

Магнитный резонанс в высоких магнитных полях и на высоких частотах

В.Н.Глазков

Институт физических проблем им. П.Л.Капицы РАН





Завойский, 1944



Bruker
X-band



Bruker
W-band



ТГц на
синхротроне
NSLS, BNL



30-300ГГц, 0.4К,
14Тл, ИФП

План.

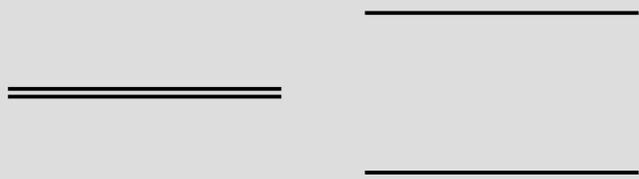
- *Лекция 1 (5.10.2016)*
 - ЭПР: измеряемые величины и условия наблюдения
 - И целого X-диапазона мало: Почему нужны измерения в больших полях
 - Примеры установок для измерения ЭПР в высоких полях и на высоких частотах, примеры полученных результатов
- *Лекция 2 (12.10.2016)*
 - Упорядоченные магнетики и коллективные парамагнетики: что доступно для магнитного резонанса?
 - Примеры результатов по АФМР и магнитному резонансу в коллективных парамагнетиках.

Лекция 1: ЭПР

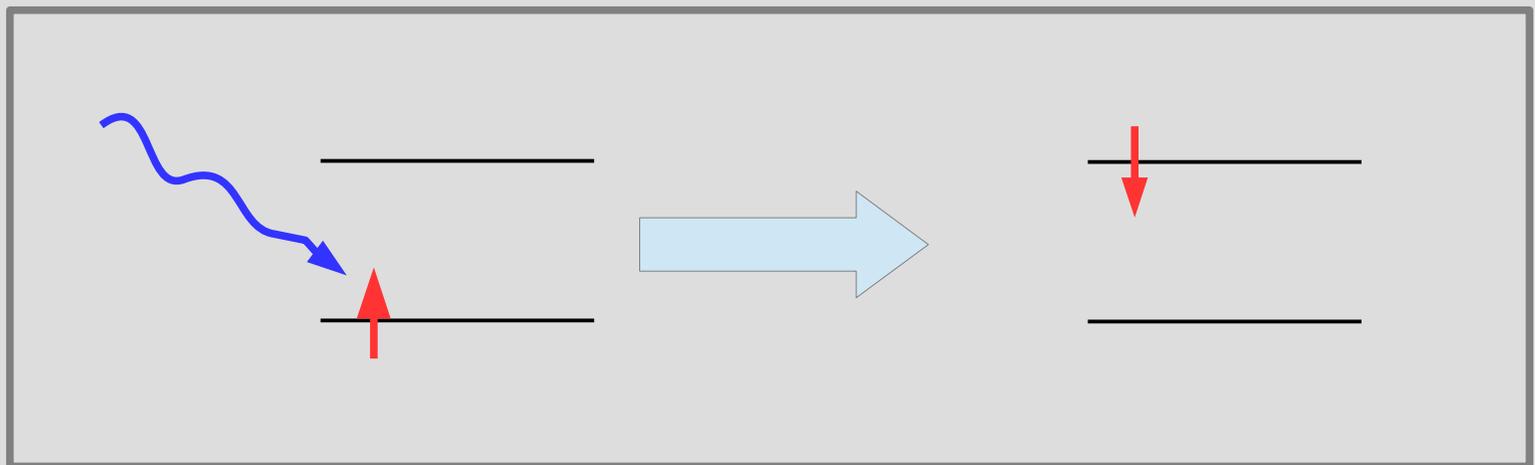
- (напоминание) Основы ЭПР: резонансное поле, ширина линии, интенсивность;
- Характерные поля и частоты в ЭПР эксперименте: почему так удобен X-диапазон;
- Что позволяет лучше узнать использование более высоких частот и полей и примеры данных по высокополевому ЭПР;
- Высокие магнитные поля и высокие частоты: специфика получения;
- Примеры высокополевых ЭПР спектрометров.

ЭПР изолированного иона с $S=1/2$

$$\hat{H} = g \mu_B B \hat{S}_z$$



$$\begin{aligned} \hbar \omega = \Delta E &= \\ &= g \mu_B B \left(+\frac{1}{2} \right) - g \mu_B B \left(-\frac{1}{2} \right) = \\ &= g \mu_B B \end{aligned}$$

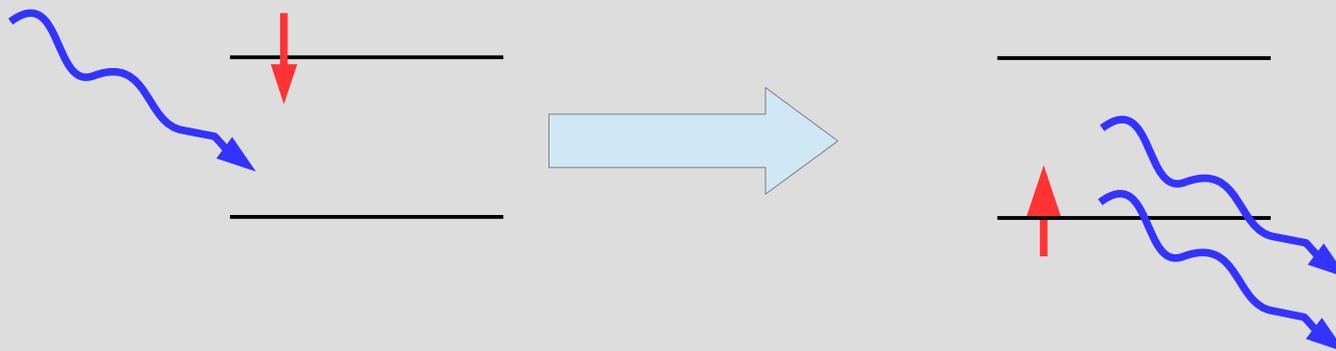


Интенсивность сигнала ЭПР

поглощение

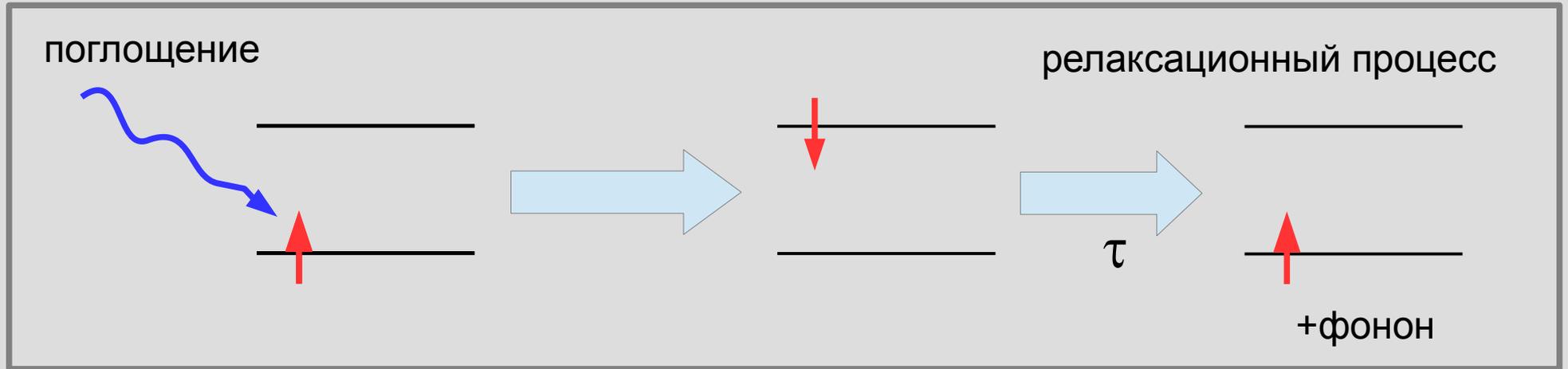


индуцированное излучение

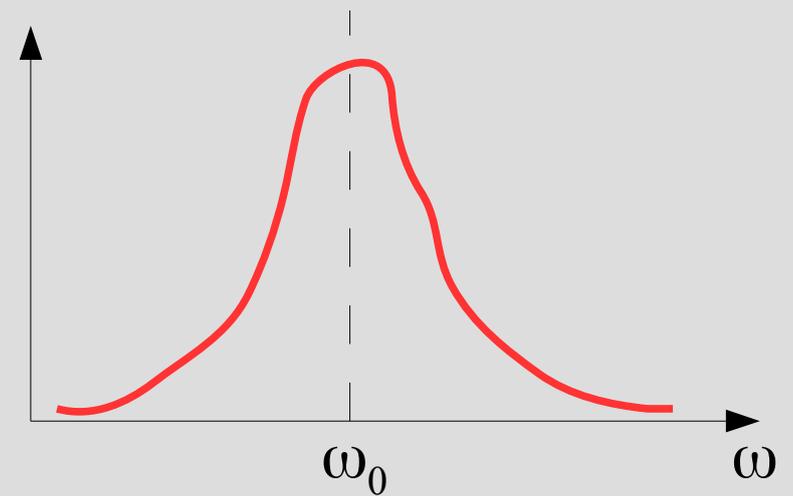
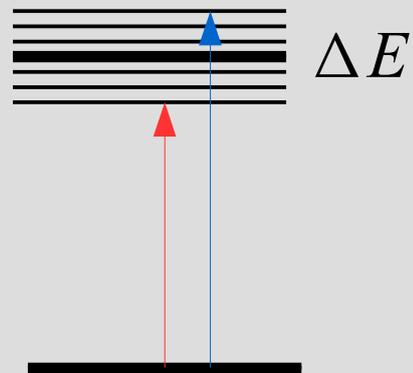


$$I \propto N \frac{1 - e^{-g\mu_B H/T}}{1 + e^{-g\mu_B H/T}} = N th \left(\frac{g\mu_B H}{2T} \right)$$

Релаксация и ширина линии ЭПР



$$\Delta E \times \tau \simeq \hbar$$



Итак, что измеряет ЭПР:

- положение линии резонансного поглощения = *g-фактор парамагнитного центра*
- интенсивность линии резонансного поглощения = *количество парамагнитных центров*
- ширина линии резонансного поглощения = *информация о релаксационных процессах*

Оценки эффекта:

$$g = 2 \quad f = \gamma H \quad \gamma = 2.80 \text{ ГГц/кЭ}$$

дипольное поле, создаваемое магнетоном Бора на расстоянии $3\text{Å} = 300 \text{ Э}$

Чтобы поле резонансного поглощения было в 10 раз больше дипольной ширины нужна частота $\sim 10 \text{ ГГц}$

X-band

9.3 ГГц



до 1.8 Тл

множество опций: вращение, криостаты, импульсные методики, автоматизация эксперимента, высокая чувствительность

Bruker BioSpin

СВЧ-техника X-диапазона



Bruker BioSpin

Длина волны 3см (для 10ГГц) большая по сравнению с размером образца

Микроволновый резонатор добротностью ~5000 для увеличения чувствительности (измерения на фиксированной частоте)

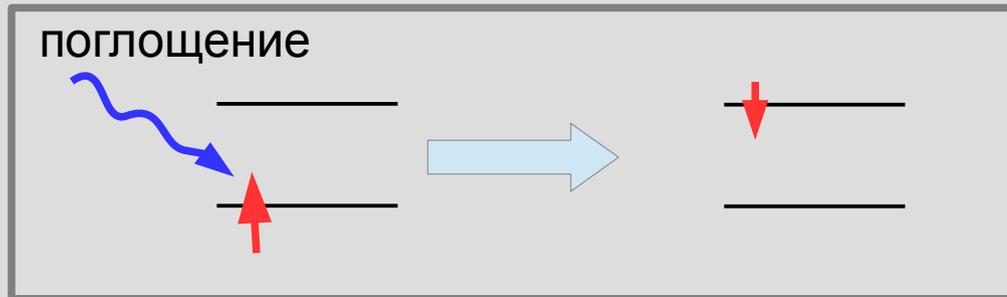
Образец помещается в пучность переменного магнитного поля с точно известной поляризацией, что легко допускает абсолютную калибровку

Чего ж вам боле?

(с) А.С.Пушкин



1. Увеличение чувствительности в большом поле

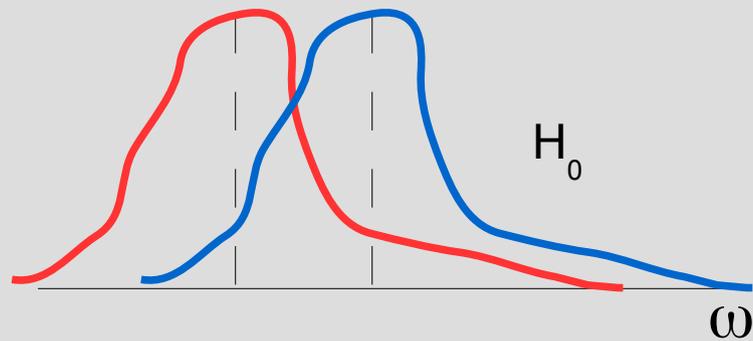


Для $g=2$ ($g\mu_B H$)=1К при $H=7$ кЭ,
 $T \gg (g\mu_B H)$

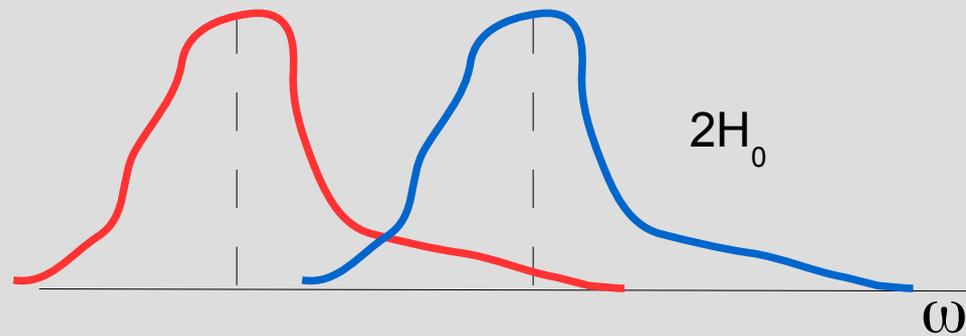
Следовательно, поглощаемая
мощность пропорциональна
полю, в котором наблюдается
ЭПР.

$$I \propto N \frac{1 - e^{-g\mu_B H/T}}{1 + e^{-g\mu_B H/T}} = N \operatorname{th} \left(\frac{g\mu_B H}{2T} \right)$$

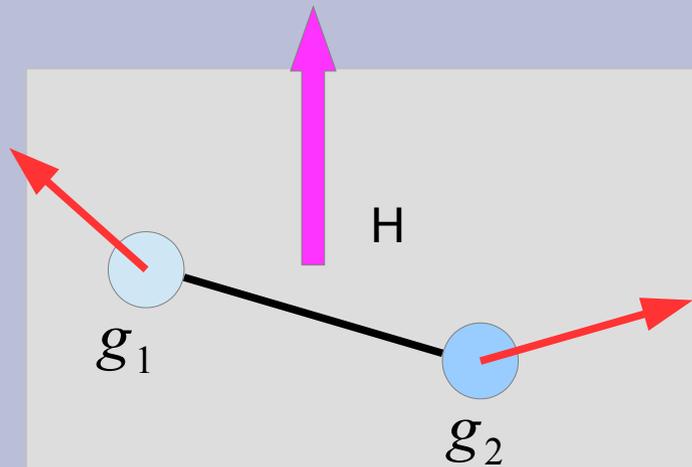
2. В высоких полях легче разрешить сигналы от парамагнитных центров с близкими g -факторами.



$$\hbar \omega_{1,2} = g_{1,2} \mu_B H$$



2а. Возможность разрешить обменно-суженные линии ЭПР от парамагнитных центров с близкими g-факторами



Обменное взаимодействие:

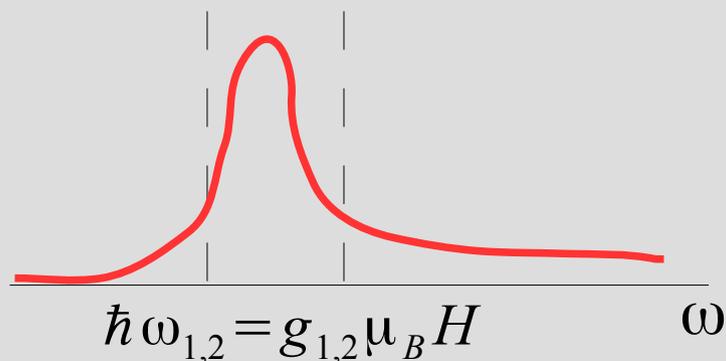
$$E = J \vec{S}_1 \vec{S}_2$$

обменное сужение

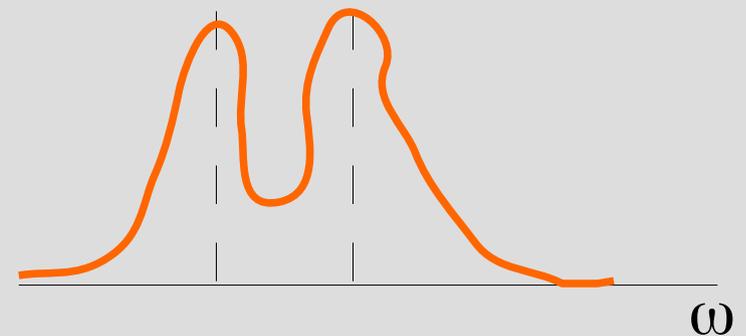
Разные g-фактора = разные скорости прецессии

Обменное взаимодействие = стремится держать прецессирующие спины параллельно

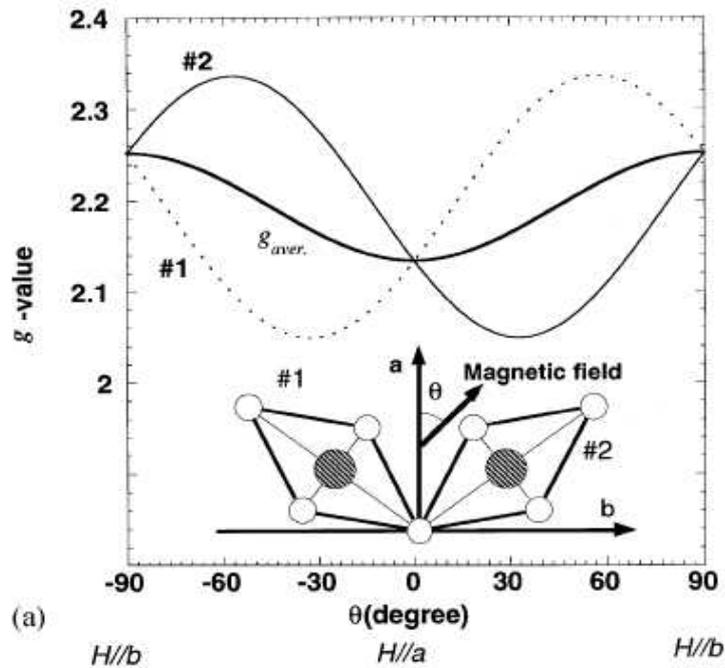
$$(\Delta g) \mu_B H < J$$



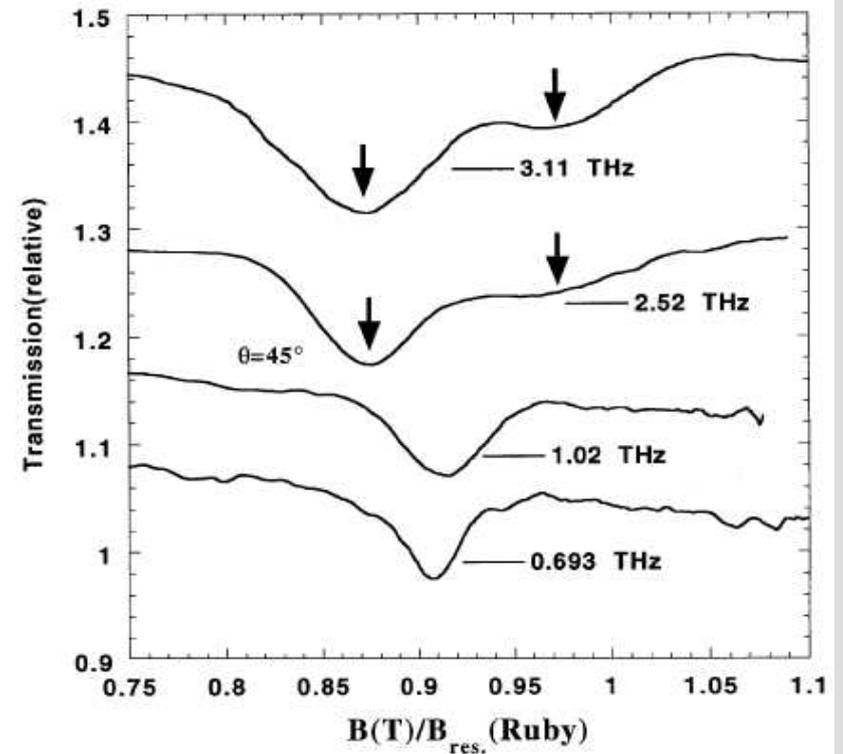
$$(\Delta g) \mu_B H > J$$



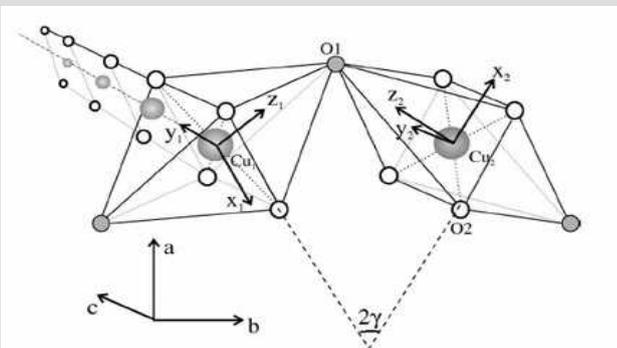
2а. Пример разрешения обменно-суженного дублета в высокополевом ЭПР



H. Nojiri et al. / *Physica B* 246–247 (1998) 16–21

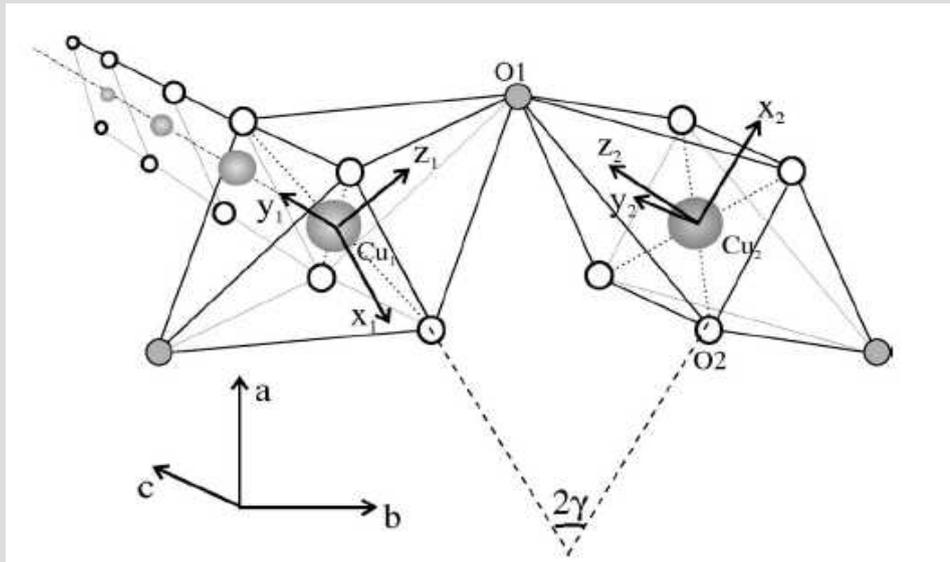


Частота 3 ТГц,
резонансное поле около 10 Тл.



PHYSICAL REVIEW B 68, 014417 (2003)

3. Одноионная анизотропия



PHYSICAL REVIEW B 68, 014417 (2003)

пример кислородного окружения магнитного иона в CuGeO_3

Окружение магнитного иона создаёт неоднородные электрические поля на магнитном ионе
=
возникают выделенные направления

$$\hat{H} = D S_z^2 + g \mu_B \vec{S} \vec{H}$$

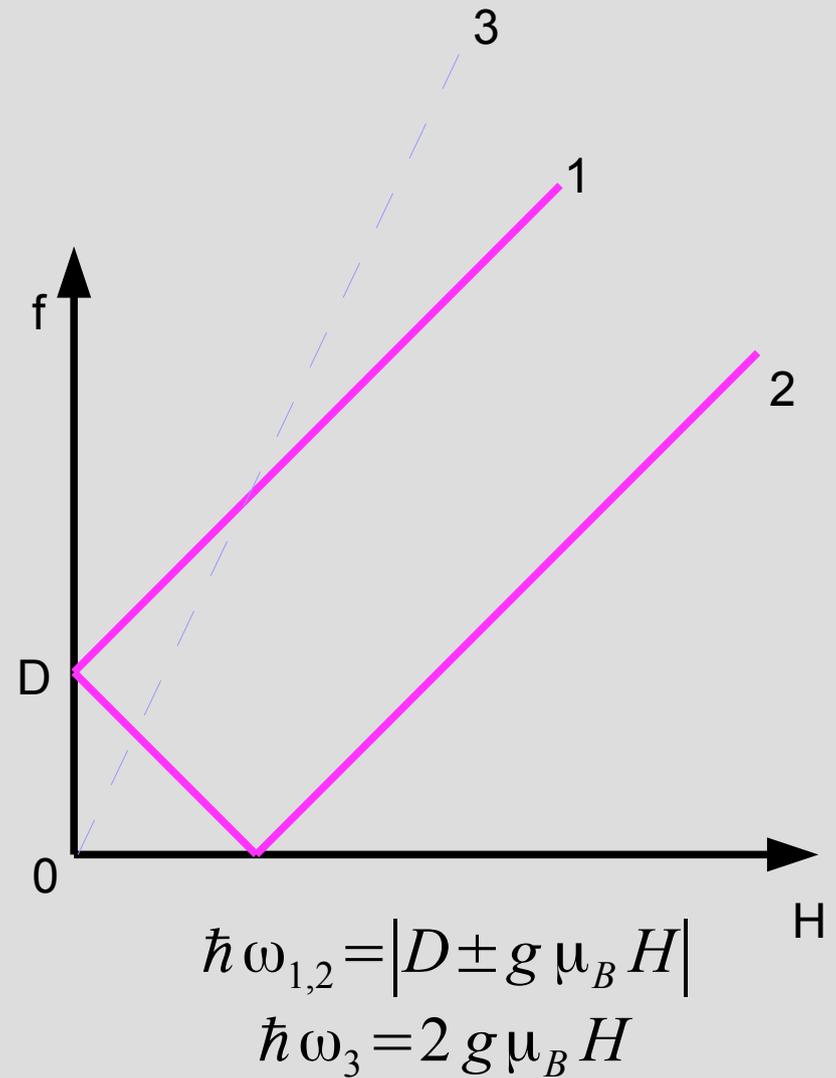
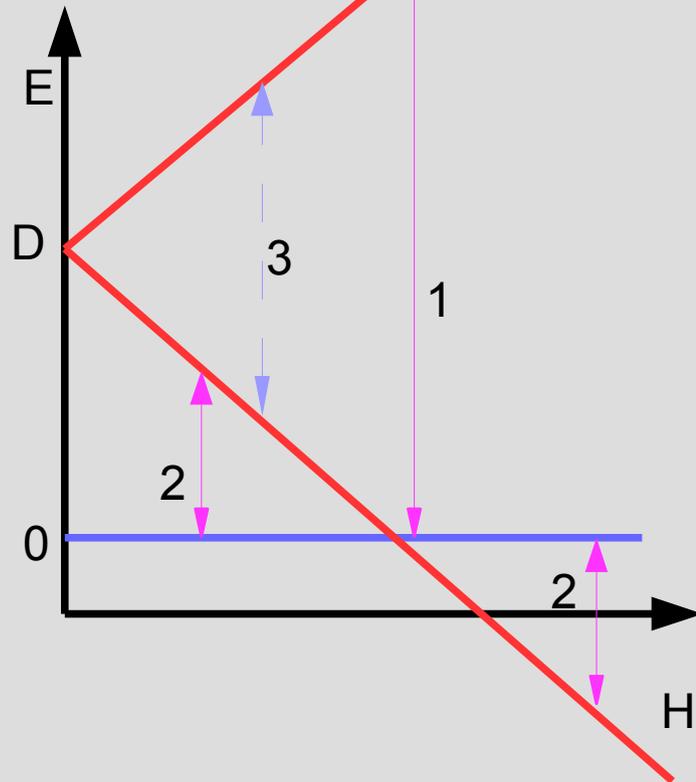
для $S > 1/2$ в нулевом поле частично снимается вырождение по проекции спина

3. Модельный пример: $S=1$, $H \parallel z$

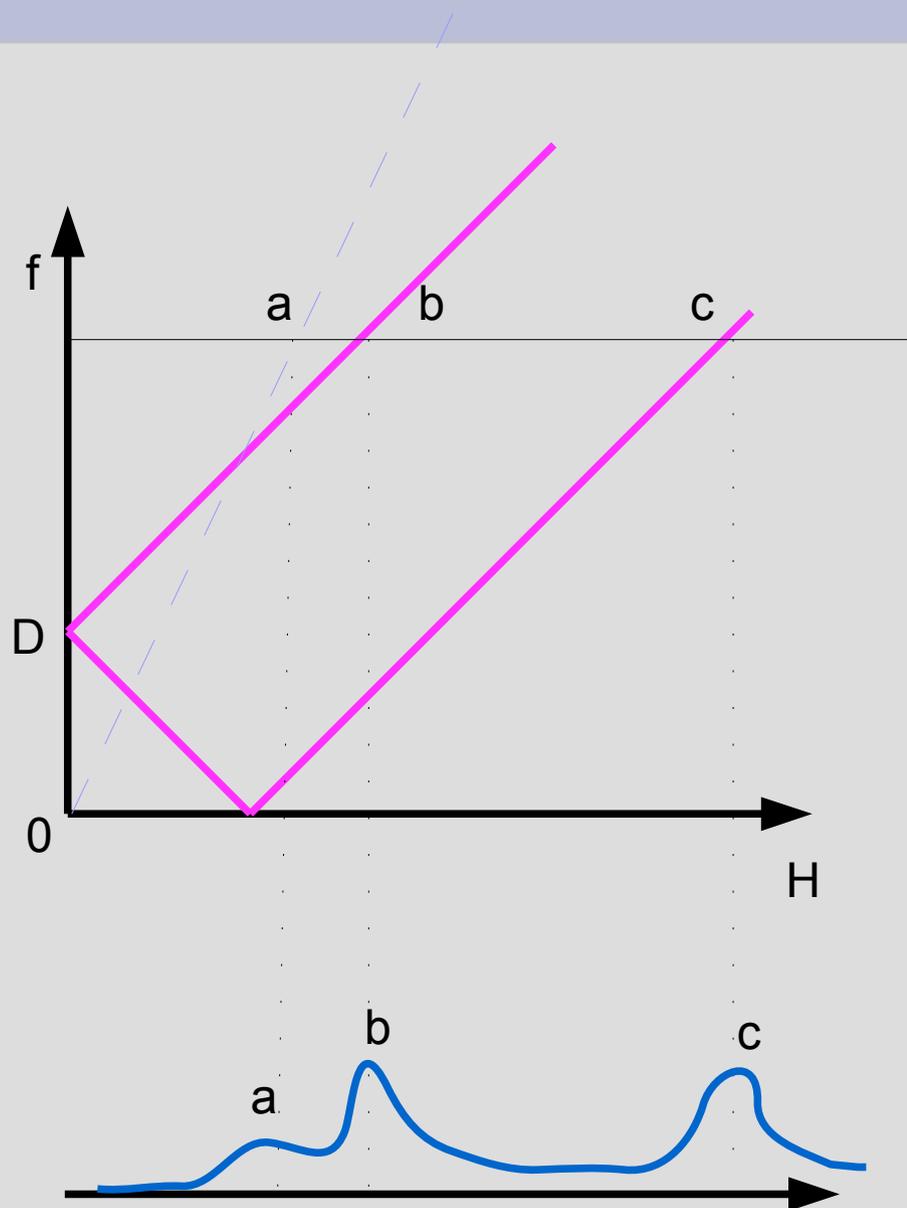
$$\hat{H} = D S_z^2 + g \mu_B S_z H_z$$

$$S_z = -1; 0; 1$$

$$D > 0$$



3. Модельный спектр ЭПР

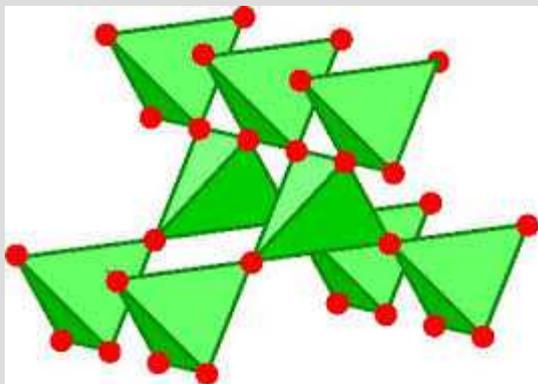


При наблюдении на единственной частоте — 3 компоненты спектра:

- 3 центра с разными g -факторами?
- ион в кристаллическом поле?
- другие причины?

Серия измерений на разных частотах позволит однозначно восстановить $f(H)$ и идентифицировать источник сигнала поглощения.

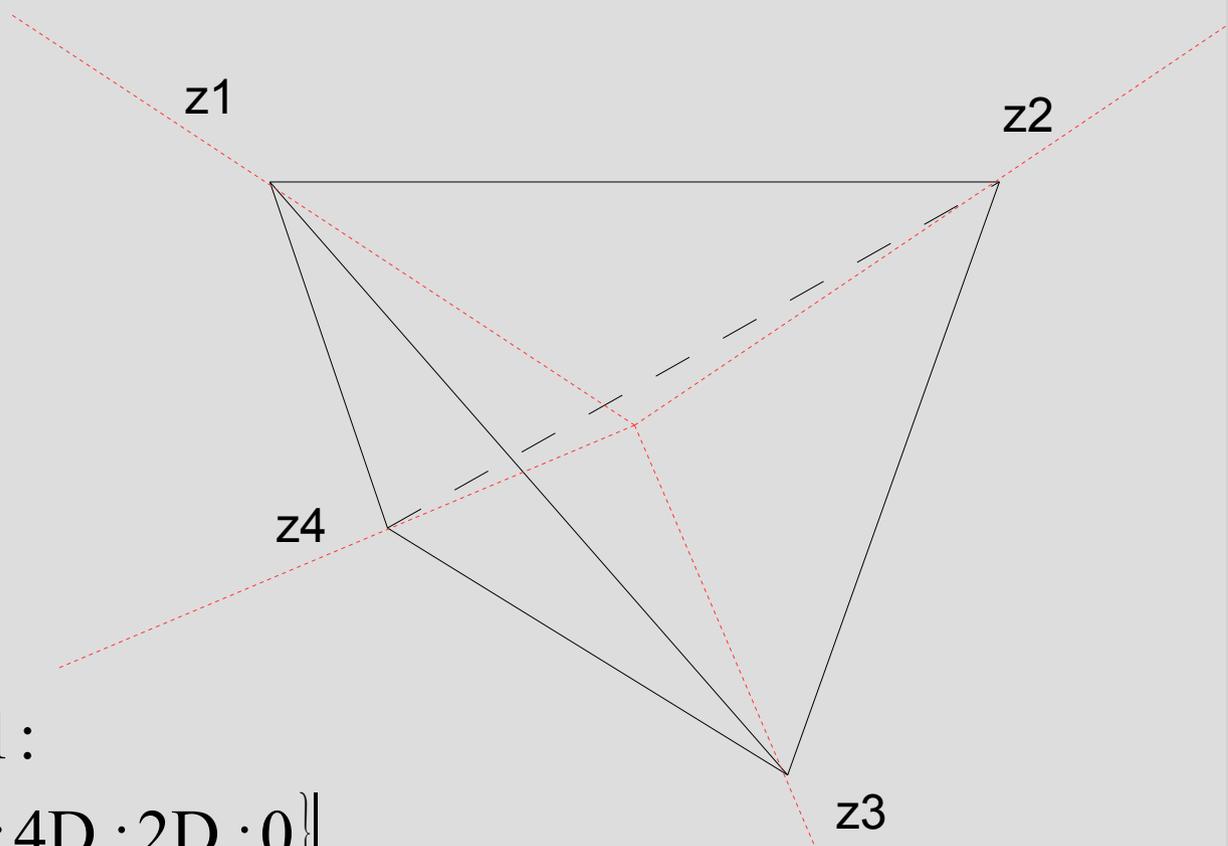
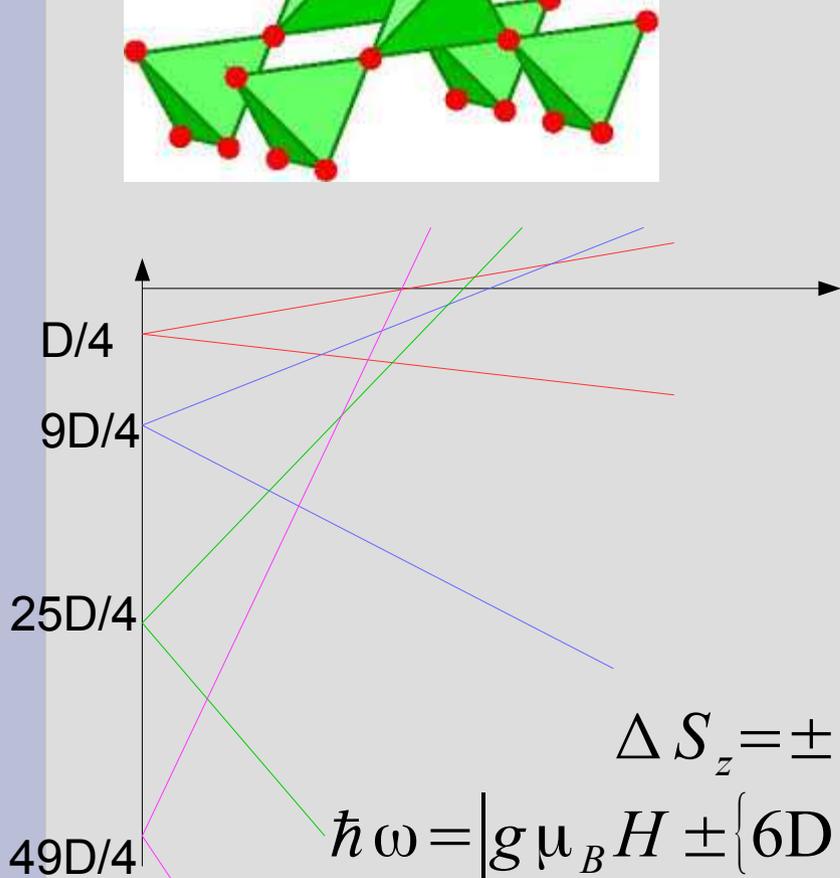
3. Пример реального эксперимента: Gd^{3+} ($S=7/2$) на пироклорной решётке



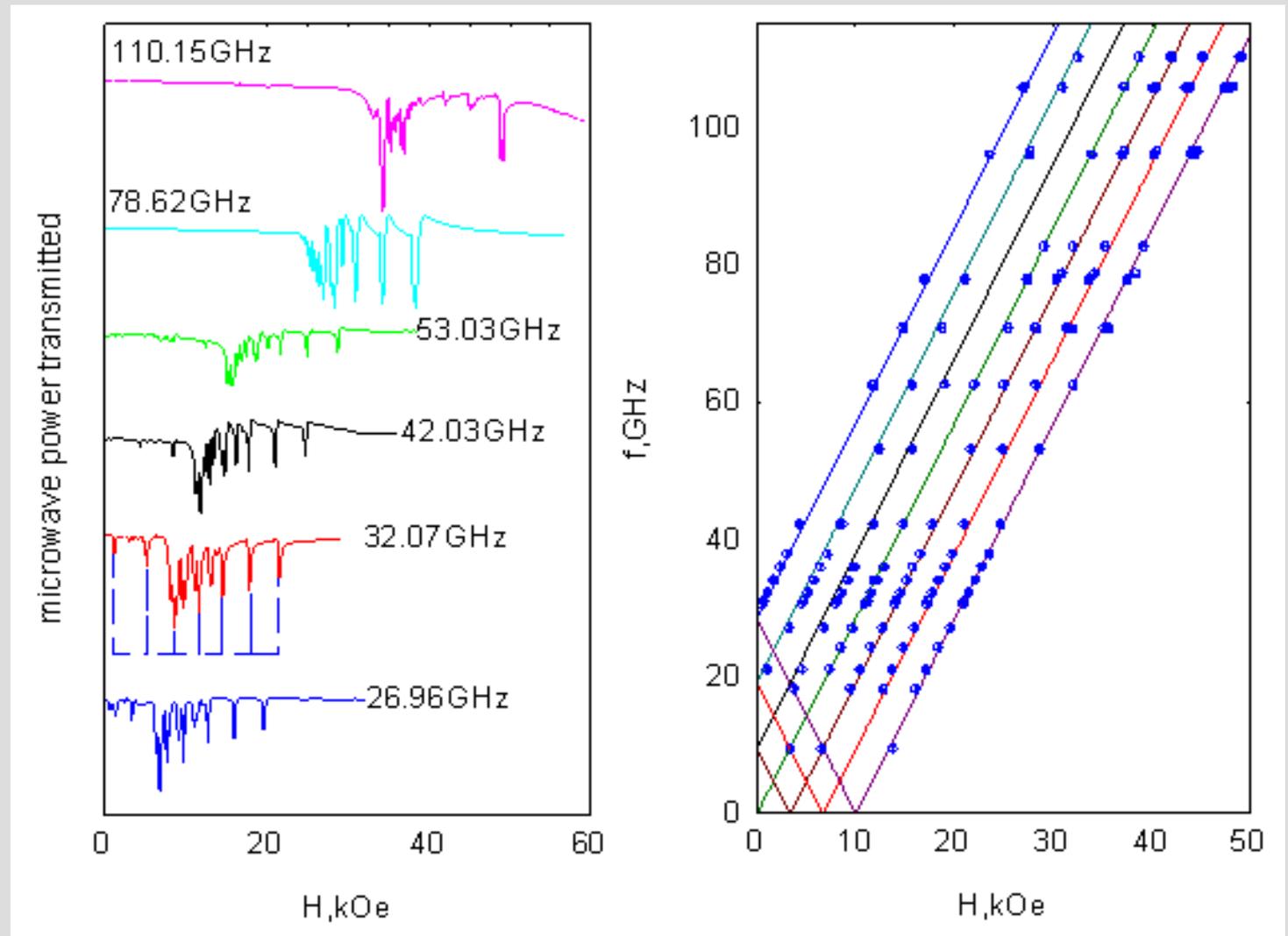
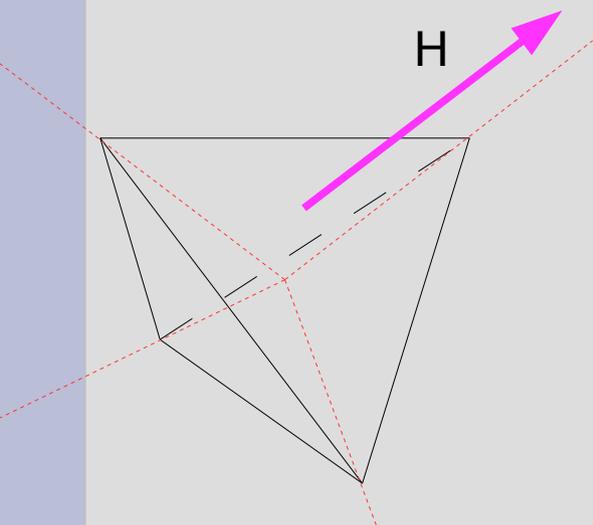
$$\hat{H} = D S_z^2 + g \mu_B S_z H_z$$

$$S_z = -7/2; -5/2; -3/2; -1/2; 1/2; 3/2; 5/2; 7/2$$

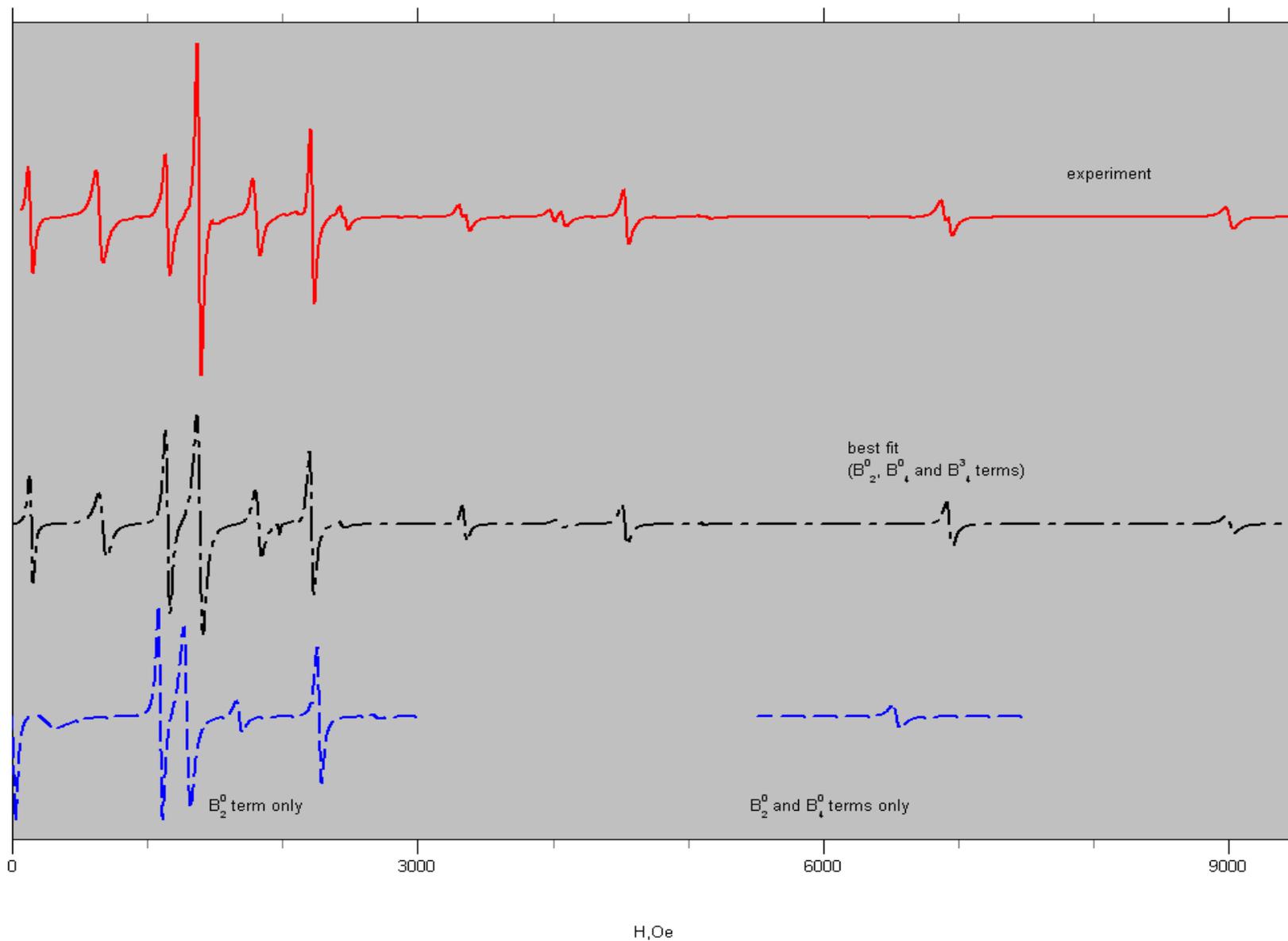
$$D < 0$$



3. Пример реального эксперимента: Gd^{3+} ($S=7/2$) на пирохлорной решётке



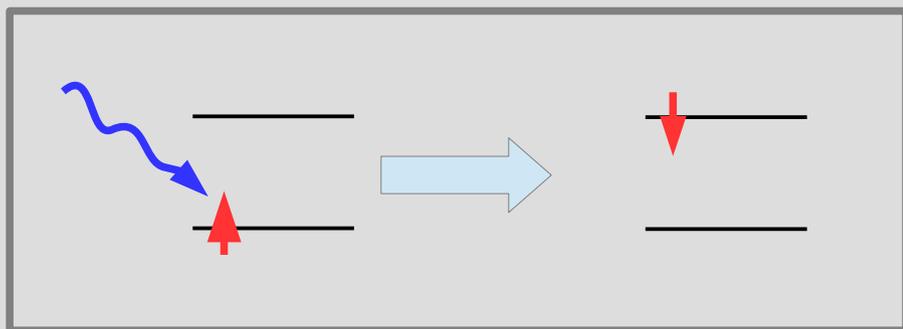
3. Те же и X-band



Промежуточные выводы

Высокополевой и высокочастотный ЭПР позволяет получать новую информацию, существенно упрощает анализ данных, расширяет возможности экспериментатора.

Физические особенности работы с высокими СВЧ частотами.



Частота и
длина
волны

9 ГГц = 3 см
90 ГГц = 3 мм
900 ГГц = 0.3 мм

- Трудно сделать образец $l \ll \lambda$ (неоднозначность поляризации СВЧ, сильное воздействие на резонатор)
- Падение добротности объёмных резонаторов с ростом частоты
- Уменьшение размера одномодовых волноводов и размера резонаторов

BRUKER ANALYTIK

W-Band System
Information

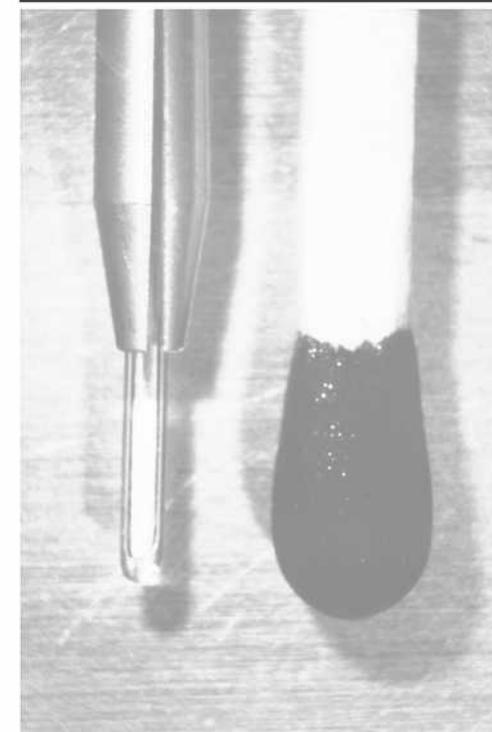
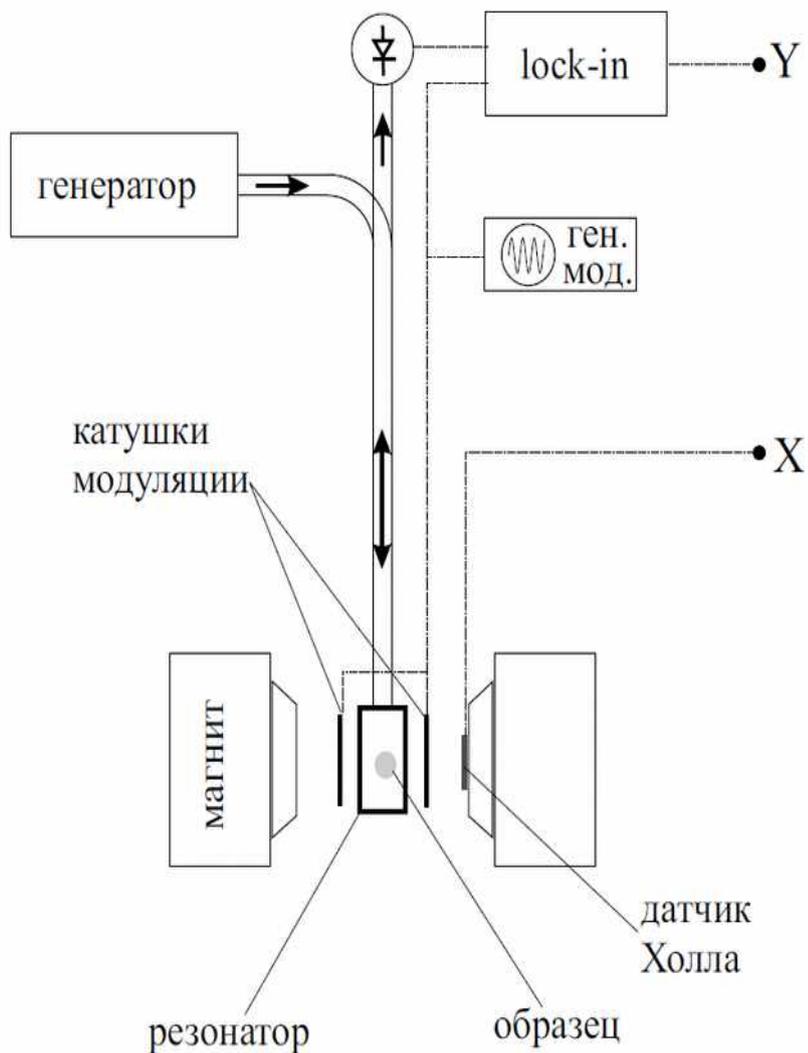


Fig. 7 An EPR powder sample in the sample tube held by the sample tube holder. For comparison of the actual size the head of a match is shown to the right.

Резонаторная и квазиоптическая схема спектрометра.

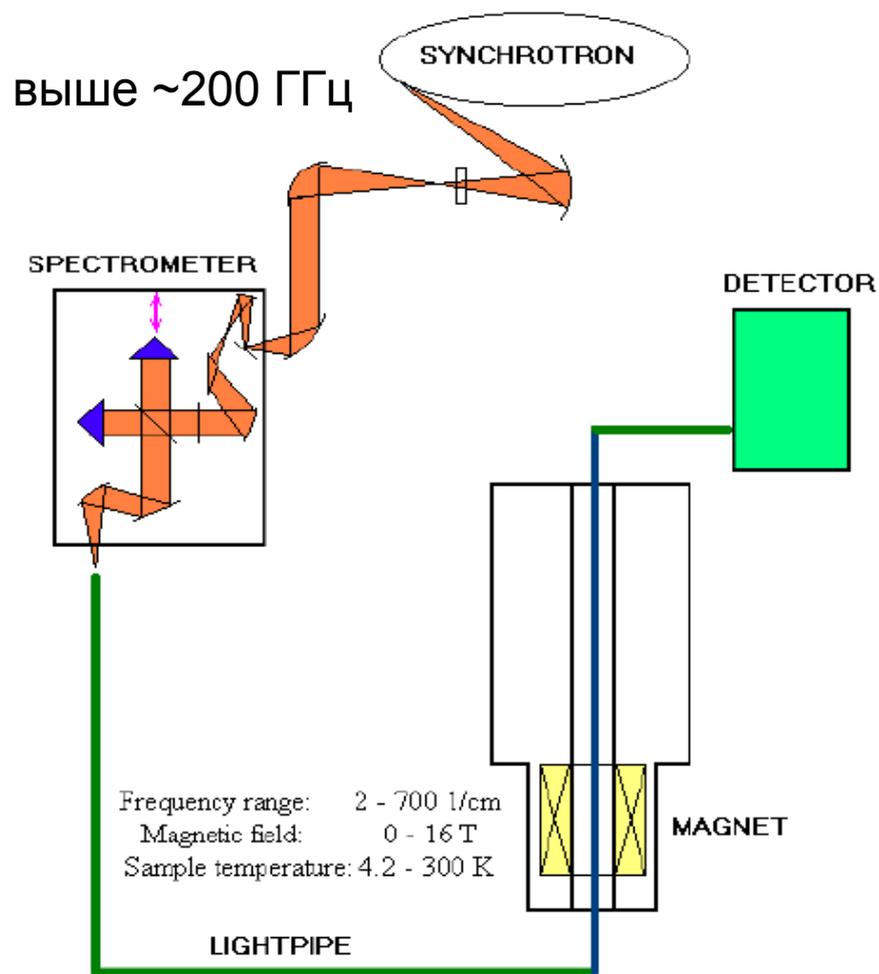
эффективна до ~100 ГГц



(рис.автора)

Instrument Layout

выше ~200 ГГц



Laszlo Mihaly Stony Brook University

Физические особенности получения высоких магнитных полей

В природе:

поле Земли ~ 1 Э
поле в солнечном пятне ~ 5 кЭ
поле магнетара (нейтронная звезда) $\sim 10^{14}$ Э

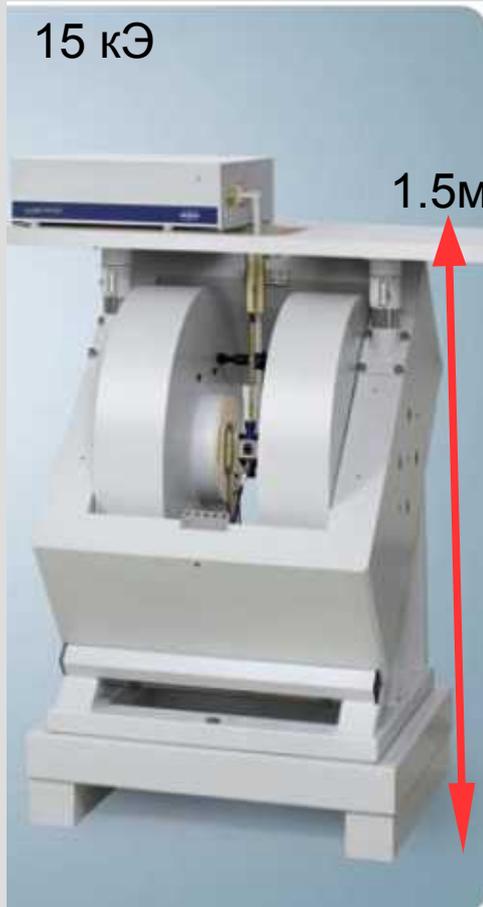
В лаборатории:

постоянные магниты 10 кЭ
водоохлаждаемые резистивные электромагниты 20 кЭ
сверхпроводящие соленоиды 100 кЭ (рутинно) ... 200 кЭ (рекордно)

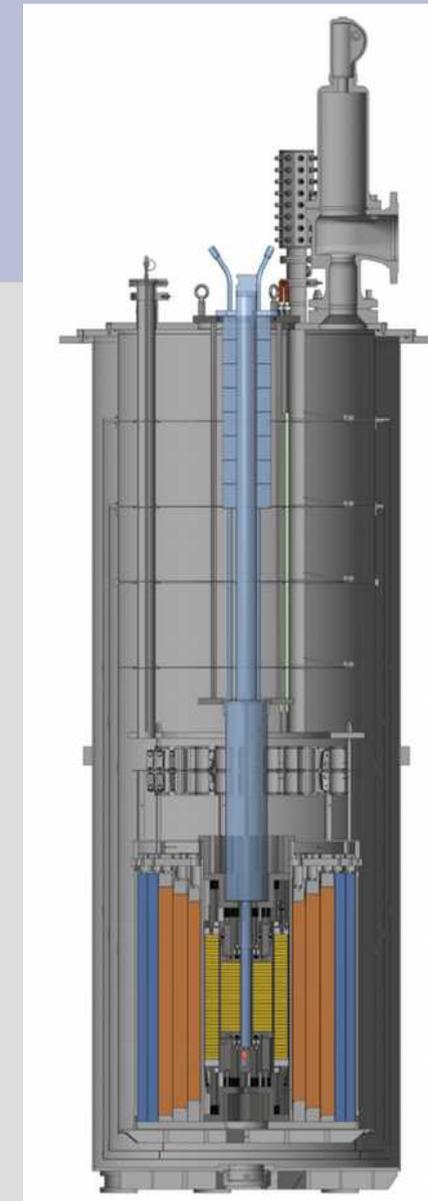
Лаборатории сильных магнитных полей:
стационарное поле в резистивных
и комбинированных магнитах 300-400 кЭ
импульсные магниты 500-600-800 кЭ

Взрывное сжатие магнитного поля (Саров) до 10000 кЭ (1000 Тл)

Магниты...



Bruker BioSpin



32 Тл, комбинированный сверхпроводящий магнит, 2.3 тонны (NHMFL, USA)

Импульсный магнит...

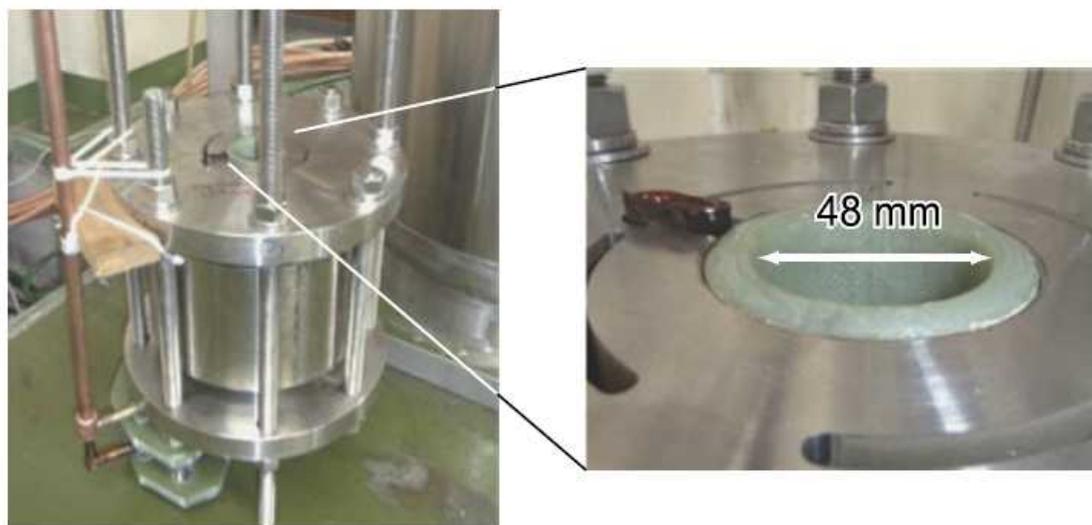


Fig. 6 Pictures of the wide-bore nondestructive pulse magnet designed by Prof. Kindo (Color online)

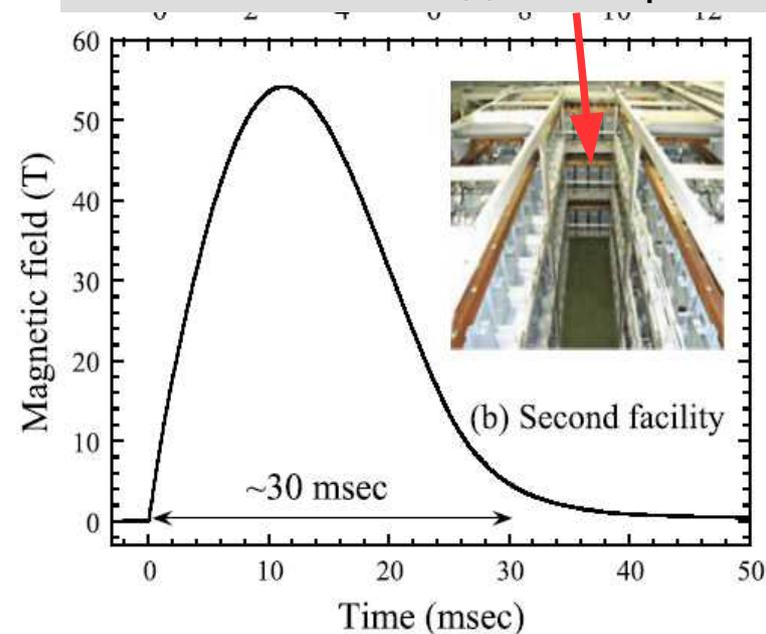
J Low Temp Phys (2013) 170:531–540

M. Hagiwara · T. Kida · K. Taniguchi · K. Kindo

время охлаждения магнита после импульса:

- 14 Тл — 3 мин
- 26 Тл — 5 мин
- 42 Тл — 15 мин
- 55 Тл — 25 мин

2МДж в батарее конденсаторов

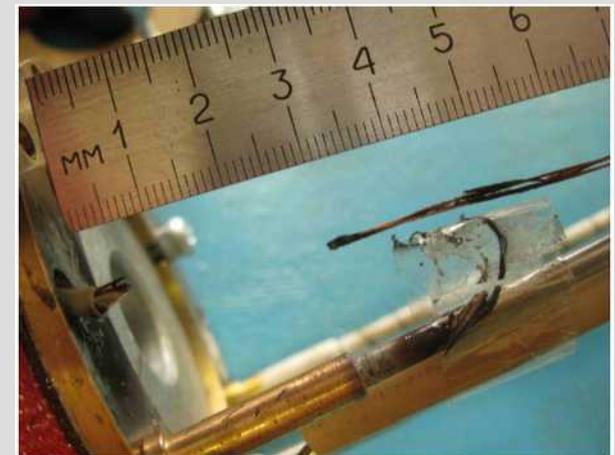


Quench!



https://www.youtube.com/watch?v=d-G3Kg-7n_M

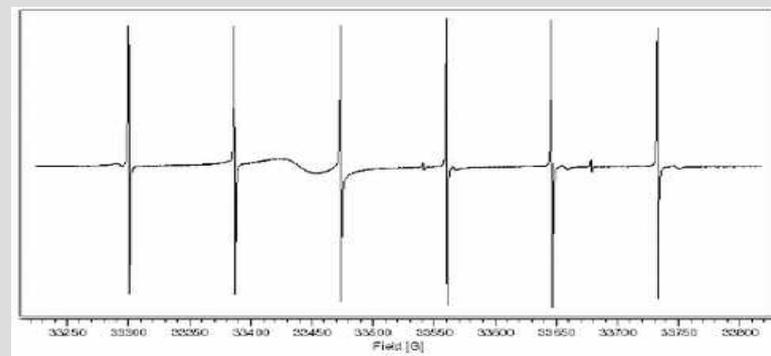
(рис.автора)



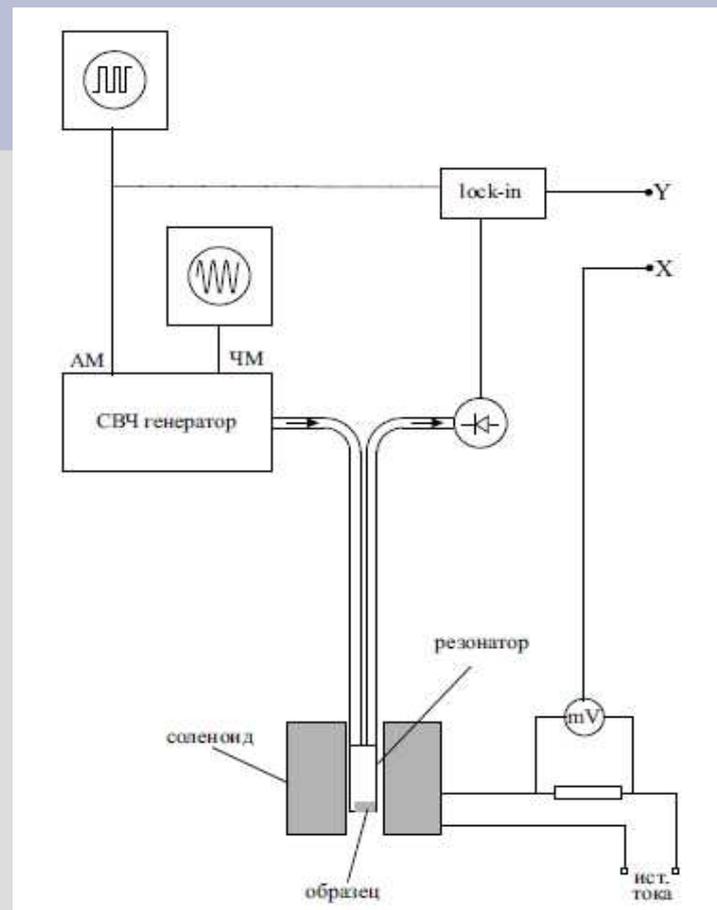
Примеры высокополевых ЭПР спектрометров



Bruker W-band
75-110ГГц (частота меняется при
внесении образца)
модуляция поля,
короткозамкнутый 6 Тл
сверхпроводящий
магнит+резистивный магнит для
развёртки поля



Примеры высокополевых ЭПР спектрометров

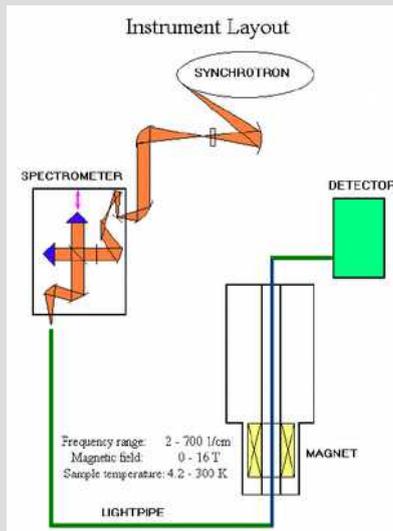


ИФП РАН
8-14Тл, до 400мК, набор
широкополосных
спектрометров 1-300 ГГц

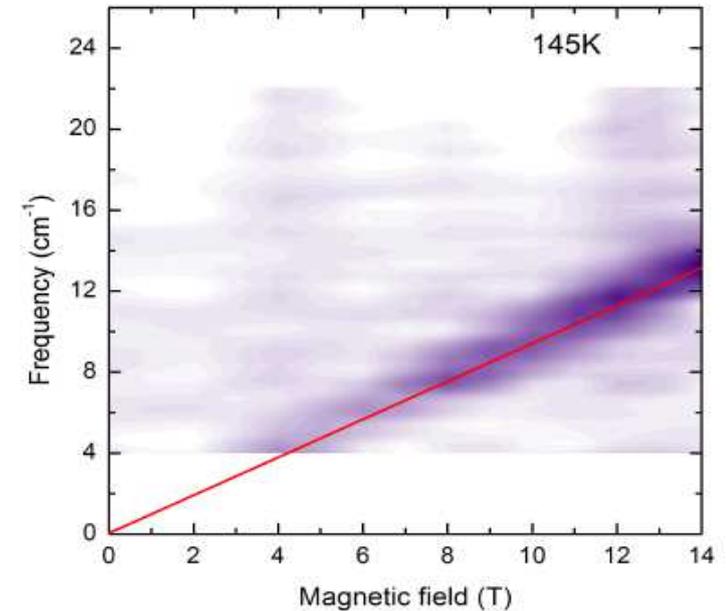
Примеры высокополевых ЭПР спектрометров

Electron Spin Resonance (ESR) with Terahertz Waves and Pulses

Laszlo Mihaly *Stony Brook University*



Electron spin resonance in LaMnO_3



L. Mihaly, D. Talbayev, et al. *Phys.Rev. B* 64 024414 (2004)

Примеры высокополевых ЭПР спектрометров

HFMF ESR Studies at KYOKUGEN in Osaka University

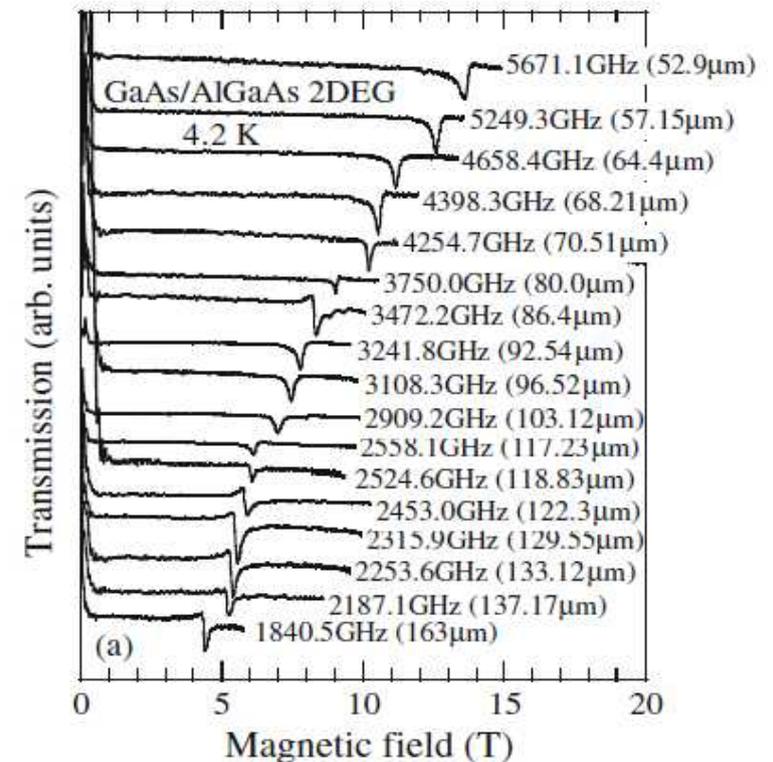
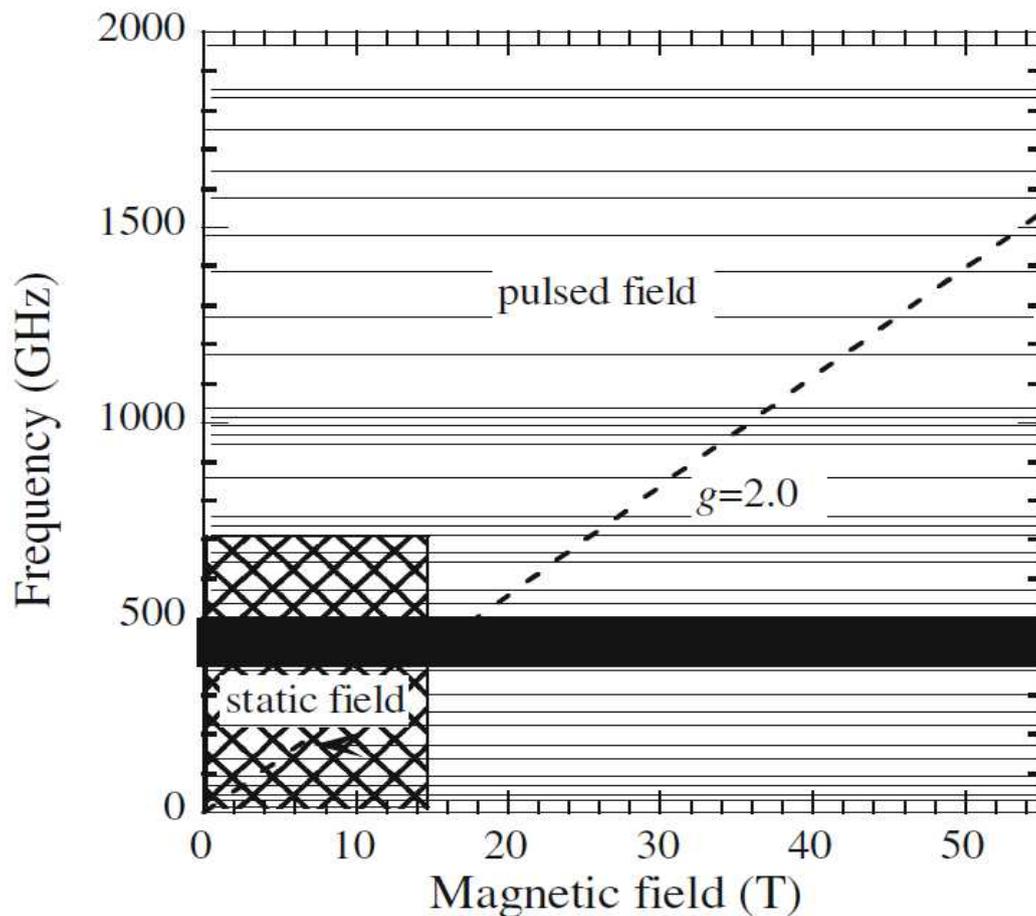


Fig. 4 Multifrequency cyclotron resonance spectra of GaAs/AlGaAs

Выводы

ЭПР спектроскопия в больших полях и на высоких частотах даёт дополнительную информацию об изучаемых системах.

В частности:

- позволяет разрешать ЭПР сигналы неразличимые на традиционном X-band
- позволяет чётко разделять расщеплённые сигналы разной природы (различие g -фактора или расщепление в нулевом поле...)

Но такое расширение возможностей требует и дополнительных усилий по борьбе с техническими сложностями.

To be continued...

18 октября: высокополевым магнитный резонанс в исследовании антиферромагнетиков и коллективных парамагнетиков.