

# Aufbau eines ESR-Superheterodyne-Spektrometers, geeignet für Mikrowellen-Transmissionsmessungen an Metallen

H. Domdey und J. Voitländer

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

(Z. Naturforsch. **29 a**, 949—952 [1974];

eingegangen am 14. Februar 1974)

## ESR Microwave Transmission Measurements on Metals

A two cavity microwave transmission experiment was carried out at a frequency of  $9,3 \cdot 10^9$  cycles/sec. A transmission resonance signal was observed through thin sheets of the paramagnetic metals Lithium and Gadolinium when placed as a common wall between the two cavities. The microwave part of the ESR-spectrometer is described and experimental results are given.

Az'bel, Gerasimenko und Lifschitz<sup>1</sup> wiesen darauf hin, daß Metalle spezifische „Fenster“ für den Durchgang elektromagnetischer Strahlung haben könnten, was dann auch von Lewis und Carver<sup>2</sup> und von VanderVen und Schumacher<sup>3</sup> experimentell bestätigt wurde.

Bei den Transmissionsmessungen ist die Probe eine dünne Metallfolie, deren Dicke groß gegen die

Skin-Tiefe ist. Es werden Energiedurchgänge untersucht, die der Elektronen-Spin-Resonanz-Bedingung  $h\nu = g\beta H_0$  genügen, wobei  $\nu$  die Mikrowellenfrequenz,  $H_0$  die Resonanzfeldstärke,  $h$  die Plancksche Konstante,  $\beta$  das Bohrsche Magneton und  $g$  der Elektronen  $g$ -Wert ist. Da beabsichtigt ist, Palladium-Silber-Legierungen mit Hilfe der Transmissionstechnik bei sehr tiefen Temperaturen zu untersuchen, wurde das im folgenden beschriebene Spektrometer erstellt und durch Messungen an Lithium und Gadolinium bei Raumtemperatur optimiert. Diese beiden Metalle wurden gewählt, weil sich ihr Transportmechanismus grundlegend unterscheidet: In Lithium ist er auf Spin-Diffusion<sup>2,3</sup> und in Gadolinium auf magnetische Skin-Tiefen-Dispersions-Modulation (MDSDM)<sup>4</sup> zurückzuführen. Die Metallfolien dürfen keine magnetischen Verunreinigungen und keine Löcher oder Risse aufweisen. Eine Foliendicke von 50 bis 100  $\mu$  stellte sich als zweckmäßig heraus.

## Apparativer Aufbau

Zwischen zwei Hohlraumresonatoren (VARIAN-4531) wurde die zu untersuchende Metallfolie mit ihrer Halterung angebracht (Abb. 1). Die Geo-

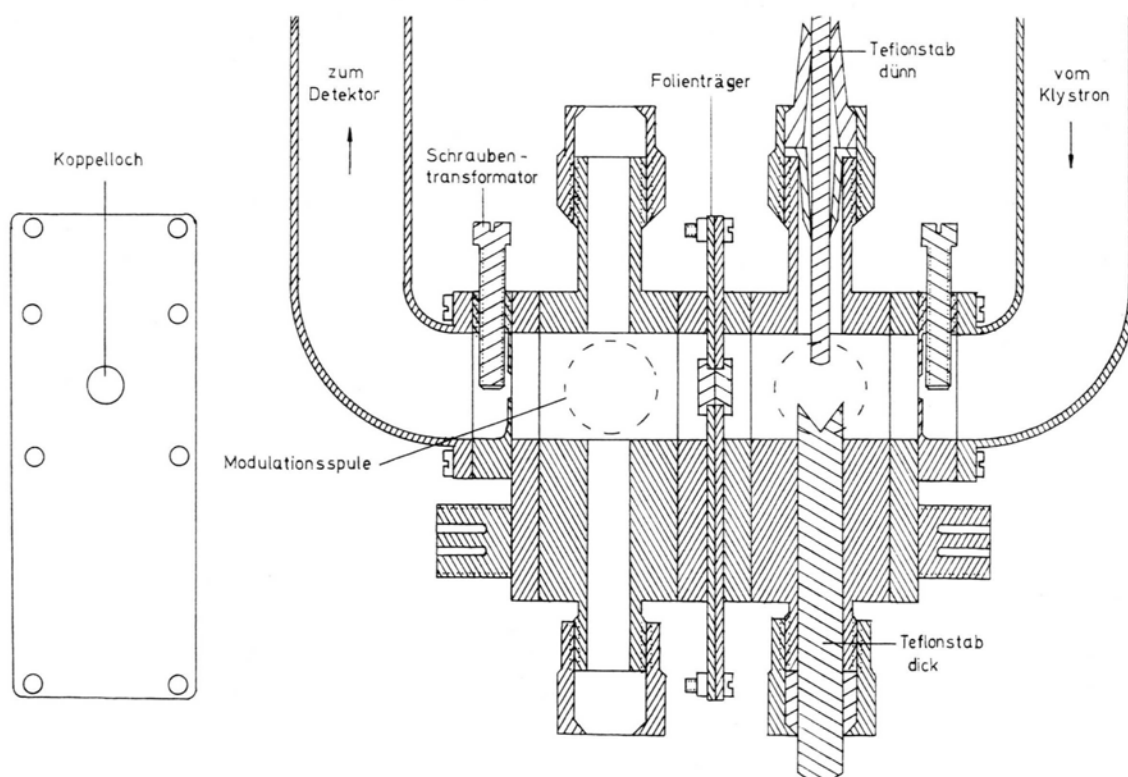


Abb. 1. Doppelhohlraumresonator mit Folienhalterung.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Voitländer, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München, D-8000 München 2, Sophienstraße 11.

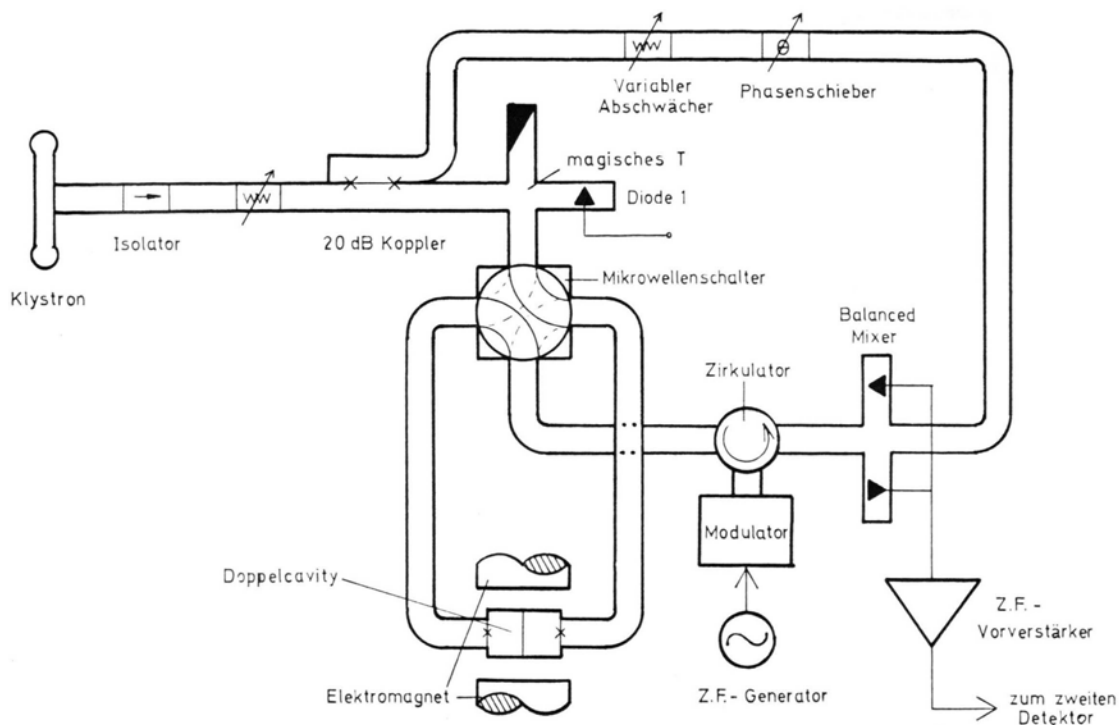


Abb. 2. Prinzipieller Aufbau des Mikrowellenteils.

metrie dieser Anordnung erlaubt Messungen, bei denen das statische Magnetfeld parallel zur Folie orientiert ist.

Zur Verfügung stand ein EPR-Spektrometer der Fa. VARIAN, V 4502, das im X-Band mit 100 kHz Magnetfeldmodulation in Reflexion arbeitet. Um sowohl Reflexions- als auch Transmissionsmessungen durchführen zu können, mußte der elektronische Teil geringfügig und der Mikrowellenteil stark verändert werden. Abbildung 2 zeigt den prinzipiellen Aufbau des Mikrowellenteils, dessen Funktionsweise kurz erläutert werden soll.

Über die Diode 1 konnte man die Reflexionssignale der Folien empfangen. Ebenso wurden die beiden Hohlraumresonatoren über diese Diode auf Frequenzgleichheit abgestimmt, indem man in den höher frequent schwingenden Resonator Teflonstäbe einführte (s. Abbildung 1). Der Mikrowellenschalter (DBG-612) erleichterte diese Aufgabe, da man sehr schnell von dem einen auf den anderen Resonator umschalten konnte. In der Transmissionstechnik hat man es normalerweise mit sehr geringen Signalintensitäten zu tun. Deshalb muß man die Diode in den empfindlichsten Arbeitsbereich bringen. Dies geschieht in unserem Falle über den so-

genannten „Bucking Arm“, in dem sich ein variabler Abschwächer für optimale Diodenvorspannung und ein Phasenschieber befinden. Zusammen mit einem weiteren Phasenschieber im Modulator kann bei entsprechender Einstellung von Lithium ein symmetrisches Signal erhalten werden.

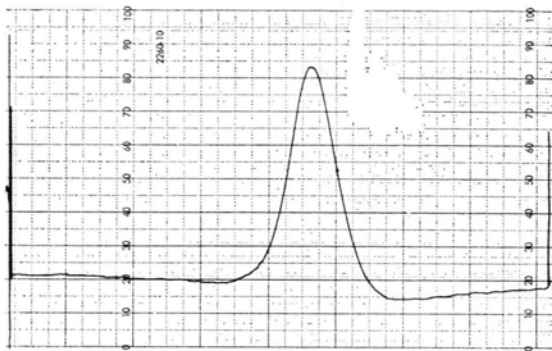
Aus meßtechnischen Gründen (z. B. tiefe Temperaturen, sehr breite oder sehr schmale Linien) ist es oft notwendig, mit niedrigeren Magnetfeld-Modulationsfrequenzen zu arbeiten. Dies hat eine Verschlechterung des Signal-Rausch-Verhältnisses zur Folge. Zur Kompensation verwendet man das Superheterodyne-Verfahren. In unserem Fall wurde die Zwischenfrequenz von 30 MHz nicht wie üblich durch ein zweites Klystron erzeugt, sondern durch einen schnellen PIN-Diodenschalter MA-8319-1X17, welcher im Modulator enthalten ist<sup>5</sup>.

Der Modulator bewirkt die elektronische Umschaltung einer Stichleitung von Kurzschluß auf offenen Abschluß. In beiden Fällen tritt Totalreflexion ein, aber der Phasenunterschied der beiden Wellen beträgt  $180^\circ$ . Das reflektierte Signal gelangt über den Zirkulator auf den Detektor (Balanced Mixer-AIL-13528). Dort trifft es mit dem Bucking Signal (Diodenvorspannung) zusammen. Der Effekt der

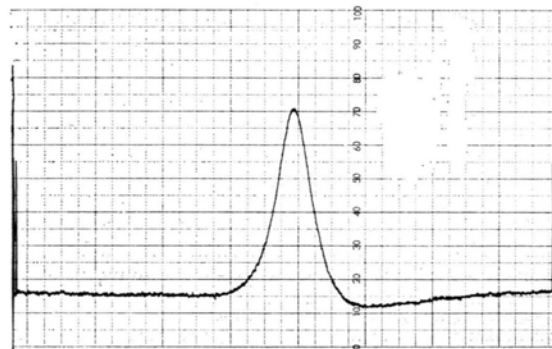
periodischen Phasenumkehr ist der, daß das Resonator Signal periodisch zum Bucking Signal addiert oder davon subtrahiert wird. Man kann sich leicht davon überzeugen, daß im Idealfalle eine Rechteckwelle am Ausgang des Mischers entsteht, im Gegensatz zu einer Sinuswelle beim konventionellen Superheterodyneverfahren. Die Amplitude der Rechteckwelle hängt von der Phase des Bucking Signals ab und wird im optimalen Falle gleich groß wie beim normalen Superheterodyneverfahren. Da der Vorverstärker aber nur die Grundkomponente der

Rechteckwelle annimmt, ist dieses Verfahren sogar leicht überlegen (im Verhältnis  $4 : \pi$ ).

Die 30 MHz-Gleichrichtung erfolgte entweder über eine Diode (AA 117) oder über einen Mischer (HP-10534 A), welcher in analoger Weise wie der Balanced Mixer im Mikrowellenteil arbeitete. Bei Verwendung des Mischers verbesserte sich das Signal-Rausch-Verhältnis erheblich, obwohl bei den Spektren in Transmission einfache Diodengleichrichtung genügte.



(a) Metallspan in Reflexion ( $\text{— } 5 \text{ G —}$ ).

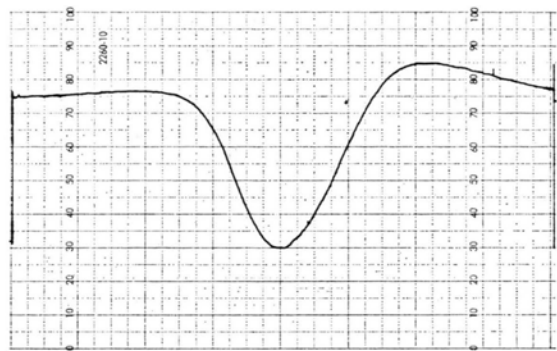


b) Folie in Reflexion ( $\text{— } 5 \text{ G —}$ ).

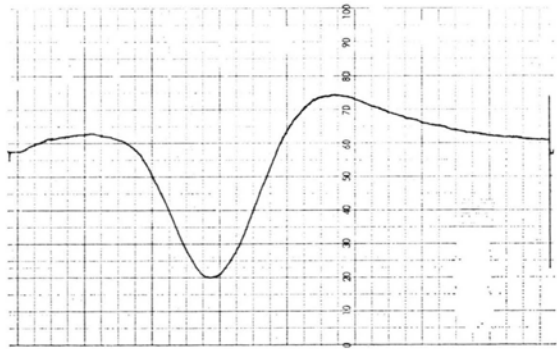


c) Folie in Transmission ( $\text{— } 5 \text{ G —}$ ).

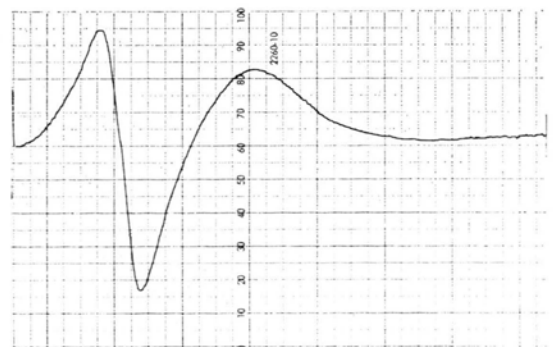
Abb. 3. Lithium-Spektren.



a) Metallspan in Reflexion (0–5 kG).



b) Folie in Reflexion (0–5 kG).



c) Folie in Transmission (0–5 kG).

Abb. 4. Gadolinium-Spektren.

### Meßergebnisse

In Abb. 3 sind drei Lithium-Spektren zu sehen. Die oberen beiden Spektren besitzen die charakteristische Dyson-Linienform für diffundierende Spins<sup>6</sup>, das untere zeigt eine durch entsprechende Einstellung der Phasenschieber des Superheterodyn-spektrometers symmetrisierte Transmissionslinie. Nach Auskunft der Spektren ergibt sich bei der Transmissionstechnik die geringste Linienbreite. Der aus der Literatur bekannte  $g$ -Wert (2,0023) konnte nicht reproduziert werden, sondern es ergaben sich Werte entweder darüber oder darunter, je nachdem, ob es sich um eine Folie (2,0028) oder um einen Metallspan unter Petroleum handelte (2,0015). In Transmission lieferte eine Lithiumfolie den gleichen  $g$ -Faktor wie in Reflexion.

Abbildung 4 zeigt drei Gadoliniumspektren. Deutlich läßt sich hierbei die Verschiebung der Reso-

nanz zu niederen Magnetfeldern hin verfolgen, was auf den starken Paramagnetismus der Probe zurückzuführen ist. Da Linienbreiten in der Größenordnung von 1 kG auftreten, wurde bei diesen Messungen auf eine  $g$ -Wert-Bestimmung verzichtet. Das Signal-Rausch-Verhältnis ist für so breite Linien erstaunlich gut, wenn man bedenkt, daß die Spektren nicht die Absorptionslinie, sondern deren erste Ableitung wiedergeben.

Zweifelloos ist die Transmissionstechnik eine nützliche Erweiterung zur ESR in Reflexion, aus der man neue Schlüsse bei der Untersuchung von Metallen gewinnen kann, da man nicht mehr an die Oberfläche gebunden ist, sondern sozusagen das Metall „durchleuchtet“.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft wird für die zur Verfügung gestellte ESR-Anlage gedankt.

<sup>1</sup> M. Y. Az'bel, V. I. Gerasimenko, and I. M. Lifschitz, Sov. Phys. JETP **5**, 986 [1957].

<sup>2</sup> R. B. Lewis and T. R. Carver, Phys. Rev. Letters **12**, 693 [1964].

<sup>3</sup> N. S. VanderVen and R. T. Schumacher, Phys. Rev. Letters **12**, 695 [1964].

<sup>4</sup> G. C. Alexandrakis, T. R. Carver, and O. Horan, Phys. Rev. B **5**, 3472 [1972].

<sup>5</sup> A. Faulkner and P. W. Whippey, Proc. IEE **113**, 1159 [1966].

<sup>6</sup> F. J. Dyson, Phys. Rev. **98**, 349 [1955].