

05;12

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДОЛЬНОЙ НЕЛИНЕЙНОЙ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ МАГНЕТИКОВ НА ВТОРОЙ ГАРМОНИКЕ ЧАСТОТЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ И ПАРАЗИТНЫЙ СИГНАЛ

© В.А.Рыжов, И.И.Ларионов, В.Н.Фомичев

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН,  
188350 Гатчина, Ленинградская область, Россия  
(Поступило в Редакцию 1 февраля 1995 г.)

Выяснена физическая природа паразитного сигнала, ограничивавшего чувствительность при исследовании второй гармоники намагниченности продольного нелинейного отклика магнетиков в области радиочастот. Его причина — присутствие магнитных примесей (Ni, Fe, окислов Fe) в материалах высокочастотных элементов возбуждающей и приемной мод двухчастотной резонансной системы установки. Описана экспериментальная установка, в которой паразитный сигнал подавлен до уровня тепловых шумов приемника в полосе регистрации  $\Delta f = 1$  кГц и чувствительность которой близка к теоретической. Определено максимальное содержание магнитных примесей в рабочем объеме катушки индуктивности, создающей переменное магнитное поле, допустимое для получения такой чувствительности:  $m_{\max}^{\text{Ni}} \approx 0.6 \cdot 10^{-12}$  г,  $m_{\max}^{\text{Fe}} \approx 2.5 \cdot 10^{-12}$  г,  $m_{\max}^{\text{ок}} \approx 0.9 \cdot 10^{-6}$  г, при  $\Delta f = 1$  Гц. Высокая чувствительность к таким примесям показывает, что данный метод может быть использован в качестве чувствительного оперативного и дешевого способа контроля таких примесей в чистых материалах. Показано, что данная установка позволяет исследовать однородную динамическую магнитную восприимчивость  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  — представителя нового класса высокотемпературных сверхпроводников, на которых ненаблюдаем сигнал ЭПР от магнитной системы меди.

### Введение

Хорошо известно, какое широкое распространение как метод научных исследований получила спектроскопия, основанная на явлении электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [1–3]. Однако известно также, что существует ряд как принципиальных, так и технических трудностей, приводящих для целого ряда магнетиков к резкому падению чувствительности и информативности метода ЭПР [3]. Это прежде всего большая ширина линии спектров ЭПР в магнетиках со значительной величиной анизотропных магнитных взаимодействий, что делает часто даже невозможным наблюдение сигналов ЭПР. Примером может служить отсутствие сигналов ЭПР от основной фазы в купратах меди — представителях нового класса высокотемпературных

спинпроводников [4-6], хотя известно, что медь в них находится в двухвалентном состоянии ( $3d^9$  электронная конфигурация), а измерения проводились вплоть до парамагнитной области температур порядка величины обменного интервала в  $\text{CuO}_2$  плоскости  $T \simeq 1150 \text{ K} \sim J$  [7].

Ранее, до появления ЭПР для исследования магнетиков, использовался продольный линейный отклик, возникающий в параллельных статическом  $H_0$  и переменном  $h(\omega t) = h \sin \omega t$  магнитных полях (ПМП) [8]. В дальнейшем метод был усовершенствован [9], на все-таки чувствительность его была невысока. Затем было показано, что в ПМП (в области радиочастот) отклик магнетиков нелинеен [10] и использование для их исследования сигналов на второй гармонике частоты возбуждения позволяет обеспечить высокую чувствительность, превышающую чувствительность метода ЭПР в случае ширины переходов большей 100 Э, если работать с колебательной мощностью высокочастотного генератора 100 Вт [11]. Дело в том, что и в ЭПР, и в продольном линейном отклике на частоте возбуждения регистрируется слабый сигнал (первая гармоника намагничённости) на фоне большого поля возбуждения. При регистрации же сигнала на частоте какой-либо гармоники частоты возбуждения этого удастся избежать. Методами частотной селекции подавляются высшие гармоники на выходе генератора и первая гармоника на входе приемника, а сигнал может измеряться на фоне теплового шума приемника и при использовании очень больших амплитуд поля возбуждения. При этом нелинейность в ПМП может оставаться большой (а следовательно, чувствительность высокой) и в случае коротких времен релаксации, когда сигналы ЭПР сильно уширены и поэтому не наблюдаемы [11].

Кратко остановимся на физических причинах возникновения продольного нелинейного отклика магнетиков (ПНО) в ПМП и возможной информации, которая может быть получена при его изучении.

1. Влияние переменного поля на релаксационные процессы в парамагнетиках [10]. Исследование ПНО дает возможность получения информации о механизмах и эффективности их релаксации.

2. Существование "запрещенных" магнитных дипольных переходов в ПМП [10]. Изучение ПНО позволяет получать спектроскопическую информацию.

3. Когда может быть введено понятие спиновой температуры в парамагнетиках [12], в условиях адиабатического (в термодинамическом смысле) внешнего воздействия продольный отклик спин-системы нелинеен [10]. Его изучение дает возможность получения информации об особенностях коллективного поведения спинов.

4. В магнитно-концентрированных магнетиках (ферромагнетиках и антиферромагнетиках) или в парамагнетиках в области сильных магнитных полей (когда заметны эффекты насыщения) ПНО может быть обусловлен как уже упомянутым влиянием переменного поля на релаксационные процессы, так и нелинейностью кривой намагничения [13]. Исследование нелинейного отклика позволяет получать информацию как о статических магнитных свойствах, так и о динамике поведения макроскопического момента.

Как уже упоминалось ранее [11], при исследовании второй гармоники намагничённости магнетиков  $M_2$  чувствительность реальной экспе-

риментальной установки ограничивалась не тепловыми шумами приемника, а паразитным сигналом, зависящим, как сигнал от исследуемого образца, от величины статического магнитного поля. Вычитание паразитного сигнала позволяло надежно регистрировать лишь сигналы, составлявшие не менее 5–10% его амплитуды.

Задачей данной работы являлось выяснение физической природы паразитного сигнала и создание экспериментальной установки (рабочая частота  $f = \omega/2\pi = 15.7$  МГц) с чувствительностью, близкой к теоретической. Такая установка, как будет показано ниже, позволяет исследовать магнитные свойства монокристаллов  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  в области фазового перехода.

## Методика, экспериментальные результаты и обсуждение

В работе [11] качественно рассматривалась одна из возможных причин появления паразитного сигнала — параметрические эффекты, возникающие за счет механической модуляции индуктивности катушки  $L$  (рис. 1), создающей высокочастотное (ВЧ) магнитное поле возбуждения  $h(\omega t)$ , на частоте этого поля. Однако, как показали проведенные в дальнейшем многочисленные эксперименты, связанные с модификацией конструкции катушки, такие параметрические эффекты не дают заметного вклада в паразитный сигнал. Некоторые качественные особенности паразитного сигнала (например, магнитный гистерезис) позволили предположить, что причиной его появления может быть нелинейный отклик магнитных примесей (таких как Ni, Fe, его окислы и, возможно, другие их соединения, проявляющие хотя бы слабые ферромагнитные свойства), содержащихся в материале прежде всего катушки  $L$ , создающей поле  $h(\omega t)$ . Дальнейшие эксперименты показали, как это будет проиллюстрировано ниже, что отклик от магнитных примесей действительно дает определяющий вклад в паразитный сигнал и возникает не только от примесей в материале катушки  $L$ , но и от примесей такого рода в материалах других ВЧ элементов двухмодового  $(\omega, 2\omega)$  резонансного датчика [11].

Как будет видно далее, требование уменьшения паразитного сигнала привело к существенной модификации датчика и его правильнее называть двухчастотной  $(\omega, 2\omega)$  резонансной системой (ДРС). Напомним, что эта система предназначена, с одной стороны, для создания возбуждающего магнитного поля частоты  $\omega$ , в которое помещается исследуемый образец (создается катушкой индуктивности  $L$ ; рис. 1). С другой стороны, ДРС позволяет выделить из нелинейного отклика образца вторую гармонику намагниченности  $M_2$ , фазовые составляющие которой одновременно регистрируются в эксперименте в зависимости от величины статического магнитного поля  $H_0$ .

Эксперименты показали, что наибольший вклад в паразитный сигнал давали детали ДРС (например, обеспечивавшие крепление ее ВЧ элементов), изготовленные из латуни и некоторых диэлектриков, таких, например, как текстолит, керамика и т. д. если на них присутствовало поле  $h(\omega t)$  на частоте возбуждения и статическое магнитное поле  $H_0$ . Причиной было большое содержание в этих материалах перечисленных выше примесей, на которых возникал нелинейный отклик.

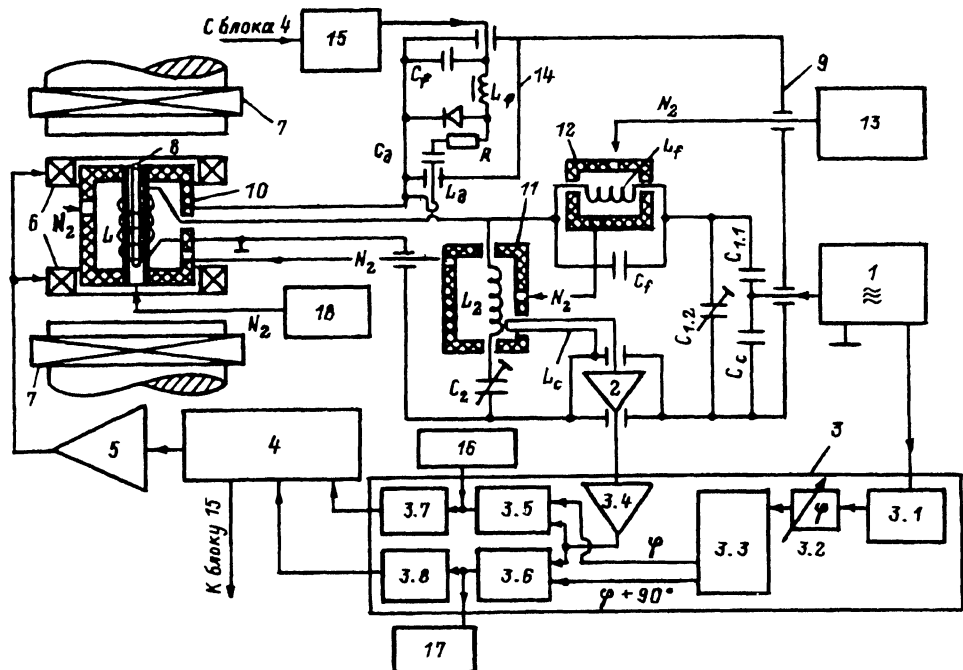


Рис. 1. Функциональная схема установки.

Рабочая частота  $f = 15.7$  МГц. 1 — генератор высокой частоты  $\omega$  (ВЧ); 2 — предусилитель ВЧ  $2\omega$ ; 3 — приемник, включающий в себя формирователь опорного напряжения (3.1); фазовращатель (3.2), фазорасщепитель (3.3); избирательный усилитель ВЧ  $2\omega$  (3.4); синхронные детекторы ВЧ для выделения фазовых составляющих  $M_2$  (3.5, 3.6); усилители низкой частоты (3.7, 3.8); 4 — цифровая система регистрации и накопления сигналов; 5 — усилитель мощности для развертки статического магнитного поля; 6 — катушки развертки статического поля; 7 — электромагнит; 8 — исследуемый образец; 9 — двухчастотная резонансная система (ДРС); 10–12 — электрические и термоизолирующие экраны катушек индуктивности ДРС; 13, 18 — системы термостабилизации температуры катушек индуктивности ДРС и образца соответственно; 14 — датчик контроля фазы опорного напряжения и настройки ДРС; 15 — блок управления датчиком контроля фазы опорного напряжения и настройки ДРС; 16 — блок контроля фазы опорного напряжения; 17 — блок контроля настройки ДРС

Поэтому в дальнейшем все металлические детали ДРС изготавливались из меди марки МОБ, содержание магнитных примесей в которой существенно меньше, чем в латуни. Кроме того, конструкция тех элементов ДРС, в которых присутствуют ВЧ магнитные поля, была изменена так, чтобы минимизировать использование диэлектриков (например, катушки индуктивности использовались только безкаркасными). В случае крайней необходимости минимальным образом использовались “чистые” в отношении вышеуказанных магнитных примесей диэлектрики, такие, например, как оптический кварц. Все катушки индуктивности ДРС помещены в медные экраны во избежание присутствия рассеянных ВЧ магнитных полей на других деталях конструкции.

Как ясно из соображений симметрии, четные гармоники в нелинейном отклике магнетиков возникают только в присутствии статического магнитного поля  $H_0$ . Поэтому для уменьшения интегральной величины паразитного сигнала конструкция ДРС была изменена так, что в

области статического поля  $H_0$  осталась только катушка индуктивности  $L$ , создающая поле  $h(\omega t)$ , в которое помещается исследуемый образец. Все остальные ВЧ элементы ДРС (в том числе датчик контроля фазы опорного напряжения) были вынесены из этой области, как видно из рис. 1, где приведена функциональная схема экспериментальной установки. Такая компоновка ДРС позволила ослабить требования к содержанию магнитных примесей в материалах упомянутых элементов. Перечисленные шаги привели к уменьшению величины паразитного сигнала приблизительно на два порядка величины.

Однако паразитный сигнал оставался достаточно большим и после этого, отношение паразитный сигнал/шум равнялось приблизительно 100 (полоса регистрации приемника 1 кГц). Разумно было предположить, что оставшийся паразитный сигнал возникал от магнитных примесей в меди, из которой изготавливались проводящие части ВЧ элементов ДРС (особенно в катушке индуктивности  $L$ , помещенной в области развертки  $H_0$ ). Согласно ГОСТу (ОСТ 16.0.505.008-73), медь марки МОБ может содержать до  $4 \cdot 10^{-3} \%$  примесей Fe и до  $2 \cdot 10^{-3} \%$  Ni. Из физических соображений ясно, что наиболее простым способом подавления оставшегося паразитного сигнала являлось нанесение на проводящие поверхности готовых ВЧ элементов ДРС, выполненных из меди "чистого" проводящего покрытия, паразитный сигнал от магнитных примесей в котором меньше уровня тепловых шумов приемника. Тогда можно считать, что само покрытие не дает паразитного сигнала и ослабляет в  $\exp(-\Delta/\delta)$  раз ВЧ магнитное поле на поверхности исходного материала. Здесь  $\Delta$  — толщина покрытия и  $\delta$  — глубина скин-слоя на ВЧ частоте  $\omega$ . Поскольку величина  $M_2$  от магнитных примесей (в низшем порядке теории возмущений) пропорциональна  $h^2$ , где  $h$  — амплитуда ВЧ поля в месте расположения примеси, то такое покрытие приведет к уменьшению паразитного сигнала от исходного материала. Кроме того, возникший от примесей в исходном материале паразитный сигнал должен дополнительно ослабляться слоем покрытия. Требование, чтобы отношение паразитный сигнал/шум =  $S/N$  не превышало единицы, приводит к следующим ограничениям на суммарное содержание (в процентах) примесей Fe, Ni и их соединений в проводящем покрытии  $C_f$  и на его толщину  $\Delta$  [14]:

$$C_f \leq A \cdot h^{-2} (T \Delta f F)^{1/2}, \quad (1)$$

$$\Delta \geq 3\delta = 3 \cdot [2/(\pi \sigma \mu \omega)]^{1/2}. \quad (2)$$

Здесь  $A = (9.1 \pm 1) \cdot 10^{-4}$  — константа, определяемая экспериментально;  $h$  — амплитуда ВЧ магнитного поля на поверхности соответствующего элемента ДРС;  $T$  — температура входного активного элемента приемника в градусах Кельвина;  $F$  — шум-фактор этого элемента (дБ);  $\Delta f$  — полоса пропускания приемника;  $\sigma$  — проводимость проводящего покрытия;  $\mu$  — его магнитная проницаемость.

Наиболее удобным способом нанесения "чистого" проводящего покрытия представлялось использование гальванического медного покрытия [14]. По оценкам [14] концентрация магнитных примесей в наносимом гальваническом способом слое Cu не превышала  $C_{Fe} \leq 10^{-7} \%$ ,  $C_{Ni} \leq 10^{-7} \%$ . Нанесение такого покрытия на проводящие поверхности

ВЧ элементов ДРС в измененной, как описано выше, ее конструкции позволило подавить паразитный сигнал еще более чем на два порядка величины, так что отношение  $S/N$  не превышало 1 при полосе регистрации приемника 1 кГц. Это доказывает, что источником и оставшегося (после первых изменений конструкции ДРС) паразитного сигнала действительно являлись магнитные примеси в материале, из которого изготавливались ВЧ элементы ДРС, — в меди.

Полученные результаты позволяют следующим образом суммировать необходимые для подавления паразитного сигнала требования к наиболее важной части экспериментальной установки — двухчастотной резонансной системе.

1. Все элементы ДРС за исключением ВЧ катушки, создающей возбуждающее магнитное поле  $h(\omega t)$  на исследуемом образце, в том числе все датчики контроля, должны быть вынесены из области статического магнитного поля  $H_0$ .

2. В ВЧ элементах ДРС следует минимизировать использование диэлектриков (ВЧ катушки должны быть безкаркасными). Используемые в катушке  $L$ , создающей поле  $h(\omega t)$ , диэлектрики (перегородка, отделяющая внутреннюю ее часть, куда помещается исследуемый образец, от остального объема; кювета, или держатель, для образца) должны быть минимальной толщины и изготавливаться из “чистого” материала (например оптический кварц).

3. На все проводящие поверхности ВЧ элементов, которые следует изготавливать из меди, необходимо нанести “чистые” проводящие покрытия, процентное содержание примесей в которых и их толщины удовлетворяют (1), (2).

4. Все катушки индуктивности ДРС должны помещаться в проводящие экраны, на внутренние поверхности которых нанесены “чистые” проводящие покрытия, процентное содержание примесей в которых и их толщины удовлетворяют (1), (2).

Остановимся еще на других, наиболее существенных отличиях данной установки от ранее описанной в [11]. Отметим, что в ДРС введен низкодобротный фильтр-пробка, состоящий из индуктивности  $L_f$  и емкости  $C_f$  ( $L_f \ll L, L_2$ ). Он настроен на частоту  $2\omega$  и не подстраивается в процессе эксплуатации. Фильтр-пробка включен последовательно с катушкой  $L$ , создающей возбуждающее поле, сразу после конденсаторов  $C_{1.1}$  и  $C_{in}$ , обеспечивающих связь ДРС с ВЧ генератором на частоте  $\omega$ , и конденсатора  $C_{1.2}$ , предназначенного для настройки в резонанс моды  $\omega$  ДРС. Элементы фильтра-пробки выполнены в соответствии с перечисленными выше требованиями и не дают вклада в паразитный сигнал. Его включение преследовало три цели.

1. Уменьшить шунтирование сигнала  $M_2$ , протекающего в регистрирующей цепи из  $L_2$  и  $C_2$ , происходившее за счет включения параллельно этой цепи конденсаторов  $C_{1.1}$ ,  $C_{1.2}$  и  $C_{in}$ .

2. Дополнительно снизить требования к содержанию магнитных примесей в материалах конденсаторов  $C_{1.1}$ ,  $C_{1.2}$  и  $C_{in}$ . Из рис. 1 видно, что паразитный сигнал, возникающий в них, ослабляется в меру отношения импедансов (на частоте  $2\omega$ ) фильтра-пробки и цепи из последовательно включенных  $L_2$  и  $C_2$ . Поскольку фильтр-пробка настроен в резонанс и его импеданс  $|Z| \simeq 4 \text{ кОм}$ , а цепь регистрации сигнала  $M_2$ , состоящая из  $L_2$  и  $C_2$  близка к последовательному резонансу на  $2\omega$ , то это ослабление составляет, по крайней мере, два порядка.

3. Увеличение развязку настроек в резонанс мод  $\omega$  и  $2\omega$  ДРС. В присутствии фильтра-пробки изменение величины  $C_{1,2}$  при настройке моды  $\omega$  слабо отражается на настроенном в резонанс на  $2\omega$  контуре из  $L$ ,  $L_2$  и  $C_2$ . На частоте  $\omega$  импеданс фильтра-пробки носит индуктивный характер и мал в силу соотношения  $L_f \ll L, L_2$ . Поэтому его введение практически не отражается на резонансных характеристиках моды  $\omega$ , т. е. на амплитуде поля  $h$  при одинаковой мощности ВЧ генератора.

Кратко напомним назначение остальных элементов ДРС. Катушка  $L$  создает возбуждающее поле на образце, как упоминалось выше, и служит для приема сигнала  $M_2$  от образца. Виток связи  $L_c$  служит для согласования входа предусилителя 2 с цепью регистрации, состоящей из  $L$ ,  $L_2$  и  $C_2$ . Предусилитель помещен в отдельном экране внутри корпуса ДРС с целью уменьшения длины входных цепей. Уровень напряжения частоты  $\omega$  на входе предусилителя подавляется дополнительно на 110 дБ с помощью фильтра-пробки пятого порядка. Как видно из рис. 1, ДРС выполнена в соответствии с сформулированными выше требованиями. В частности, все использованные в системе катушки индуктивности  $L$ ,  $L_2$  и  $L_f$  помещены в экраны 10–12 соответственно с нанесенными на их внутренних поверхностях “чистыми” проводящими покрытиями, удовлетворяющими условиям (1), (2). Теплоотвод рассеиваемой в ВЧ катушках мощности осуществляется путем обдува их холодным, испаренным из жидкого состояния азотом. Для обеспечения хорошей термостабилизации катушек (и предотвращения намерзания влаги на их экранах) экраны выполнены теплоизолирующими, из диэлектрика, а температура газового потока поддерживается постоянной с помощью системы 13. Катушка  $L$  соединена с остальными элементами ДРС, вынесенными из области статического магнитного поля, с помощью коаксиала, на внутреннюю поверхность которого нанесено “чистое” проводящее покрытие.

Для устранения влияния низкочастотных нестабильностей магнитное поле  $H_0$  периодически сканируется с частотой 10 Гц и синхронно с разверткой осуществляется накопление сигнала в автономную память цифровой системы регистрации 4. Сигнал в этом случае становится периодическим, нижняя граничная частота его спектра равна частоте сканирования. Частота сканирования определяется, с одной стороны, быстродействием техники цифровой регистрации, с другой — возможностью получения больших амплитуд развертки  $H_0$ .

С предусилителя сигнал подается в приемник 3, где дополнительно усиливается на частоте  $2\omega$  резонансным услителем 3.4, а затем — на два синхронных детектора (СД) 3.5 и 3.6, фазы опорных напряжений на которых ортогональны, для одновременной регистрации фазовых составляющих  $M_2$ . Чтобы избежать дополнительных фазовых нестабильностей, которые возникают при формировании опорного напряжения частоты  $2\omega$  из напряжения частоты  $\omega$ , в установке используются специальные СД [15], в которых сигнал  $2\omega$  синхронно детектируется с использованием опорного напряжения частоты  $\omega$ . В этом случае в блоке формирователя опорного напряжения необходима лишь автоматическая регулировка уровня. Настройка фазы опорного напряжения в эксперименте осуществляется по эталонному сигналу, который формируется в датчике контроля фазы опорного напряжения и настройки ДРС 14 на нелинейной характеристике СВЧ диода с малой собственной емкостью и малым временем восстановления. В качестве такого

диола используется диод с барьером Шоттки —3А538А с временем восстановления  $\tau$ . Он индуктивно связан с центральной жилой коаксиала (рис. 1), фаза тока на частоте  $\omega$  в которой совпадают с фазой тока  $\omega$  в катушке  $L$  и, следовательно, с фазой поля  $h(\omega t)$ , создаваемого катушкой на образце. Совпадение фазы тока гармонической составляющей  $2\omega$ , образующейся в диоде и фазы поля  $h(\omega t)$  с точностью  $0.5^\circ$  обеспечивается выполнением для датчика следующих условий:

$$\text{Im}(Z_{2\omega}) \ll \text{Re}(Z_{2\omega}), \quad \tau < 2\pi/(\omega 360), \quad (3)$$

где  $Z_{2\omega}$  — импеданс в цепи датчика на частоте  $2\omega$ .

Для обеспечения стабильности эталонного сигнала диод термостабилизирован. Уровень сигнала регулируется изменением рабочей точки диода. LC-фильтр из  $L_1$  и  $C_1$  обеспечивает развязку устройства управления датчиком калибровки 15 от ВЧ частот. Включение последовательно с  $L_g$  емкости  $C_g$ , с одной стороны, уменьшает реактивную часть импеданса  $\text{Im}(Z_{2\omega})$  датчика, с другой стороны, позволяет полностью замкнуть выпрямленный диодом ток на устройство управления. Зная корреляцию величины этого тока с амплитудой переменного поля  $h$ , создаваемого катушкой  $L$ , и измеряя его, получаем информацию о величине  $h$  в процессе эксперимента. Для удобства регистрации и визуализации эталонного сигнала калибровки фазы управляющее напряжение на диоде меняется между величиной  $U_y$  (обеспечивающей нужную рабочую точку диода) и напряжением запирающего диода ( $-6$  В) с частотой  $1.5$  кГц. Установка фазы опорного напряжения осуществляется по минимуму огибающей эталонного сигнала после одного из СД, фаза опорного напряжения которого ортогональна фазе эталонного сигнала.

Чтобы не было искажения сигнала от исследуемого образца эталонным сигналом, контроль фазы опорного напряжения разделен по времени с регистрацией сигнала от образца. На время прямого хода развертки  $H_0$ , когда идет накопление сигнала от образца, диод запирается и эталонный сигнал отсутствует. Контроль же настройки фазы опорного напряжения осуществляется во время обратного хода развертки  $H_0$ , когда не записывается сигнал от образца.

Важным, особенно во время длительных измерений температурной зависимости сигнала, является также контроль стабильности настройки в резонанс мод  $\omega$  и  $2\omega$  ДРС. Контроль настройки моды  $\omega$ , как уже описывалось, осуществляется по величине выпрямленного тока диода датчика калибровки. Контроль настройки приемной моды  $2\omega$  ДРС осуществляется по максимуму амплитуды эталонного сигнала после СД, в котором фазы эталонного сигнала и опорного напряжения совпадают. Необходимая для этого стабильность фазы и амплитуды эталонного сигнала во времени при условии стабильности амплитуды  $h$  обеспечивается, как уже упоминалось, за счет термостатирования диода.

В установке предусмотрена возможность модуляции статического магнитного поля на частоте  $10$  кГц. При ее использовании, как обычно, регистрируется первая производная сигнала. В случае слабых сигналов  $M_2$  использование модуляции статического поля позволяет существенно уменьшить микрофонные шумы, поскольку возможно увеличение нижней частоты обрезания приемника до величины порядка частоты модуляции. Для создания магнитного поля модуляции используют

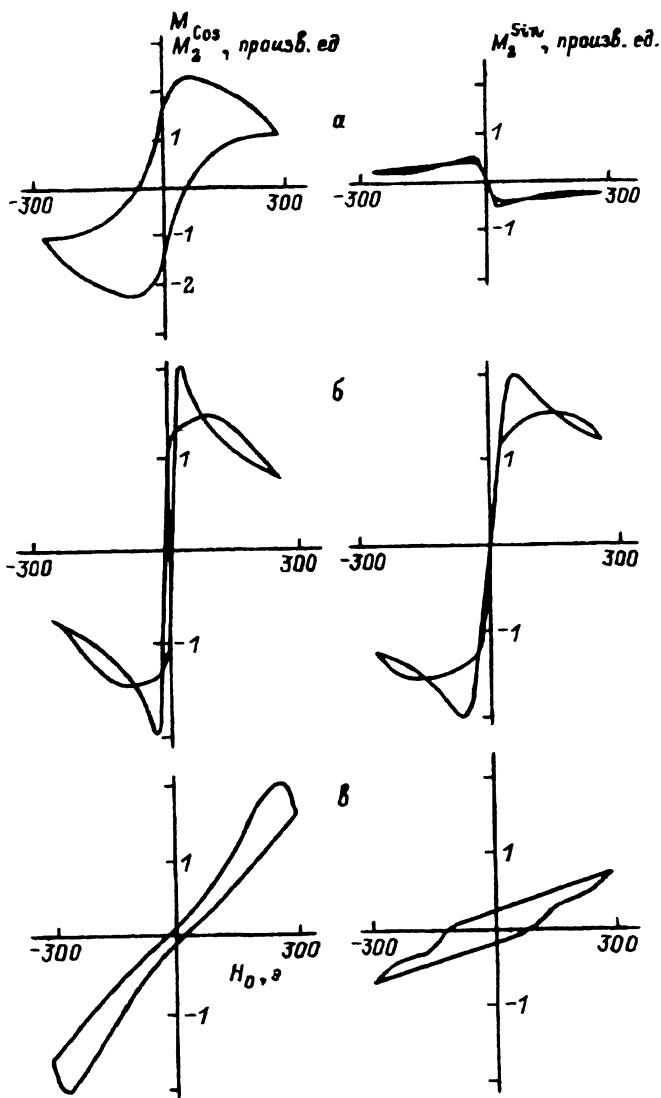


воду охлаждаемые катушки Гельмгольца, включенные в последовательный резонансный контур настроенный на частоту 10 кГц. При подводимой мощности 50 Вт катушки обеспечивают амплитуду модуляции 900 Гс в зазоре электромагнита, что позволяет оптимальным образом модулировать даже широкие сигналы. В случае использования модуляции  $H_0$  сигнал после СД ВЧ избирательно усиливается на частоте модуляции, синхронно детектируется на этой частоте и затем подается на усилители низких частот 3.7, 3.8 (рис. 1).

Для определения максимально допустимых интегральных количеств магнитных примесей (Ni, Fe и его окислы) в рабочем объеме катушки  $L$  (создающей поле  $h(\omega t)$ ), при котором отношение паразитный сигнал/шум  $\leq 1$  в полосе регистрации 1 кГц, были получены сигналы (при комнатной температуре) от кусочков металлических фольг Ni и Fe массой  $m_{Ni} \simeq 10^{-8}$  г и  $m_{Fe} \simeq 5 \cdot 10^{-5}$  г, а также от бытовой ржавчины массой  $m_r \simeq 10^{-3}$  г. Фазовые составляющие сигналов  $M_2$  от этих образцов приведены на рис. 2. Отношение сигнал/шум для амплитуд  $|M_2|$  сигналов этих образцов, приведенные к эффективной полосе регистрации приемника  $\Delta f = 1$  кГц, составляли  $5.4 \cdot 10^2$ ,  $6.3 \cdot 10^5$  и 35 соответственно. Отсюда легко определить, что сигналы с отношением  $S/N \simeq 1$  получаются от следующих интегральных количеств этих веществ в рабочем объеме катушки  $L$ : а — Ni —  $m_{max}^{Ni} \simeq 1.9 \cdot 10^{-11}$  г; б — Fe —  $m_{max}^{Fe} \simeq 8 \cdot 10^{-11}$  г; в — окислов Fe —  $m_{max}^r \simeq 3 \cdot 10^{-5}$  г. Эти количества являются максимально допустимыми в рабочем объеме катушки  $L$  для обеспечения высокой, близкой к теоретической чувствительности экспериментальной установки.

Анализ полученных сигналов не входит в задачу данной работы. Отметим только, что сигналы отличаются качественно для всех трех образцов, как в фазовой составляющей, имеющей статический предел (составляющая  $Re M_2 = m_2^{cos}$ ), так и в чисто динамической части не имеющей статического предела (составляющая  $Im M_2 = M_2^{sin}$ ) [13]. На рисунке приведен прямой и обратный ход развертки статического поля  $H_0$ . Как уже упоминалось выше, сигнал  $M_2$  от магнетика должен равняться нулю при отсутствии статического поля. Как видно из рис. 2, это не так для всех кривых, за исключением лишь  $M_2^{sin}$  компоненты сигнала от окислов Fe (рис. 2, б), т.е. в сигналах присутствует полевой гистерезис. Для компоненты  $Re M_2$ , имеющей статический предел, это свидетельствует о существовании внутреннего статического поля, т.е. о ферромагнитном состоянии образцов, что, как мы знаем, соответствует действительности. Для динамической части (компонента  $Im M_2$ ) на металлических образцах Fe и Ni полевой гистерезис свидетельствует о том, что времена релаксации  $T_{rel}$  макроскопического магнитного момента соизмеримы с периодом развертки статического поля  $H_0$ , т.е.  $\Omega T_{rel} \geq 1$  ( $\Omega$  — частота сканирования  $H_0$ ). При этом время  $T_{rel}$  само может зависеть от его величины и качественно понятно, что это может приводить к появлению экстремумов в зависимости  $M_2$  от  $H_0$ , а также к сложному характеру несовпадения сигнала на прямом и обратном ходе развертки, что также наблюдается на экспериментальных кривых.

На рис. 3 приведен паразитный сигнал от катушки  $L$  до ее покрытия "чистым" проводящим слоем (остальные ВЧ элементы двухчастотной



**Рис. 2.** Фазовые составляющие второй гармоники намагниченности  $M_2$  от кусочков металлической фольги Ni, Fe и от окислов Fe.

$T = 293$  К;  $\Delta f = 1$  кГц; а — смесь окислов Fe,  $m_{ок} = 10^{-3}$  г,  $S_{ок}/N \approx 35$ ; б — фольга Ni,  $m_{Ni} \approx 10^{-8}$  г,  $S_{Ni}/N \approx 5.4 \cdot 10^2$ ; в — фольга Fe,  $m_{Fe} = 5 \cdot 10^{-5}$  г,  $S_{Fe}/N \approx 6.3 \cdot 10^5$ .

резонансной системы и сама ДРС выполнены в соответствии с требованиями, сформулированными выше). Качественное сравнение этого сигнала с сигналами от Ni, Fe и окислов Fe на рис. 2 показывает, что, вероятно, паразитный сигнал от катушки  $L$  обусловлен примесью окислов Fe в материале катушки. Такой вывод можно сделать, поскольку полевая зависимость паразитного сигнала и сигнала от окислов очень похожи. Действительно, в  $M_2^{\sin}$ -составляющей паразитный сигнал того же знака, имеет такую же форму и отсутствие гистерезиса вблизи нуля,

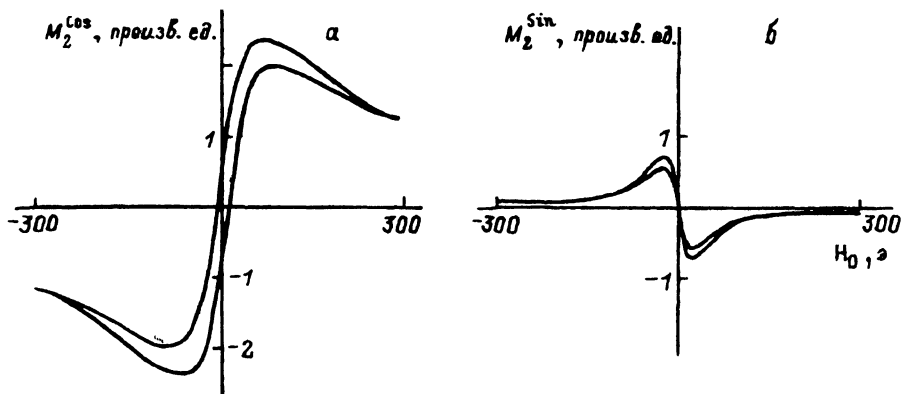


Рис. 3. Фазовые составляющие паразитного сигнала  $M_2$  от магнитных примесей в материале катушки индуктивности  $L$ , создающей возбуждающее поле высокой частоты ( $f = \omega/2\pi = 15.7$  МГц), изготовленной из меди марки МОБ, без гальванического покрытия.

Остальные элементы ДРС установки выполнены в соответствии с требованиями, необходимыми для подавления паразитного сигнала, сформулированными в тексте;  $T = 293$  К,  $\Delta f = 1$  кГц,  $S_{\text{нар}}/N = 117$ .

как и сигнал от окислов Fe. В  $M_2^{\cos}$ -составляющей форма паразитного сигнала также совпадает с формой сигнала от окислов Fe. Отличается только величина полевого гистерезиса, поскольку она зависит от многих причин. Например, такая характеристика, как магнитожестькость, для магнитных примесей в меди с большой вероятностью отличается от магнитожестькости чистых окислов Fe.

Вычисленные выше количества примесей Ni, Fe, окислов Fe в рабочем объеме катушка  $L$ , максимально допустимые для достижения чувствительности метода, близкой к теоретической, характеризуют, с другой стороны, чувствительность экспериментальной установки к этим магнетикам. Полученные цифры показывают, что данный метод может быть использован в качестве высокочувствительного, оперативного и дешевого способа контроля содержания таких примесей в различных чистых материалах как в твердой (в том числе в металлах), так и жидкой фазах. При необходимости проверки чистоты металлов проверяемый образец должен представлять собой несколько крупинок с размерами порядка толщины скин-слоя на рабочей частоте установки. Поскольку Fe и Ni являются широко распространенными конструктивными материалами, то загрязнение микроколичествами их или их соединений представляется вполне вероятным. Примером могут служить медная проволока марки МОБ и диэлектрики, используемые в данной установке. Если эффективная полоса регистрации приемника 1 Гц, а не 1 кГц, как это было в приведенных выше экспериментальных данных, то чувствительность к примесям Ni, Fe и окислам Fe будет еще приблизительно в 30 раз выше:  $m_{\text{Ni}}(\Delta f = 1 \text{ Гц}) \simeq 0.6 \cdot 10^{-12}$  г,  $m_{\text{Fe}}(\Delta f = 1 \text{ Гц}) \simeq 2.5 \cdot 10^{-12}$  г,  $m_{\text{ок}}(\Delta f = 1 \text{ Гц}) \simeq 0.9 \cdot 10^{-6}$  г. Для примера чувствительность активационного анализа к основному изотопу  $\text{Ni}_{28}^{58}$  —  $8 \cdot 10^{-6}$  г (плотность потока нейтронов  $4.3 \cdot 10^{12}$ ), к основному изотопу  $\text{Fe}_{28}^{56}$  —  $6.6 \cdot 10^{-7}$  г (плотность потока нейтронов та же) [16].

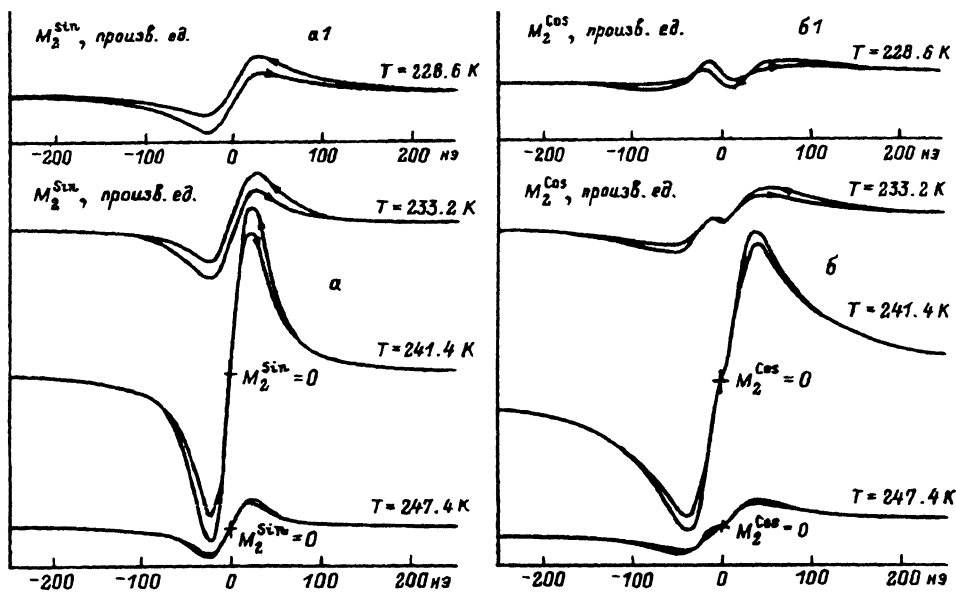


Рис. 4. Фазовые составляющие сигнала  $M_2$  монокристалла  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  при разных температурах образца в окрестности  $T_N$ . Для частей (а1) и (б1) рисунка масштаб равен 2.5:1 по сравнению с частями (а) и (б),  $T_N = 243$  К.

Как видно из рис. 2 и как уже обсуждалось выше, сигналы от разных типов магнитных примесей различаются не только количественно, но и качественно. Поэтому при проверке материалов на их содержание в принципе можно получать информацию как о количестве примесей, так и их типе. Если магнитные примеси, содержащиеся в проверяемом материале, не проявляют ферромагнитных свойств при комнатной температуре, но переход в такое состояние происходит при понижении температуры, то контроль присутствия таких примесей возможен путем получения температурной зависимости сигнала от проверяемого образца. Можно предположить, что данный метод может быть использован и для контроля примесей Co, а также соединений Ni, Fe и Co (не только окислов Fe), обладающих хотя бы слабыми ферромагнитными свойствами.

На рис. 4 приведены экспериментальные кривые для монокристалла  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  с температурой 3D-антиферромагнитного перехода 243 К. Напомним, что в купратах меди — представителях нового класса высокотемпературных сверхпроводников не наблюдается сигнал ЭПР от основной фазы, хотя медь в ней находится в двухвалентном состоянии, а измерения проводились вплоть до парамагнитной области температур [7]. Поэтому изучение динамических магнитных свойств купратов в однородном пределе является проблемой. В то же время использование описываемой методики (регистрируется сигнал  $M_2$  продольного нелинейного отклика в области радиочастот) позволяет это делать, как видно на примере монокристаллов  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ . Анализ этих экспериментальных данных в области температур выше точки Нееля  $T_N$  выполнен в работе [17].

Как показывают приведенные результаты, выяснена физическая природа паразитного сигнала, который существенно ограничивал чувствительность описываемой методики. Используемые в работе причины построения экспериментальной установки позволили практически полностью его подавить. Это существенно расширило возможности использования методики исследования динамических магнитных свойств магнетиков в однородном пределе, как это видно на примере исследования монокристаллов  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ .

Из приведенных экспериментальных данных видно также, что данный метод может быть использован в качестве высокочувствительного, оперативного и дешевого способа контроля содержания магнитных примесей Ni, Fe, окислов железа в различных чистых материалах как в твердой (в том числе в металлах), так и в жидкой фазах.

Авторы выражают глубокую признательность В.А. Бикиневу, В.М. Гельфанду, Е.И. Завацкому, В.А. Соловьеву, Н.А. Фещенко за помощь в работе.

### Список литературы

- [1] *Завойский Е.К.* // ЖЭТФ. 1946. Т. 16. Вып. 7. С. 603–606.
- [2] *Альтшулер С.А., Козырев Б.М.* Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972. 672 с.
- [3] *Абрагам А., Блини Б.* Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 1. М.: Мир, 1972. 651 с.
- [4] *Vier D.C., Oseroff S.B., Salling C.T.* et al. // Phys. Rev. B. 1987. Vol. 36. N 16. P. 8888–8891.
- [5] *Mehran F., Anderson P.W.* // Sol. St. Commun. 1989. Vol. 71. N 1. P. 29–31.
- [6] *Mehran F., Barnes S.F., Chandrasherhar G.V.* et al. // Sol. St. Commun. 1988. Vol. 67. N 12. P. 1187–1189.
- [7] *Simon P., Bassat J.M., Oseroff S.B.* et al. // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 48. N 6. P. 4216–4218.
- [8] *Гортер К.* Парамагнитная релаксация. М.: ИЛ, 1949. 143 с.
- [9] *Тишков П.Г.* ЖЭТФ. 1959. Т. 36. Вып. 5. С. 1337–1341.
- [10] *Исаев-Иванов В.В., Рыжов В.А., Фомичев В.Н.* // ЖЭТФ. 1976. Т. 70. Вып. 3. С. 983–991. ФТТ. 1976. Т. 18. Вып. 10. С. 3042–3046.
- [11] *Анисимов Г.К., Десятериков Р.П., Завацкий Е.И.* и др. // ЖТФ. 1982. Т. 52. Вып. 1. С. 74–81.
- [12] *Гольдман М.* Спиновая температура и ЯМР в твердых телах. М.: Мир, 1972. 342 с.
- [13] *Лазута А.В., Ларионов И.И., Рыжов В.А.* // ЖЭТФ. 1991. Т. 99. Вып. 6. С. 1964–1980.
- [14] *Ларионов И.И., Рыжов В.А., Фомичев В.Н.* // АС. СССР. № 1781650. 1992.
- [15] *Squires W.K.* // Patent USA 25-450. N 3383601. 1968.
- [16] *Маслов И.А., Лукницкий В.А.* Справочник по нейтронному активационному анализу. Л.: Наука, 1971. 312 с.
- [17] *Рыжов В.А., Лазута А.В., Ларионов И.И.* и др. // Письма в ЖЭТФ. 1994. Т. 59. Вып. 4. С. 240–246.