

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
“ВЫСШАЯ ШКОЛА ЭКОНОМИКИ”»

Факультет физики

Ребров Ярослав Витальевич

**ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ АНОМАЛИЯ В  
НАБОКОИТЕ**

Выпускная квалификационная работа  
по направлению подготовки 03.03.02 Физика  
образовательная программа «Физика»

Научный руководитель  
к.ф.-м.н., с.н.с. ИФП РАН,  
доцент факультета физики  
НИУ ВШЭ  
Глазков Василий Николаевич

Москва 2023

# Содержание

<b>1</b>	<b>Введение</b>	<b>4</b>
1.1	Фрустрированные магнетики . . . . .	4
1.2	Модель квадратной кагоме решетки . . . . .	4
1.3	Соединения семейства набокоитов . . . . .	7
<b>2</b>	<b>Экспериментальная установка и подготовка образцов</b>	<b>9</b>
2.1	Принцип измерения . . . . .	9
2.2	Экспериментальная установка . . . . .	10
2.3	Подготовка и монтаж образцов . . . . .	12
<b>3</b>	<b>Методика измерений</b>	<b>14</b>
3.1	Распределение полей в прямоугольном резонаторе . . . . .	14
3.2	Смещение собственной частоты резонатора с образцом . . . . .	16
3.3	Поглощение энергии поля в резонаторе . . . . .	18
3.4	Учет конечного размера образца и погрешности его расположения в резонаторе . . . . .	19
<b>4</b>	<b>Методика обработки экспериментальных данных</b>	<b>21</b>
4.1	Измеряемые параметры . . . . .	21
4.2	Калибровочные процедуры . . . . .	22
4.3	Извлечение значений $\varepsilon'$ , $\varepsilon''$ . . . . .	27
<b>5</b>	<b>Результаты</b>	<b>29</b>
5.1	Протокол измерений . . . . .	29
5.2	Измерение диэлектрических свойств калиевого набокоита . . . . .	30
5.2.1	Измерение действительной части диэлектрической прони- цаемости . . . . .	30
5.2.2	Измерение мнимой части диэлектрической проницаемости	32
5.3	Измерение диэлектрических свойств натриевого набокоита . . . . .	35
5.3.1	Измерение действительной части диэлектрической прони- цаемости . . . . .	35
5.3.2	Измерение мнимой части диэлектрической проницаемости	37
5.4	Измерение диэлектрических свойств цезиевого набокоита . . . . .	39
5.5	Измерение диэлектрических свойств рубидиевого набокоита . . . . .	41
<b>6</b>	<b>Обсуждение</b>	<b>43</b>
<b>7</b>	<b>Заключение</b>	<b>44</b>
<b>8</b>	<b>Благодарности</b>	<b>45</b>

# Аннотация

В данной работе представлены результаты исследования высокочастотных диэлектрических свойств соединений семейства набокоитов  $ACu_7(TeO_4)(SO_4)_5Cl$ , а именно действительной  $\varepsilon'$  и мнимой  $\varepsilon''$  частей диэлектрической проницаемости. Использовалась методика измерения влияния образца на амплитудно-частотные характеристики прямоугольного резонатора на СВЧ-частотах от 9 до 14 ГГц в температурном диапазоне от 1.7 и до 190 градусов Кельвина. Для получения количественных характеристик образца решен ряд методических вопросов: выработана оптимальная схема монтажа образца; проведена компьютеризация эксперимента; отработана процедура определения действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости; проведены необходимые калибровки, учитывающие нелинейность характеристик используемого СВЧ-генератора; проанализировано влияние конечности размеров используемых образцов.

По совокупности полученных экспериментальных результатов были обнаружены и количественно охарактеризованы высокочастотные диэлектрические аномалии в калиевом (при температуре 25 К) и натриевом (при температуре 95 К) набокоитах, при исследовании образцов цезиевого и рубидиевого набокоита в температурной области от 4 и до 190 К диэлектрической аномалии обнаружено не было. Было проверено, что внешнее магнитное поле (до 4 Тл) не влияет на диэлектрические свойства калиевого набокоита.

Фундаментальный физический интерес к соединениям семейства набокоитов связан с формированием ионами меди квадратной кагомэ решетки с сильной фрустрацией обменного взаимодействия. Наблюдаемая нами диэлектрическая аномалия указывает на возможное искажение геометрии обменных связей, что требует учета при описании свойств этих соединений.

This paper presents the results of a study of the high-frequency dielectric properties of compounds of the nabocoite family  $ACu_7(TeO_4)(SO_4)_5Cl$ , namely the real  $\varepsilon'$  and imaginary  $\varepsilon''$  parts of the dielectric permittivity. We used a technique to measure the effect of the sample on the amplitude-frequency characteristics of a rectangular resonator at microwave frequencies from 9 to 14 GHz in the temperature range of 1.7 and up to 190 degrees Kelvin. To obtain quantitative characteristics of the sample, a number of methodological issues were solved: the optimal sample mounting scheme was developed; computerization of the experiment was carried out; the procedure for determining the real and imaginary parts of the dielectric permittivity was worked out; necessary calibrations were carried out, taking into account the nonlinear characteristics of the microwave generator used; the effect of finite sizes of the samples used was analyzed.

According to the combination of experimental results obtained, high-frequency dielectric anomalies in potassium (at 25 K) and sodium (at 95 K) nabocoite were

detected and quantified, no dielectric anomaly was found in cesium and rubidium nabocoite samples in the temperature range from 4 and up to 190 K. It was verified that the external magnetic field (up to 4 T) does not affect the dielectric properties of potassium nabocoite.

The fundamental physical interest in compounds of the nabocoite family is related to the formation by copper ions of a square cagomeé lattice with a strong frustration of the exchange interaction. The dielectric anomaly observed by us points to a possible distortion of the geometry of the exchange bonds, which requires consideration when describing the properties of these compounds.

# 1 Введение

## 1.1 Фрустрированные магнетики

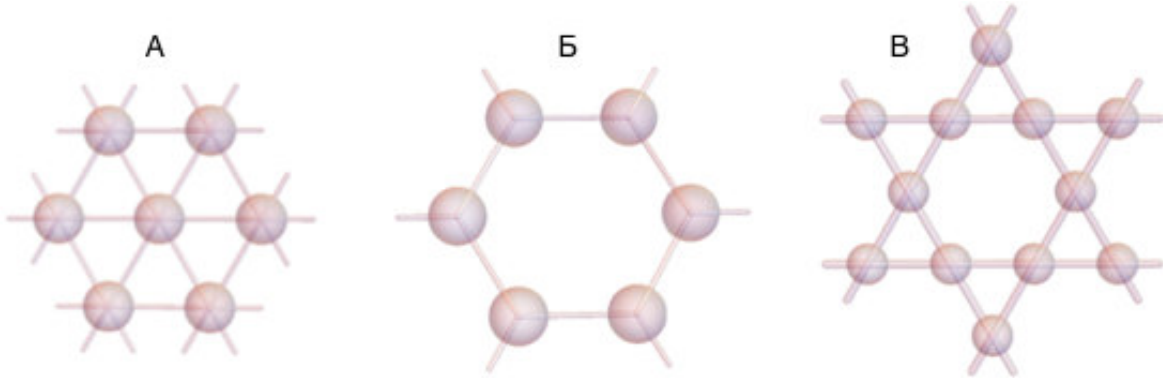


Рис. 1: Примеры двумерных фрустрированных решеток: А – треугольная решетка, Б – решетка пчелиных сот, В – кагомé решетка.

Изучение свойств магнетиков на фрустрированных решетках является одним из актуальных направлений исследования в физике конденсированного состояния. Фрустрацией в физике твердого тела называется невозможность одновременной минимизации всех слагаемых гамильтониана в присутствии конкурирующих взаимодействий. Например, это явление проявляется в системах магнитных ионов, связанных друг с другом антиферромагнитным обменным взаимодействием, в которых возникают треугольные мотивы в решетке обменных связей, примеры таких двумерных решеток показаны на Рис. 1.

Такая специальная геометрия обменных связей может приводить к интересным и необычным магнитным свойствам: вырождению основного состояния и формированию спин-жидкостного состояния. Фрустрация теоретически предсказывается для систем различной размерности и геометрии, например, для двумерной треугольной решетки, решетки пчелиных сот, традиционной кагомé решетки, а также для двумерной гексагональной и трехмерных простой и объемноцентрированной кубической решеток при учете обменных взаимодействий между магнитными моментами на ближайших и следующих соседних узлах. Одним из наглядных проявлений фрустрации взаимодействий является отсутствие магнитного упорядочения при низких температурах  $T \ll \Theta_{CW}$ , где  $\Theta_{CW}$  – температура Кюри-Вейса.

## 1.2 Модель квадратной кагомé решетки

Относительно недавно была предложена двумерная геометрическая модель решетки гейзенберговского антиферромагнетика [1], которая представляет собой систему треугольников связанных спинов, стороны которых образуют квадраты (Рис. 2). В этой решетке имеется два неэквивалентных положения  $\alpha$  и  $\beta$  для магнитных ионов с обменными антиферромагнитными интегралами взаимодействий  $J$  и  $J'$  между ближайшими соседями:  $J$  – вдоль стороны

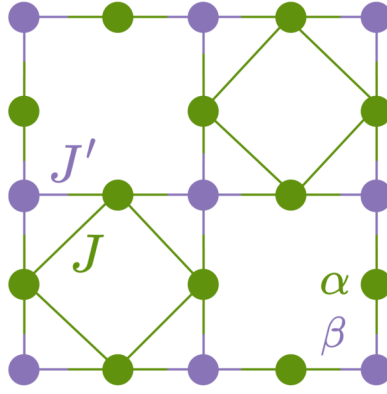


Рис. 2: Схематическое представление квадратной кагомé решетки.

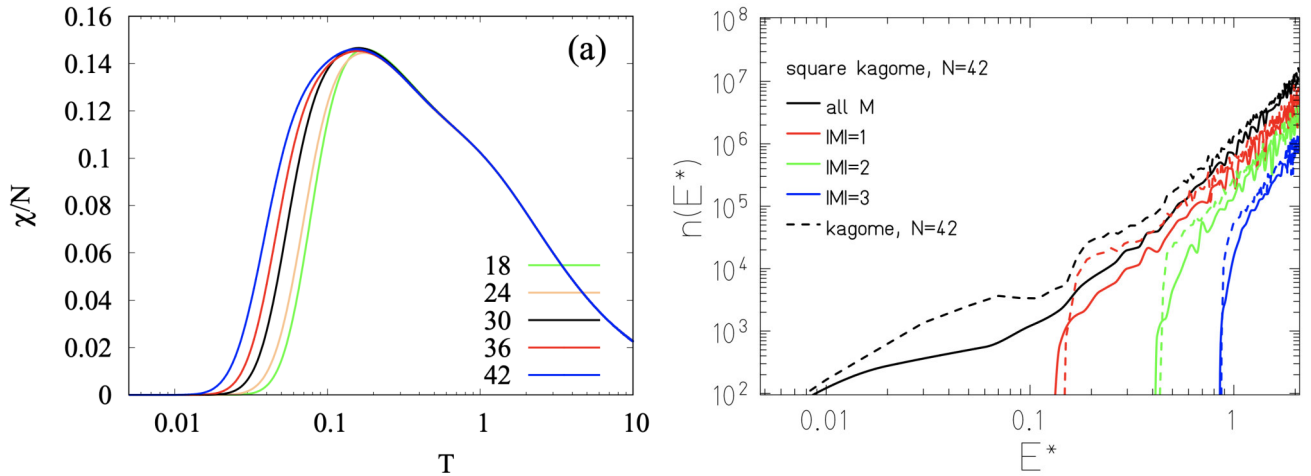


Рис. 3: Слева: магнитная восприимчивость квадратной кагомé решетки для различного размера используемой в численных расчетах ячейки (спин  $s = 1/2$ ) как функция температуры (логарифмическая шкала температуры). Справа: плотность состояний для системы  $N = 42$  спинов  $s = 1/2$ . Сплошные линии для модели квадратной кагомé решетки, пунктирные линии для традиционной кагомé решетки. Кривые разных цветов соответствуют возбуждениям с различными спином. Из работы [3].

квадрата и  $J'$  – вдоль стороны треугольника. Эта модель получила название квадратной кагомé решетки (её также называют решеткой сюрикенов). Однако примеры соединений, встречающихся в природе, в которых реализуется такая решетка обменных, связей крайне немногочисленны: калиевый набоксит  $\text{KCu}_7(\text{TeO}_4)(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$  [5], атласовит  $\text{KCu}_6\text{FeBiO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$  [6], эласмохлоит  $\text{Na}_3\text{Cu}_6\text{BiO}_4(\text{SO}_4)_5$  [7] и фавроит  $\text{PbCu}_6\text{BiO}_4(\text{SeO}_3)_4(\text{OH})\text{H}_2\text{O}$  [8].

Теоретически свойства модели квадратной кагомé решетки спинов  $s = 1/2$  исследованы методом численного моделирования [3]. Численные расчеты показывают, что магнитная восприимчивость такой модели для  $J = J'$  быстро обращается в ноль при температуре  $T < 0.1J$  (см. Рис. 3). Это говорит о щелевом спектре магнитных возбуждений на квадратной кагомé решетке. При этом численные расчеты показывают, что внутри триплетной щели в спектре возбуждений присутствуют немагнитные (синглетные) возбуждения (см. Рис. 3). Экспериментальная проверка этих предсказаний даёт неопределенный резуль-

тат: результаты работы [4] указывают на отсутствие щели в спектре возбуждений соединения  $\text{KCu}_6\text{Al}(\text{BiO}_4)(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ , а в работе [2] термодинамические измерения указывают на присутствие щели в спектре возбуждений калиевого набокоита  $\text{KCu}_7(\text{TeO}_4)(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ .

### 1.3 Соединения семейства набокоитов

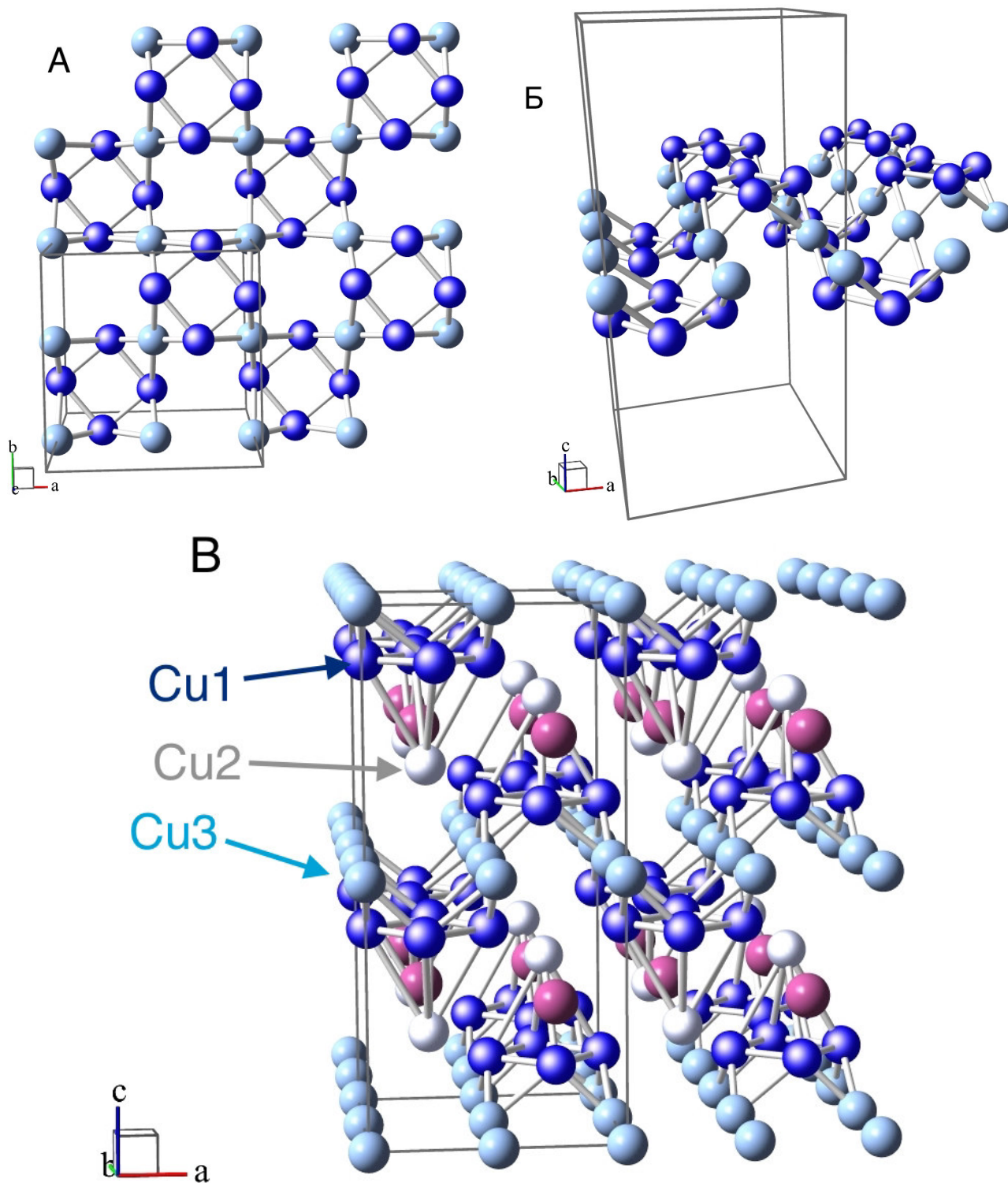


Рис. 4: Кристаллическая структура соединений семейства набокоитов  $ACu_7(TeO_4)(SO_4)_5Cl$ . Сними, белыми и голубыми шариками обозначены 3 неэквивалентных положения ионов меди Cu1, Cu2 и Cu3 соответственно. Розовыми шарами отмечены положения щелочных ионов. Положение остальных атомов не показано. А, Б: вид на слой атомов меди, в котором формируется квадратная кагоме решетка. В: общий вид структуры.

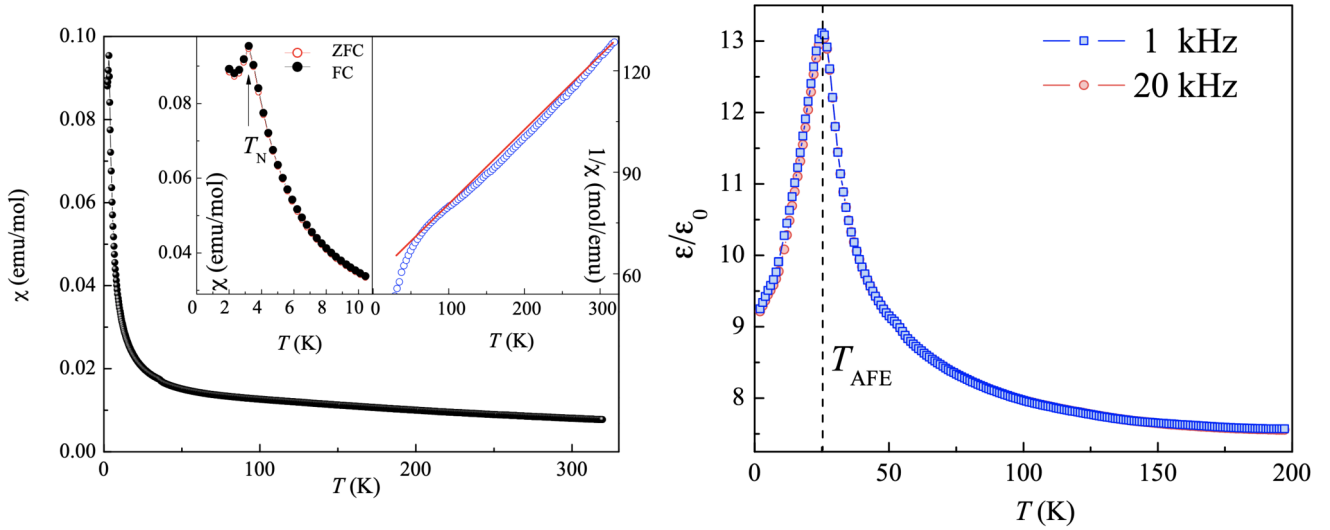


Рис. 5: Слева: магнитная восприимчивость калиевого набокрита, на вставке низкотемпературная часть зависимости  $\chi(T)$  и зависимость обратной восприимчивости от температуры. Справа: низкочастотная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  калиевого набокрита. Данные из [2]

В 2022 году в МГУ в лаборатории профессора П.С. Бердоносова были синтезированы поликристаллические образцы набокритов  $^1 A\text{Cu}_7(\text{TeO}_4)(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ , где  $A$  – щелочной металл (K, Na, Cs и Rb). Набокриты обладают слоистой структурой (Рис. 4). Изогнутые квази-двумерные слои формируются ионами меди в позициях Cu1 и Cu3, ионы Cu1 формируют квадраты со стороной  $^2 3.274 \text{ \AA}$ , ионы в позиции Cu3 формируют неравносторонние треугольники с расстояниями до ионов Cu1  $3.088 \text{ \AA}$  и  $3.455 \text{ \AA}$ . Ионы Cu2 “декорируют” квадратную кагоме решетку, они находятся на расстоянии  $4.629 \text{ \AA}$  от четырех ионов Cu1 в слое и на расстоянии  $5.669 \text{ \AA}$  от ближайшего иона Cu1 в следующем слое. Ионы Cu2 могли бы обеспечивать связь между квази-двумерными слоями, однако наличие четырех одинаковых обменных связей с ионами меди Cu1 также приводит к фрустрации, и в приближении среднего поля эти взаимодействия компенсируют друг друга. Для такой конфигурации обменных связей было предложено название декорированной квадратной кагоме решетки. Влияние декорирующего иона меди на магнитные свойства этой системы на данный момент теоретически не изучено. Также можно отметить, что в силу различия межатомных расстояний Cu1-Cu1 и Cu1-Cu3 для точного описания квадратной кагоме решетки в набокритах нужно использовать три различных константы обменных взаимодействий.

Синтезированные соединения семейства набокритов изоструктурны, параметры их кристаллической решетки и расчетные плотности представлены в Таблице 1. При проведении исследований калиевого набокрита методами ЭПР и термодинамических измерений намагниченности, теплоемкости и диэлектрической проницаемости (исследования проводились сотрудниками ИФП РАН и

<sup>1</sup>Минерал набокрит назван в честь С.И. Набоко, российского и советского вулканолога и минералога. Природный набокрит открыт в 1985-м году в продуктах извержения вулкана Толбачик на Камчатке.

<sup>2</sup>Расстояния здесь указаны для калиевого набокрита

Таблица 1: Параметры кристаллической решетки и расчетные плотности соединений семейства набокоитов  $ACu_7(TeO_4)(SO_4)_5Cl$

A	a, Å	c, Å	Z	$\rho_s$ , г/см <sup>3</sup>
K	9.79668(7)	20.5185(2)	4	4.018
Na	9.75912(8)	20.1837(2)	4	4.1956
Cs	9.8189(3)	21.0707(10)	4	4.202
Rb	9.82430(5)	20.75881(15)	4	4.1029

МГУ без моего участия) было установлено, что в широком диапазоне температур ниже температуры Кюри — Вейса  $\Theta_{CW} \approx 150$  К система находится в неупорядоченном спин-жидкостном состоянии, но при этом дальний магнитный порядок возникает при температуре  $T_N \approx 3.2$  К как изображено на левой панели на Рис. 5. В ходе этого исследования также была обнаружена аномалия статической (кГц-диапазон) диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  при  $T_{AFE} \approx 25$  К (правая панель на Рис. 5), вероятно связанная с ферро- или антиферроэлектрическим переходом.

Изменение  $\epsilon$  при сегнетоэлектрическом переходе может сопровождаться перестройкой кристаллической структуры образца. Этот процесс может приводить к изменению эквивалентности обменных связей и, как следствие, влиять на свойства фрустрированной системы. В случае набокоитов это влияние может сказываться двояко: может произойти дальнейшее искажение квадратной кагоме решетки, сформированной ионами в позициях Cu1 и Cu3, или могут измениться фрустрированные связи между ионом в позиции Cu2 и ионами в позиции Cu1. Поэтому поиск диэлектрической аномалии во всём семействе соединений набокоитов важен для понимания фундаментальных физических свойств этих соединений.

## 2 Экспериментальная установка и подготовка образцов

### 2.1 Принцип измерения

В нашей работе будут исследоваться высокочастотные диэлектрические свойства соединений семейства набокоитов. Для исследования высокочастотных (9 – 15 ГГц) диэлектрических свойств использовалась методика, основанная на измерении свойств СВЧ-резонатора с образцом в зависимости от температуры в интервале 1.7 – 190 К. Образцы в форме диска массой около 4 мг на специальной подставке помещались в пучности электрического или магнитного поля в резонаторе. В ходе эксперимента мы измеряем смещение собственной частоты резонатора и изменение его добротности в зависимости от температуры, как для резонатора с образцом, так и для пустого резонатора. Из анализа сдвига собственной частоты резонатора можно определить действительную часть высокочастотной проницаемости  $\epsilon'$  образца, а изменение добротности позволяет

определить мнимую часть высокочастотной проницаемости  $\varepsilon''$  образца.

## 2.2 Экспериментальная установка

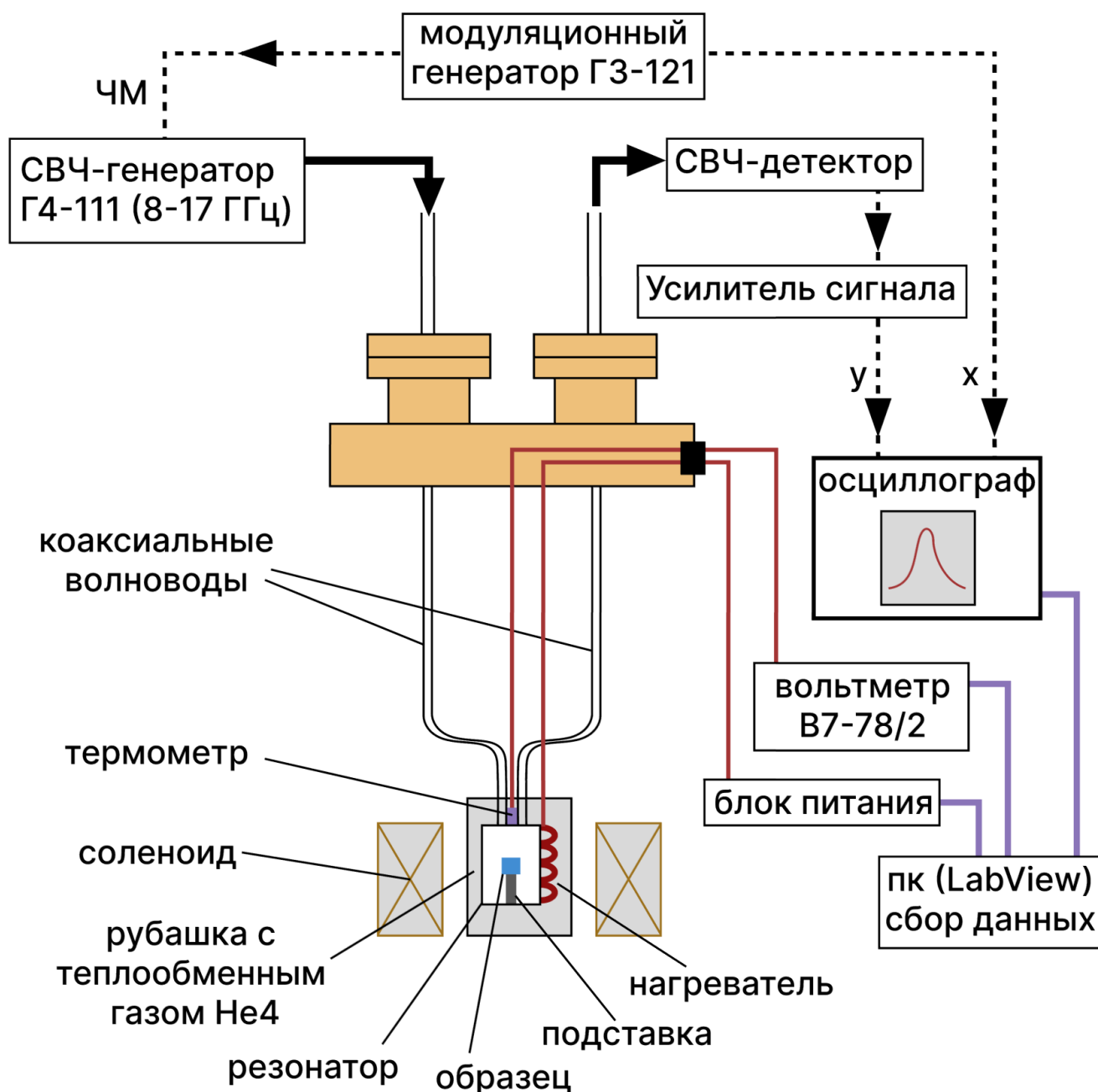


Рис. 6: Схема измерительной части экспериментальной установки.

Схема измерительной части установки показана на Рис. 6. СВЧ излучение генератора Г4-111 (8–17 ГГц) по коаксиальному волноводу попадает в прямоугольный резонатор. Размеры используемого резонатора  $a \approx 16.7$  мм,  $b \approx 7.1$  мм,  $d \approx 40$  мм. Частота излучения соответствует собственным резонансным частотам, которые определяются геометрическими размерами резонатора. Образец на специальной подставке располагался так, чтобы находиться в пучности электрического или магнитного поля в резонаторе.

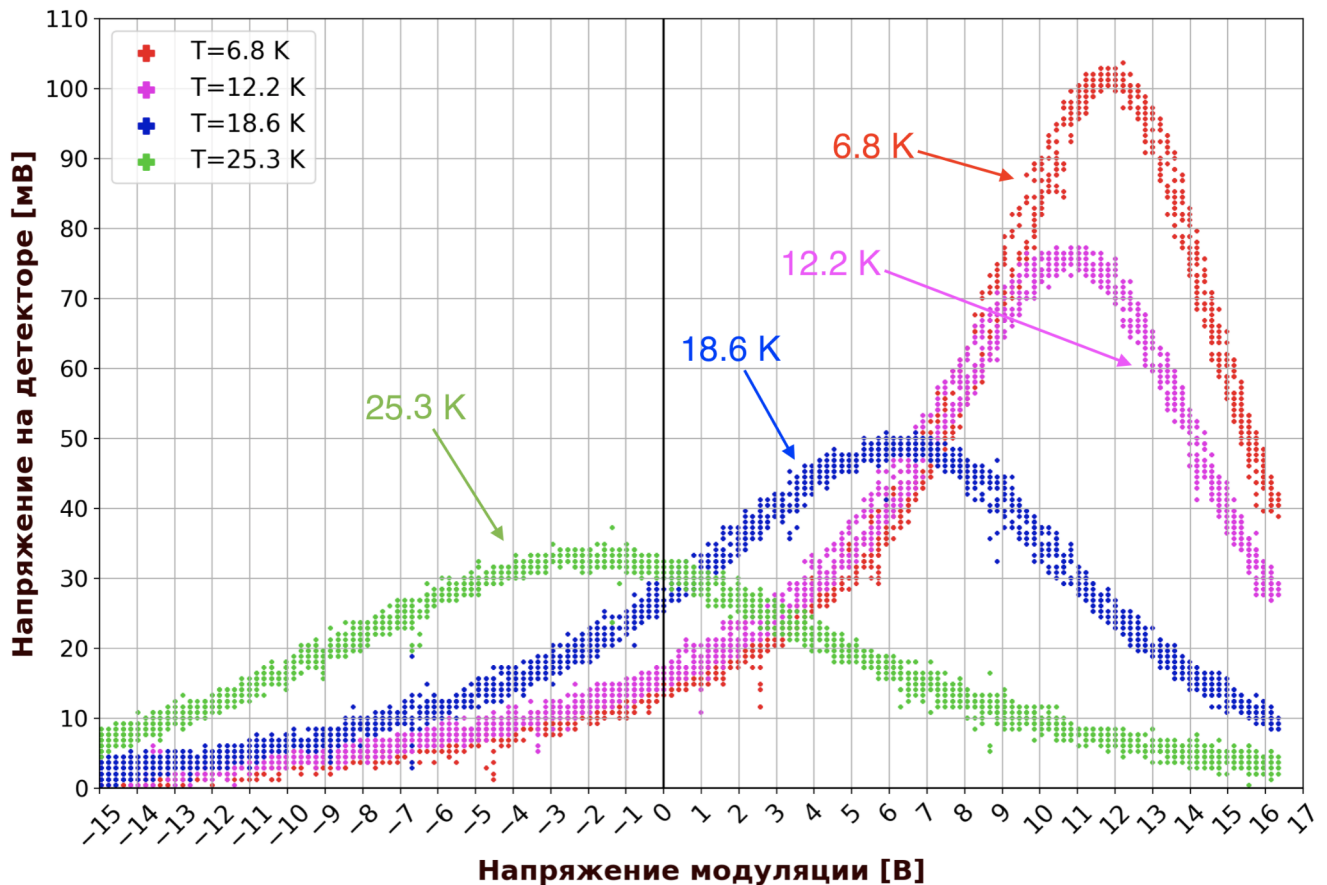


Рис. 7: Примеры осциллограмм при различных температурах. Эксперимент с калиевым набокоитом, мода  $TE_{103}$ .

СВЧ излучение дополнительно частотно модулируется синусоидальным сигналом низкочастотного генератора ГЗ-121 (частота около 1 кГц) в пределах нескольких ширин пропускания резонатора. Этот синусоидальный сигнал передается на 1-й канал (Ось X) осциллографа Tektronix TDS 1012B. Выходящее из резонатора СВЧ-излучение по коаксиальному волноводу попадает на детектор. Напряжение на детекторе пропорционально мощности падающего на него излучения, это напряжение усиливается в 10 раз при помощи дифференциального усилителя У7-6 и передается на 2-й канал осциллографа (Ось Y). При возникновении поглощения энергии поля в образце мощность выходящего из резонатора излучения уменьшается. Сигналы с 1-го и 2-го каналов параллельно сохраняются в режиме развертки по времени во внутренней памяти осциллографа, после чего поочередно отправляются по USB порту в компьютер, где параметрическим методом восстанавливаются в осциллограмму (см. Рис. 7).

На резонатор установлен термометр сопротивления, сопротивление которого измеряется при помощи универсального вольтметра В7-78/2, это сопротивление также передается в компьютер и пересчитывается в температуру по известной калибровочной кривой. Для изменения температуры образца предусмотрен резистивный константановый нагреватель с сопротивлением  $R = 50$  Ом, который находится в тепловом контакте с резонатором. Нагреватель подключен к программируемому источнику питания GW Instek PST-3201 с максимальным напряжением  $U_T = 32$  В. При проведении эксперимента напряжение, подаваемое

на нагреватель, изменяется с постоянной скоростью во времени.

Резонатор с образцом находится в герметичной рубашке, заполненной небольшим количеством теплообменного газа гелия-4. Во время эксперимента рубашка погружена в гелий-4 или жидкий азот в заливном криостате. Откачкой паров гелия можно было понизить температуру вплоть до 1.7 К. Конструкция гелиевого криостата включает в себя сверхпроводящий соленоид, что позволяет создавать внешние поля до 8 Тл.

Перед началом эксперимента на каждой собственной резонансной частоте выполнялась калибровка для уточнения связи между модулирующим напряжением и перестройкой частоты, процедура калибровки описана в части 4.

В ходе эксперимента мы получаем набор осциллограмм (см. Рис. 7), представляющих из себя АЧХ резонатора, при различных температурах. Из их анализа можно определить сдвиг собственной частоты резонатора  $P(T)$ , который связан с действительной частью высокочастотной проницаемости, и амплитуду  $A(T)$  и полуширину на полувывоте  $W(T)$  резонансной кривой, которые связаны с добротностью резонатора, изменение которой связано с мнимой частью высокочастотной проницаемости.

При изменении температуры в широких пределах собственная частота резонатора меняется так сильно, что выходит за пределы частотной модуляции. Для компенсации этого эффекта при приближении собственной частоты резонатора к границе диапазона модуляции производилась резкая подстройка генератора. В точках подстройки данные  $P(T)$  сшивались при обработке данных. В некоторых экспериментах (при температуре выше 77 К) проводилась непрерывная ручная подстройка частоты, при этом информация о смещении собственной частоты (и, следовательно, о действительной части диэлектрической проницаемости) теряется, но более точно измеряются зависимости  $A(T)$  и  $W(T)$ .

### 2.3 Подготовка и монтаж образцов

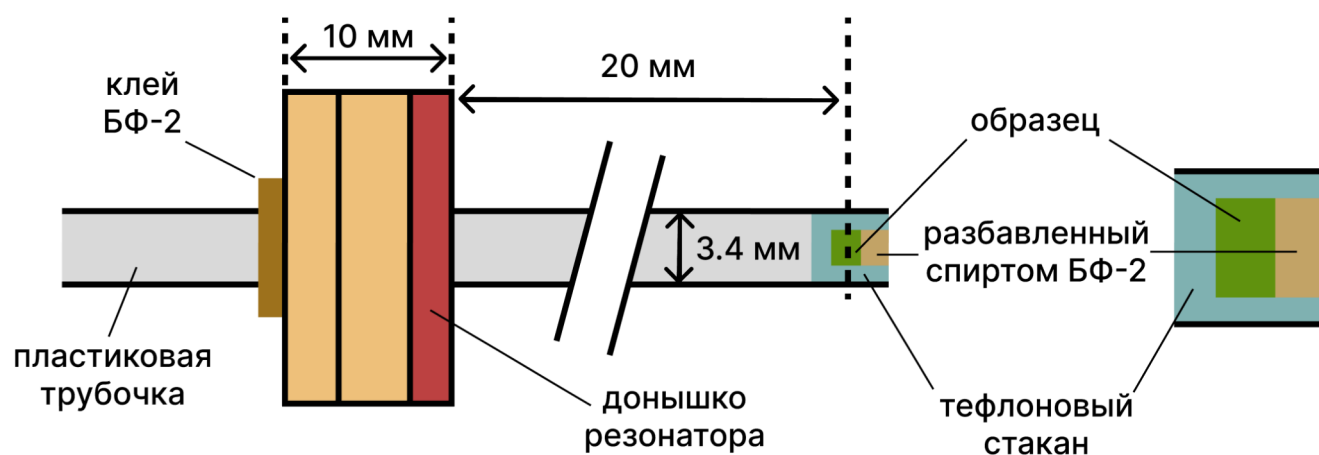


Рис. 8: Схематическое изображение подставки с образцом.

В работе использовались порошковые (поликристаллические) образцы соединений семейства набокоитов  $ACu_7(TeO_4)(SO_4)_5Cl$ , где А – щелочной металл (К,

Na, Cs и Rb), синтезированные в лаборатории профессора П.С. Бердоносова (МГУ). Образцы являются химически инертными и не требуют специальных мер предосторожности при монтаже.

Для проведения экспериментов по измерению диэлектрических свойств необходимо как можно точнее помещать образец в пучность электрического поля в центре резонатора. Для получения однородного электрического поля в образце требуется, чтобы образец имел форму эллипсоида или тонкой пластинки, параллельной вектору напряженности электрического поля. В то же время держатель для образца не должен искажать распределение высокочастотных полей в резонаторе.

Для удовлетворения этих требований была выработана следующая схема монтажа образца. В качестве подставки под образец использовалась тонкостенная пластиковая трубочка круглого сечения внутренним диаметром 3.4 мм (прозрачная коктейльная соломинка). На конце трубочки формировался стаканчик из тефлоновой ленты (сантехническая ФУМ-лента). Для придания жесткости стаканчику на его доньшко помещалась капля клея бф-2, дно стаканчика приобретало необходимую жесткость после высыхания клея. Подставка взвешивалась, далее в нее засыпался порошковый образец и проводилось повторное взвешивание, что позволяло следить за массой образца. Когда в стакане оказывалось необходимое количество вещества, тефлоновый стакан пломбировался клеем бф-2, который предварительно разбавлялся спиртом. В результате порошок склеивался в виде плоской цилиндрической таблетки с высотой не более 1 мм.

Было изготовлено специальное сменное доньшко СВЧ-резонатора, в центре которого предусмотрено центрующее отверстие, через которое устанавливалась подставка с образцом. При установке образца контролируется длина выступающей из резонатора части, что позволяет помещать образец в геометрический центр резонатора. Для предотвращения люфта и смещения подставки в отверстии трубочка фиксировалась клеем с наружной стороны доньшка.

Такая процедура позволяет заменять образцы не разбирая сам резонатор, а также решает проблему юстировки по центру. Контрольные эксперименты по магнитному резонансу показали, что изготавливаемые таким образом подставки являются не магнитными. Трубочки (коктейльные соломинки) изготавливаются промышленно и с хорошей точностью не отличаются друг от друга, что позволяет считать условия экспериментов воспроизводимыми и одинаковыми. Получаемая форма образца оказывается достаточно близкой к форме тонкого диска.

Таким образом были подготовлены образцы калиевого, натриевого, цезиевого и рубидиевого набокоинов, геометрические характеристики которых представлены в Таблице 2. Расчетные высоты  $h_s$  цилиндрических таблеток являются заниженными оценками снизу по той причине, что порошковый образец в тефлоновом стаканчике не утрамбовывался. Действительная высота оказывается несколько больше расчетной.

Таблица 2: Массы и размеры подготовленных образцов  $ACu_7(TeO_4)(SO_4)_5Cl$

№	A	масса $m_s$ , мг	плотность (по структуре) $\rho_s$ , г/см <sup>3</sup>	объем (расчетный) $V_s$ , мм <sup>3</sup>	высота (расчетная) $h_s$ , мм	радиус $r_s$ , мм
1	K	4.5	4.018	1.12	0.12	1.7
2	Na	4.0	4.1956	0.95	0.1	1.7
3	Cs	3.5	4.202	0.83	0.09	1.7
4	Cs	14	4.202	3.33	0.37	1.7
5	Rb	4.2	4.1029	1.02	0.11	1.7
6	Rb	21.0	4.1029	5.12	0.56	1.7

### 3 Методика измерений

#### 3.1 Распределение полей в прямоугольном резонаторе

Для определения распределения электромагнитного поля в нашем резонаторе будем считать стенки идеально проводящими, СВЧ излучение монохроматическим, а диэлектрическую полость – непоглощающей средой с  $\varepsilon$  и  $\mu \neq 1$ . Описание монохроматического поля начинается с записи уравнений Максвелла (1):

$$\text{rot } \mathbf{E} = i\frac{\omega}{c}\mu\mathbf{H} \quad \text{rot } \mathbf{H} = -i\frac{\omega}{c}\varepsilon\mathbf{E} \quad \text{div } \mathbf{E} = 0 \quad (1)$$

Здесь мнимая единица возникает как следствие взятия производной по времени.

Если стенки резонатора идеально проводящие (импеданс  $\zeta = 0$ ), то граничные условия на вектора  $\mathbf{H}$  и  $\mathbf{E}$  принимают простой вид:  $\mathbf{E}_\tau = 0$  и  $\mathbf{H}_n = 0$ . Из уравнений (1) можно исключить вектор  $\mathbf{H}$  и перейти к рассмотрению задачи на электрическую компоненту электромагнитного поля (3).

$$\mathbf{H} = -i\frac{c}{\omega\mu} \cdot \text{rot } \mathbf{E} \Rightarrow \text{rot } \mathbf{H} = -i\frac{c}{\omega\mu} \cdot \text{rot} (\text{rot } \mathbf{E}) = -i\frac{c}{\omega\mu} \cdot \Delta\mathbf{E} \quad (2)$$

$$\Delta\mathbf{E} + \frac{\omega^2}{c^2}\mu\varepsilon \cdot \mathbf{E} = 0, \text{ где } \frac{\omega^2}{c^2}\mu\varepsilon = k^2 \quad (3)$$

Пусть стенки резонатора ограничивают внутреннюю полость в форме параллелепипеда (Рис. 9):

$$0 \leq x \leq a; 0 \leq y \leq b; 0 \leq z \leq d \quad (4)$$

Решение волнового уравнения (3) на координатную часть электрического поля с учетом граничных условий выглядит следующим образом:

$$E_x = A_x \cdot \cos(x \cdot k_x) \sin(y \cdot k_y) \sin(z \cdot k_z) \quad (5)$$

$$E_y = A_y \cdot \sin(x \cdot k_x) \cos(y \cdot k_y) \sin(z \cdot k_z) \quad (6)$$

$$E_z = A_z \cdot \sin(x \cdot k_x) \sin(y \cdot k_y) \cos(z \cdot k_z) \quad (7)$$

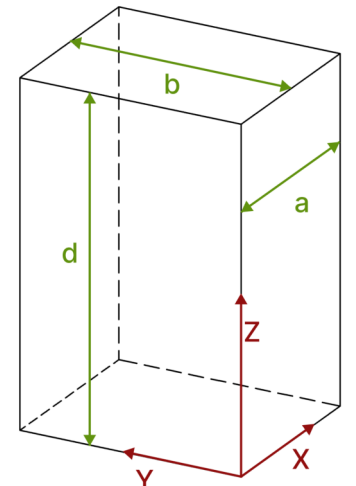


Рис. 9: Прямоугольный резонатор.

Постоянные  $A_x, A_y, A_z$  и компоненты волнового вектора  $\mathbf{k}$  связаны соотношением (8):

$$\operatorname{div} \mathbf{E} = 0 \Rightarrow A_x k_x + A_y k_y + A_z k_z = 0, \text{ где} \quad (8)$$

$$k_x = \frac{\pi m}{a}, \quad k_y = \frac{\pi n}{b}, \quad k_z = \frac{\pi p}{d} \quad (9)$$

В прямоугольном резонаторе при заданных размерах  $a, b, d$  собственные резонансные частоты колебаний типа  $TE_{mnp}$  и  $TM_{mnp}$  (*Transverse Electric/Magnetic*) определяются соотношением  $\sqrt{\varepsilon\mu} \cdot \omega_{mnp} = c \cdot k_{mnp}$  и описываются уравнениями (10-11), где каждое из чисел  $m, n, p \in \mathbb{N}$  отвечает определенной конфигурации электромагнитного поля (числу его пространственных полупериодов или полувольт, укладываемых на длине соответствующего ребра резонатора).

$$\nu_{mnp} = \frac{\omega_{mnp}}{2\pi} = \frac{c}{2\pi\sqrt{\varepsilon\mu}} \cdot \sqrt{\left(\frac{m\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2 + \left(\frac{p\pi}{d}\right)^2} \quad (10)$$

$$\nu_{mnp} = \frac{c}{2} \sqrt{\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2 + \left(\frac{p}{d}\right)^2}, \text{ где } \varepsilon = \mu = 1 \quad (11)$$

Размеры используемого резонатора  $a \approx 16.7$  мм,  $b \approx 7.1$  мм,  $d \approx 40$  мм. Перебирая всевозможные комбинации индексов ( $m, n, p \leq 10$ ) были определены те, что соответствуют  $\nu_{mnp} \in [8; 17]$  ГГц, где границы определяются рабочей областью используемого СВЧ генератора:

$$\nu_{101} \approx 9.6 \text{ ГГц} \quad \nu_{102} \approx 11.6 \text{ ГГц} \quad \nu_{103} \approx 14.3 \text{ ГГц} \quad (12)$$

Собственные частоты близкие к расчетным действительно наблюдались в наших экспериментах.

Эти частоты соответствуют модам  $TE$  типа, тогда координатная зависимость компонент электромагнитного поля может быть записана в виде (полагаем  $\varepsilon = \mu = 1$ ):

$$H_x = iA_y \frac{k_z}{k} \sin(x \cdot k_x) \cos(z \cdot k_z) \quad E_x = 0 \quad (13)$$

$$H_y = 0 \quad E_y = A_y \cdot \sin(x \cdot k_x) \sin(z \cdot k_z) \quad (14)$$

$$H_z = -iA_y \frac{k_x}{k} \cos(x \cdot k_x) \sin(z \cdot k_z) \quad E_z = 0 \quad (15)$$

Из уравнений (13-15) без труда можно определить положения пучностей компонент стоячей электромагнитной волны в резонаторе, в частности для нашего исследования важным является пучность электрического поля для мод типа  $TE_{10p}$ , тогда:

$$E \propto \sin(x \cdot k_x) \sin(z \cdot k_z) \Rightarrow \quad (16)$$

$$\Rightarrow x_{max} = \frac{a}{2}; \quad z_{max} = \frac{d}{p} \cdot \left(s - \frac{1}{2}\right), \text{ где } s \in \mathbb{Z} \text{ и } 1 \leq s \leq p \quad (17)$$

Поэтому для мод  $TE_{101}$  и  $TE_{103}$  в геометрическом центре резонатора находится пучность электрического поля, а для  $TE_{102}$  – пучность магнитной компоненты. Именно поэтому подставка с образцом вдвигалась в резонатор на 20 мм, что является половиной высоты резонатора (Рис. 8). Для лучшего представления пространственного распределения полей приводится схематический рисунок (см. Рис. 10).

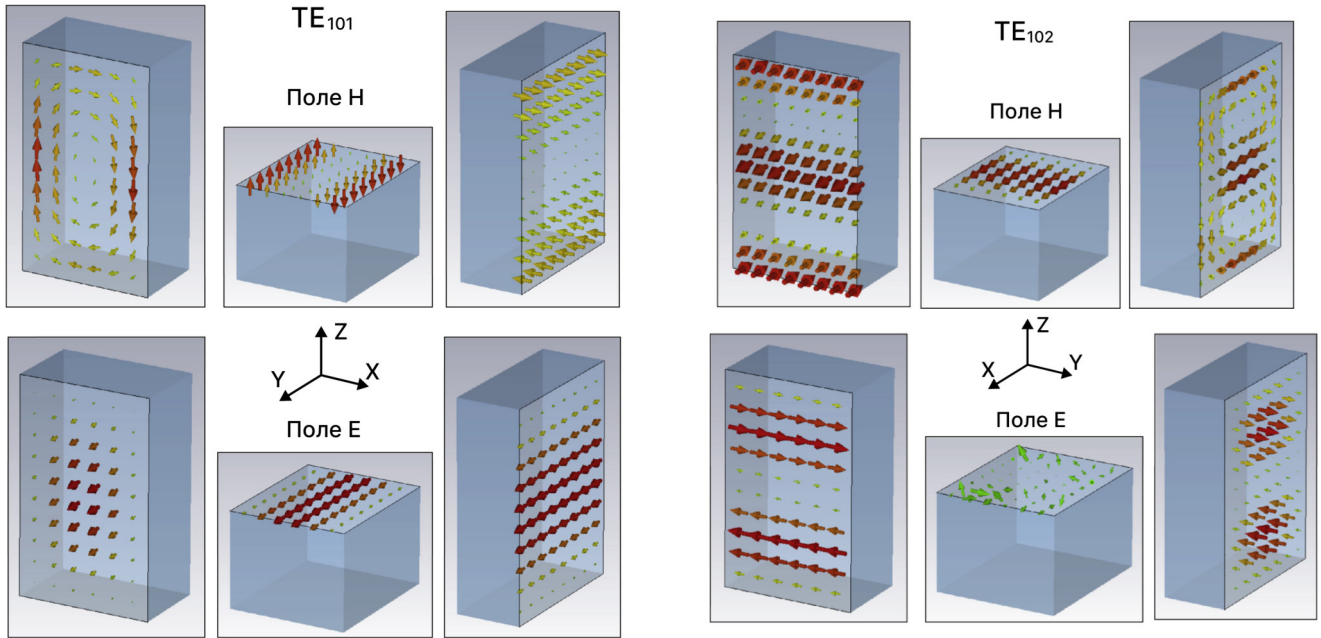


Рис. 10: Распределение волн типа  $TE_{101}$  (слева) и  $TE_{102}$  (справа). На основе рисунков из [9].

### 3.2 Смещение собственной частоты резонатора с образцом

Хорошо известно, что электромагнитное поле в резонаторе чувствительно к внешним возмущениям: физической деформации и нагреву самого резонатора и, конечно, введению в резонатор различных образцов. В разделе 3.1 мы рассмотрели поле в резонаторе без нагрузки, а теперь рассмотрим смещение собственных резонансных частот, которое возникает при внесении образца.

Запишем уравнение Максвелла в пустом резонаторе и в резонаторе с образцом:

$$\text{Пустой резонатор : } \operatorname{rot} \mathbf{E} = i \frac{\omega}{c} \mathbf{H} ; \quad \operatorname{rot} \mathbf{H} = -i \frac{\omega}{c} \mathbf{E} \quad (18)$$

$$\text{С образцом : } \operatorname{rot} \mathbf{E}_s = i \frac{\omega_s}{c} \mathbf{H}_s ; \quad \operatorname{rot} \mathbf{H}_s = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_s - i \frac{\omega_s}{c} \mathbf{E}_s \quad (19)$$

Здесь  $\mathbf{j}_s$  – плотность тока в образце (в том числе плотность тока поляризационных зарядов). Возьмем комплексное сопряжение уравнений (18) и домножим первое уравнение на  $\mathbf{H}_s$ , а второе на  $-\mathbf{E}_s$ , в уравнениях (19) домножим первое

на  $\mathbf{H}^*$ , а второе на  $-\mathbf{E}^*$  и сложим выражения:

$$\begin{aligned} (\mathbf{H}_s \cdot \text{rot} \mathbf{E}^*) &= -i \frac{\omega}{c} (\mathbf{H}_s \cdot \mathbf{H}^*) & (\mathbf{H}^* \cdot \text{rot} \mathbf{E}_s) &= i \frac{\omega_s}{c} (\mathbf{H}^* \cdot \mathbf{H}_s) \\ -(\mathbf{E}_s \cdot \text{rot} \mathbf{H}^*) &= -i \frac{\omega}{c} (\mathbf{E}_s \cdot \mathbf{E}^*) & -(\mathbf{E}^* \cdot \text{rot} \mathbf{H}_s) &= i \frac{\omega_s}{c} (\mathbf{E}^* \cdot \mathbf{E}_s) - \frac{4\pi}{c} (\mathbf{E}^* \cdot \mathbf{j}_s) \end{aligned}$$

Получим:

$$2 \text{div} ([\mathbf{E}_s \times \mathbf{H}^*] + [\mathbf{E}^* \times \mathbf{H}]) = i \frac{\delta\omega}{c} ((\mathbf{H}_s \cdot \mathbf{H}^*) + (\mathbf{E}^* \cdot \mathbf{E}_s)) - \frac{4\pi}{c} (\mathbf{E}^* \cdot \mathbf{j}_s) \quad (20)$$

Здесь  $\delta\omega = \omega_s - \omega$  – смещение собственной частоты резонатора под влиянием внесения образца.

Проинтегрируем уравнение (20) по всему объему резонатора и заметим, что левая часть уравнения обнуляется в силу граничного условия  $\mathbf{E}_{s\tau} = \mathbf{E}_\tau = 0$  на стенках:

$$\begin{aligned} \iiint_{V_{res}} dV \cdot \text{div} ([\mathbf{E}_s \times \mathbf{H}^*] + [\mathbf{E}^* \times \mathbf{H}]) &= \oint\!\!\!\oint_{S_{res}} (\mathbf{H}^* \cdot \underbrace{[d\mathbf{S} \times \mathbf{E}_s]}_0) + \\ &+ \oint\!\!\!\oint_{S_{res}} (\mathbf{H} \cdot \underbrace{[d\mathbf{S} \times \mathbf{E}^*]}_0) = 0 \end{aligned} \quad (21)$$

В силу малости размера образца по отношению к размерам резонатора основной вклад в интеграл от первого члена справа набирается в области, где производимое образцом возмущение мало, поэтому можем считать  $\mathbf{H}_s \approx \mathbf{H}$  и  $\mathbf{E}_s \approx \mathbf{E}$ :

$$\begin{aligned} \iiint_{V_{res}} dV \cdot i \frac{\delta\omega}{c} \cdot ((\mathbf{H}_s \cdot \mathbf{H}^*) + (\mathbf{E}^* \cdot \mathbf{E}_s)) &\approx i \frac{\delta\omega}{c} \iiint_{V_{res}} dV \cdot (|\mathbf{H}|^2 + |\mathbf{E}|^2) = \\ &= 2i \frac{\delta\omega}{c} \cdot \iiint_{V_{res}} dV \cdot |\mathbf{E}|^2 \end{aligned} \quad (22)$$

Ток  $j_s \neq 0$  только внутри образца, поэтому:

$$\begin{aligned} -\frac{4\pi}{c} \iiint_{V_{res}} dV (\mathbf{E}^* \cdot \mathbf{j}_s) &\approx -\frac{4\pi \cdot \mathbf{E}^*(r_s)}{c} \iiint_{V_{sample}} dV \cdot \mathbf{j}_s = -\frac{4\pi \cdot \mathbf{E}^*(r_s)}{c} \cdot \dot{\mathbf{P}} = \\ &= \frac{4\pi i\omega \cdot \mathbf{E}^*(r_s)}{c} \cdot \mathbf{P} = \frac{4\pi i\omega}{c} \cdot \beta |\mathbf{E}(r_s)|^2 \end{aligned} \quad (23)$$

Здесь в уравнении (23) считаем образец эллипсоидом достаточно малых размеров так, что электрическое поле на этом масштабе не меняется и его можно вынести из под знака интеграла, а образец поляризуется однородно. За  $\mathbf{P}$  обозначен полный дипольный момент образца,  $\beta$  – коэффициент поляризуемости ( $\mathbf{P} = \beta \mathbf{E}$ ), который зависит от геометрии образца и свойств материала, а  $r_s$  – положение образца в резонаторе. Мы получаем выражение на относительное

смещение собственной частоты резонатора (24), которое позволяет определить коэффициент поляризуемости  $\beta$ .

$$\frac{\delta\omega}{\omega} = -\frac{2\pi\beta \cdot |\mathbf{E}(r_s)|^2}{\iiint_{V_{res}} dV \cdot |\mathbf{E}|^2}, \text{ где } \delta\omega = \omega_s - \omega \quad (24)$$

В части 2.3 было показано, что форма используемого нами образца близка к тонкому диску, а в части 3.1, что высокочастотное электрическое поле в наших опытах перпендикулярно оси диска, поэтому для коэффициента поляризуемости имеем [10]:

$$\beta = \frac{\varepsilon' - 1}{4\pi} \cdot V_s \quad (25)$$

Подставляя (25) в (24) и производя интегрирование, учитывая, что на модах  $TE_{101}$  и  $TE_{103}$  справедливо  $|\mathbf{E}(r_s)|^2 = A_y^2$ , получаем:

$$\varepsilon' = 1 - \frac{V_{res}}{2V_s} \cdot \frac{\delta\omega}{\omega}, \text{ верно для } TE_{101} \text{ и } TE_{103} \quad (26)$$

Здесь  $V_{res} = 16.7 \cdot 7.1 \cdot 40.5 \approx 4802$  [мм<sup>3</sup>] – объем используемого резонатора,  $V_s$  – объем образца.

### 3.3 Поглощение энергии поля в резонаторе

Поглощение энергии электромагнитного поля в резонаторе может происходить из-за омических потерь в стенках резонатора, а также из-за потерь в образце.

Добротность резонатора  $Q$ , определяемая как отношение средней запасенной энергии электромагнитного поля к потерям за период, позволяет экспериментально определить мнимую часть диэлектрической проницаемости  $\varepsilon''$ . Механизмы рассеяния энергии аддитивны, что позволяет исключить из рассмотрения потери, связанные с конечной проводимостью стенок:

$$\left(\frac{1}{Q_s} - \frac{1}{Q}\right) \approx \frac{\varepsilon'' \cdot V_s \cdot |\mathbf{E}(r_s)|^2}{\iiint_{V_{res}} dV \cdot |\mathbf{E}|^2} = \frac{4V_s}{V_{res}} \cdot \varepsilon'' \Rightarrow \quad (27)$$

$$\Rightarrow \varepsilon'' = \frac{V_{res}}{4V_s} \cdot \left(\frac{1}{Q_s} - \frac{1}{Q}\right) \quad (28)$$

Здесь  $V_{res} = 16.7 \cdot 7.1 \cdot 40.5 \approx 4802$  мм<sup>3</sup> – объем используемого резонатора,  $V_s$  – объем образца,  $Q_s$  и  $Q$  – добротность резонатора с образцом и без образца, соответственно. Размеры образца считаются достаточно малыми, что на его масштабе изменение амплитуды электрического поля незначительно.

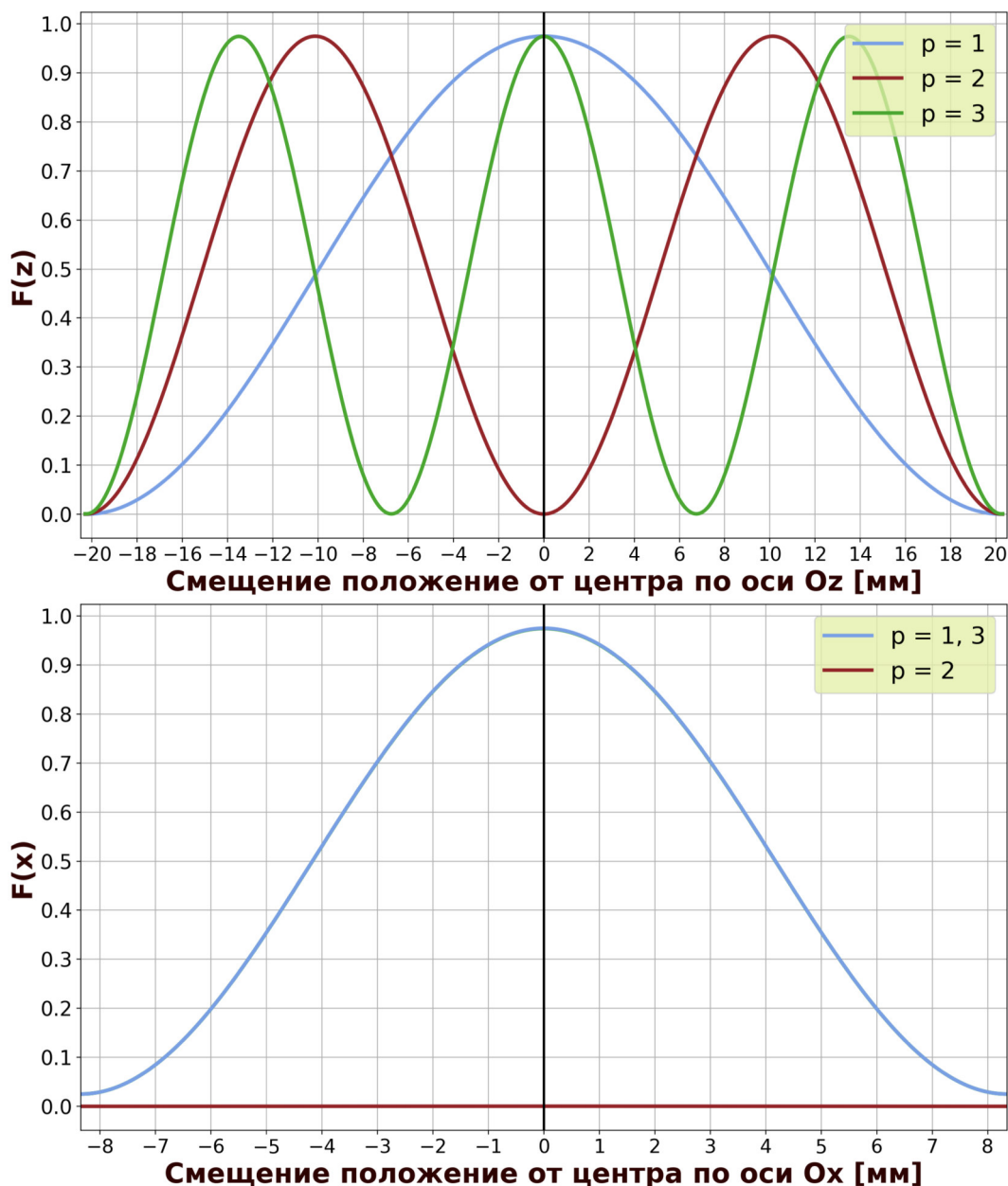


Рис. 11: Параметр неидеальности для различных значений  $p$  как функция смещения положения образца от центра резонатора по оси  $Oz$  (сверху) и оси  $Ox$  (снизу).

### 3.4 Учет конечного размера образца и погрешности его расположения в резонаторе

При выводе формул для определения действительной и мнимой частей высокочастотной диэлектрической проницаемостей (26), (28) было сделано предположение о том, что на масштабе образца изменение амплитуды высокочастотного поля незначительно, а образец находится точно в пучности электрического поля. Для оценки влияния конечного размера образца и его смещения от оптимальной позиции необходимо вычислить среднее значение квадрата напряженности электрического поля по объему образца.

Уменьшение среднего квадрата напряженности электрического поля относительно квадрата его амплитудного значения для используемых мод типа  $TE_{10p}$

можно описать безразмерным параметром неидеальности:

$$F = \frac{1}{V_s} \cdot \iiint_{V_s} dV \cdot \sin^2(x \cdot k_x) \sin^2(z \cdot k_z) \quad (29)$$

В случае точечного образца параметр неидеальности  $F$  в узлах электрического поля обращался бы в ноль, а в пучностях – в единицу.

Геометрические характеристики образцов представлены в таблице 2, для оценки будем использовать радиус  $r_s = 1.7$  мм и высоту  $h = 0.4$  мм, тогда объем  $V_s = \pi r_s^2 \cdot h_s = 3.63$  мм<sup>3</sup>. Вычислим зависимость параметра неидеальности от смещения образца из оптимальной позиции вдоль оси Oz,  $F_z$ , и от смещения вдоль оси Ox,  $F_x$ . Интегрирование удобно проводить в цилиндрических координатах, в выражении  $\sin^2(x \cdot k_x)$  можно воспользоваться малостью  $r_s \cdot k_x \ll 1$  для упрощения вычислений.

$$F_z^p(z) = \frac{1}{V_s} \int_0^{2\pi} d\tilde{\varphi} \int_0^{r_s} d\tilde{\rho} \cdot \tilde{\rho} \cdot \sin^2\left(\frac{\pi}{a}\left(\frac{a}{2} + \tilde{\rho} \cos(\tilde{\varphi})\right)\right) \int_{z-\frac{h_s}{2}}^{z+\frac{h_s}{2}} d\tilde{z} \cdot \sin^2\left(\frac{\pi p \tilde{z}}{d}\right)$$

$$F_z^p(z) = \left(1 - \frac{\pi^2 \cdot r_s^2}{4a^2} + \frac{\pi^4 \cdot r_s^4}{24a^4}\right) \left(\frac{1}{2} - \frac{d \cdot \sin\left(\frac{\pi p h_s}{d}\right) \cdot \cos\left(\frac{2\pi p z}{d}\right)}{2\pi p h_s}\right) \quad (30)$$

здесь  $z$  – координата центра образца по оси Oz.

$$F_x^p(x) = \frac{1}{V_s} \int_0^{2\pi} d\tilde{\varphi} \int_0^{r_s} d\tilde{\rho} \cdot \tilde{\rho} \cdot \sin^2\left(\frac{\pi}{a}\left(x + \tilde{\rho} \cos(\tilde{\varphi})\right)\right) \int_{\frac{1}{2}(d-h_s)}^{\frac{1}{2}(d+h_s)} d\tilde{z} \cdot \sin^2\left(\frac{\pi p \tilde{z}}{d}\right)$$

$$F_x^p(x) = \left(\sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right) + \cos\left(2 \cdot \frac{\pi x}{a}\right) \cdot \frac{\pi^2 \cdot r_s^2}{4a^2} - \cos\left(2 \cdot \frac{\pi x}{a}\right) \cdot \frac{\pi^4 \cdot r_s^4}{24a^4}\right) \times$$

$$\times \left(\frac{1}{2} - \frac{d \cdot \sin\left(\frac{\pi p h_s}{d}\right) \cdot \cos(\pi \cdot p)}{2\pi p h_s}\right) \quad (31)$$

здесь  $x$  – координата центра образца по оси Ox. В формулах (30), (31) положение образца изменяется по одной из координат, при этом по двум другим координатам положение образца считается центральным.

Из графиков, изображенных на Рис. 11, становится понятным необходимость точной юстировки образца по центру вдоль оси Oz. Отклонение на 2 мм от центра приводит к изменению значения параметра неидеальности на моде типа TE<sub>103</sub> примерно на 18%, на TE<sub>102</sub> – 10%, на TE<sub>101</sub> изменение относительно несущественное. Отклонение пучности электрического поля от геометрического центра резонатора в пределах 2 мм представляется возможным из-за искажения формы резонатора (в том числе за счет связи с волноводным трактом). На всех модах заметно отличие максимального значения параметра неидеальности от единицы, что является следствием конечности размеров образца.

Таким образом на моде типа TE<sub>103</sub> неточность юстировки образца по центру вдоль оси Oz приводит к занижению, а на TE<sub>102</sub> к завышению вычисляемых значений мнимой и действительной частей диэлектрической проницаемости. Мода типа TE<sub>101</sub> оказывается менее чувствительной к подобным неточностям.

## 4 Методика обработки экспериментальных данных

### 4.1 Измеряемые параметры

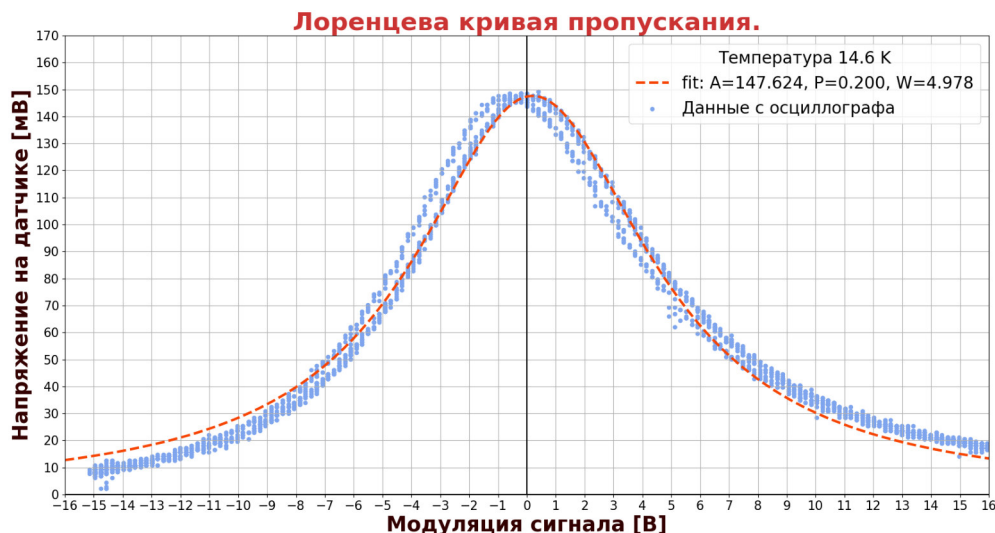


Рис. 12: Пример измеренной осциллограммы (символы) и её аппроксимация лоренцевой кривой. Эксперимент с образцом калиевого набокоита, мода  $TE_{102}$  на температуре  $T = 14.6$  К.

Для проведения эксперимента была написана программа в среде LabView, которая позволяет считывать с осциллографа Tektronix TDS 1012B набор точек  $[x_i ; y_i]_{i=1}^{2500}$  (осциллограмма), где  $x_i$  — мгновенное значение модулирующего напряжения,  $y_i$  — напряжение на детекторе, пропорциональное мощности волны, прошедшей через резонатор, измеренное в тот же момент времени. После получения осциллограммы выполняется её аппроксимация лоренцевой кривой:

$$L(x, A, P, W) = \frac{A}{1 + \left(\frac{x-P}{W}\right)^2} \quad (32)$$

и вычисляются параметры:  $A$  — амплитуда,  $P$  — положение пика и  $W$  — полуширина на полувывоте. Пример такой осциллограммы и её аппроксимации приведен на Рис. 12.

Скорость передачи данных на ПК ограничена скоростью последовательной отправки массивов  $X$  и  $Y$  осциллографом. Параллельно с началом передачи осциллограммы считывается сопротивление терморезистора, измеряемое при помощи универсального вольтметра В7-78/2, которое впоследствии пересчитывается в температуру по калибровочной таблице. На весь процесс получения набора  $(A, P, W)$  на каждой точке по температуре затрачивается примерно 2 – 2.5 секунды. При помощи регулирования подаваемого на нагреватель напряжения с программируемого источника питания осуществляется сканирование параметров поглощения в температурном интервале 1.7 – 190 К.

## 4.2 Калибровочные процедуры

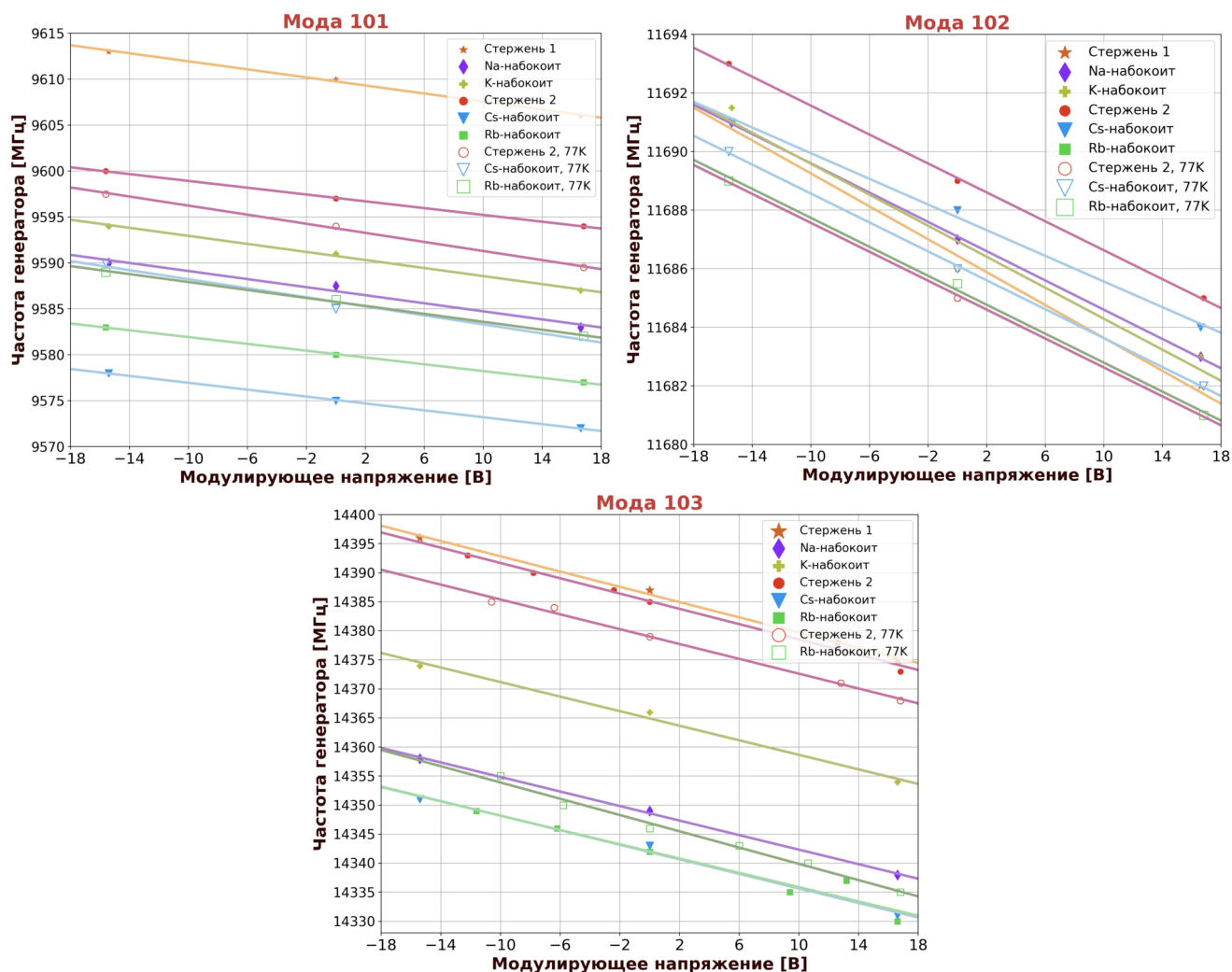
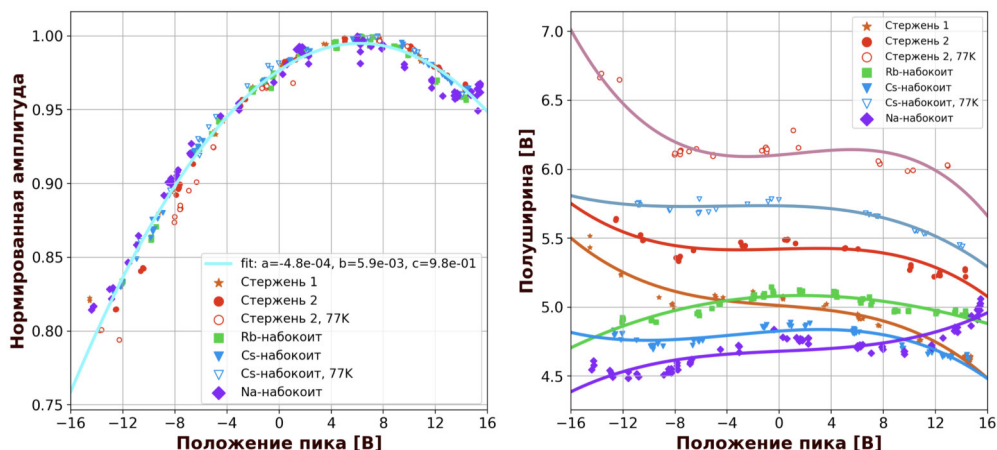


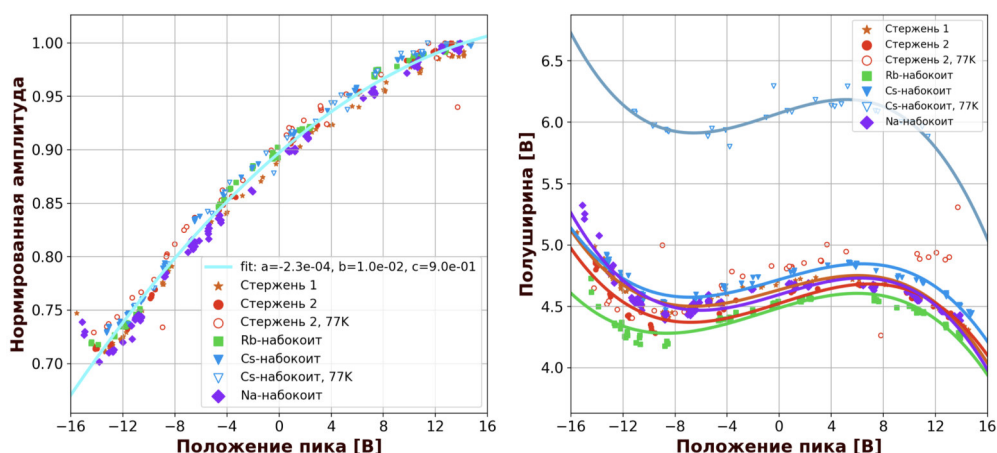
Рис. 13: Определение коэффициента связи частоты генератора и модулирующего напряжения. На графике сплошными маркерами обозначены данные, полученные в экспериментах при температуре жидкого гелия-4, а полыми маркерами – при температуре жидкого азота.

Перед началом проведения эксперимента для каждой частоты производится калибровка: пик кривой пропускания плавно сдвигается из крайнего левого ( $-16$  В) положения в крайнее правое положение ( $+16$  В) развертки осциллографа, и в нескольких точках записывается частота СВЧ излучения со шкалы генератора Г4-111. С нашей точностью связь модулирующего напряжения и частоты линейна  $\nu = k \cdot U + \nu_0$  (Рис. 13). Свободный параметр  $\nu_0$  в линейной аппроксимации может отличаться от эксперимента к эксперименту в силу того, что зависит от множества внешних факторов: от уровня мощности генератора, его прогрева или времени работы. Значимым же является линейный множитель  $k$ , который остается одинаковым и воспроизводимым в различных экспериментах. Для каждой из мод резонатора вычисляются линейные множители  $k_{101}$ ,  $k_{102}$  и  $k_{103}$  путем усреднения результатов калибровочных экспериментов при

### Мода 101



### Мода 102



### Мода 103

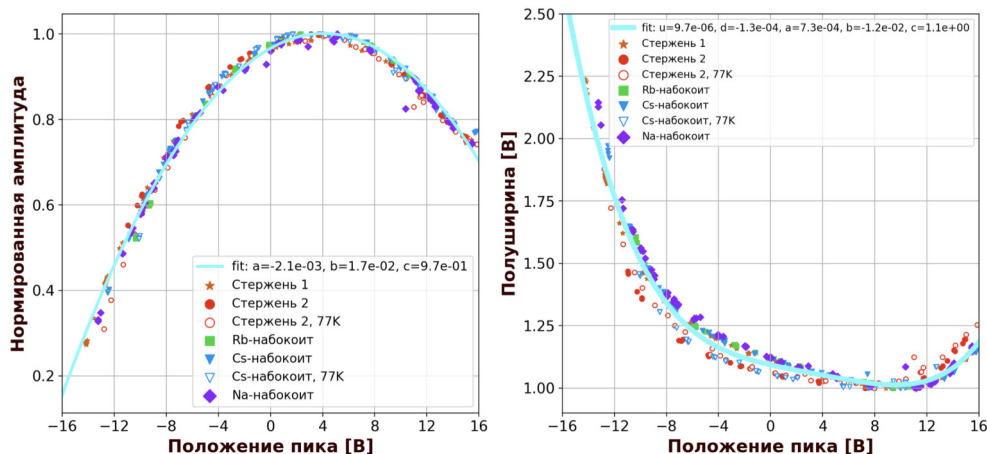


Рис. 14: Левые графики – зависимости нормированной амплитуды резонансной кривой от положения её центра, правые графики – зависимости полуширины на полувисоте резонансной кривой от положения её центра. На графиках сплошными маркерами обозначены данные, полученные в экспериментах при температуре жидкого гелия-4, а полыми маркерами – при температуре жидкого азота. Яркой бирюзовой линией обозначена безмодельная аппроксимация экспериментальных данных многочленом степени 2 для амплитуды и степени 4 для полуширины.

фиксированной температуре 4.2 и 77 К:

$$\begin{aligned} k_{101} &= -0.213 \text{ МГц/В} \\ k_{102} &= -0.250 \text{ МГц/В} \\ k_{103} &= -0.635 \text{ МГц/В} \end{aligned} \quad (33)$$

Коэффициенты (33) позволяют в дальнейшем пересчитывать измеряемые в вольтах положение максимума резонансной кривой  $P$  и полуширину на полувысоте  $W$  в смещение собственной частоты резонатора и его добротность. Однако необходимо учитывать, что при калибровке изменяется частота генератора при неизменной собственной частоте резонатора (т.к. калибровка производится на фиксированной температуре), а во время проведения эксперимента при постоянной центральной частоте генерируемого СВЧ-излучения изменяется собственная частота резонатора, поэтому при интерпретации экспериментальных данных необходимо учитывать калибровочные коэффициенты с противоположным знаком.

В используемом высокочастотном генераторе Г4-111 источником СВЧ является клистрон, изменение частоты генерации производится как механическим перемещением плунжера клистрона, так и регулировкой управляющих напряжений. При установке частоты генерации обе эти настройки осуществляются одним общим регулятором, конструкция генератора обеспечивает нахождение клистрона близко к оптимальной точке генерации. При частотной модуляции меняются только управляющие напряжения, поэтому при частотной модуляции возможно смещение клистрона из оптимальной точки генерации. Из-за этого значения амплитуды и полуширины резонансной кривой резонатора оказываются зависящими от значения модулирующего напряжения.

Для учета этого влияния были проведены дополнительные эксперименты при азотной и гелиевой температуре: при фиксированной температуре медленно менялась центральная частота генерируемого СВЧ излучения в пределах полосы частотной модуляции. В таком эксперименте физические свойства резонатора (собственная частота и добротность) остаются неизменными, однако на наблюдаемых осциллограммах кривой пропускания амплитуда и полуширина изменялись в зависимости от положения максимума пропускания. Это позволило получить нелинейную зависимость амплитуды  $A(P)$  и полуширины на полувысоте  $W(P)$  для используемых мод прямоугольного резонатора (Рис. 14). Данные по амплитуде  $A(P)$  нормируются на максимальное значение в каждом эксперименте, что позволяет не учитывать уровень мощности на генераторе.

Измеренные зависимости  $A(P)$  воспроизводятся в различных экспериментах, что подтверждает их связь с технической особенностью используемого генератора. Для учета наблюдаемой зависимости  $A(P)$  данные аппроксимировались многочленом 2-й степени

$$A_{\text{calib}}(P_{\text{ini}}) = a \cdot P_{\text{ini}}^2 + b \cdot P_{\text{ini}} + c \quad (34)$$

Коэффициенты калибровочных многочленов представлены на Рис. 14 во вставках к графикам и в Таблице 3.

Таблица 3: Коэффициенты многочлена  $A_{\text{calib}}(P_{\text{ini}}) = a \cdot P_{\text{ini}}^2 + b \cdot P_{\text{ini}}$

Мода	$a \times 10^{-4}$	$b \times 10^{-2}$	$c \times 10^{-1}$
101	-4.800	0.593	9.766
102	-2.299	1.049	8.972
103	-20.992	1.710	9.667

Пересчет измеренного значения амплитуды резонансной кривой  $A_{\text{ini}}$  при значении её положения  $P_{\text{ini}}$  осуществляется по следующим формулам:

$$A = \frac{A_{\text{ini}}(P_{\text{ini}})}{A_{\text{calib}}(P_{\text{ini}})} \quad (35)$$

$$A_n = \frac{A}{\max(A)} \quad (36)$$

Здесь  $A_n$  – используемая в дальнейшем анализе нормированная амплитуда,  $\max(A)$  – максимальное в данном эксперименте значение пересчитанной по уравнению (35) амплитуды.

Зависимости  $W(P)$  на моде  $\text{TE}_{101}$  не совпадают для разных серий экспериментов, но относительное изменение не превышает 10%. Это различие не существенно, так как сравнимо с другими источниками погрешности в определении ширины резонансной кривой. Например, на графике кривой пропускания на Рис. 12 видно, что имеется небольшое раздвоение осциллограммы, связанное с аппаратными эффектами, которое не учитывается в процессе подгонки. Поэтому при дальнейшем анализе нелинейность зависимости  $W(P)$  на частоте 9.6 ГГц не учитывалась. Моды  $\text{TE}_{102}$  и  $\text{TE}_{103}$  демонстрируют воспроизводимое поведение  $W(P)$  в разных сериях экспериментов, но на моде  $\text{TE}_{102}$  образец находится в пучности магнитной компоненты поля и данные в этом режиме для исследования высокочастотных диэлектрических свойств не используются, поэтому при дальнейшем анализе нелинейность на частоте 11.6 ГГц также не учитывалась. На моде  $\text{TE}_{103}$  относительное изменение  $W(P)$  большое и порядок учета нелинейности аналогичен тому, что был описан в случае с амплитудами, с той лишь разницей, что степень калибровочного многочлена равна 4:

$$W_{\text{calib}}(P_{\text{ini}}) = 9.702 \cdot 10^{-6} \cdot P_{\text{ini}}^4 - 1.323 \cdot 10^{-4} \cdot P_{\text{ini}}^3 + 7.294 \cdot 10^{-4} \cdot P_{\text{ini}}^2 - 1.176 \cdot 10^{-2} \cdot P_{\text{ini}} + 1.093 \quad (37)$$

Коэффициенты калибровочного многочлена указаны в формуле (37) и на Рис. 14 во вставке к графику.

По измеренному положению максимума кривой пропускания  $P_{\text{ini}}$  (в вольтах) и измеренной по осциллограмме полуширине на полувисоте  $W_{\text{ini}}$  (в вольтах) определяется смещение собственной частоты  $P$  (в МГц)

$$P = P_{\text{ini}} \cdot (-k) \quad (38)$$

и добротность резонатора  $Q$

$$Q = \frac{P_0 + P}{2 \cdot W_{\text{ini}} \cdot (-k)} \cdot W_{\text{calib}} \quad (39)$$

Здесь  $W_{\text{calib}}$  обозначен полученный калибровочный многочлен 4-й степени (при необходимости),  $P_{\text{ini}}$  и  $W_{\text{ini}}$  – положение и полуширина на полувывоте кривой пропускания в вольтах, получаемые в ходе эксперимента,  $P_0$  – частота излучения генератора при нулевом значении смещения, а  $Q$  и  $P$  – используемые в дальнейшем анализе добротность и смещение собственной частоты резонатора. Множитель 2 в уравнении (39) связан с тем, что  $W_{\text{ini}}$  – полуширина резонансной кривой.

### 4.3 Извлечение значений $\varepsilon'$ , $\varepsilon''$

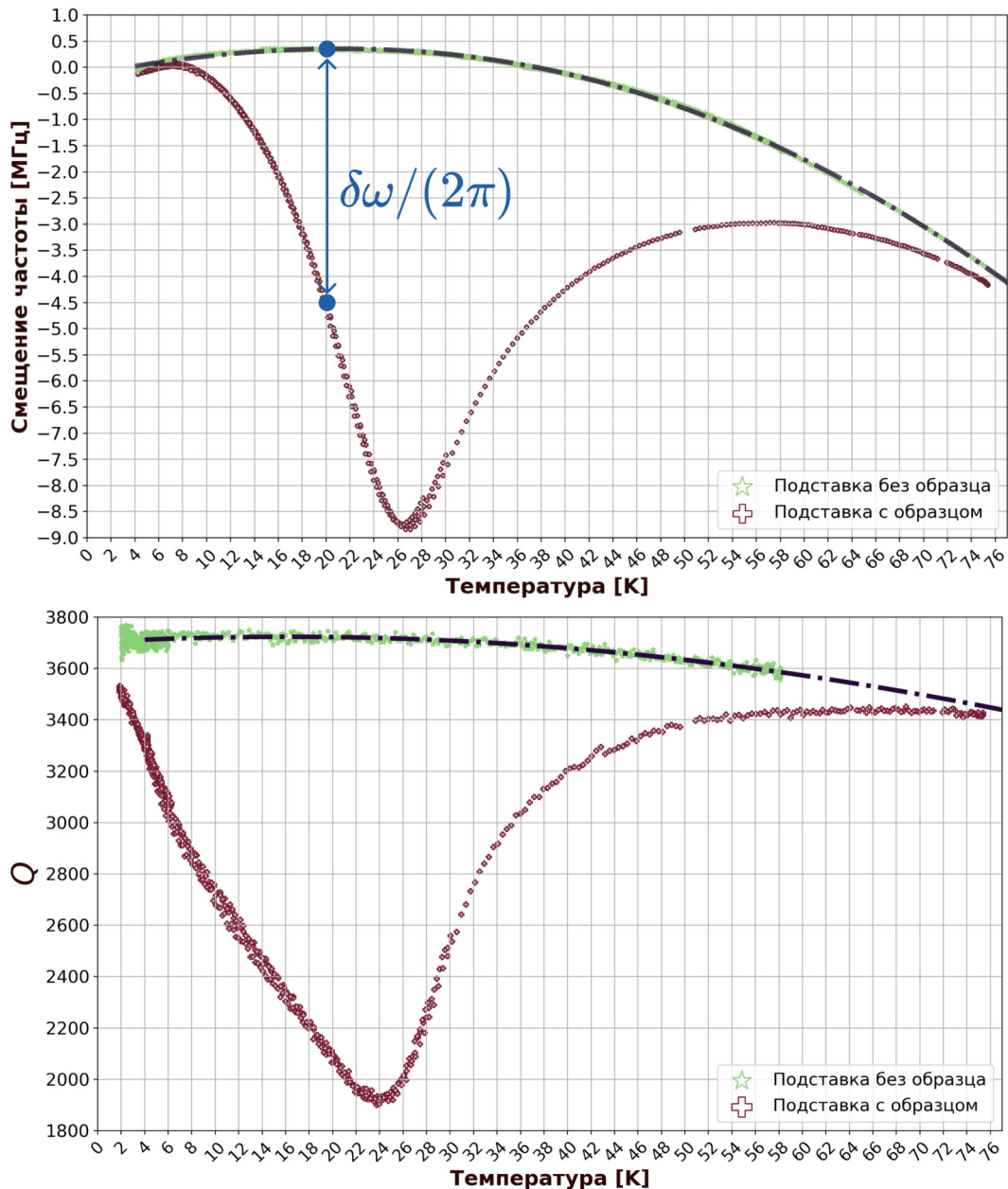


Рис. 15: Пример температурной зависимости смещения собственной частоты (сверху) и добротности (снизу) резонатора в серии экспериментов с образцом калиевого набокоита и без образца. Черной штрих-пунктирной линией обозначена безмодельная аппроксимация данных в эксперименте без образца.

Для определения температурной зависимости действительной и мнимой частей высокочастотной диэлектрической проницаемости проводится серия экспериментов с образцом и пустым стержнем без разбора экспериментальной ячейки. В каждом эксперименте определяется температурная зависимость сдвига положения собственной частоты резонатора  $P(T)$  и добротности резонатора  $Q(T)$ .

Сдвиг положения собственной частоты резонатора измеряется с точностью лучше, чем 1 МГц. В то же время частота генератора, определяемая по его шкале, может быть измерена с точностью не лучше 10 МГц. Поэтому не было возможности независимо точно определить изменение собственной частоты

резонатора в разных опытах. Для вычисления действительной части проницаемости по формуле (26) мы совмещали кривые  $P_{res}(T)$  для пустого резонатора и  $P_s(T)$  для резонатора с образцом при одной температур, вдали от аномалии. Эта процедура не учитывает возможное наличие независимой от температуры части  $\varepsilon'$ . Разность сдвигов собственных частот

$$\delta\omega/(2\pi) = P_s(T) - P_{res}(T)$$

позволяет при помощи уравнения (26) вычислить температурную зависимость действительной части  $\varepsilon'$  высокочастотной диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon' = 1 - \frac{V_{res}}{2V_s} \cdot \frac{\delta\omega}{\omega}$$

В ходе проведения экспериментов было выяснено, что при замене образца в экспериментальной ячейке, несмотря на то, что сам резонатор не разбирается, происходит небольшое (10 – 20 %) изменение добротности, не связанное с поглощением в образцах. Из анализа температурной зависимости нормированной амплитуды определяется область температур, в которой влияние малого образца пропадает (вдали от аномалии). В этой области сдвигом совмещались зависимости  $Q(T)$ , измеренные с образцом и без образца. После этого вычислялась мнимая часть высокочастотной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon''$  по формуле (28):

$$\varepsilon'' = \frac{V_{res}}{4V_s} \cdot \left( \frac{1}{Q_s} - \frac{1}{Q} \right)$$

Пример полученных данных, в которых учтены описанные выше поправки, показан на Рис. 15.

## 5 Результаты

### 5.1 Протокол измерений

Как обсуждалось в разделе 4 для измерения диэлектрических свойств необходимо сравнение результатов экспериментов с образцом и без образца без разбора резонатора. Используемый спектрометр применялся для проведения и других экспериментов, вследствие чего непрерывное измерение всех образцов без разборки резонатора оказалось невозможным. Поэтому было выполнено несколько серий экспериментов, в каждой серии проводился калибровочный эксперимент без образца.

Календарь проведенных экспериментов выписан ниже, обозначения “стержень-1” и “стержень-2” относятся к двум разным пустым подставкам под образцы.

1. Первая серия экспериментов: область температур 1.7-77 К (гелиевый криостат)
  - (a) 31 января 2023. Калиевый набокоит массой 4.5 мг.
  - (b) 1 февраля 2023. Калибровочный стержень-1 (без образца).
  - (c) 2 февраля 2023. Натриевый набокоит массой 4 мг.
2. Вторая серия экспериментов: область температур 1.7-77 К (гелиевый криостат)
  - (a) 14 февраля 2023. Цезиевый набокоит массой 3.5 мг.
  - (b) 15 февраля 2023. Рубидиевый набокоит массой 4.2 мг.
  - (c) 16 февраля 2023. Калибровочный стержень-2 (без образца).
3. Третья серия экспериментов: область температур 77-190 К (азотный криостат)
  - (a) 5 апреля 2023. Калибровочный стержень-2 (без образца).
  - (b) 6 апреля 2023. Цезиевый набокоит массой 3.5 мг.
  - (c) 10 и 11 апреля 2023. Натриевый набокоит массой 4 мг.
  - (d) 14 апреля 2023. Цезиевый набокоит массой 14 мг.
  - (e) 17 апреля 2023. Рубидиевый набокоит массой 21 мг.
4. Четвертая серия экспериментов: область температур 77-190 К (азотный криостат). Эксперименты с непрерывной подстройкой частоты.
  - (a) 20 апреля 2023. Рубидиевый и натриевый набокоиты массой 21 и 4 мг.
  - (b) 21 апреля 2023. Калибровочный стержень-2 (без образца).
  - (c) 24 и 25 апреля 2023. Цезиевый набокоит массой 14 мг.

## 5.2 Измерение диэлектрических свойств калиевого набокоита

Для проведения экспериментов был подготовлен образец калиевого набокоита массой 4.5 мг. Эксперименты проводились в температурной области от азотной температуры (77 К) и до температуры 1.7 К, которая достигалась откачкой паров гелия-4. Получены результаты измерения на трех частотах: 9.6, 11.6, 14.3 ГГц, которые соответствуют модам  $TE_{101}$ ,  $TE_{102}$  и  $TE_{103}$  прямоугольного резонатора. Измерения производились в режиме нагрева и охлаждения, видимых различий при нагреве и охлаждении не наблюдается. Также были проведены измерения в магнитном поле до 4 Тл для проверки возможного влияния магнитного поля на диэлектрические свойства.

### 5.2.1 Измерение действительной части диэлектрической проницаемости

На Рис. 16 показаны температурные зависимости собственных частот резонатора с образцом калиевого набокоита и резонатора без образца в температурном диапазоне от 77 К и до 4.2 К. В соответствии с процедурой, описанной в разделе 4.3, данные для измерений с образцом и без образца на каждой используемой моде были совмещены при температуре 4.2 К. При азотной температуре собственные частоты резонатора с образцом и без образца оказываются близки. По графикам отчетливо видно, что при понижении температуры ниже азотной собственная частота резонатора с образцом калиевого набокоита оказывается заметно меньше собственной частоты резонатора без образца. Такое поведение соответствует росту действительной части высокочастотной диэлектрической проницаемости образца при охлаждении. Различие собственных частот резонатора с образцом и без образца максимально при температуре около 26 К и исчезает при дальнейшем охлаждении. При охлаждении ниже 4.2 К температурные зависимости собственной частоты резонатора с образцом и без образца совпадают, поэтому на рисунке не показаны.

В соответствии с процедурой, описанной в разделе 4.3, были определены температурные зависимости действительной части высокочастотной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  (см. Рис. 17). На всех используемых модах резонатора максимальное значение действительной части высокочастотной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  наблюдается при температуре 26.3 К. Положение пика наблюдаемого эффекта с хорошей точностью соответствует результатам низкочастотных экспериментов, проведенных в МГУ (Рис. 5).

На моде  $TE_{102}$  образец находился в пучности высокочастотного магнитного поля. Смещение собственной частоты резонатора на этой моде оказывается заметно меньше по сравнению с результатами экспериментов на модах  $TE_{101}$  и  $TE_{103}$ , где образец располагался в пучности электрического поля. Это свидетельствует о том, что наблюдаемый эффект связан с электрическими, а не магнитными свойствами образца. Небольшое отклонение значения  $\epsilon'$  от единицы при измерениях на моде  $TE_{102}$  является следствием конечности размеров

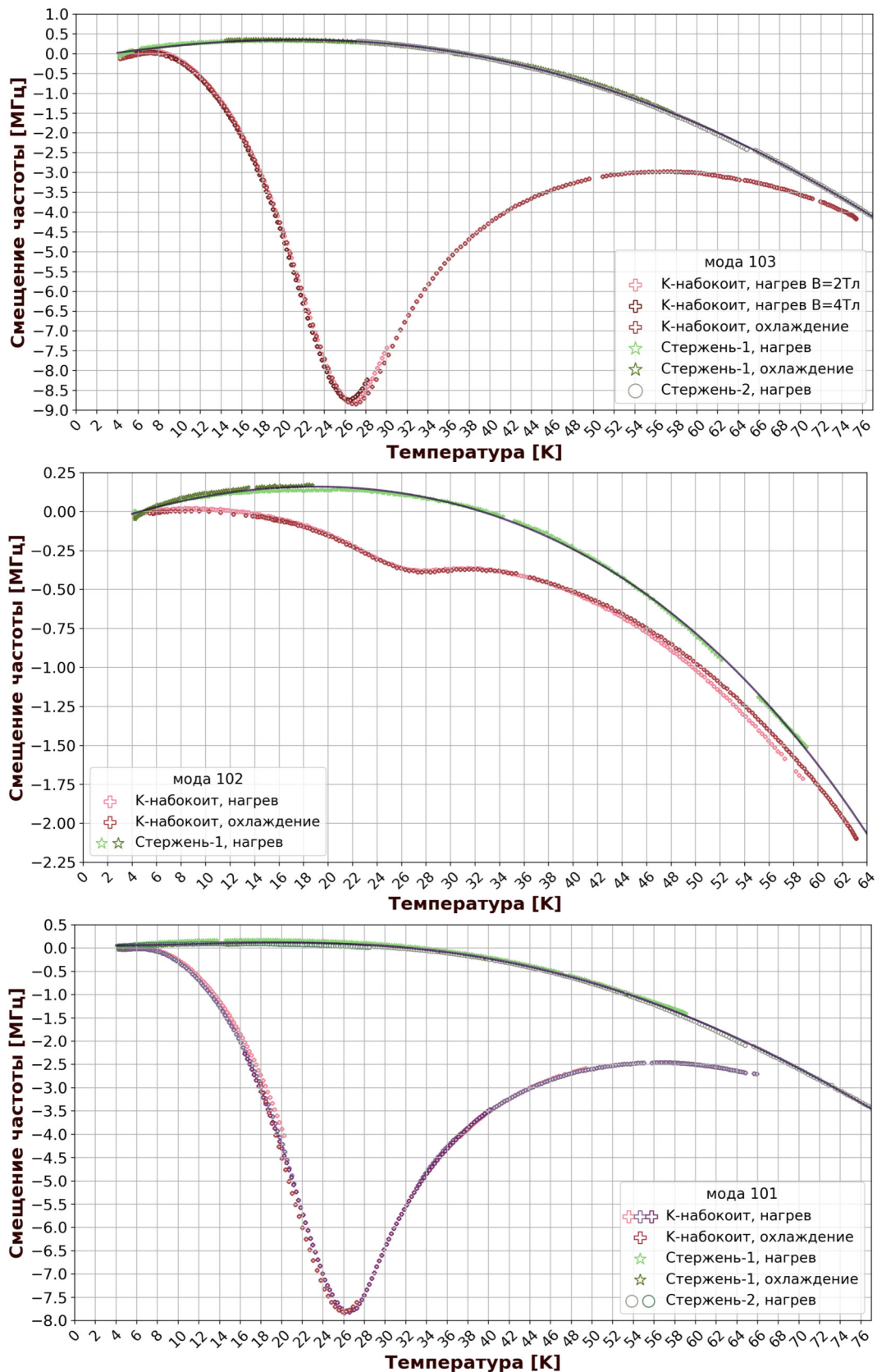


Рис. 16: Смещение собственной частоты резонатора на модах  $TE_{103}$ ,  $TE_{102}$  и  $TE_{101}$  (сверху вниз соответственно) в экспериментах с калиевым набокоитом и подставками без образца. Сплошной черной линией обозначена безмодельная аппроксимация данных в сериях экспериментов без образца.

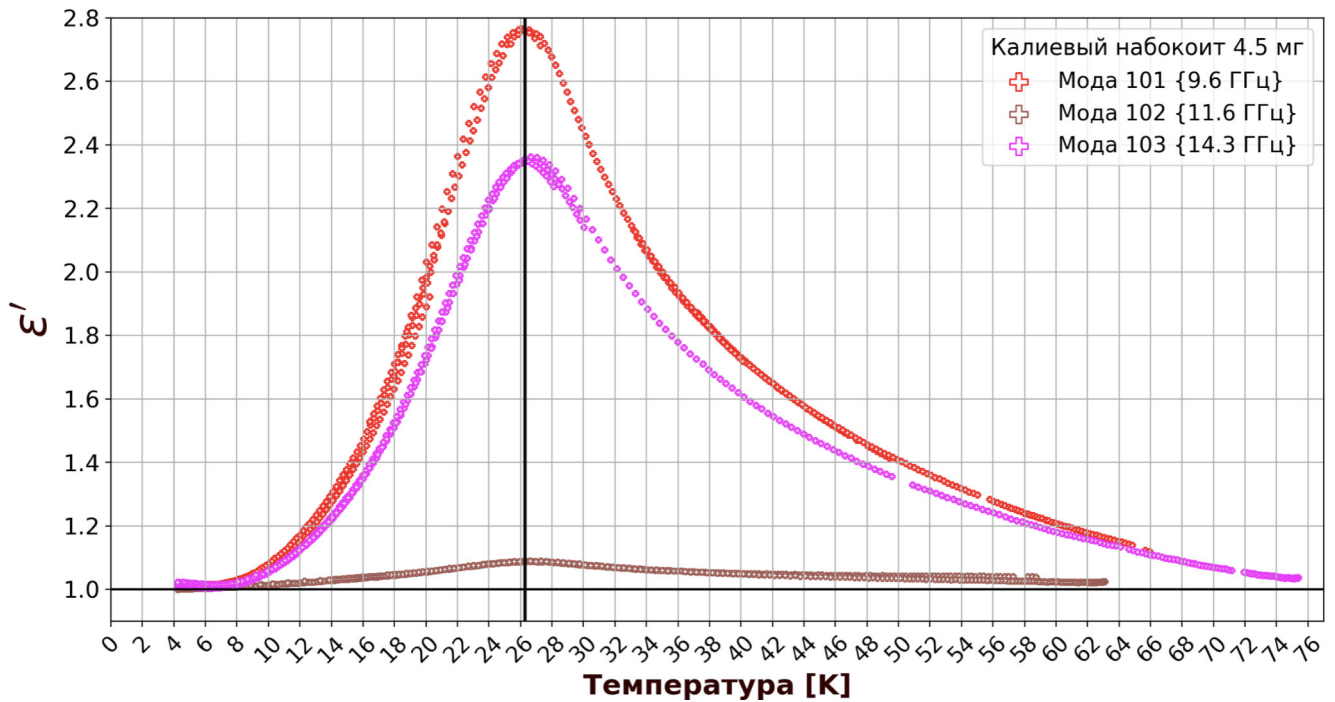


Рис. 17: Зависимость действительной части высокочастотной диэлектрической проницаемости для трех используемых мод резонатора.

самого образца, а также возможной неточностью расположения по центру резонатора, что обсуждалось в разделе 3.4.

На Рис. 17 прослеживается отличие амплитудного значения  $\epsilon'$  в измерениях на модах  $TE_{101}$  (9.6 ГГц) и  $TE_{103}$  (14.3 ГГц) на 14 %. Это отличие, скорее всего, объясняется тем, что на моде  $TE_{101}$  смещение собственной частоты резонатора слабо чувствительно к неидеальности расположения образца по центру резонатора, чего нельзя сказать о моде  $TE_{103}$  (см. Рис. 11). Как показано в разделе 3.4, смещение образца на 1-2 мм может приводить к занижению определяемого значения  $\epsilon'$  на 10-20 %, что перекрывает наблюдаемое расхождение.

Дополнительно на моде  $TE_{103}$  (14.3 ГГц) были проведены эксперименты по измерению диэлектрических свойств калиевого набокоита во внешнем магнитном поле до 4 Тл. Влияние внешнего магнитного поля на амплитуду или положение диэлектрической аномалии в калиевом набокоите не обнаружено (см. Рис. 16).

### 5.2.2 Измерение мнимой части диэлектрической проницаемости

На Рис. 18 показаны температурные зависимости добротности резонатора и нормированной амплитуды резонансной кривой резонатора, измеренные в опытах с образцом калиевого набокоита и без образца, в интервале температур от 1.7 К и до 77 К. Графики демонстрируют резкое уменьшение добротности и нормированной амплитуды в сериях экспериментов с образцом при приближении к температуре 24 К. Это означает, что образец при приближении к этой температуре начинает поглощать энергию электрического поля стоячей электромагнитной волны в резонаторе. На модах  $TE_{103}$  и  $TE_{101}$  в максимуме погло-

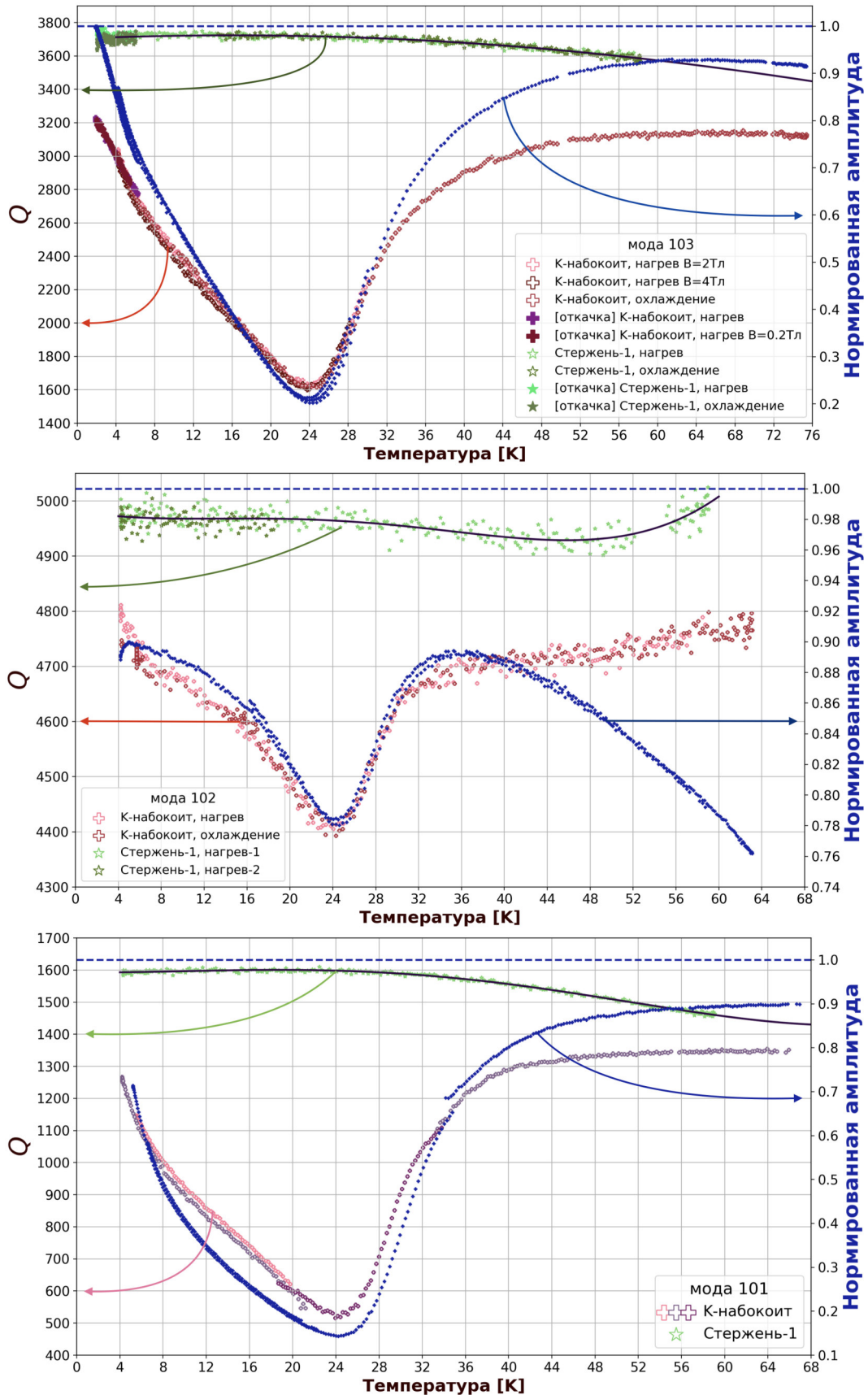


Рис. 18: Температурные зависимости добротности резонатора (левая ось ординат) и амплитуды резонансной кривой (правая ось) на модах  $TE_{103}$ ,  $TE_{102}$  и  $TE_{101}$  в экспериментах с калиевым набокоитом и без образца. Сплошной черной линией обозначена безмодельная аппроксимация данных  $Q(T)$  в опытах без образца, пунктирной синей линией обозначен уровень единицы правой оси ординат.

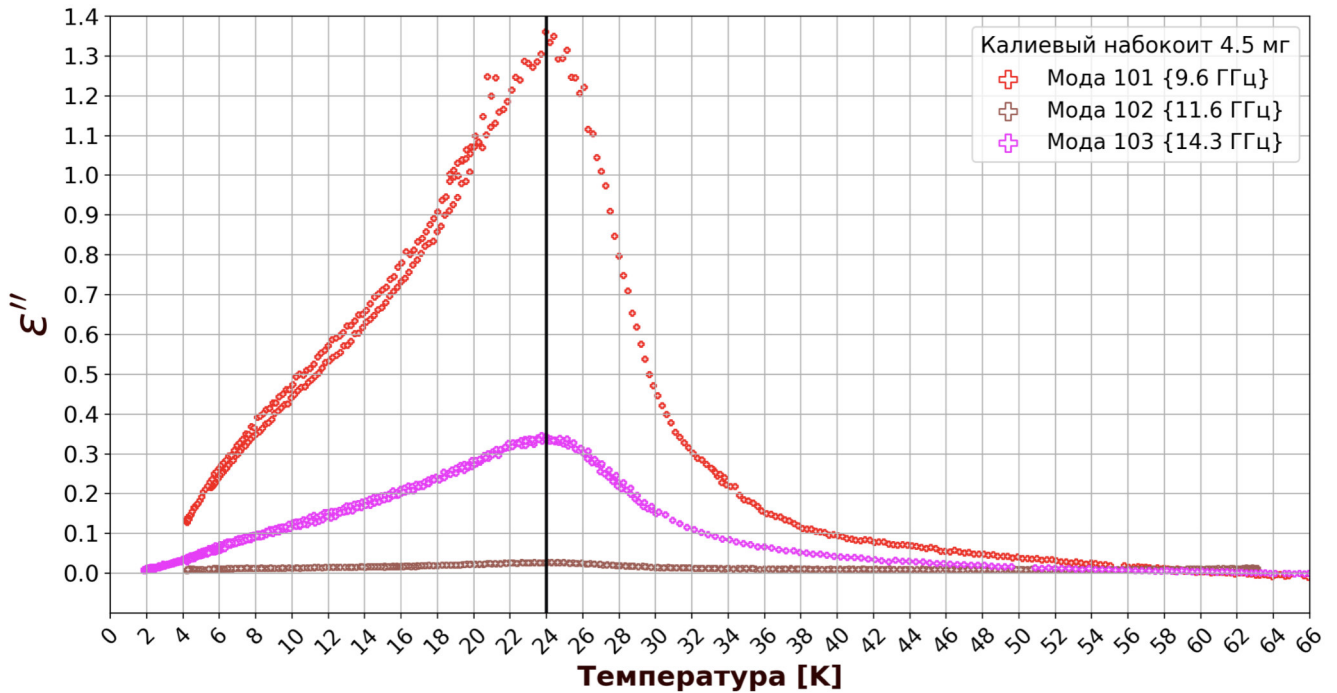


Рис. 19: Зависимость мнимой части высокочастотной диэлектрической проницаемости для трех используемых мод резонатора.

щения добротность резонатора с образцом уменьшается примерно в 2 раза, а на моде  $TE_{102}$  – всего на 10 %. Это подтверждает, что наблюдаемое поглощение связано с диэлектрическими свойствами образца.

В соответствии с процедурой, описанной в разделе 4.3, из температурной зависимости добротности резонатора были определены температурные зависимости мнимой части высокочастотной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon''$  (см. Рис. 19). Максимальное значение мнимой части высокочастотной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon''$  наблюдается при температуре 24 К. Прослеживается систематическое смещение по температуре пика мнимой части диэлектрической проницаемости относительно действительной части диэлектрической проницаемости в сторону меньшей температуры примерно на 3 К.

Амплитудные значения мнимой части диэлектрической проницаемости на модах  $TE_{103}$  и  $TE_{101}$  заметно отличаются: 1.3 для моды  $TE_{101}$  и 0.33 для моды  $TE_{103}$ . Мы не можем однако достоверно интерпретировать это различие как зависимость  $\varepsilon''$  от частоты, так как есть многочисленные аппаратные эффекты, затрудняющие точное определение добротности резонатора: отмеченная в разделе 4.2 зависимость определяемой ширины резонансной кривой от её положения, наблюдаемая не воспроизводимость значения добротности резонатора при замене образца (даже без разборки экспериментальной ячейки). Также неидеальность расположения образца (см. раздел 3.4) приводит к занижению результатов для  $\varepsilon''$  на моде  $TE_{103}$ . Можно отметить, что температурные зависимости  $\varepsilon''(T)$  на модах  $TE_{103}$  и  $TE_{101}$  масштабируются друг на друга во всем температурном интервале с хорошей точностью, что говорит об отсутствии систематической ошибки при вычислении  $\varepsilon''$  на одной из мод. Таким образом, наши данные позволяют сделать только качественный вывод о наличии макси-

муна  $\varepsilon''(T)$ .

На моде  $TE_{103}$  (14.3 ГГц) были проведены эксперименты по измерению диэлектрических свойств калиевого набокоита во внешнем магнитном поле до 4 Тл. Влияние внешнего магнитного поля на поглощение в области диэлектрической аномалии в калиевом набокоите не обнаружено (см. Рис. 18).

В калиевом набокоите при температуре  $T_N = 3.2$  К наблюдается переход в антиферромагнитное состояние [2]. Мнимая часть диэлектрической проницаемости продолжает плавно меняться ниже 4.2 К, но не демонстрирует никаких особенностей при температуре Нееля.

### 5.3 Измерение диэлектрических свойств натриевого набокоита

Для проведения экспериментов был подготовлен образец натриевого набокоита массой 4 мг. Эксперименты проводились в температурной области от 190 К и до гелиевой (4.20 К) температуры. Для проведения измерений выше азотной температуры на используемую вставку был установлен дополнительный термометр, калиброванный до комнатной температуры. Эксперименты ниже азотной температуры (данные на графиках отображены полыми маркерами) были получены в серии измерений на гелиевом криостате, а выше азотной (данные на графиках отображены закрашенными маркерами) в измерениях на азотном криостате.

В ходе проведения экспериментов было установлено, что в температурной области выше 77 К результаты, полученные при нагреве и при охлаждении, систематически отличаются. Максимальное отличие измеряемых кривых соответствует различию температур образца на 5-7 К при одних и тех же показаниях термометра. Это связано с большими градиентами температур внутри экспериментальной вставки в условиях эксперимента. Для лучшей воспроизводимости результатов было принято решение проводить измерения только в режиме нагрева с одинаковой скоростью развертки напряжения на нагревателе 0.5 В/мин.

#### 5.3.1 Измерение действительной части диэлектрической проницаемости

На графиках, представленных на Рис. 20, показаны зависимости смещения собственной частоты резонатора от температуры. Наблюдается различие в данных, измеренных с образцом и без образца, при температурах 80-100 К, свидетельствующее о наличии диэлектрической аномалии в этом соединении. Так же, как и в калиевом набокоите (см. Рис. 16) видно, что на моде  $TE_{102}$  аномалия гораздо слабее. Это позволяет заключить, что наблюдаемая аномалия связана с высокочастотным электрическим полем.

Температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'$  на частотах 9.6, 14.3 ГГц показана на Рис. 21. На кривых  $\varepsilon'(T)$

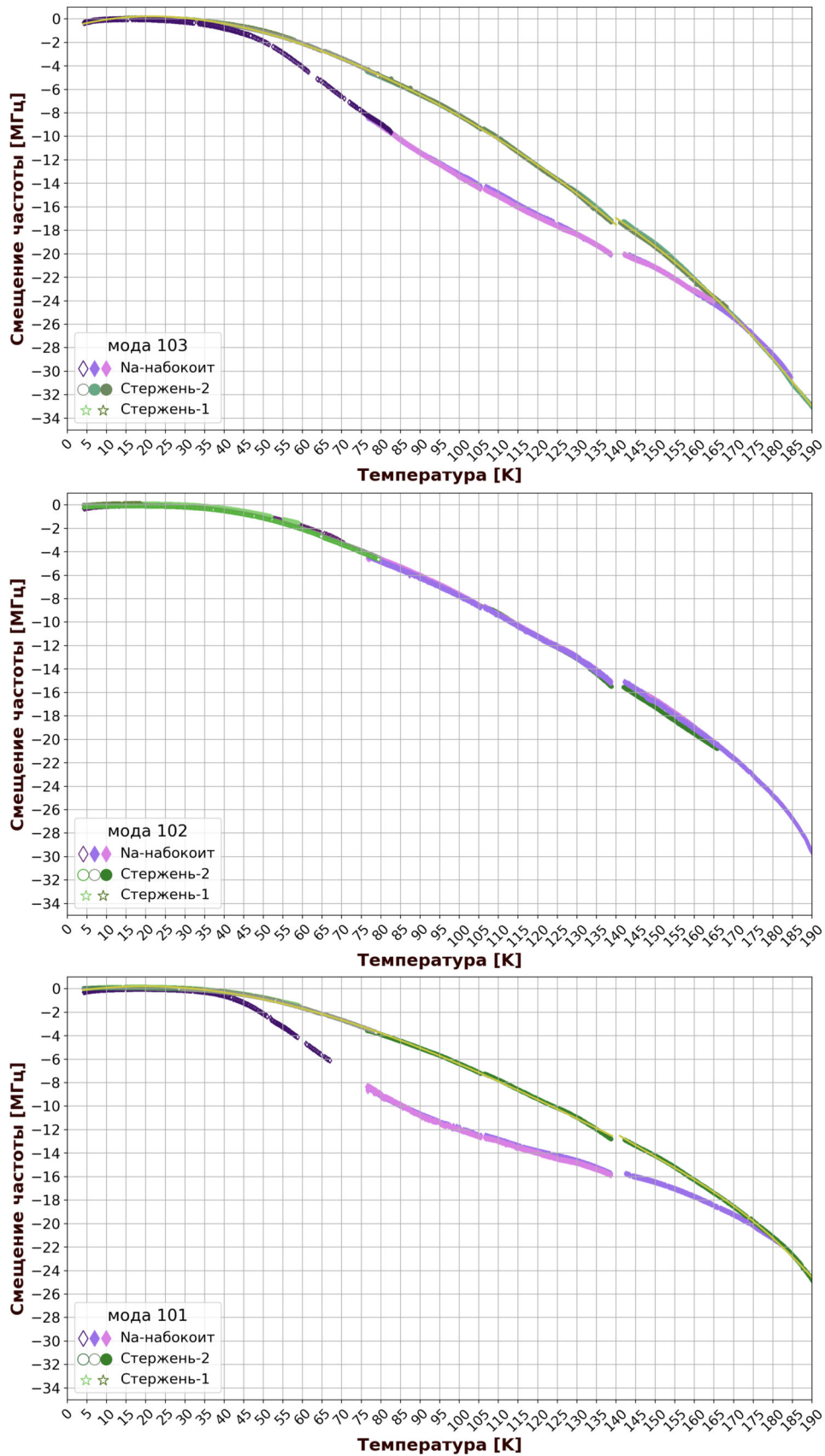


Рис. 20: Смещение собственной частоты резонатора на модах  $TE_{103}$ ,  $TE_{102}$  и  $TE_{101}$  (сверху вниз соответственно) в экспериментах с натриевым набокои́том и подставками без образца. Сплошной желтой линией обозначена безмодельная аппроксимация данных в сериях экспериментов без образца.

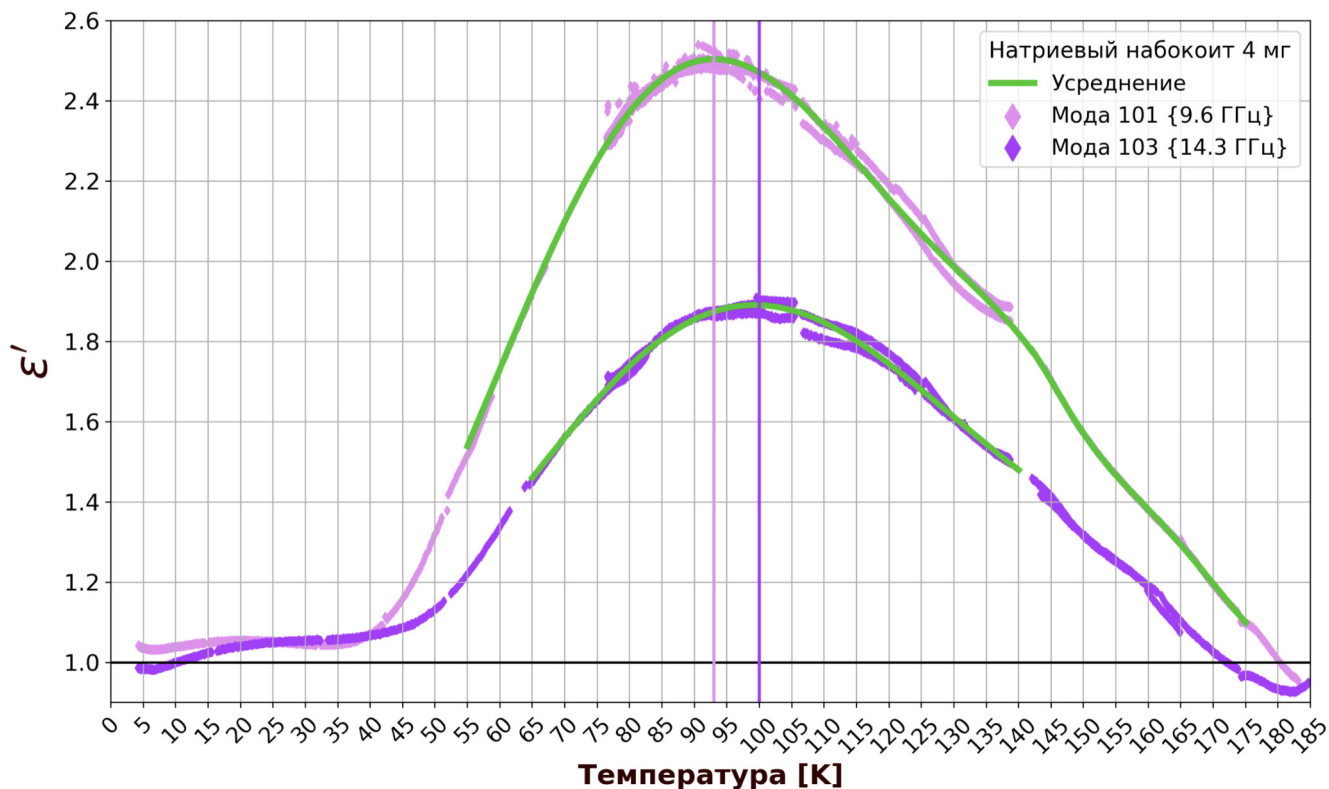


Рис. 21: Зависимость действительной части высокочастотной диэлектрической проницаемости для мод  $TE_{101}$  и  $TE_{103}$  в натриевом набокоите. Сплошной зеленой линией на графике  $\epsilon'(T)$  обозначено усреднение экспериментальных данных.

наблюдается максимум при температуре  $(96 \pm 5)$  К. Как и для калиевого набокоита, наблюдается несколько меньшее амплитудное значение действительной части проницаемости на моде  $TE_{103}$ , что, вероятно, связано со смещением образца из пучности электрического поля.

На графиках зависимости смещения собственной частоты резонатора для всех используемых частот заметны разрывы в температурах 105 и 140 К. Этот разрыв обусловлен небольшим перегревом используемого термометра сопротивления при изменении шкалы измерения на универсальном вольтметре В7-78/2. Перегрев оказывает лишь локальное влияние на точки в непосредственной близости к разрыву, и не влияет существенно на определяемую зависимость действительной части диэлектрической проницаемости.

### 5.3.2 Измерение мнимой части диэлектрической проницаемости

На Рис. 22 представлены результаты измерения зависимости добротности резонатора и нормированной амплитуды кривой пропускания от температуры для моды  $TE_{103}$  для опытов с натриевым набокоитом и без образца. Из графиков видно, что имеется поглощение энергии высокочастотного электрического поля вблизи 90 К. При измерениях на моде  $TE_{101}$  наблюдалась качественно похожая картина, но использование этой моды для определения  $\epsilon''$  оказалось не рациональным из-за невозпроизводимого изменения добротности резонатора при замене стержня. При измерениях на моде  $TE_{102}$  наблюдалось заметно более

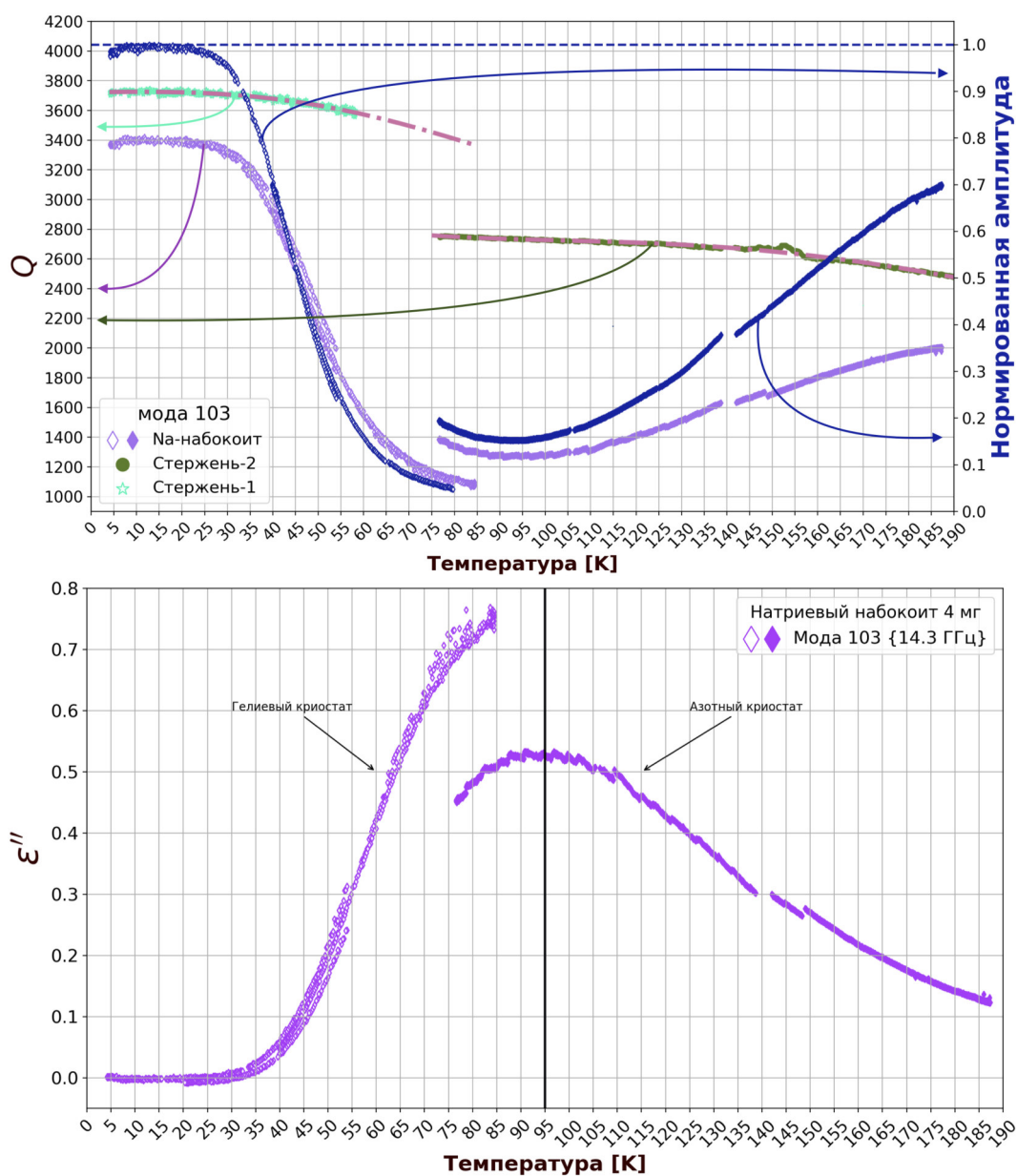


Рис. 22: Сверху: температурная зависимость добротности резонатора (левая ось ординат) и амплитуды резонансной кривой (правая ось) на моде  $TE_{103}$  в экспериментах с натриевым набокои́том и подставками без образца. Красными штрих-пунктирными линиями обозначены безмодельные аппроксимации данных в эксперименте без образца, синей пунктирной линией обозначен уровень единицы правой оси ординат. Снизу: температурная зависимость мнимой части высокочастотной диэлектрической проницаемости на моде  $TE_{103}$ .

слабое поглощение, что подтверждает диэлектрический характер наблюдаемой аномалии.

Диэлектрическая аномалия в натриевом набокоите расположена в неудобной для нас температурной области: левое крыло аномалии начинается примерно с 40 К, а правое простирается до 180 К. Это приводит к необходимости измерений на разных криостатах (гелиевом и азотном), эти измерения проводились в разное время, между измерениями проводилась сборка-разборка экспериментальной ячейки для проведения других измерений. Смещение собственной частоты от сборки к сборке резонатора практически не меняется, а добротность резонатора зависит сильно. Это приводит к наблюдаемому на Рис. 22 несовпадению данных, полученных в гелиевом и азотном криостатах в сериях экспериментов с образцом и без, которое приводит к искусственному разрыву в зависимости  $\varepsilon''(T)$ . В силу этого абсолютное значение мнимой части диэлектрической проницаемости в натриевом набокоите в серии проведенных экспериментов точно определить не удалось, но в наличии поглощения энергии высокочастотного электрического поля образцом сомнений нет.

Несмотря на эти технические сложности, можно отметить, что температурные зависимости добротности и нормированной амплитуды резонансной кривой находятся в соответствии друг с другом: уменьшение добротности сопровождается уменьшением амплитуды. Это позволяет утверждать, что положение пика мнимой части диэлектрической проницаемости в натриевом набокоите достаточно точно определено и соответствует температуре  $(95 \pm 5)$  К.

С точностью наших измерений мы не можем определить имеется ли различие в положении максимумов действительной и мнимой части высокочастотной диэлектрической проницаемости натриевого набокоита.

## 5.4 Измерение диэлектрических свойств цезиевого набокоита

На Рис. 23 показаны температурные зависимости смещения собственной частоты резонатора и добротности резонатора в опытах с цезиевым набокоитом в интервале температур от 4.2 К и до 190 К на моде  $TE_{103}$ . В исследованном интервале температур не наблюдается четко выраженной аномалии, аналогичной калиевому или натриевому соединениям. В измерениях добротности наблюдается разрыв данных при переходе с гелиевого на азотный криостат, как и для опытов с натриевым набокоитом.

На графике смещения собственной частоты резонатора Рис. 23 для образца массой 3.5 мг при должном оптимизме заметно небольшое отклонение от данных, полученных в эксперименте без образца. Для проверки был подготовлен образец массой в 4 раза больше (14 мг), но увеличение массы образца не вызвало заметного изменения.

При измерении в гелиевом криостате было замечено, что при  $T = 4.2$  К добротность резонатора с образцом ( $Q \approx 3300$ ) оказалась несколько больше, чем в пустом резонаторе ( $Q \approx 3050$ ) во время калибровочного измерения для

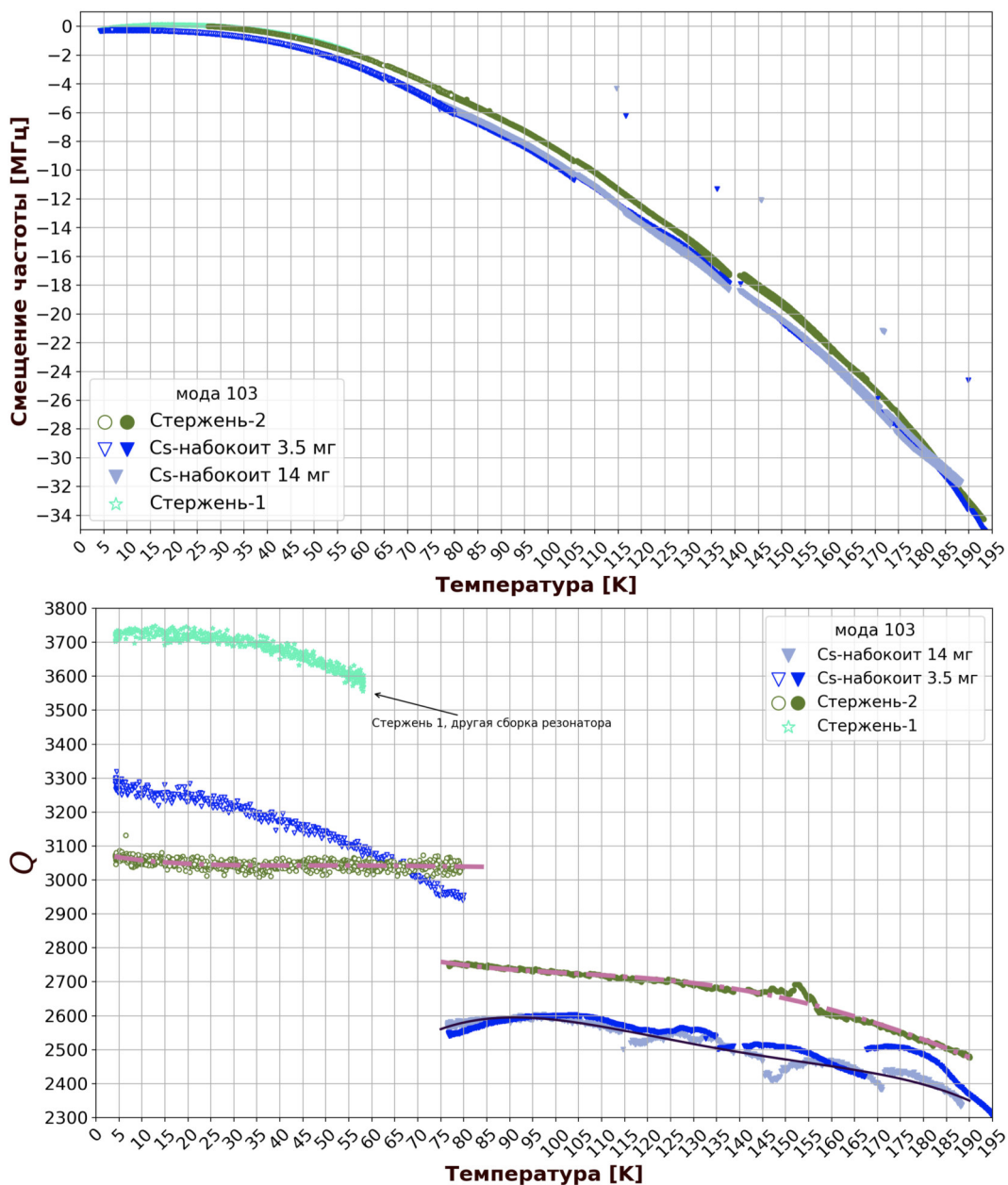


Рис. 23: На графиках представлены результаты, полученные в экспериментах с цезиевым набокоитом с образцами массой 3.5, 14 мг и стержнями 1, 2 без образцов на моде  $TE_{103}$ . Сверху: смещение собственной частоты резонатора. Снизу: температурная зависимость добротности резонатора. Красными штрихпунктирными линиями обозначены безмодельные аппроксимации данных в эксперименте без образца. Черной сплошной линией указан результат усреднения экспериментальных данных.

той же сборки экспериментальной ячейки (“Стержень-2” на Рис. 23). Это является аппаратным эффектом, связанным со случайными смещениями при установке образца либо с возможным присутствием остаточного газа в коаксиальных волноводах. Например, в калибровочном опыте в другой сборке резонатора (“Стержень-1” на Рис. 23) наблюдалось большее значение добротности резонатора, а температурная зависимость  $Q(T)$  в калибровочном опыте и опыте с цезиевым набокоитом оказалась одинаковой.

Таким образом, по совокупности полученных экспериментальных результатов, мы можем заключить, что высокочастотной диэлектрической аномалии в цезиевом набокоите в температурной области от 4 и до 190 К обнаружено не было.

## 5.5 Измерение диэлектрических свойств рубидиевого набокоита

На Рис. 24 показаны температурные зависимости смещения собственной частоты резонатора и добротности резонатора в опытах с цезиевым набокоитом в интервале температур от 4.2 К и до 160 К на моде  $TE_{103}$ . В экспериментах ниже азотной температуры использовался образец рубидиевого набокоита массой 4.2 мг, выше азотной – массой 21 мг. В исследованном интервале температур не наблюдается четко выраженной аномалии, аналогичной калиевому или натриевому соединениям. В измерениях добротности наблюдается разрыв данных при переходе с гелиевого на азотный криостат, как и для опытов с натриевым или цезиевым набокоитами.

Таким образом, по совокупности полученных экспериментальных результатов высокочастотной диэлектрической аномалии при исследовании образцов рубидиевого набокоита в температурной области от 4 и до 160 К обнаружено не было.

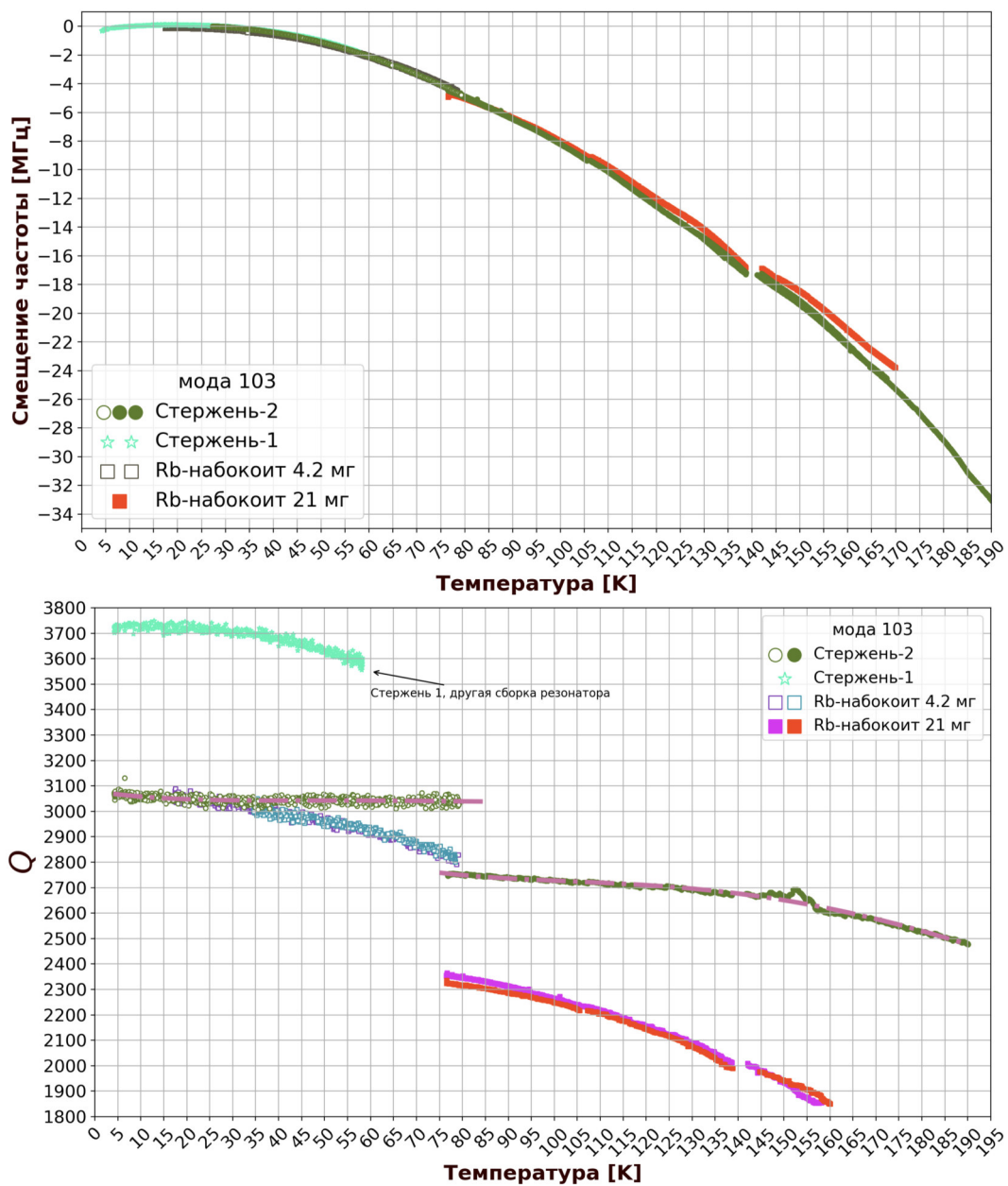


Рис. 24: На графиках представлены результаты, полученные в экспериментах с рубидиевым набокоитом с образцами массой 4.2, 21 мг и стержнями 1, 2 без образцов на моде  $TE_{103}$ . Сверху: смещение собственной частоты резонатора. Снизу: температурная зависимость добротности резонатора. Красными штрихпунктирными линиями обозначены аппроксимации полиномом четвертой степени данных в эксперименте без образца.

## 6 Обсуждение

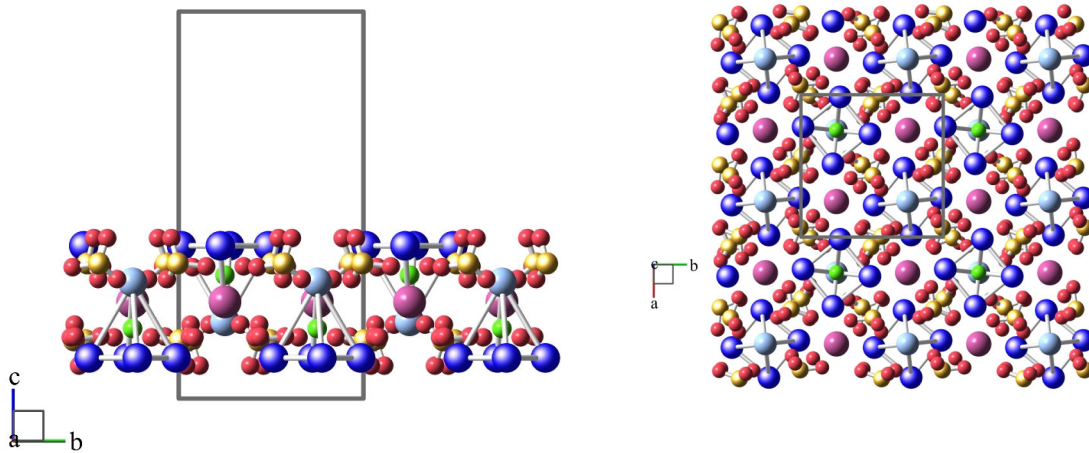


Рис. 25: Фрагмент структуры набокоита  $\text{ACu}_7(\text{TeO}_4)(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ , иллюстрирующий положение щелочных ионов. Фиолетовые шарики – щелочные ионы, светло-голубые – ионы меди в позиции Cu2, синие – ионы меди в позиции Cu1, оранжевые – ионы серы, красные – ионы кислорода, зеленые – ионы хлора.

Таблица 4: Атомные массы ( $m$ ) и ионные радиусы ( $r$ ) щелочных металлов [11].

	Na,	K	Rb	Cs
$m$	23	39	85.5	133
$r$	0.99 Å	1.37 Å	1.52 Å	1.67 Å

Нами были обнаружены аномалии высокочастотной диэлектрической проницаемости в калиевом (25 К) и натриевом (95 К) набокоитах. При исследовании образцов цезиевого и рубидиевого набокоита в температурной области от 4 и до 190 К особенностей диэлектрических свойств обнаружено не было.

Наблюдаемая аномалия может свидетельствовать о сегнетоэлектрическом или антисегнетоэлектрическом переходе в образце, но для точной идентификации перехода требуется применение других экспериментальных методик, например высокоточных структурных исследований при низких температурах. Предварительные высокоточные рентгеноструктурные измерения на калиевом набокоите [12] показывают, что тепловой эллипсоид для ионов калия, расположенных между слоями квадратной кагоме решетки, при комнатной температуре аномально вытянут в плоскости ( $ab$ ). Это может говорить о существовании близких в пространстве и эквивалентных по энергии позиций щелочного металла. Это позволяет предположить, что диэлектрическая аномалия связана с локализацией щелочных ионов в одном из положений, что практически не затрагивает фрустрированную спиновую подсистему набокоита. Структура кристалла набокоита (см. Рис. 25) соответствует этой модели: щелочные ионы оказываются расположенными между слоями групп  $\text{SO}_4$  и не имеют близких соседей в плоскости ( $ab$ ).

Мы не можем предложить простой модели, объясняющей связь температуры диэлектрической аномалии и типа щелочного металла в структуре набокоита. В предложенной выше наивной картине сегнетопереход соответствует выбору щелочным ионом одной из эквивалентных позиций при понижении температуры. С одной стороны, можно ожидать, что “подвижность” щелочного иона будет определяться его ионным радиусом (чем меньше радиус, тем легче иону сместиться в другую позицию). Из-за этого можно ожидать, что для набокоитов с более легкими щелочными ионами будет наблюдаться большее изменение диэлектрических свойств. Это могло бы согласоваться с наблюдаемым отсутствием диэлектрической аномалии в рубидиевом и цезиевом набокоитах. С другой стороны, из молекулярной квантовой физики известно, что температура вымерзания вращательной и колебательной степеней свободы выше для более легких молекул. Возможно, похожий эффект объясняет большую температуру возможного сегнетоперехода для набокоита, содержащего более легкий ион натрия.

Влияние возможного смещения щелочного иона на свойства обменных связей между ионами меди также неясно. Расстояние от щелочного иона до иона меди в позиции Cu1, входящего в слои квадратной решетки кагоме, равно (для калиевого набокоита)  $3.954 \text{ \AA}$ . Расстояние от щелочного иона до “декорирующего” иона меди в позиции Cu2 несколько больше и составляет  $5.007 \text{ \AA}$ . Можно заметить, что если смещение щелочного иона вызовет небольшое смещение любого из этих ионов меди, то нарушится эквивалентность обменных связей Cu1-Cu2. Фрустрация этих обменных связей приводила к тому, что в приближении среднего поля ионы в позиции Cu2 оказывались свободными. Разрушение этой фрустрации может привести к установлению связи между квази-двумерными слоями в структуре набокоита, что может являться причиной возникновения антиферромагнитного порядка.

## 7 Заключение

В представленной работе отработана методика измерения высокочастотной диэлектрической проницаемости на СВЧ-частотах от 9 до 14 ГГц: выработана оптимальная схема монтажа образца; проведена компьютеризация эксперимента; написана программа, необходимая для получения и обработки исходных данных (осциллограмм АЧХ резонатора) “на лету”; отработана процедура определения действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости; проведены необходимые калибровки, учитывающие нелинейность характеристик используемого СВЧ-генератора; проанализировано влияние конечности размеров используемых образцов.

При помощи разработанной методики проведены исследования высокочастотных диэлектрических свойств соединений семейства набокоитов  $\text{ACu}_7(\text{TeO}_4)(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ , представляющих интерес как возможная реализация модели сильно фрустрированной квадратной кагоме решетки. Были обнаружены и количественно охарактеризованы высокочастотные диэлектрические анома-

лии в калиевом (при температуре 25 К) и натриевом (при температуре 95 К) набокоитах. Было проверено, что внешнее магнитное поле (до 4 Тл) не влияет на диэлектрические свойства калиевого набокоита. По совокупности полученных экспериментальных результатов высокочастотной диэлектрической аномалии при исследовании образцов цезиевого и рубидиевого набокоита в температурной области от 4 и до 190 К обнаружено не было.

Наблюдаемая диэлектрическая аномалия в калиевом и натриевом набокоитах, вероятно, связана с антисегнетопереходом. Точное определение типа этого перехода требует дополнительных исследований другими методами.

## 8 Благодарности

В первую очередь, я хотел бы выразить свою искреннюю благодарность научному руководителю Глазкову Василию Николаевичу за ценные советы, наставления и поддержку во время моей работы. Без его помощи я бы не смог успешно завершить этот проект. Также я хотел бы выразить благодарность своим коллегам и сотрудникам группы спиновой динамики за помощь и обсуждения в ходе исследования.

Считаю своим долгом поблагодарить профессора П.С. Бердоносова и А.Ф. Муртазоева (МГУ) за любезно предоставленные образцы синтезированных соединений семейства набокоитов и информацию об их структуре.

## Список литературы

- [1] R. Siddharthan, A. Georges, “*Square kagomé quantum antiferromagnet and the eight-vertex model*”. Phys. Rev. B **65**, 014417 (2001).
- [2] M. M. Markina, P. S. Berdonosov, T. M. Vasilchikova, K. V. Zakharov, A. F. Murtazoev, V. A. Dolgikh, A. V. Moskin, V. N. Glazkov, A. I. Smirnov, A. N. Vasiliev, “*Static and resonant properties of decorated square kagomé lattice  $KCu_7(TeO_4)(SO_4)_5Cl$* ”. arXiv:2212.11623 (2022).
- [3] J. Richter, O. Derzhko, J. Schnack, “*Thermodynamics of the spin-half square kagomé lattice antiferromagnet*”. Phys. Rev. B **105**, 144427 (2022).
- [4] M. Fujihala, K. Morita, R. Mole, S. Mitsuda, T. Tohyama, Sh. Yano, D. Yu, Sh. Sota, T. Kuwai, A. Koda, H. Okabe, H. Lee, Sh. Itoh, T. Hawaii, T. Masuda, H. Sagayama, A. Matsuo, K. Kindo, S. Ohira-Kawamura, K. Nakajima, “*Gapless spin liquid in a square-kagome lattice antiferromagnet*”. Nature Communications **11**, 1 (2020).
- [5] F. Petrlik, J. Zemmann, “*The crystal structure of nabokoite,  $KCu_7(TeO_4)(SO_4)_5Cl$ : The first example of a  $Te(IV)O_4$  pyramid with exactly tetragonal symmetry*”. Mineralogy and Petrology **38**, 291 (1988).

- [6] V.I. Popova, V.A. Popov, N.S. Rudashevski, S.F. Glavatskikh, V.O. Polyakov, A.F. Bushmakin, “*Nabokoite*  $KCu_7(TeO_4)(SO_4)_5Cl$  and *atlasovite*  $KCu_6FeBiO_4(SO_4)_5Cl$ , new minerals of volcanic exhalations”. Zap. Vses. Mineral. Obshch. **116**, 358 (1987).
- [7] I.V. Pekov, S.N. Britvin, A.A. Agakhanov, M.F. Vigasina, E.G. Sidorov, “*Elasmochloite*,  $Na_3Cu_6BiO_4(SO_4)_5$ , a new fumarolic mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia”. Eur. J. Miner. **31**, 1025 (2019).
- [8] S.J. Mills, A.R. Kampf, A.G. Christy, R.M. Housley, B. Thorne, Y.S. Chen, and I.M. Steele, “*Favreauite*, a new selenite mineral from El Dragon mine, Bolivia”. Eur. J. Miner. **26**, 771 (2014).
- [9] Andrew Webb, “*Cavity- and waveguide-resonators in electron paramagnetic resonance, nuclear magnetic resonance, and magnetic resonance imaging*”. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy **83**, (2014).
- [10] Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшиц, “*Электродинамика сплошных сред*”. Т. 8. ФИЗМАТЛИТ ISBN 5-9221-0123-4, (2005).
- [11] R. D. Shannon, “*Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*”. Published in Acta Crystallographica. A32, 751-767, (1976).
- [12] П.С. Бердоносков, А.Ф. Муртазоев, частное сообщение.