

## ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ЭПР-СПЕКТРОМЕТР МИЛЛИМЕТРОВОГО ДИАПАЗОНА

К. Н. КОЧАРЯН, А. А. МИРЗАХАНИЯН

Описывается чувствительный спектрометр, перестраиваемый в диапазоне 34—370 Гц, предназначенный для поиска и исследования ЭПР-спектров парамагнитных кристаллов в температурном интервале 77—550°К. Излагается методика прямого измерения начальных расщеплений энергетических уровней парамагнитных ионов непосредственно в нулевом магнитном поле, обсуждаются преимущества этого способа по сравнению с обычным методом экстраполяции и для иллюстрации приводятся результаты измерений начальных расщеплений иона  $Fe^{3+}$  в рутиле и андалузите.

Электронный парамагнитный резонанс в диапазоне 3 см получил широкое распространение как метод исследования зеэмановских уровней парамагнитных ионов в твердых телах. Однако существуют кристаллы, в которых начальное расщепление нижних уровней некоторых парамагнитных ионов соответствует энергии более коротковолнового кванта. Исследование таких систем традиционными методами ЭПР-спектроскопии либо невозможно вообще, либо дает неполную информацию о структуре энергетических уровней. Поэтому изучение подобных кристаллов радиоспектроскопическими методами в миллиметровом диапазоне представляет несомненный научный интерес.

Спектроскопические исследования в диапазоне миллиметровых длин волн долгое время были затруднены из-за отсутствия достаточно мощных источников излучения. Положение в этой области изменилось в последние годы после создания перестраиваемых в широких пределах генераторов миллиметрового диапазона — ламп обратной волны (ЛОВ) [1]. К настоящему времени в литературе описано лишь несколько перестраиваемых по частоте спектрометров миллиметрового диапазона [2—4], в которых, на наш взгляд, в силу ряда конструктивных особенностей недостаточно использовались возможности для повышения чувствительности.

В настоящей статье описывается чувствительный спектрометр миллиметрового диапазона, предназначенный для поиска и исследования ЭПР-спектров парамагнитных кристаллов в широком интервале частот и температур, а также излагается способ прямого измерения начальных расщеплений уровней парамагнитных ионов непосредственно в нулевом магнитном поле, позволяющий существенно повысить точность измерений.

### Спектрометр

Блок-схема спектрометра приведена на рис. 1. Источником излучения служили перестраиваемые по частоте лампы обратной волны, перекрывающие диапазон от 75 до 370 Гц (4—0,8 мм). Применение генераторов типа Г4-104 и Г4-105 позволило расширить диапазон работы спектрометра до 34 Гц (9 мм). Частота излучения измерялась либо квазиоптическим ин-

терферометром Фабри-Перо [5], либо стандартным волномером с погрешностью, не превышающей 0,01%.

СВЧ-мощность от генератора по гибкому диэлектрическому лучеводу направлялась в приемный рупор волноводной системы. Поступившее в многомодовый медный волновод излучение, пройдя через исследуемый объект, регистрировалось кристаллическим детектором. Образец, заполнявший все поперечное сечение волновода, помещался между полюсами электро-

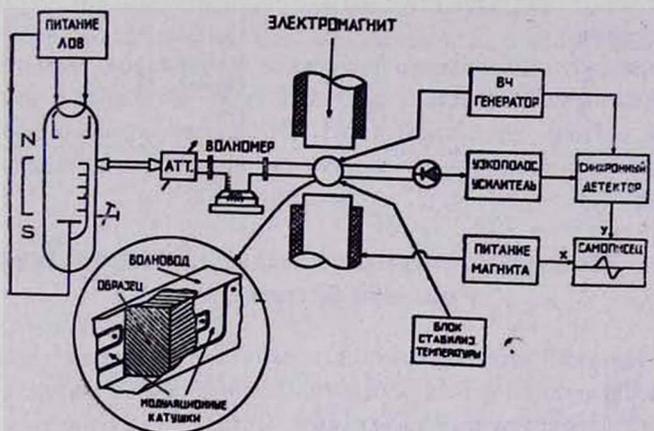


Рис. 1. Блок-схема спектрометра миллиметрового диапазона.

магнита, позволявшего получать магнитное поле до 4 кэ, однородное с точностью 0,03% в области с диаметром около 6 см. Сравнительно большая область однородности давала возможность при исследовании слабых линий поглощения использовать образцы большого объема и тем самым увеличить отношение сигнал/шум. Питание электромагнита осуществлялось стабилизированным выпрямителем УИП-1, а величина магнитного поля измерялась ядерным датчиком.

Высокая чувствительность спектрометра достигалась применением синхронного детектирования с модуляцией магнитного поля. Поскольку шум СВЧ-генератора, связанный с нестабильностью питающих напряжений, существенно уменьшается на высоких частотах, то целесообразно модулировать магнитное поле с частотой, превышающей характерные частоты нестабильностей. На выбранной нами частоте модуляции 900 кГц дальнейшему повышению чувствительности препятствовали, в основном, шумы входного каскада усилителя и токовые шумы кристаллического детектора. Для осуществления амплитудной модуляции магнитного поля удалялись широкие стенки волновода в области расположения образца и туда вклеивались две модуляционные катушки, изготовленные из фольгированного стеклотекстолита. Площадь витков была намного больше площади промежутков между ними, что уменьшало просачивание СВЧ-излучения за пределы волновода. В области температур выше 350°К применялась аналогичная конструкция, но использовались более термостойкие материалы. Модуляционные катушки питались от ВЧ-генератора, позволявшего регу-

лировывать размах модулирующего поля от 0 до 15 э, что обеспечивало высокую чувствительность при регистрации как узких, так и широких линий поглощения. Полезный сигнал от кристаллического детектора, усиленный узкополосным усилителем и выделенный синхронным детектором, поступал на У-координату двухкоординатного самописца ПДС-021М. На Х-координату самописца подавался сигнал, пропорциональный магнитному полю в электромагните. Наряду с этим для исследования сравнительно интенсивных линий была предусмотрена возможность наблюдения сигнала на экране осциллографа.

Температура исследуемого кристалла измерялась термопарой медь — константан и регулировалась в пределах от 77° до 550°К с помощью схемы с обратной связью, описанной в [6]. Эта схема позволяла устанавливать любую заданную температуру в рабочем интервале и поддерживать ее с точностью  $\pm 0,1^\circ$ .

### Методика измерения начальных расщеплений в нулевом магнитном поле

Как известно, наиболее распространенным способом определения начальных расщеплений уровней парамагнитных ионов является измерение резонансных переходов при различных частотах и магнитных полях с последующей экстраполяцией полученных результатов к нулевому значению магнитного поля. При таком способе экспериментальная ошибка обусловлена, в основном, неточностью экстраполяции и обычно составляет 0,5—1,5%. В ряде случаев подобная точность оказывается недостаточной, и по этой причине нами была применена следующая методика измерения начальных расщеплений непосредственно в нулевом магнитном поле, позволившая в несколько раз уменьшить ошибку\*.

Для этого в спектрометре была предусмотрена возможность плавного изменения величины магнитного поля в пределах нескольких ширин линии в обе стороны от нулевого значения (от  $-H$  до  $H$ ). Когда частота излучения отличалась от величины начального расщепления, на самописце записывались две линии поглощения, расположенные на одинаковом расстоянии от нулевого поля, что соответствовало резонансным переходам в положительных и отрицательных магнитных полях. При постепенном приближении частоты генератора к значению расщепления эти линии сближались и накладывались друг на друга. Точному совпадению энергии радиочастотного кванта с величиной начального расщепления соответствовала наиболее узкая одиночная линия с центром в нулевом магнитном поле. Поскольку именно последнее обстоятельство являлось основным критерием при определении начального расщепления, то ясно, что экспериментальная ошибка была обусловлена, в основном, шириной линии поглощения.

Для иллюстрации на рис. 2 приведены три характерные записи линий поглощения ионов  $Fe^{3+}$  в рутиле. О точности описанного выше способа

\* Упоминание о непосредственном измерении начальных расщеплений содержится в работе [7], где, однако, отсутствует описание способа измерений.

Таблица

Кристалл	Переход	Ширина линии, э	Начальное расщепление, Гц	
			метод экстраполяции	способ измерения в нулевом поле
$Fe^{3+}$ в рутиле, $T=77^{\circ}K$	$\pm \frac{1}{2} \rightarrow \pm \frac{3}{2}$	20÷30	43,4±0,2	43,47±0,02
	$\pm \frac{3}{2} \rightarrow \pm \frac{5}{2}$	50÷60	81,0±0,4	80,74±0,03
$Fe^{3+}$ в андалузито, $T=77^{\circ}K$	$\pm \frac{1}{2} \rightarrow \pm \frac{3}{2}$	100÷120	115,4±0,8	115,5±0,2
	$\pm \frac{3}{2} \rightarrow \pm \frac{5}{2}$	300÷400	235,0±1,5	234,0±0,6

измерений по сравнению с методом экстраполяции можно судить по таблице, в которую сведены полученные нами результаты измерений начальных расщеплений в кристаллах рутила и андалузита, содержащих 0,01—0,1% ионов  $Fe^{3+}$ . По известной концентрации ионов  $Fe^{3+}$  в этих кристаллах:



Рис. 2. Запись ЭПР-линий ионов  $Fe^{3+}$  в рутиле при различных частотах. Нижняя запись соответствует случаю совпадения энергии СВЧ-кванта с величиной начального расщепления перехода  $\pm \frac{1}{2} \rightarrow \pm \frac{3}{2}$ .

была оценена чувствительность спектрометра, которая оказалась равной  $10^{13}$ — $10^{14}$  спин/гс.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить глубокую благодарность Э. Г. Шарояну за постоянное внимание и поддержку и сотрудникам ИРФЭ АН АрмССР Р. М. Мартиросяну и А. А. Ахумяну за полезные обсуждения.

Институт физических исследований АН АрмССР

Поступила 2.X.1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Голант и др. ПТЭ, 4, 136 (1965).
2. D. Margerian et al. Phys. Rev., 153 A, 349 (1967).
3. Е. А. Виноградов и др. ПТЭ, 5, 192 (1967).
4. J. В. Моск. Rev. Sci. Instrum., 31, 551 (1960).
5. Н. А. Ирисова. Вестник АН СССР, 10, 63 (1968).
6. С. В. Миронов, Е. Г. Рудашевский, В. И. Черных. ПТЭ, 5, 192 (1969).
7. В. М. Винокуров и др. ФТТ, 3, 2475 (1961).

#### ՄԻԼԻՄԵՏՐԱՅԻՆ ՏԻՐՈՒՅԹԻ ԶԳԱՅՈՒՆ ԷՊՈ-ՍՊԵԿՏՐՈՄԵՏՐ

Կ. Ն. ՔՈՉԱՐՅԱՆ, Ա. Ա. ՄԻՐԶԱԽԱՆՅԱՆ

Նկարագրված է զգայուն սպեկտրոմետր, որն աշխատում է հաճախությունների (34÷370 GHz) և շերտատիեանների (77°÷550°K) լայն տիրույթում և նախատեսված է պարամագնետական բյուրեղների էՊՈ-սպեկտրների որոնման ու հետազոտման համար: Բացատրված է պարամագնետական իոնների էներգետիկ մակարդակների սկզբնական ճեղքումների լայնման ձևը անմիջապես զրոյական մագնիսական դաշտում: Քննարկված են այդ ձևի առավելությունները սովորաբար կիրառվող էքստրապոլյացիայի նկատմամբ և համեմատության համար բերված են ուստիում և անդալուզիտում  $Fe^{3+}$  իոնի մակարդակների սկզբնական ճեղքումների լայնման արդյունքները:

#### THE SENSITIVE EPR-SPECTROMETER OF THE MILLIMETER RANGE

K. N. KOCHARYAN, A. A. MIRZAKHANYAN

The sensitive spectrometer designed for the search and investigation of EPR spectra of paramagnetic crystals in the wide range of frequencies (34÷370 GHz) and temperatures (77÷550°K) is described. The technique of direct measurement of zero field splitting (ZFS) of paramagnetic ion levels is considered. The advantage of this method over the usual extrapolation method is discussed. For illustration the results of ZFS measurements for  $Fe^{3+}$  ions in rutile and andalusite are presented.