

# 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.

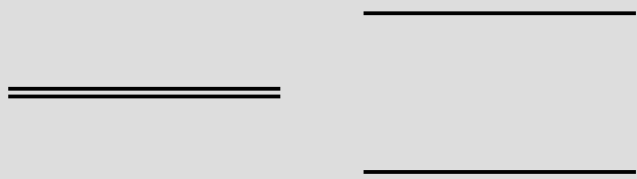
- *Лекция 1 (5.10.2016)*
  - ЭПР: измеряемые величины и условия наблюдения
  - И целого X-диапазона мало: Почему нужны измерения в больших полях
  - Примеры установок для измерения ЭПР в высоких полях и на высоких частотах, примеры полученных результатов
- *Лекция 2 (12.10.2016)*
  - Упорядоченные магнетики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

## Лекция 1: ЭПР

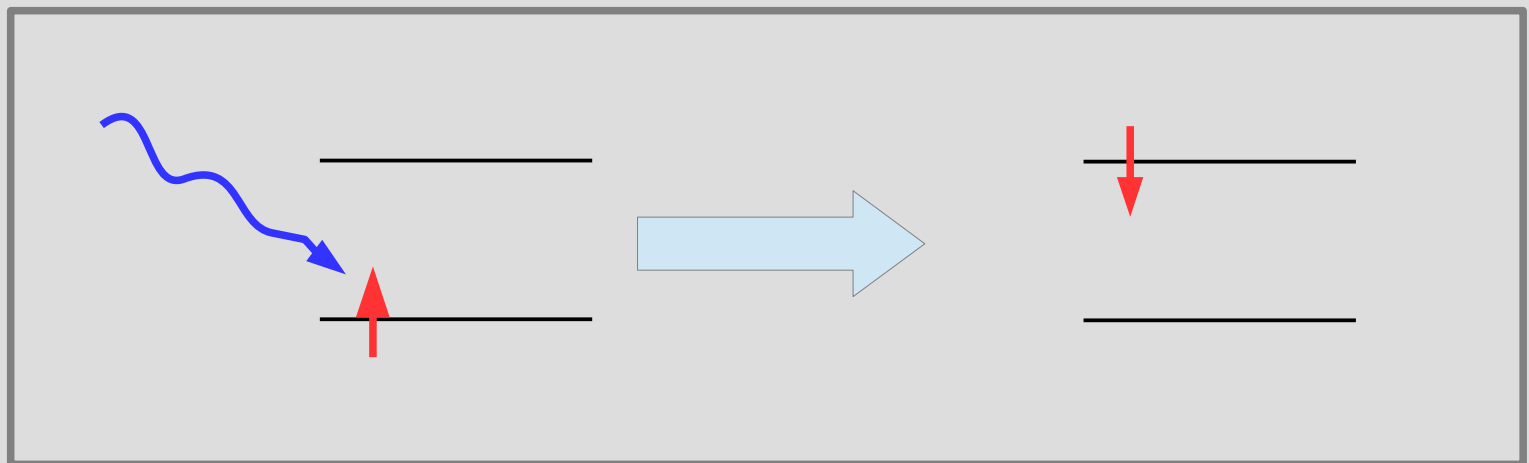
- (напоминание) Основы ЭПР: резонансное поле, ширина линии, интенсивность;
- Характерные поля и частоты в ЭПР эксперименте: почему так удобен X-диапазон;
- Что позволяет лучше узнать использование более высоких частот и полей и примеры данных по высокополевому ЭПР;
- Высокие магнитные поля и высокие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

## ЭПР изолированного иона с $S=1/2$

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



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

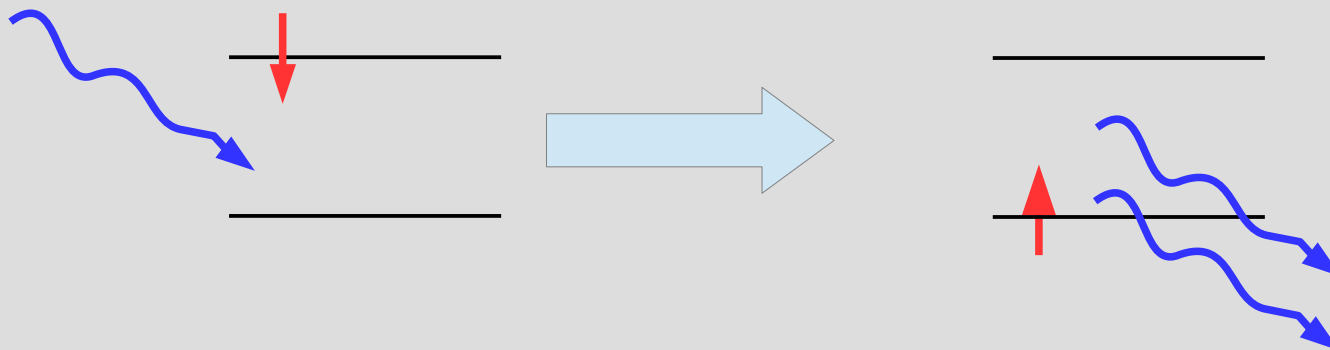


## Интенсивность сигнала ЭПР

поглощение

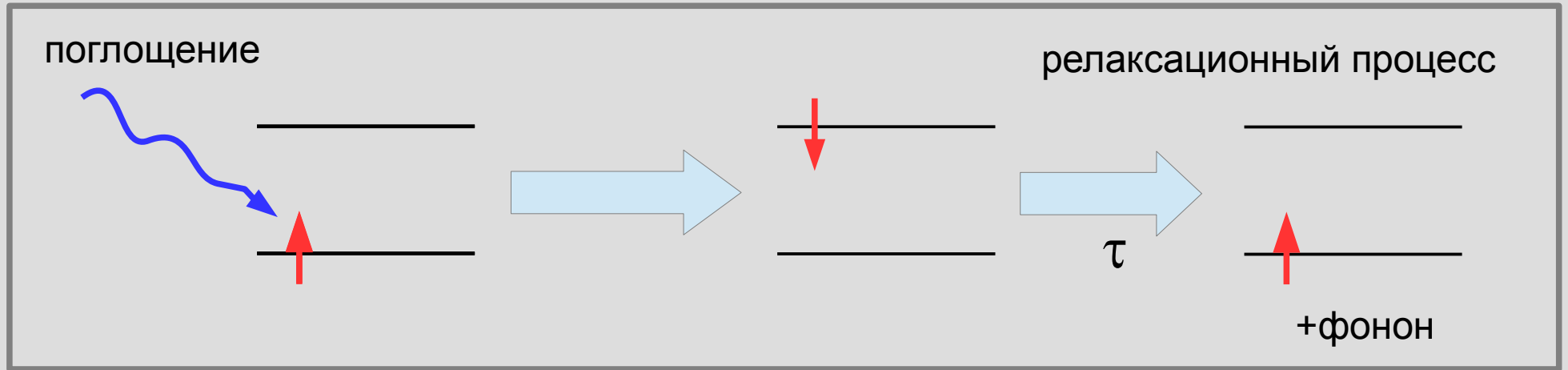


индуцированное излучение

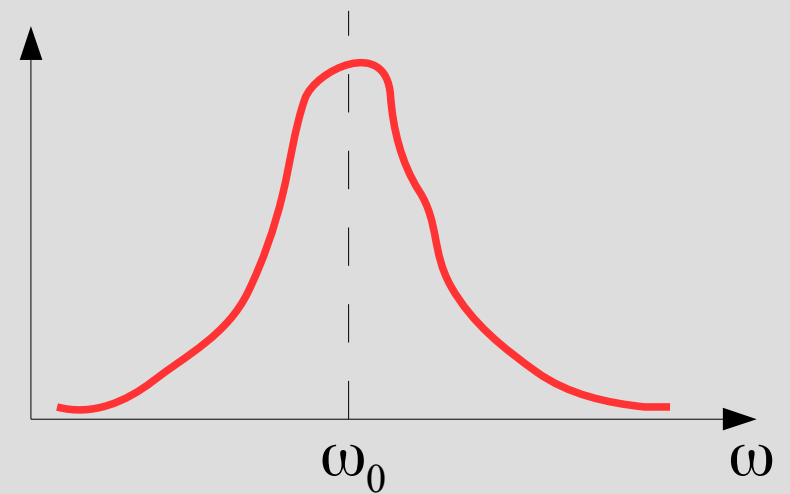
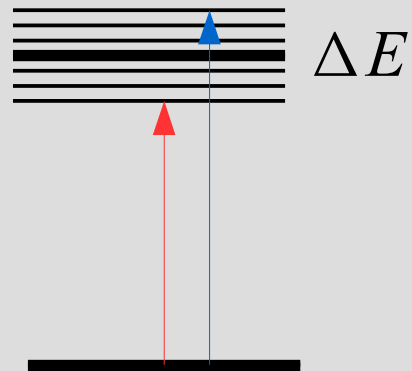


$$I \propto N \frac{1 - e^{-g\mu_B H/T}}{1 + e^{-g\mu_B H/T}} = N th \left( \frac{g\mu_B H}{2T} \right)$$

# 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)

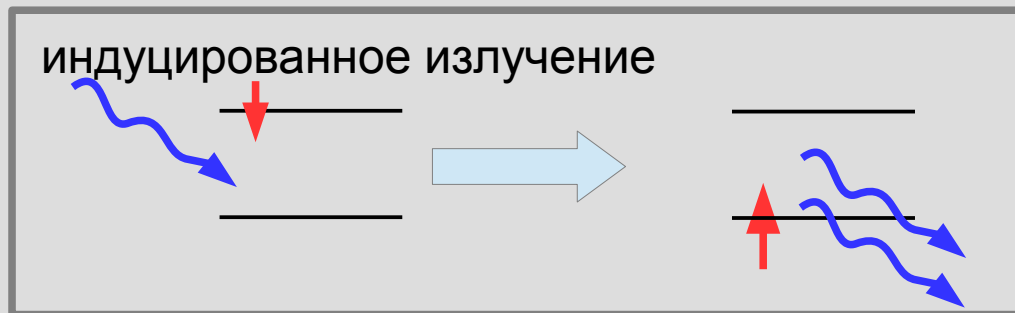
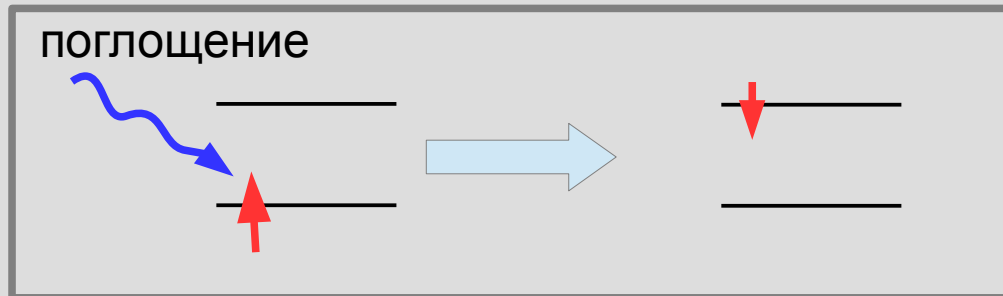
Образец помещается в пучность переменного магнитного поля с точно известной поляризацией, что легко допускает абсолютную калибровку

*Чего ж вам боле?*

(с) А.С.Пушкин



# 1. Увеличение чувствительности в большом поле

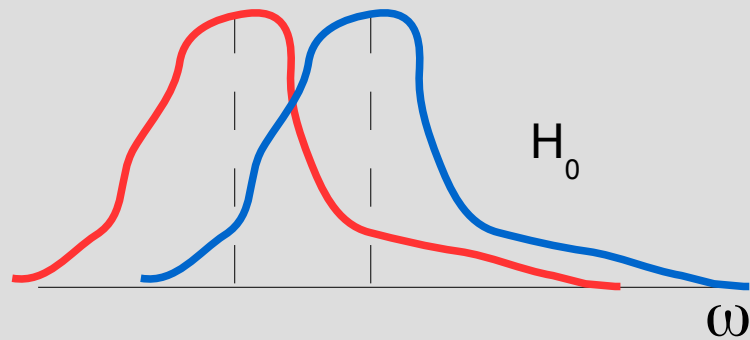


Для  $g=2$  ( $g\mu_B H$ )=1К при  $H=7$ кЭ,  
 $T \gg (g\mu_B H)$

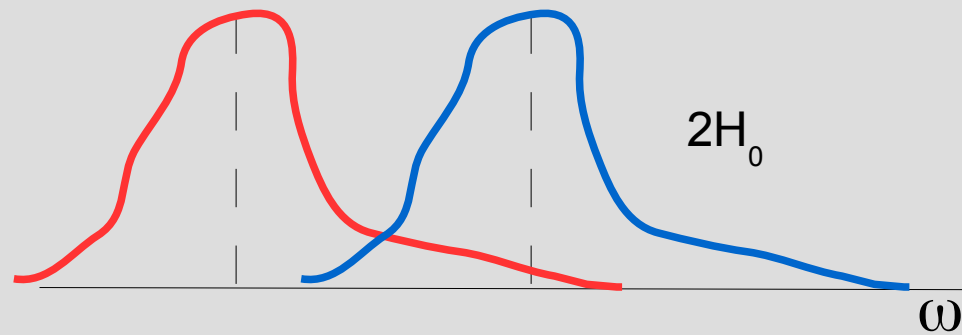
Следовательно, поглощаемая  
мощность пропорциональна  
полю, в котором наблюдается  
ЭПР.

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

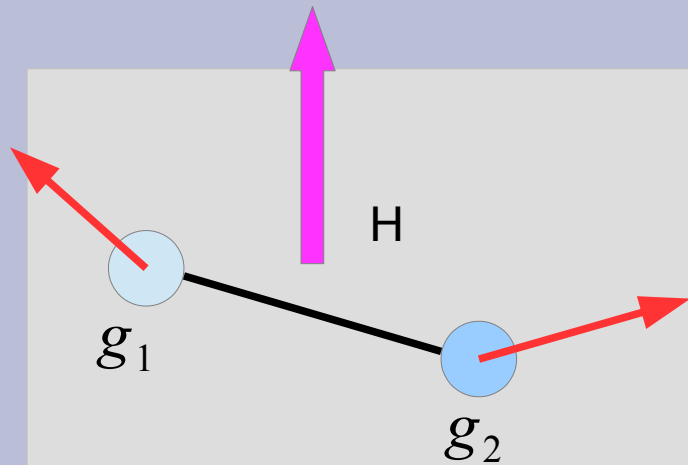
2. В высоких полях легче разрешить сигналы от парамагнитных центров с близкими  $g$ -факторами.



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



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



Обменное взаимодействие:

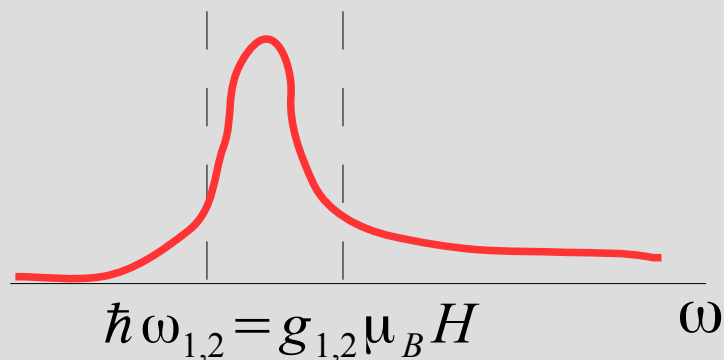
$$E = J \vec{S}_1 \vec{S}_2$$

*обменное сужение*

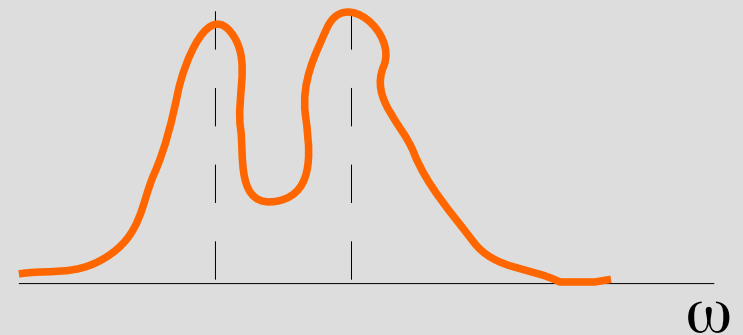
Разные g-фактора = разные скорости прецессии

Обменное взаимодействие = стремится держать прецессирующие спины параллельно

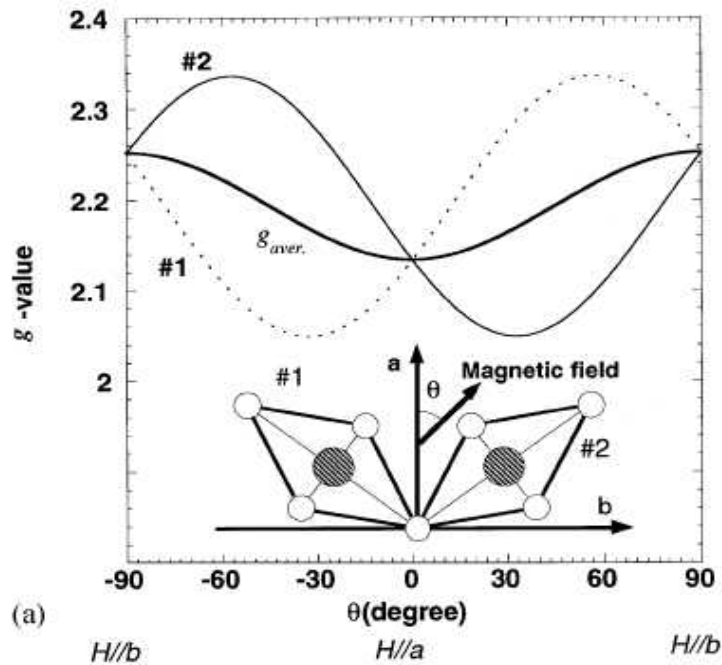
$$(\Delta g) \mu_B H < J$$



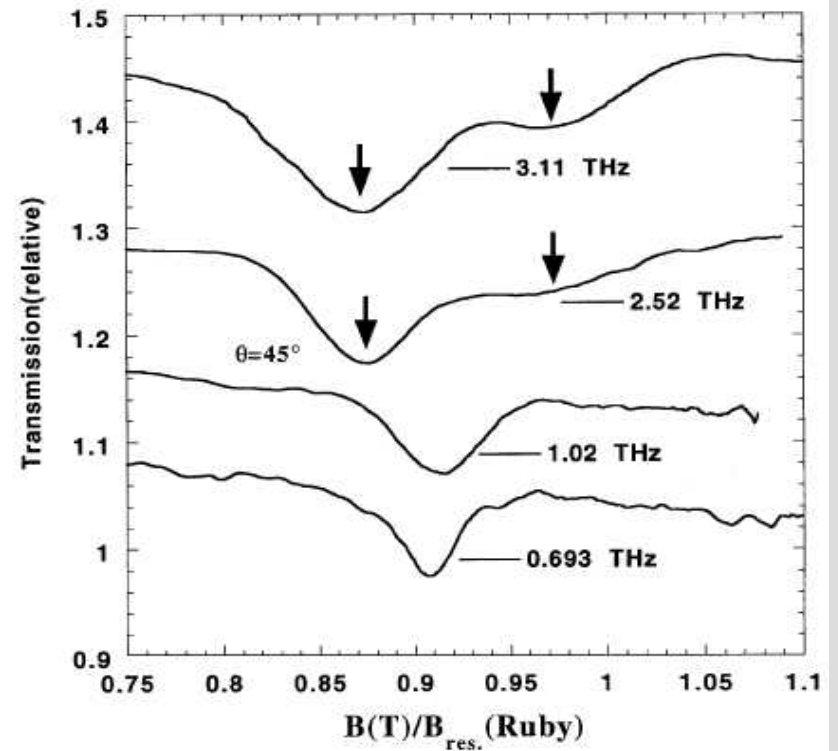
$$(\Delta g) \mu_B H > J$$



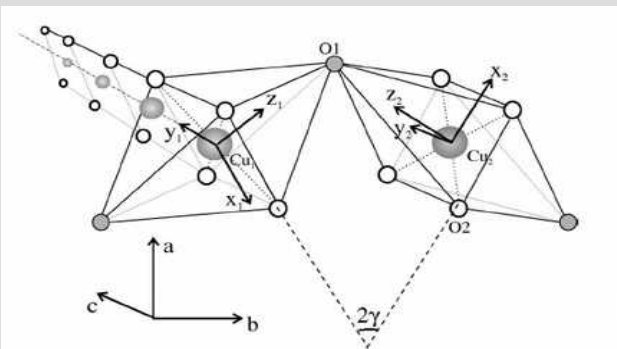
## 2а. Пример разрешения обменно-суженного дублета в высокополевом ЭПР



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

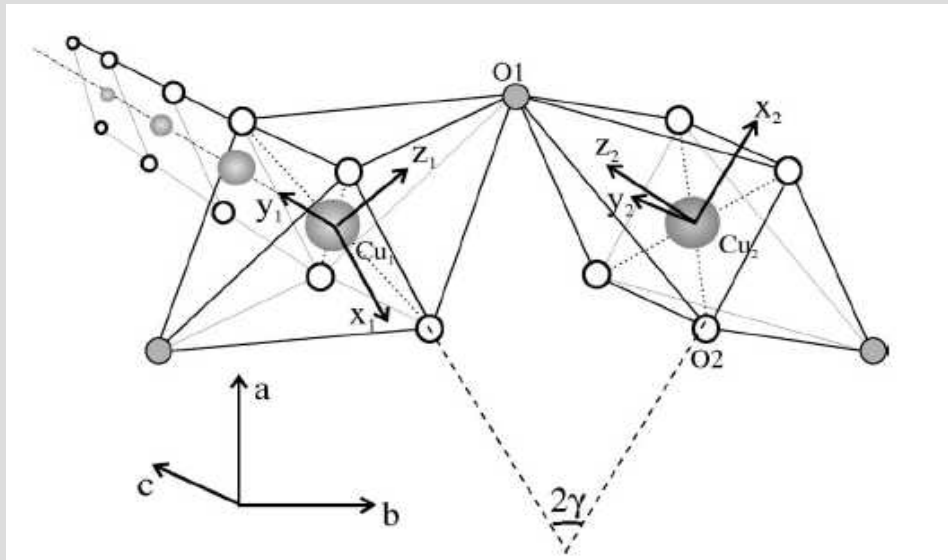


Частота 3 ТГц,  
резонансное поле около 10 Тл.



PHYSICAL REVIEW B 68, 014417 (2003)

### 3. Одноионная анизотропия



PHYSICAL REVIEW B 68, 014417 (2003)

пример кислородного окружения магнитного иона в  $\text{CuGeO}_3$

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

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

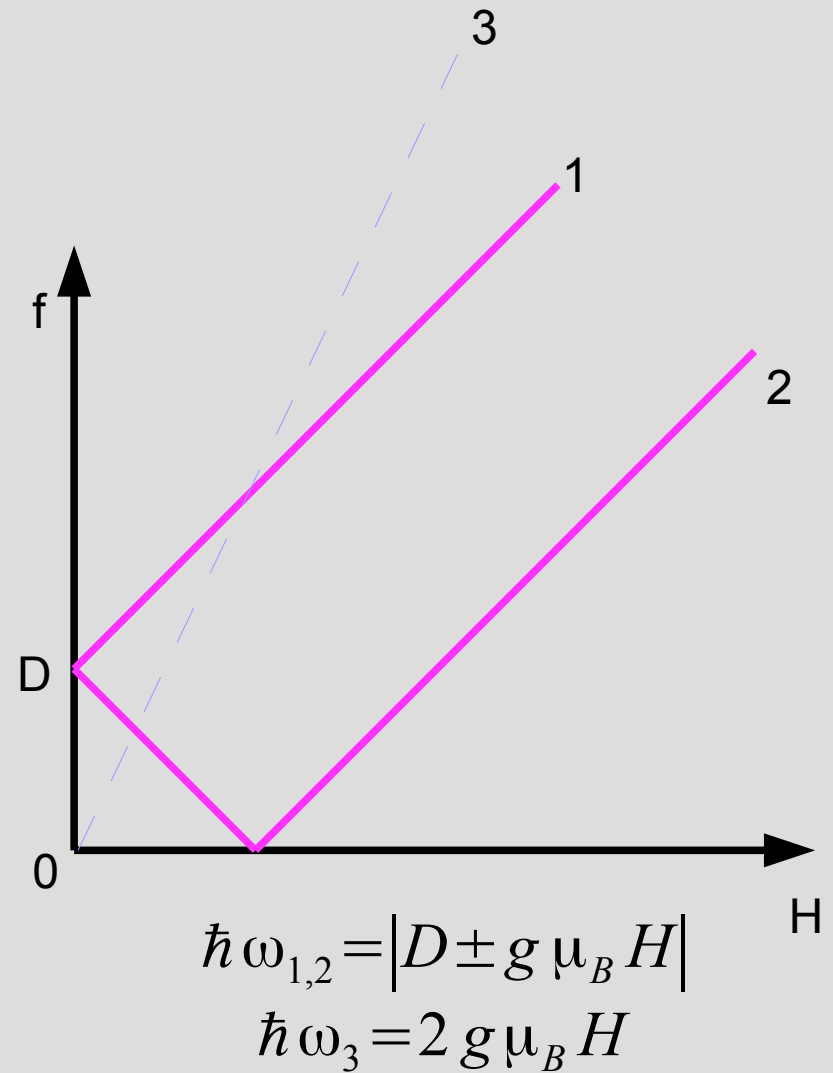
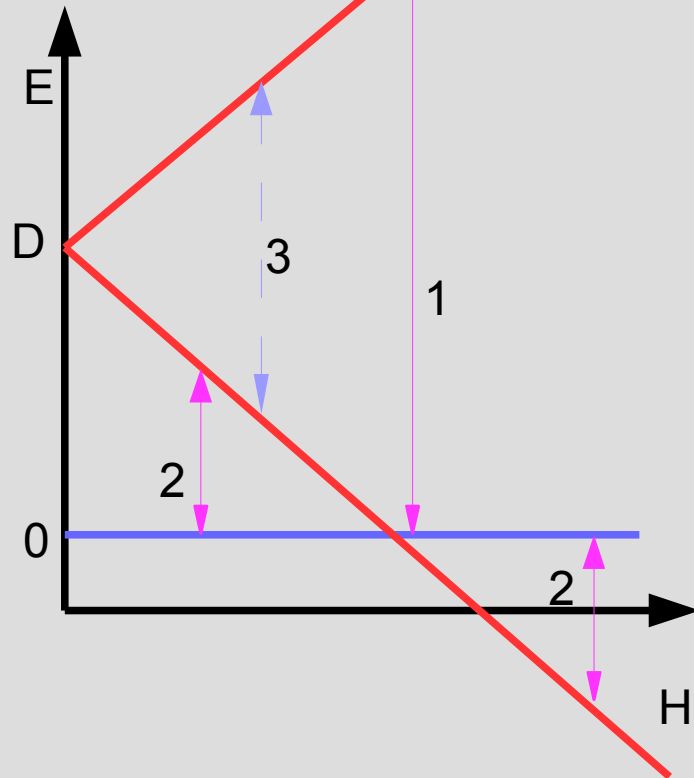
для  $S > 1/2$  в нулевом поле частично снимается вырождение по проекции спина

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

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

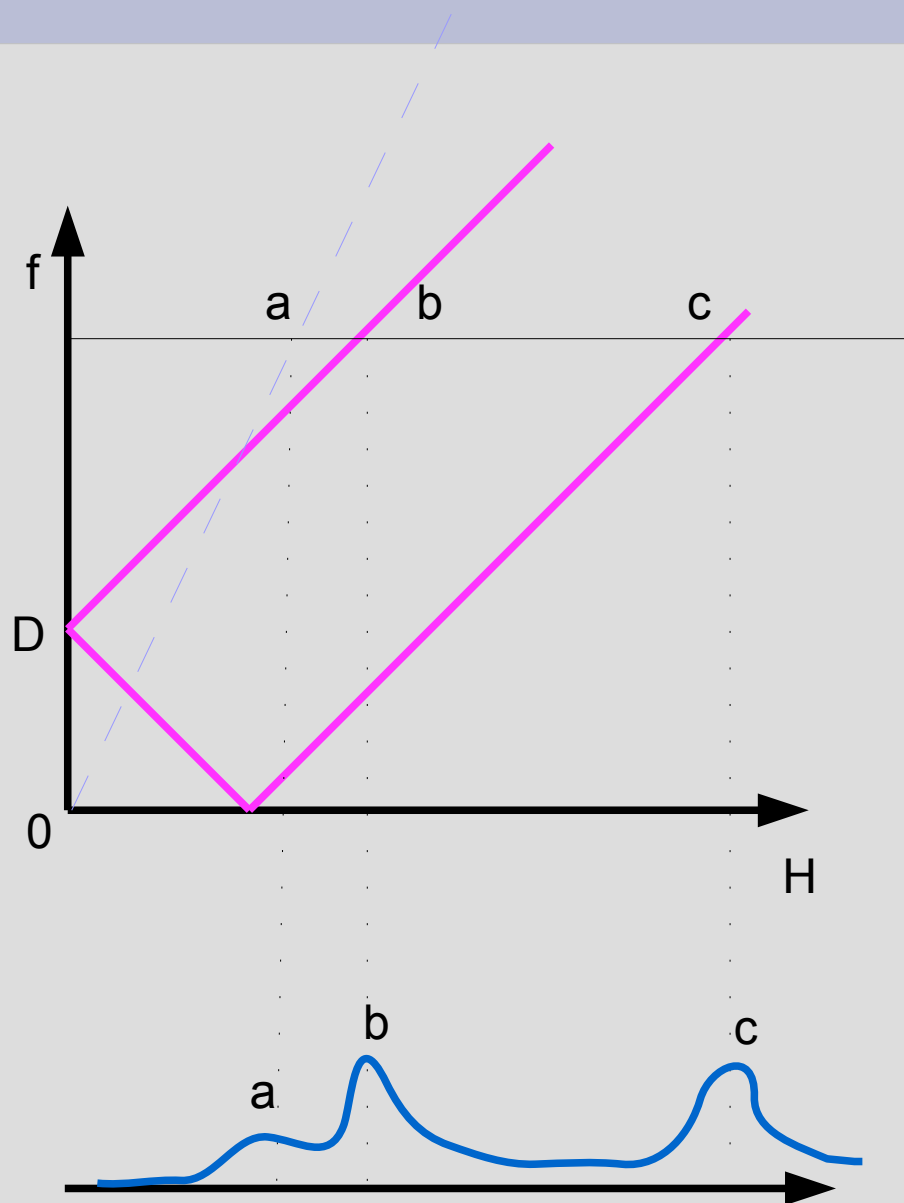
$$S_z = -1; 0; 1$$

$$D > 0$$





### 3. Модельный спектр ЭПР

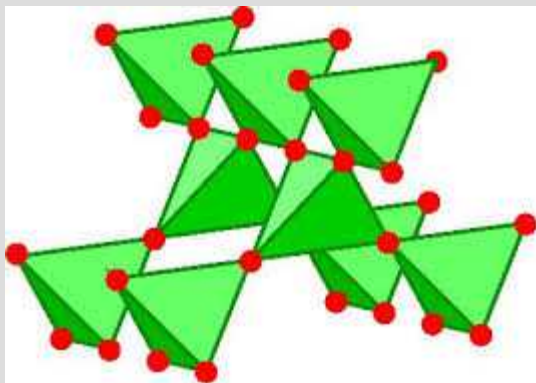


При наблюдении на единственной частоте — 3 компоненты спектра:

- 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.

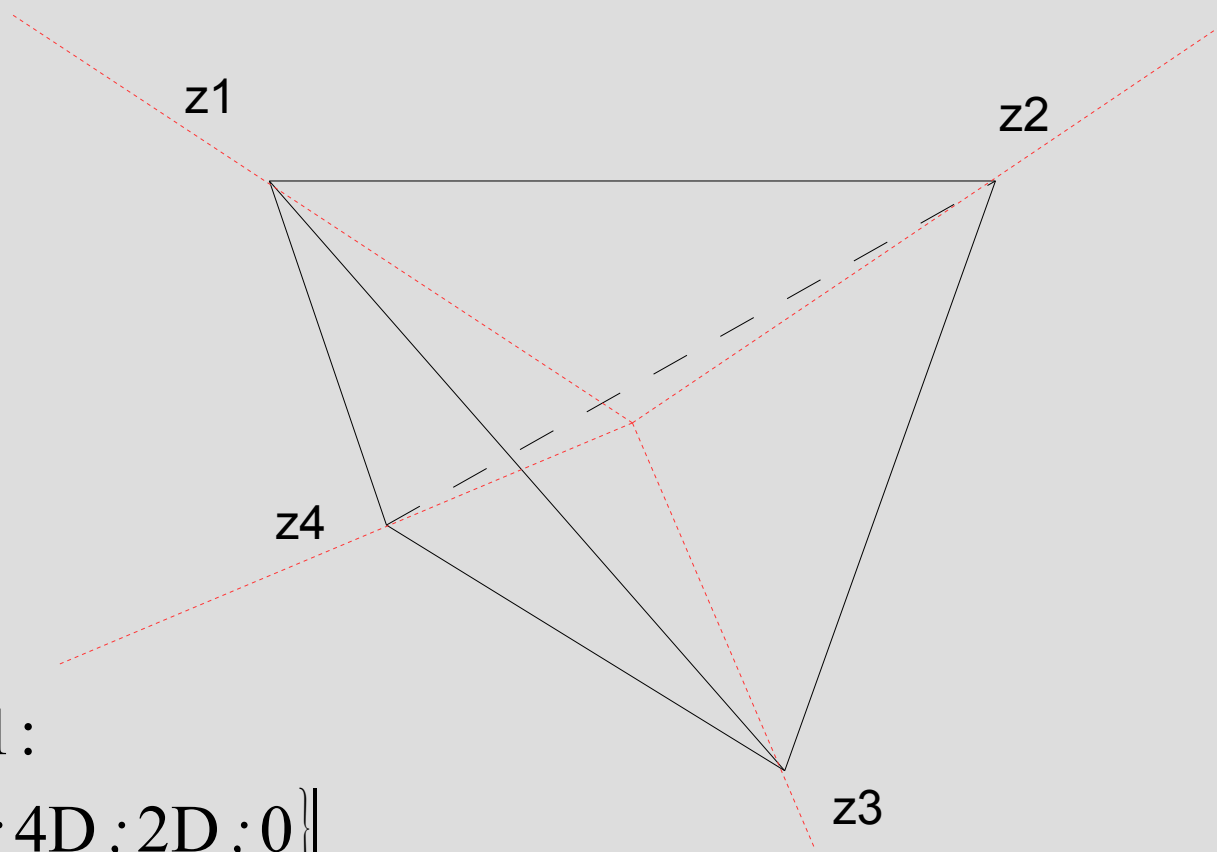
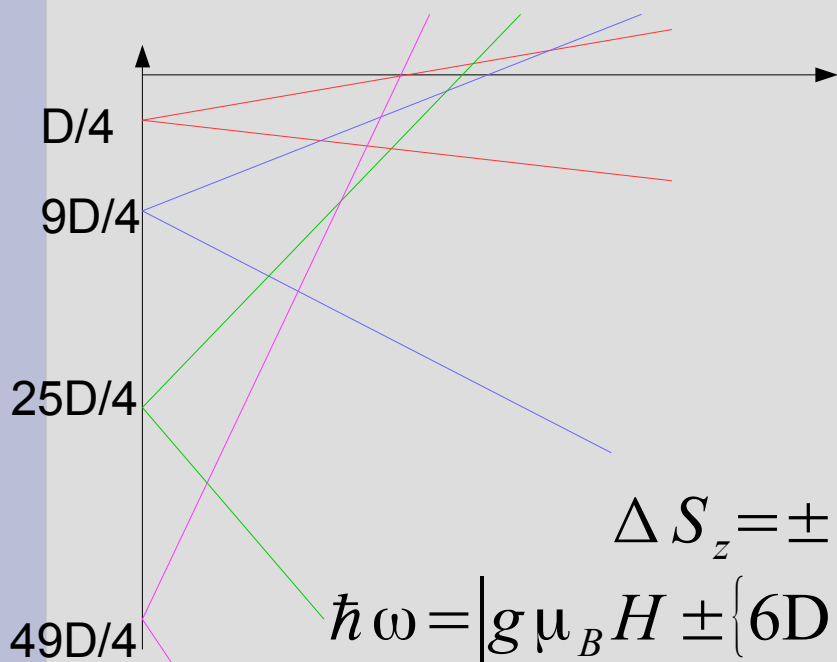
### 3. Пример реального эксперимента: $Gd^{3+}$ ( $S=7/2$ ) на пироклорной решётке



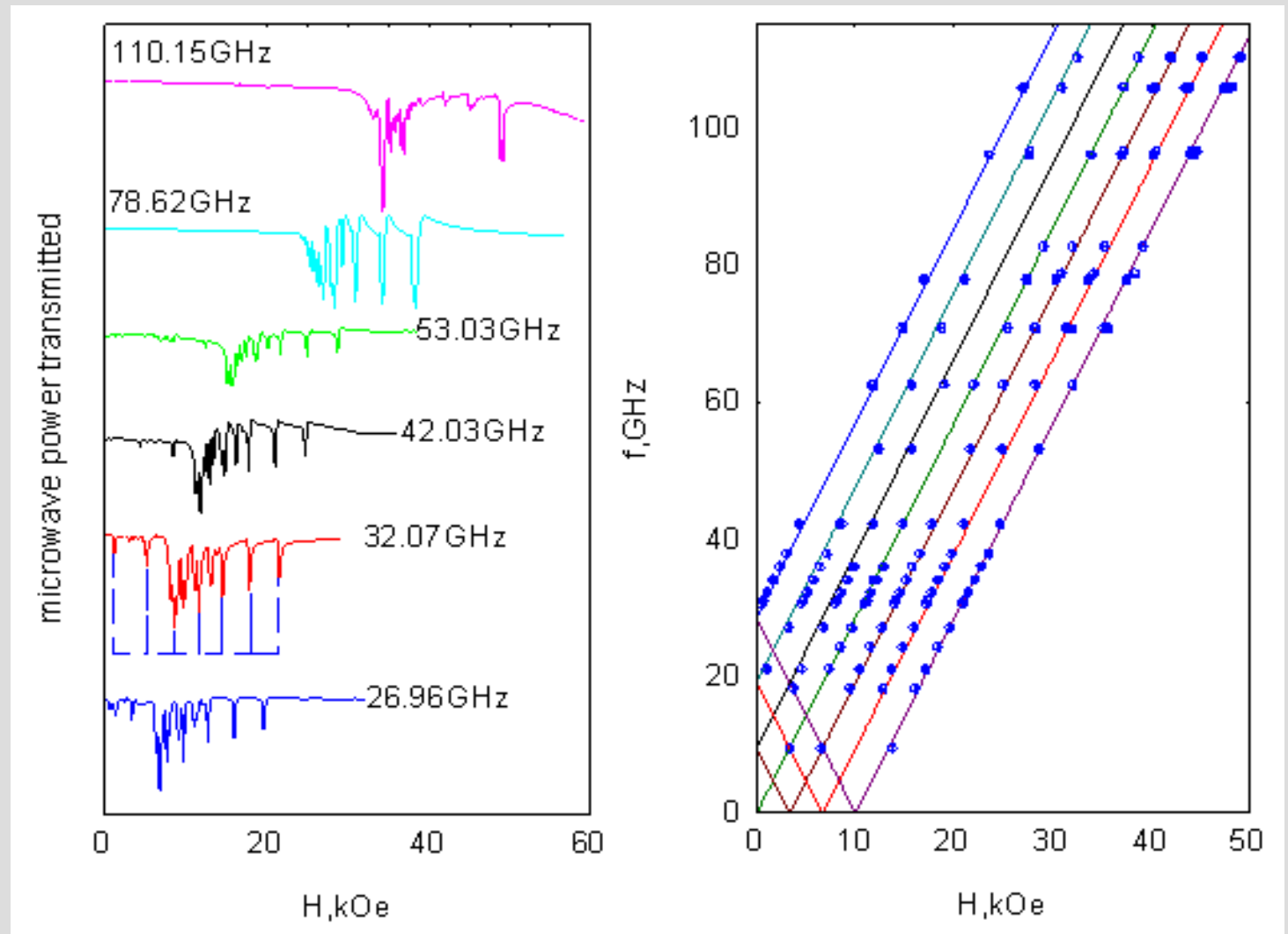
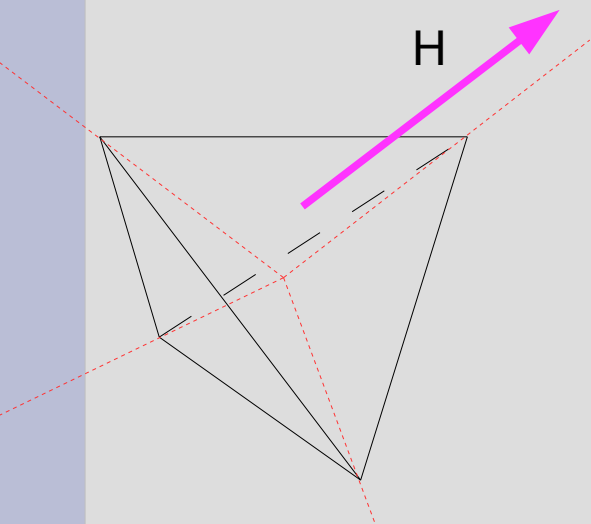
$$\hat{H} = D S_z^2 + g \mu_B S_z H_z$$

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

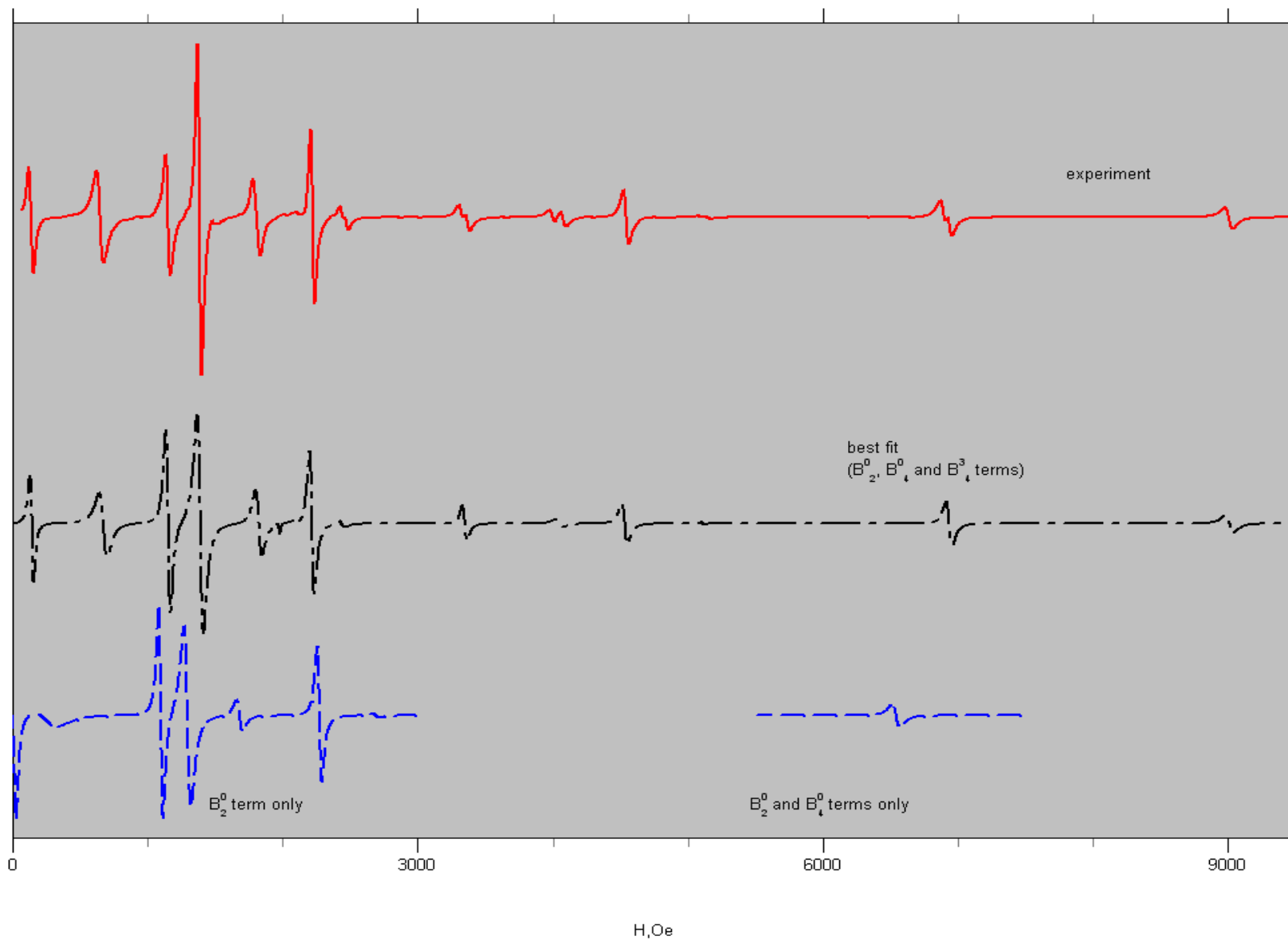
$$D < 0$$



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



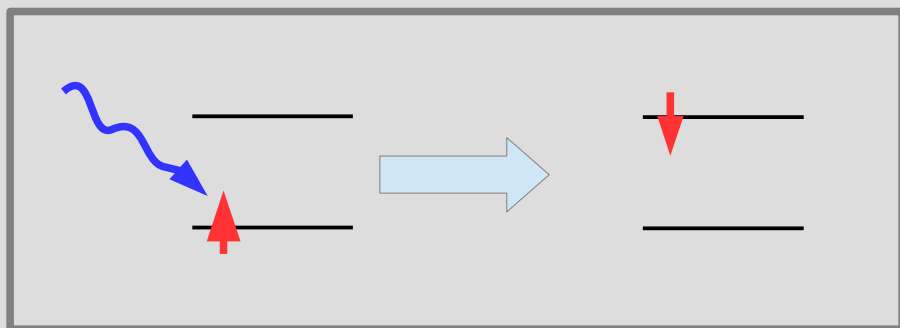
### 3. Те же и X-band



## 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

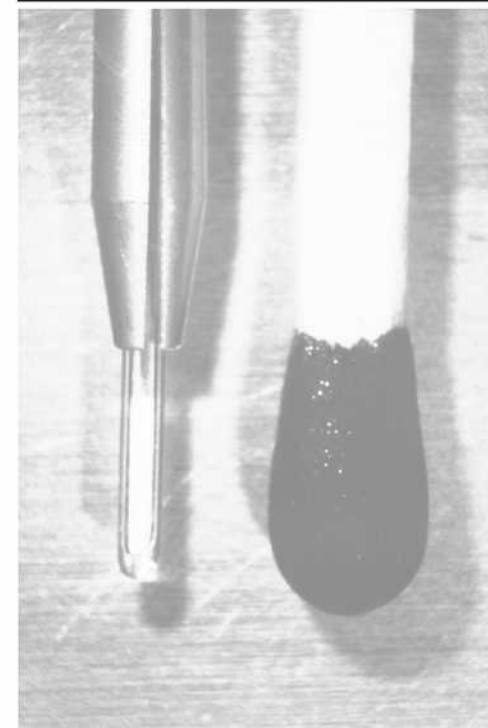
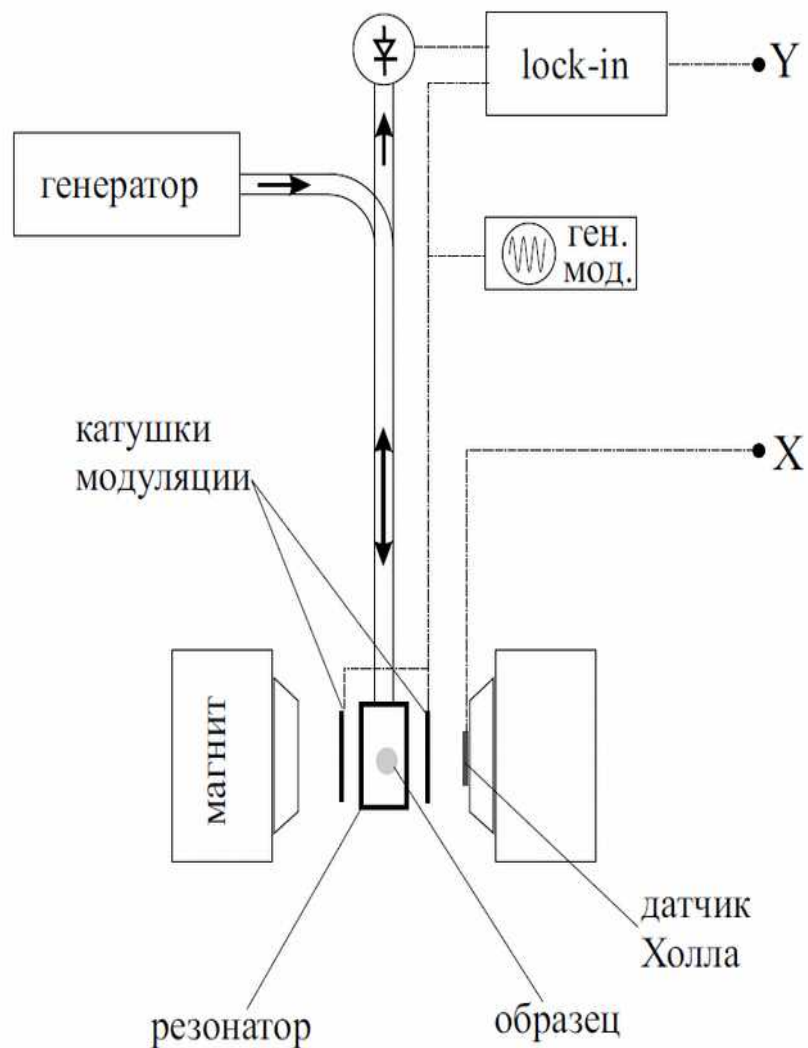


Fig. 7 An EPR powder sample in the sample tube held by the sample tube holder. For comparison of the actual size the head of a match is shown to the right.

# Резонаторная и квазиоптическая схема спектрометра.

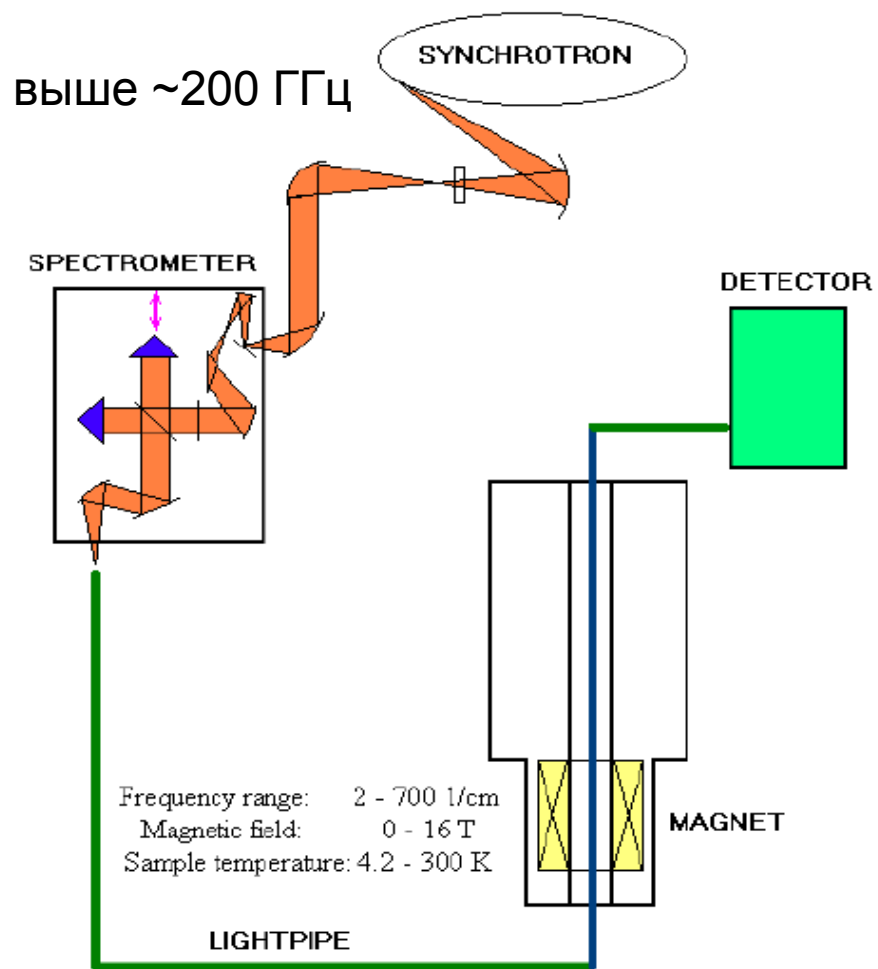
эффективна до ~100 ГГц



(рис.автора)

## Instrument Layout

выше ~200 ГГц



Laszlo Mihaly Stony Brook University

# Физические особенности получения высоких магнитных полей

В природе:

поле Земли  $\sim 1$  Э  
поле в солнечном пятне  $\sim 5$  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)

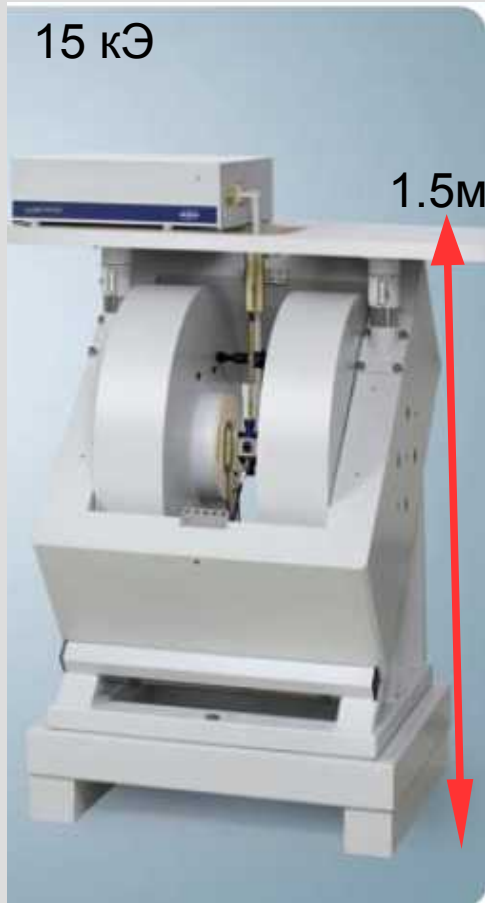
Лаборатории сильных магнитных полей:

стационарное поле в резистивных  
и комбинированных магнитах 300-400 кЭ  
импульсные магниты 500-600-800 кЭ

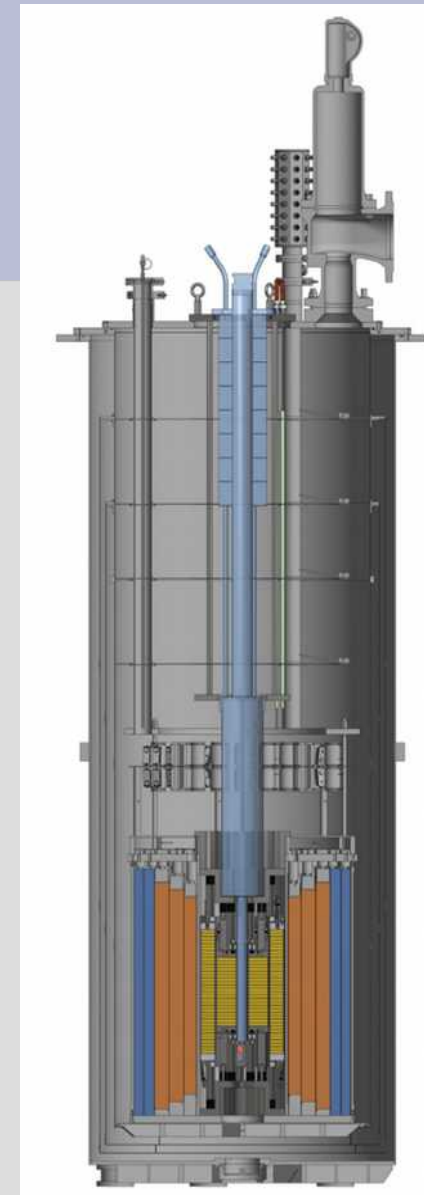
Взрывное сжатие магнитного поля (Саров) до 10000 кЭ (1000 Тл)



## Магниты...



Bruker BioSpin



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

# Импульсный магнит...

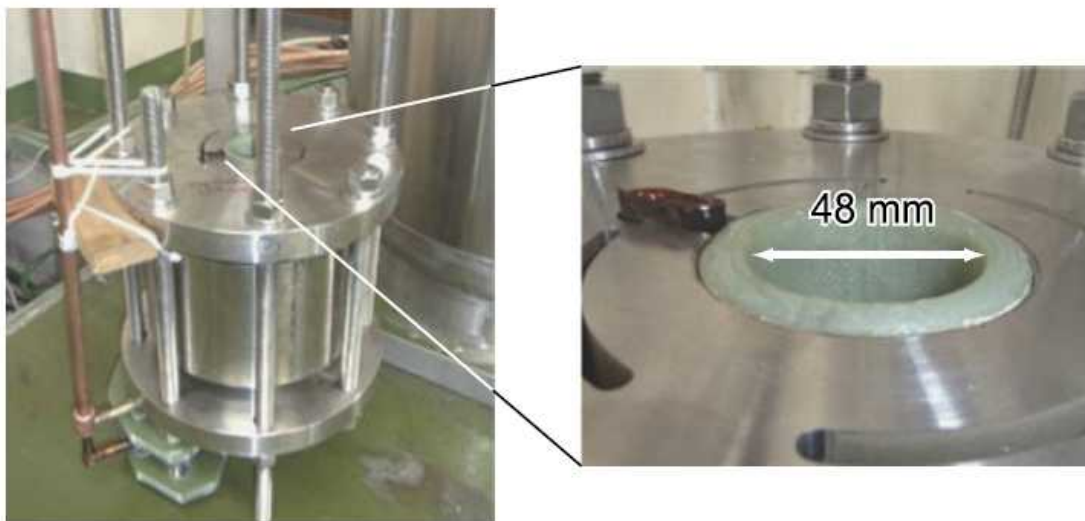


Fig. 6 Pictures of the wide-bore nondestructive pulse magnet designed by Prof. Kindo (Color online)

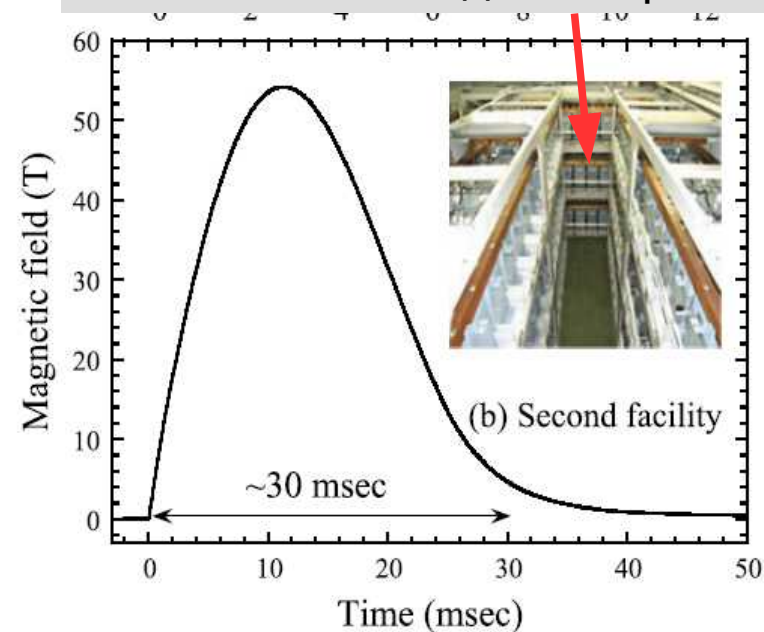
J Low Temp Phys (2013) 170:531–540

**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

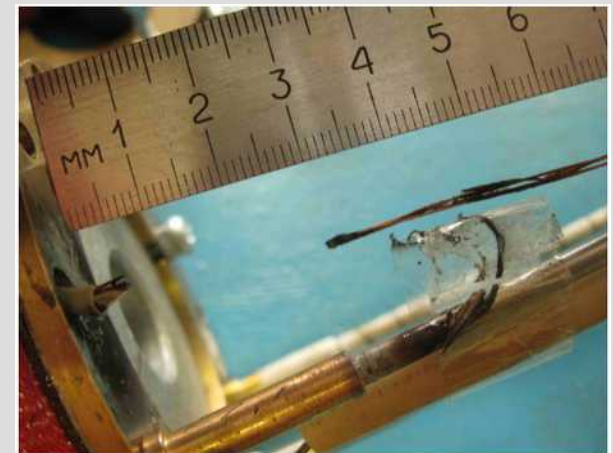
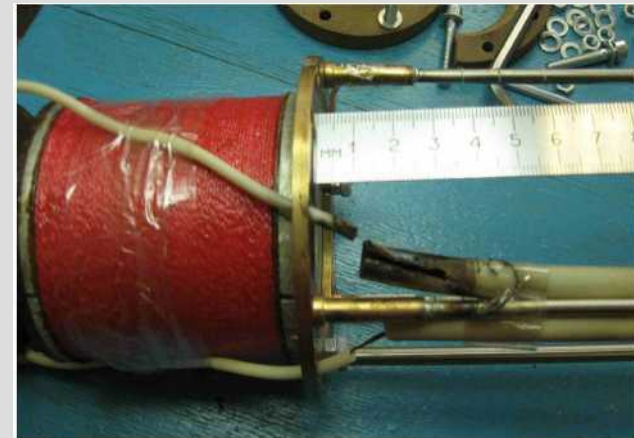


# Quench!



[https://www.youtube.com/watch?v=d-G3Kg-7n\\_M](https://www.youtube.com/watch?v=d-G3Kg-7n_M)

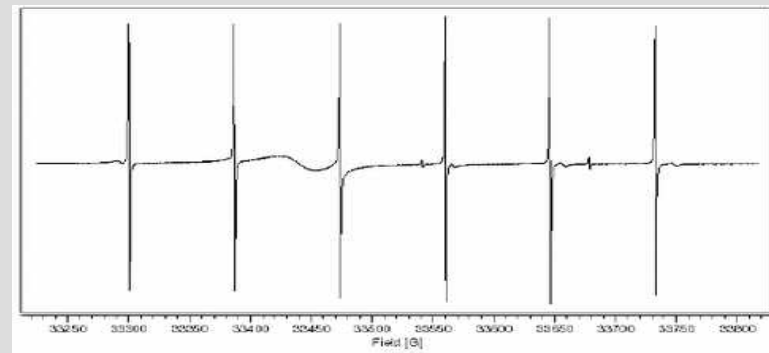
(рис.автора)



## Примеры высокополевых ЭПР спектрометров

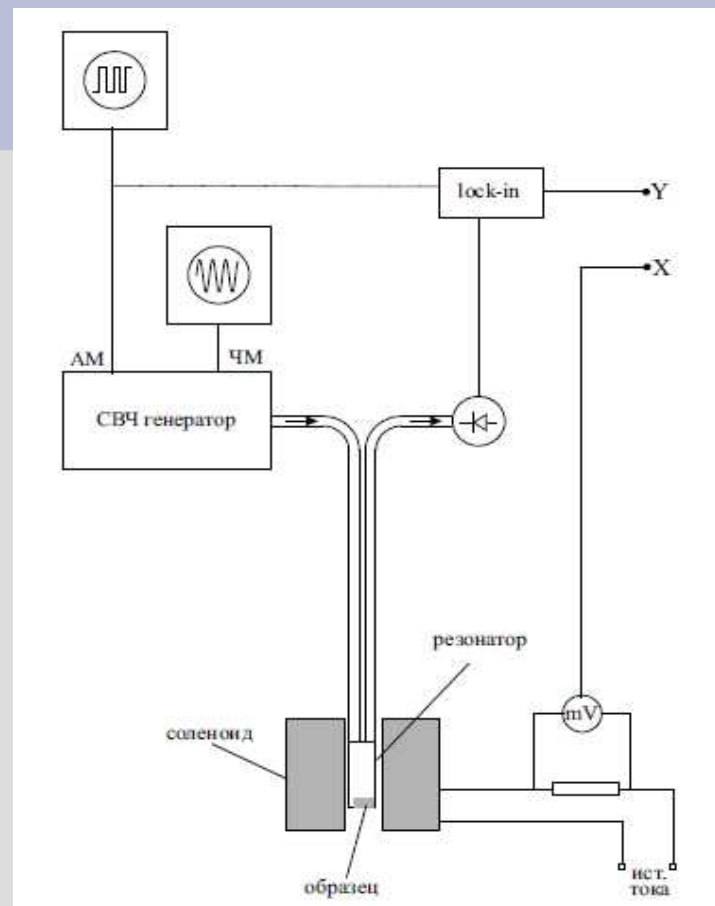


Bruker W-band  
75-110ГГц (частота меняется при  
внесении образца)  
модуляция поля,  
короткозамкнутый 6 Тл  
сверхпроводящий  
магнит+резистивный магнит для  
развёртки поля





# Примеры высокополевых ЭПР спектрометров

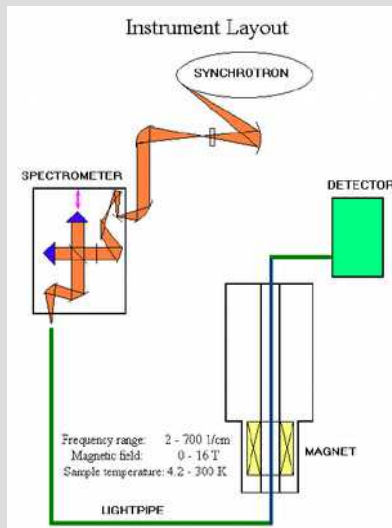


ИФП РАН  
8-14Тл, до 400мК, набор  
широкополосных  
спектрометров 1-300 ГГц

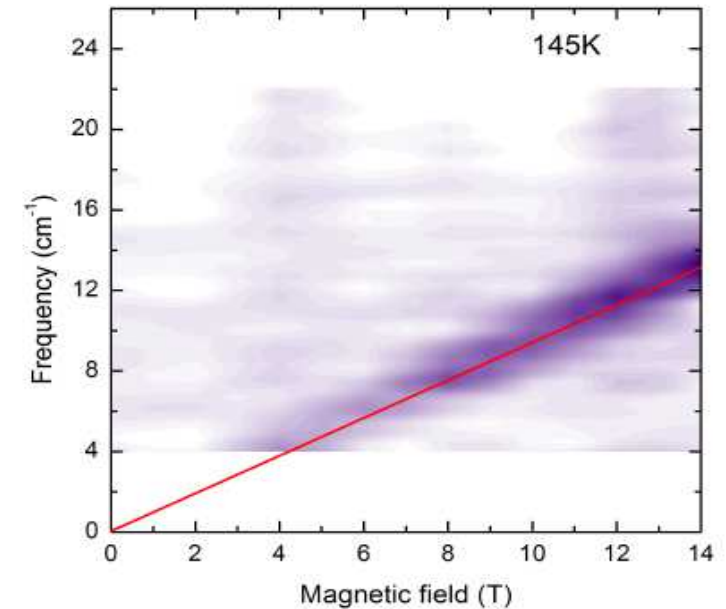
# Примеры высокополевых ЭПР спектрометров

## Electron Spin Resonance (ESR) with Terahertz Waves and Pulses

Laszlo Mihaly *Stony Brook University*



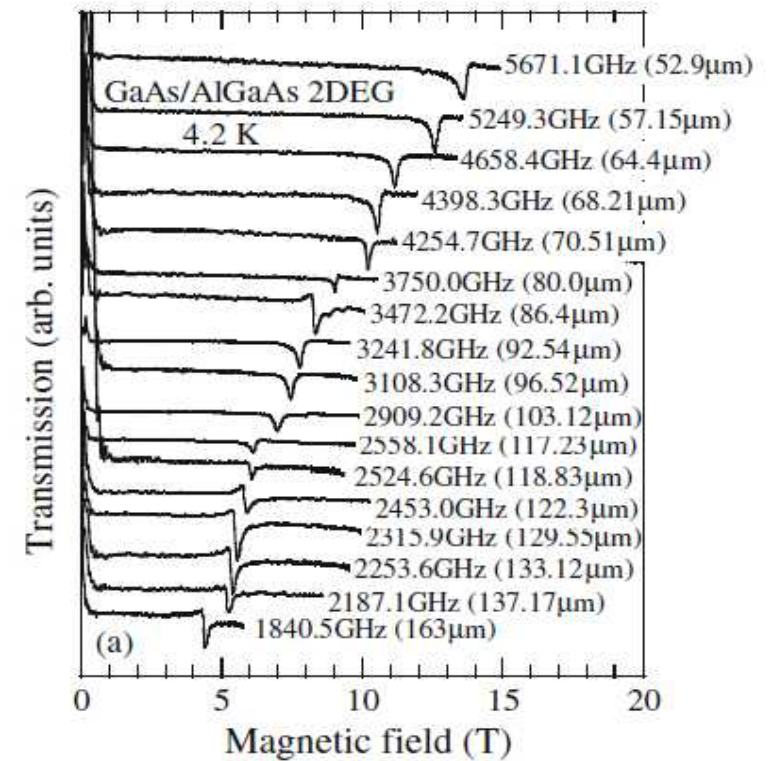
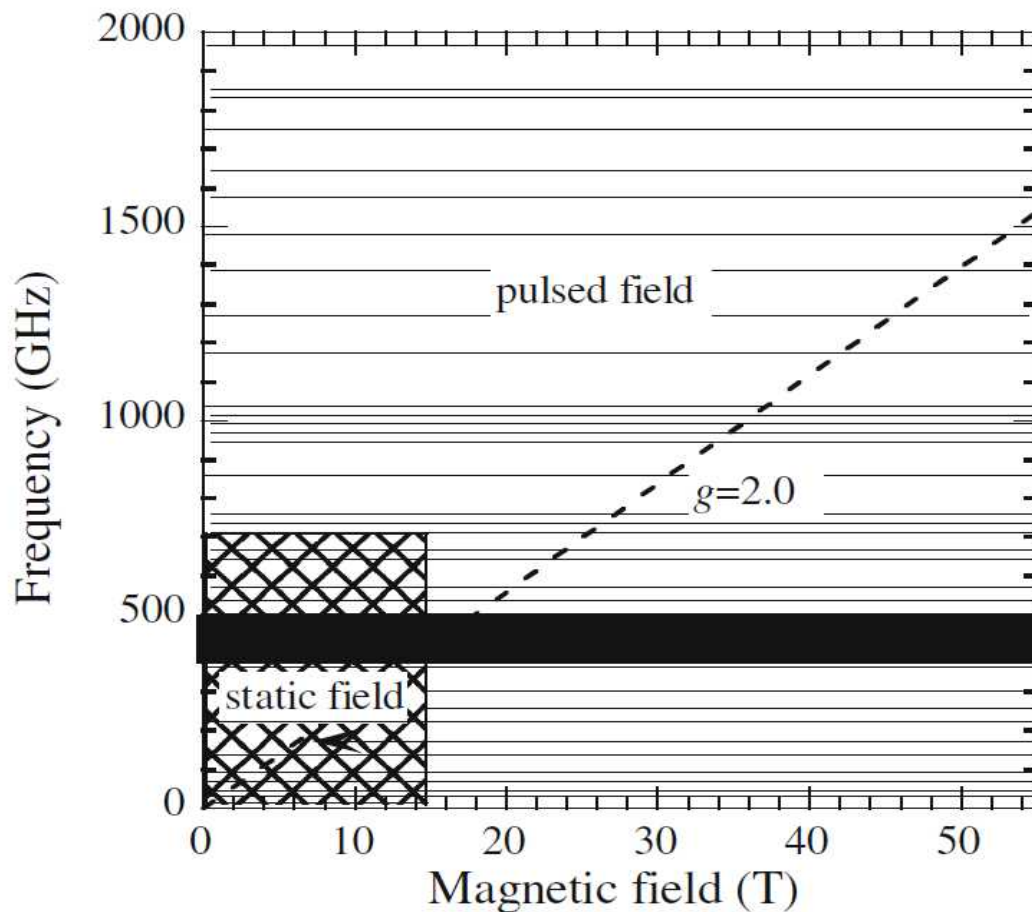
## Electron spin resonance in $\text{LaMnO}_3$



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.