной стороны, демонстрирует возможности данного спектрометра в регистрации широких линий, с другой стороны, несколько осложняет эксперимент. Дело в том, что для обеспечения высокой точности вычитания холловского сигнала от меди резонатора в экспериментах приходится выдувать O_2 из резонатора или азотом, или аргоном. Это приводит к небольшому возрастанию избыточных шумов вследствие микрофонного эффекта. Неполное удаление O_2 из резонатора контролируется по присутствию его характерного сигнала в полученном спектре. Примером может служить остаточный сигнал от кислорода, присутствующий в холловском сигнале от материала резонатора (рис. 1).

В задачу данной работы не входит анализ сигнала от O_2 . Отметим только, что сигнал скорее всего обусловлен электрическими дипольными переходами. В пользу такого предположения свидетельствуют два факта. Во-первых, при уменьшении атмосферного давления в резонаторе падала интенсивность сигнала, но сохранялась его форма. В магнитных же дипольных переходах ширина перехода обусловлена главным образом столкновительной релаксацией и при уменьшении давления должны разрешаться узкие линии [19]. Во-вторых, сигнал исчезал, когда O_2 оставался только на торце резонатора, где переменное электрическое поле практически отсутствует, а магнитное переменное поле имеет максимальную величину и перпендикулярно статическому полю. В этом эксперименте объем на торце резонатора высотой около 1.5 мм отделялся от остального его объема кварцевым стеклом и из этого остального объема O_2 выдувался азотом.

На рис. 1 (кривая 1) приведен сигнал от поликристаллического образца CuO , представлявшего собой тонкую пластинку цилиндрической формы диаметром $\simeq 6$ мм и массой 330 мг. Как уже упоминалось выше, известна только одна работа, выполненная на спектрометре с импульсным магнитным полем, где наблюдался сигнал ЭПР от поликристаллической CuO [8]. Поскольку подробный анализ этого сигнала не входит в задачу данной работы, то ограничимся кратким качественным его рассмотрением. Из рис. 1 видно, что зависимость сигнала от

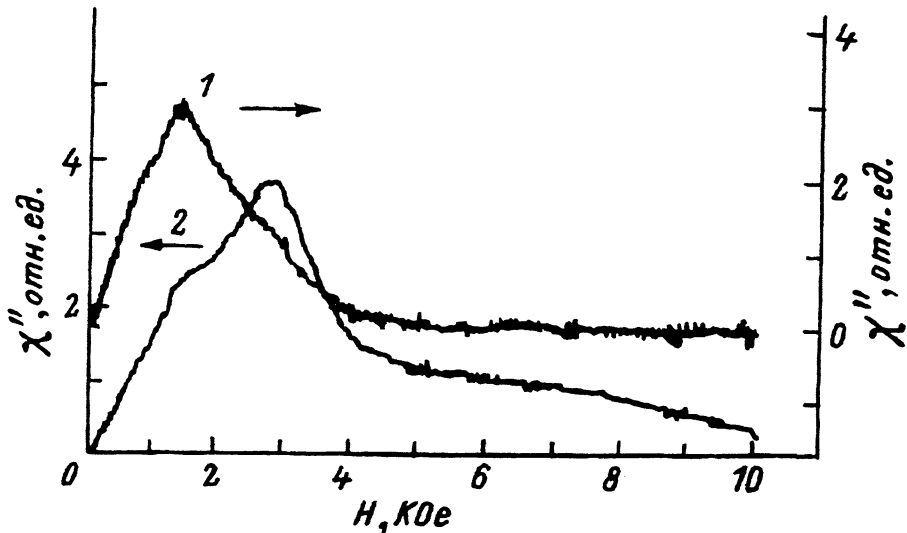


Рис. 2. Сигналы M_y от растворов FeCl_3 в этиленгликоле с разной ионной силой при комнатной температуре.

Газообразный O_2 выдут из резонатора. 1 — концентрация $\text{Fe}^{3+} \text{C} = 5 \cdot 10^{-2} \text{M}$, 2 — $\text{C} = 5 \cdot 10^{-2} \text{M} + 1 \text{M LiCl}$.

статического поля в области слабых полей линейна в соответствии с (2). Форма сигнала на рис. 1 отличается от его формы в [8] большей асимметрией и является, вероятно, суммой двух сигналов: сигнала с g -фактором $g \simeq 2.07$ и сигнала с g -фактором меньше 2. Ширина сигнала на половине высоты в единицах поля составляет $\Delta H \simeq 6.2 \text{ kOe}$. В [8] было получено значение $\Delta H \simeq 16 \text{ kOe}$. Отсюда следует, что ширина сигнала зависит от поля, т.е. заметный вклад в ширину дает анизотропия g -фактора. Следует отметить, что эти оценки весьма грубы, так как ширина сигнала Γ примерно в два раза превышает обычное для Cu^{2+} (например, в поликристаллическом образце CuSO_4) значение резонансного поля. Поэтому отклик следует анализировать, используя выражение (2) с учетом усреднения по углам, поскольку, как хорошо известно из нейтронных данных и данных по статической восприимчивости на монокристаллах CuO , окись меди является сильно анизотропным магнетиком [20,21].

На рис. 2 приведены сигналы от растворов FeCl_3 в этиленгликоле с разной ионной силой, изменение которой обеспечивалось добавлением LiCl в концентрации 1 M (сигнал на кривой 2); сигнал, приведенный на кривой 1, получен при отсутствии LiCl в растворе. Здесь мы ограничимся качественным обсуждением. Как видно из рис. 2, в обоих случаях в растворе присутствуют два типа комплексов, имеющих разные g -факторы. Один комплекс имеет эффективный g -фактор $g \simeq 4.1$, что свидетельствует о его низкой ромбической симметрии, это комплекс Fe^{3+} с этиленгликолем или смешанного типа [22]. Второй комплекс образуется при избытке ионов Cl^- , что свидетельствует о меньшей константе связывания Cl^- с Fe^{3+} по сравнению с этиленгликолем. Он имеет g -фактор $\simeq 2.08$. Это обычный для такого лиганда

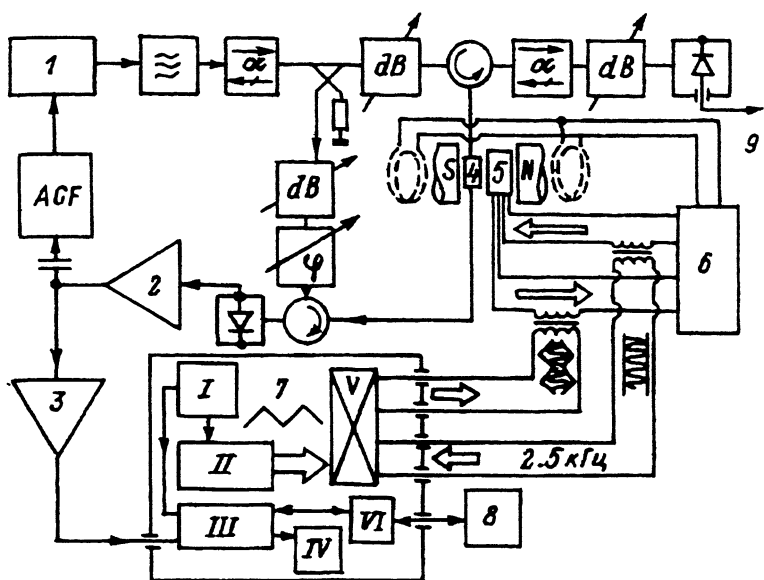


Рис. 3. Блок-схема спектрометра ЭПР X-диапазона для регистрации широких линий.

1 — питание клистрона, 2 — предусилитель, 3 — приемник, 4 — двухмодовый балансный резонатор с типом собственных колебаний TE_{111} , 5 — датчик Холла электромагнита, 6 — блок питания электромагнита, 7 — блок цифровой системы регистрации, 8 — ЭВМ, 9 — контроль вырождения резонатора, ACF — блок автоматической подстройки частоты. Блок 7 включает в себя: I — тактовый генератор, II — счетчик реверсивный, III — накопитель, IV — графопостроитель, V — перемножающий цифроаналоговый преобразователь, VI — контролер.

симметричный комплекс тетраэдрической конфигурации [22]. Данные спектры свидетельствуют о возможности использования такого спектрометра для экспериментов с растворами и в случае широких переходов ЭПР. Это представляет интерес для исследования растворов биологических макромолекул, обладающих магнитным моментом (когда переходы ЭПР обычно сильно уширены), их взаимодействий друг с другом и с низкомолекулярными веществами, а также исследования растворов комплексов, моделирующих подобные макромолекулы.

Кратко рассмотрим технические характеристики спектрометра и особенности его эксплуатации. Блок-схема спектрометра приведена на рис. 3. Вырождение балансного резонатора контролируется по его амплитудно-частотной характеристике, получаемой на детекторе отраженной от резонатора волны. Баланс резонатора контролируется по его проходной характеристике, получаемой на детекторе сигнала. В режиме контроля осуществляется частотная модуляция выходной мощности клистрона путем модуляции напряжения отражателя. В этом же режиме можно при необходимости контролировать связи мод возбуждения и приема резонатора с СВЧ трактом. Развязка падающей и отраженной волн осуществляется обычным образом с помощью ферритовых вентилях и циркуляторов, как это видно из рис. 3.

В детекторе сигнала используется диод с барьером Шоттки BAS46, благодаря чему слабо выражена $1/f$ зависимость шума в области низких частот. Синхронное детектирование обеспечивается подачей на детектор сигнала дополнительной СВЧ мощности нужной фазы или

из обходного канала (куда она поступает из направленного ответвления, имеющего ослабление 20 дБ относительно основного канала СВЧ (рис. 3)), или из резонатора за счет небольшого его разбаланса. Чтобы не ухудшить отношение сигнал/шум, существующее на СВЧ детекторе, в предусилителе 2, кондуктивно связанном с детектором сигнала, использован операционный усилитель К1407УД1 со сверхнизким белым шумом в области низких частот ($1.8 \text{ нВ/Гц}^{1/2}$) при работе с низкоомным источником сигнала (до 1 кОм) и малым температурным дрейфом ($\leq 5 \text{ мкВ/}^\circ\text{C}$). Он обеспечивает также подавление синфазной помехи на 90 дБ. Это позволяет не опасаться присутствия на входе предусилителя постоянной составляющей, возникающей от опорного напряжения на сигнальном детекторе, и компенсировать его. Приемник 3 является усилителем постоянного тока, имеет низкий температурный дрейф ($\leq 1.6 \text{ мкВ/}^\circ\text{C}$) и обеспечивает подавление синфазной помехи более, чем на 60 дБ. Для компенсации постоянного напряжения на входе приемника используется высокостабильный источник опорного напряжения (температурный дрейф $\leq 1 \text{ мкВ/}^\circ\text{C}$). Суммарный температурный дрейф приемника $\leq 6 \text{ мкВ/}^\circ\text{C}$, коэффициент усиления $25\text{--}2.5 \cdot 10^4$ и полоса пропускания $10^2\text{--}10^4$ Гц. С приемника сигнал подается на цифровую систему регистрации (ЦСР) 7, выполненную в стандарте САМАС, где синхронно с разверткой постоянного магнитного поля накапливается в автономной памяти. Обработка экспериментальных данных осуществляется в ЭВМ 8, с которой связана ЦСР 7.

ЦСР управляет разверткой статического магнитного поля (по треугольному закону), которая осуществляется с использованием датчика Холла 5. Для питания холловского датчика применяется переменный ток частоты 2.5 кГц. В ЦСР с помощью реверсивного счетчика П и перемножающего цифроаналогового преобразователя (ПАП) V формируется промодулированный по треугольному закону сигнал на частоте питания датчика Холла, который подается в нужной фазе в сигнальную цепь холловского датчика в качестве опорного напряжения. Этот датчик Холла используется для стабилизации постоянной подставки статического магнитного поля, как это видно из рис. 3. Долговременная (в течение 1 ч) относительная стабильность статического поля H после 1 ч прогрева лучше 10^{-4} . Диапазоны частот повторения и амплитуд его развертки составляют $f_{\text{scan}} = 2 \cdot 10^{-3}\text{--}1$ Гц и $\Delta H_{\text{scan}} = 10\text{--}10^4$ Ое соответственно. Максимальная амплитуда развертки (10 кОе) может быть использована на частотах повторения $f_{\text{scan}} \leq 0.025$ Гц, что определяется индуктивностью магнита.

В спектрометре применена система автоматической подстройки частоты (АСЧ на рис. 3) СВЧ генератора к частоте резонатора, в которой используется метод малой модуляции частоты генератора ^[12] (частота модуляции 100 кГц). В низкочастотной части усилителя АСЧ используются две петли обратной связи (быстрая и медленная). Благодаря этому подавление возможной паразитной модуляции СВЧ колебаний на частоте 100 Гц составляет ~ 30 дБ.

При исследовании магнитных свойств твердотельных образцов, как правило, требуется изучение температурной зависимости их ЭПР сигналов. Как уже упоминалось выше, в резонаторе с типом колебаний TE_{111} , используемом в спектрометре, исследуемый образец помещается внутри резонатора на поверхности его торца. Такое расположение

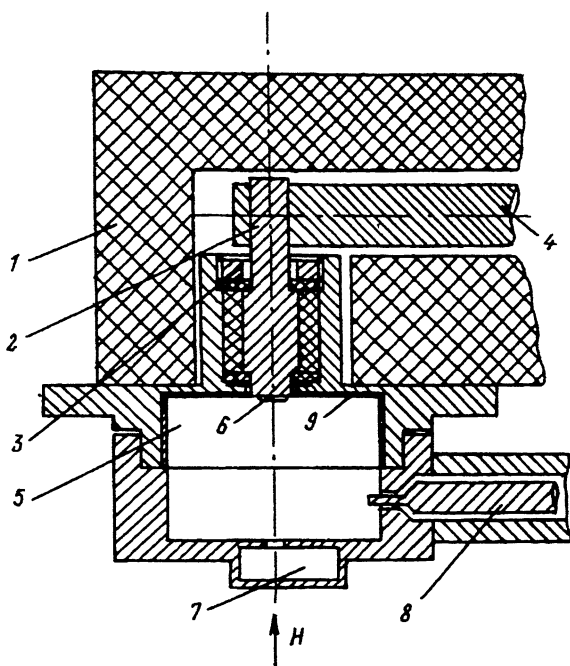


Рис. 4. Температурная приставка для изучения температурной зависимости сигналов твердотельных образцов, выполненная на основе цилиндрического резонатора с собственными колебаниями типа TE_{111} .

1 — термоизоляция (из крупнопористого пенопласта); 2 — конечная часть тепловода — термоизолированная часть торца резонатора; 3 — фиксирующая гайка; 4 — тепловод; 5 — резонансная полость; 6 — исследуемый образец; 7 — возбуждающий волновод; 8 — коаксиальная линия приемной моды резонатора; 9 — медное покрытие, гальванически осажденное на титановый корпус ювтовой части резонатора.

образца создает серьезные трудности при необходимости менять его температуру. На рис. 4 приведена схема температурной приставки на базе резонатора указанного типа, позволяющей проводить такие температурные исследования. Для этой цели центральная часть торца резонатора 2 (изготовлена из меди), где помещается образец, термоизолирована от его корпуса и соединена с тепловодом 4, изготовленным из гибкого медного провода. Тепловод также термоизолирован от корпуса резонатора и других узлов экспериментальной установки. С его помощью осуществляется как нагрев, так и охлаждение образца. В центре детали 2 со стороны тепловода 4 просверлено несквозное отверстие, дно которого находится на расстоянии 0.5 мм от поверхности с образцом (не показано на рис. 4). В это отверстие помещается термодатчик для контроля температуры образца.

Деталь 2 имеет цилиндрическую форму для сохранения цилиндрической симметрии резонатора, чем обеспечивается возможность его вырождения по частоте и балансировки. Она жестко зафиксирована в теле резонатора с помощью гайки 3 и центрующих шайб, изготовленных из стеклотекстолита. Предотвращение излучения из резонансной полости и связанного с ним падения добротности резонатора обеспечивается, во-первых, малостью зазора между деталью 2 и резонатором вблизи его торца (0.15 мм). Во-вторых, на ближайшей к резонансной

полости поверхности (ближайшей к ней) центрирующей шайбы наносен тонкий (около 10 мкм) слой меди в качестве экрана.

На поверхности тепловода 4 сразу за пределами зазора электромагнита помещен электронагреватель. Он обеспечивает нагрев образца, если исследования проводятся в области температур выше комнатной. В этом случае дальний от детали 2 конец тепловода 4 находится при комнатной температуре. Если исследования проводятся в области низких температур (при температурах ниже комнатной), то он опускается в сосуд Дьюара с жидким азотом. В этом режиме электронагреватель позволяет регулировать температуру образца. В области низких температур замерзание влаги на внутренних стенках полости резонатора предотвращается слабым протоком сухого азота или аргона. Напомним, этот проток необходим и по другой причине — для удаления газообразного O_2 из объема резонатора.

Описанная температурная приставка и используемая стандартная система термостабилизации позволяют обеспечить следующие параметры: минимальная температура 170 К, максимальная температура 360 К, точность поддержания температуры в течение цикла регистрации сигнала в определенной температурной точке после установления теплового равновесия (≈ 15 мин) 0.3 К. Приведенные параметры относятся к температуре поверхности детали 2, на которой расположен исследуемый образец (рис. 4).

При регистрации широких линий ЭПР обычно используются следующие значения параметров развертки статического магнитного поля (стандартные условия): $f_{scan} \approx 0.025$ Гц, число проходов 4, амплитуда развертки $\Delta H_{scan} = 10$ kOe и полоса пропускания приемника $\Delta f \approx 100$ Гц. Минимальное число парамагнитных центров в образце, отнесенное к ширине его перехода ЭПР, сигнал от которых регистрируется в описанном спектрометре с отношением сигнал/шум ≈ 1 при стандартных для широких линий условиях регистрации (но с меньшей, чем обычно, амплитудой развертки статического поля $\Delta H_{scan} = 100$ Oe), оцениваемое по сигналу от вещества-свидетеля ($S = 1/2$, $\Delta H \approx 60$ Oe), составляет $n_{min} \approx 5 \cdot 10^{12}$ спинов/Oe.

Выводы

Как показывают приведенные экспериментальные данные, описанный спектрометр позволяет регистрировать фактически нерезонансный отклик от образцов с широкими переходами ЭПР, когда ширина перехода сравнима или больше величины резонансного поля. Результат, полученный на поликристаллическом образце CuO , показывает, что спектрометр позволяет исследовать магнетики, сигналы ЭПР от которых не наблюдаемы на традиционных ЭПР спектрометрах.

Взаимная ориентация электромагнитного поля резонатора и внешнего статического магнитного поля, а также способ регистрации сигнала в описанном спектрометре позволяют регистрировать специфические сигналы, обусловленные существованием эффекта Холла в проводящих образцах. Это дает возможность изучать их транспортные свойства.

- [1] Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970.
- [2] Абрагам А., Блунч Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 1. М.: Мир, 1972.
- [3] Vier D.C., Oseroff S.B., Salling C.T. et al. Phys. Rev. B. 1987. Vol. 36. N 16. P. 8888-8891.
- [4] Mehran F., Anderson P.W. // Sol. St. Commun. 1989. Vol. 71. N 1. P. 29-31.
- [5] Mehran F., Barnes S.E., Chandrashekar G.V. et al. // Solid St. Comm. 1988. Vol. 67. N 12. P. 1187-1189.
- [6] Simon P., Bassat J.M., Oseroff S.B. et al. // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 48. N 6. P. 4216-4218.
- [7] Endoh Y., Yamada K., Birgeneau R.J. et al. // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 37. P. 7443-7453.
- [8] Kindo K., Honda M., Kohashi T., Date M. // J. Phys. Soc. Jap. 1990. Vol. 59. N 7. P. 2332-2335.
- [9] Yamagishi A., Date M. // Physica B. 1989. Vol. 155. P. 91-95.
- [10] Исаев-Иванов В.В., Фомичев В.Н. // ПТЭ. 1976. № 3. С. 172-173.
- [11] Feher G. // Bell System Techn. J. 1957. Vol. 36. P. 449-484.
- [12] Пул Ч. Техника ЭПР спектроскопии. М.: Мир, 1970.
- [13] Лазута А.В. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. Вып. 3. С. 221-235.
- [14] Ахизер А.И., Барьяхтар В.Г., Пелетминский С.В. Спиновые волны. М.: Наука, 1967.
- [15] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976.
- [16] Redfield A.G. // J. Appl. Phys. 1954. Vol. 25. P. 1021-1026.
- [17] Miller P.B. // Phys. Rev. 1961. Vol. 121. N 2. P. 435-450.
- [18] Метод спиновых меток / Под ред. Берлинера М.: Мир, 1979.
- [19] Beringer R., Castle J.G. // Phys. Rev. 1949. Vol. 75. P. 1963.
- [20] Yang B.X., Thurston T.R., Traquada J.M., Shirane G. // Phys. Rev. B. 1989. Vol. 39. P. 4343-4349.
- [21] Arbuzova T.I., Samokhvalov A.A., Smolyak I.B. et al. // JMMM. 1991. Vol. 95. P. 168-174.
- [22] Вишневецкая Г.В., Каримова А.Ф. // Радиоспектроскопия / Под ред. Б.М. Козырева. М.: Наука, 1973.