

脉冲强磁场高频电子自旋共振装置的研制*

王绍良[†] 李亮 欧阳钟文 夏正才 夏念明 彭涛 张凯波

(华中科技大学, 国家脉冲强磁场科学中心, 武汉 430074)

(2011 年 9 月 9 日收到; 2011 年 9 月 29 日收到修改稿)

国内第一套脉冲强磁场高频电子自旋共振 (ESR) 装置由武汉国家脉冲强磁场科学中心研制成功. 该装置的频率范围为 210—370 GHz, 样品温度范围为 2—300 K, 磁场强度为 0—50 T. 在脉冲强磁场 ESR 装置上进行了红宝石 ESR 实验, 获得了 Cr^{3+} 离子的 ESR 谱.

关键词: 电子自旋共振, 脉冲强磁场, 低温

PACS: 76.30.-v, 07.55.Db, 07.20.Mc

1 引言

电子自旋共振 (ESR) 是指固体在交变电磁场和磁场的共同作用下, 在某一磁场附近产生对交变电磁场的共振吸收现象, 是探测材料局域电子态性质的重要手段之一. 传统的 X 带电子顺磁共振广泛应用于化学、物理、生物、地质和人类学等领域, 研究对象主要包含顺磁性原子 (离子) 和含未配对电子自旋的固体, 如辨识自由基分子、侦测化学反应路径和研究晶体的基态能谱、弛豫和缺陷等动力学过程. 随着微波技术、磁共振理论和强磁场技术的发展, ESR 迅速由弱磁场低频向强磁场高频发展. 相对于传统的 X 带 ESR, 强磁场高频 ESR 具有吸收强度高、分辨率高、可用于研究磁相变等优点. 强磁场高频 ESR 主要研究强关联电子系统的自旋动力学、低维量子自旋系统的元激发和磁结构、纳米分子磁体 (如单分子/单链磁体) 的自旋交换耦合、磁性物质的顺磁共振、铁磁共振、反铁磁共振以及磁相变等. 目前, 美国、欧洲和日本的强磁场实验室均已发展了强磁场高频 ESR 装置, 并且大部分是基于脉冲强磁场^[1-3].

长期以来, 我国化学、物理和生物等基础领域的研究人员主要利用商业的低磁场 (<1 T) 低

频 (<10 GHz) X 带 ESR 设备进行有关科学研究. 在利用强磁场高频 ESR 进行实验研究方面一直是空白, 这主要是因为缺少强磁场这一极端条件. 目前, 国家脉冲强磁场科学中心 (筹) 承担着国家重大科技基础项目——脉冲强磁场实验装置的建设任务. 中心已完成建设磁场强度为 50—80 T, 孔径为 34—12 mm, 脉宽为 2250—15 ms 的系列脉冲磁体, 以及 12 MJ 电容储能型和 100 MVA/100 MJ 脉冲发电机型脉冲电源系统, 配备低温和极低温等实验环境^[4]. 脉冲强磁场装置的建设为发展国内第一套强磁场高频 ESR 实验装置提供了历史性的机遇.

为了满足广大科研人员对强磁场高频 ESR 实验日益增长的需求, 国家脉冲强磁场科学中心 (筹) 建成了国内第一套脉冲强磁场 ESR 装置. 该装置使用电容器组作为脉冲磁体的电源, 磁场强度最高为 50 T. 样品和微波探测器冷却采用液氦浴低温系统, 温度最低为 2 K. ESR 装置的波源由返波振荡器产生, 频率范围为 210—370 GHz. 该套脉冲强磁场高频 ESR 装置填补了我国在此项领域的空白, 为化学、物理和生物等领域的广大科研人员提供了一个强大的、开放的、公共的实验平台, 必将有助于提升我国在上述研究领域的自主创新能力. 本文详细介绍 ESR 装置的组成、主要参数、工作原理以

* 国家杰出青年基金 (批准号: 50888002) 和教育部新世纪优秀人才支持计划 (批准号: NCET-10-0413) 资助的课题.

[†] E-mail: wangshaoliang@mail.hust.edu.cn

及红宝石 (ruby) 样品的 ESR 实验结果.

2 强磁场高频 ESR 装置

2.1 强磁场高频 ESR 装置的原理与组成

强磁场高频 ESR 装置包括美国微仪公司生产的返波振荡器 (BWO)、英国 QMC 公司生产的微波探测系统、国产脉冲磁体系统、液氮浴低温系统、波导管、数据采集系统和微机 (如图 1 和 2 所示). 其工作原理是: 返波振荡器内的阴极管在外部高压电源 ($\sim \text{kV}$) 的作用下产生一定频率的微波源, 其光子能量为 $h\nu$ (其中 h 为 Planck 常数, ν 为频率). 该微波经水平放置的铜制圆形波导管、高放射率的铝膜反射镜和竖直放置的 ESR 测量杆传输至脉冲磁体中心的待测样品处. 此时, 如果对样品

施加连续变化的脉冲磁场 H , 样品内部的电子自旋将在磁场作用下发生 Zeeman 能级劈裂. 劈裂的能级宽度与外磁场成正比, 即 $g\mu_B H$ (其中 g 是朗德因子, μ_B 是 Bohr 磁子). 当外磁场强度满足

$$h\nu = g\mu_B H$$

时, 电子将通过吸收微波能量在不同能级之间发生跃迁, 宏观上表现为样品在某一磁场附近对微波能量的共振吸收, 此即为 ESR. 安装于磁体外部的 ESR 探测器能灵敏地感受到微波能量的变化, 并将这一信号通过 QMC 前置放大器、低通 Stanford 前置放大器和高速数据采集卡送至微机存储器. 同时, 脉冲磁场数据也通过该数据采集卡传入微机. 值得注意的是, 返波振荡器由于发热, 需要连续的水冷装置. 探测器外围需安装厚壁铜制屏蔽罩, 以减少脉冲磁场对信号的影响.

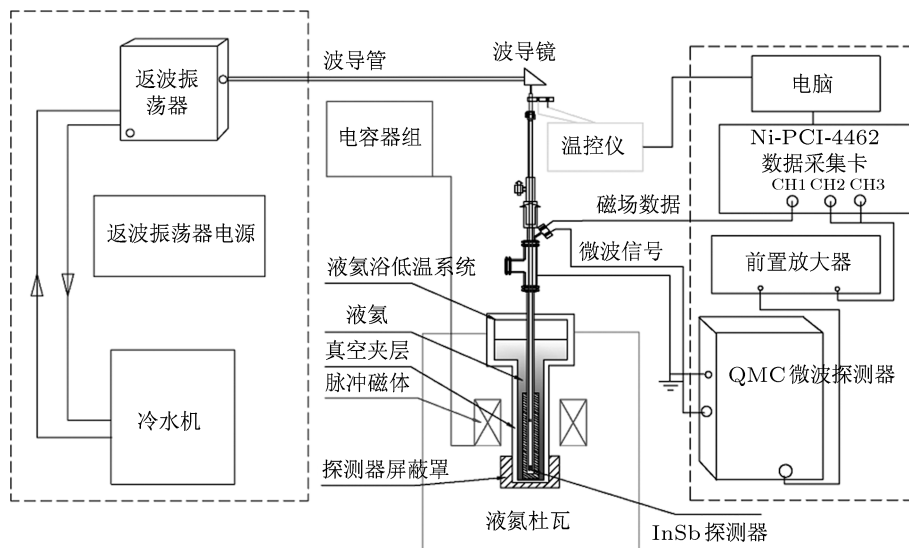


图1 强磁场高频 ESR 装置原理图

2.2 强磁场高频 ESR 系统重要设备参数

2.2.1 QS1-370-T 型返波振荡器

- (1) 频率范围: 210—370 GHz; 输出功率: 1—10 mW.
- (2) 电源系统: VR-6M ($V_{\max} = 6 \text{ kV}$).
- (3) 磁体系统: MS-1.2(T).

2.2.2 QMC 微波探测系统

- (1) ULN95 预前放大器参数: 带宽 (-3 dB) 0.5—1 MHz.

- (2) Type QFI/X 热电子探测器参数: 频率范围 60—500 GHz.

- (3) 电源系统: $\pm 20 \text{ V}$.

2.2.3 脉冲磁体系统

- (1) 电容器组: 25 kV, 1 MJ.
- (2) 脉冲磁体: 孔径 28 mm, 高度 180 mm, 最高磁场 50 T, 脉宽为 40 ms.

2.2.4 液氮浴低温系统

液氮浴低温系统由真空多层绝热双层杜瓦、

真空减压泵 (旋片机械泵)、温控仪 (Lakeshore 331) 及其他附件组成. 316 L 无磁不锈钢管外壁为 $26\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$, 内壁为 $21\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$; 用来绝

热的真空夹层空间为 2 mm ; 经过测试液氮浴低温系统最低温度能够稳定在 2 K . 图 3 为脉冲磁体及液氮浴低温系统实物图.

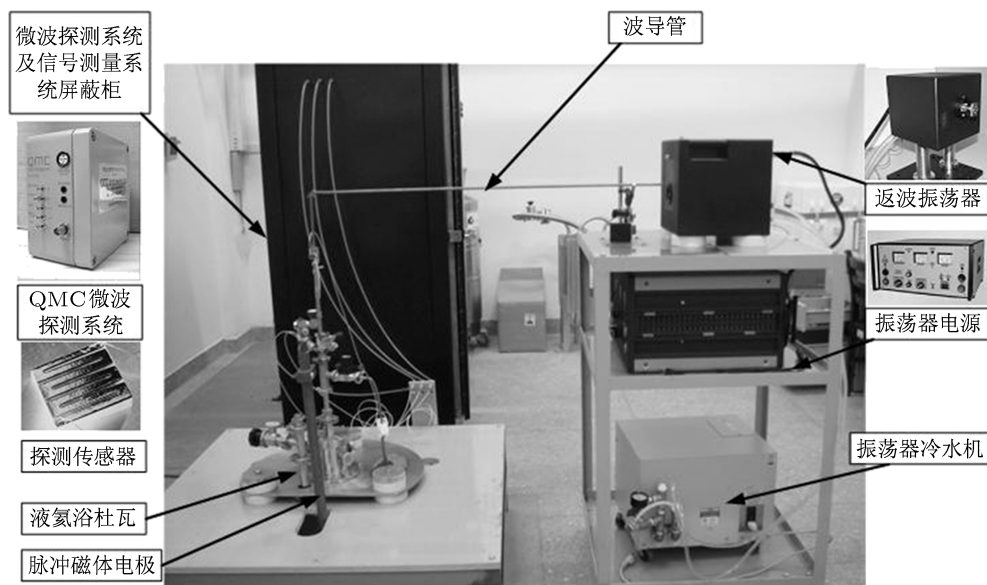


图 2 强磁场高频 ESR 装置实物图

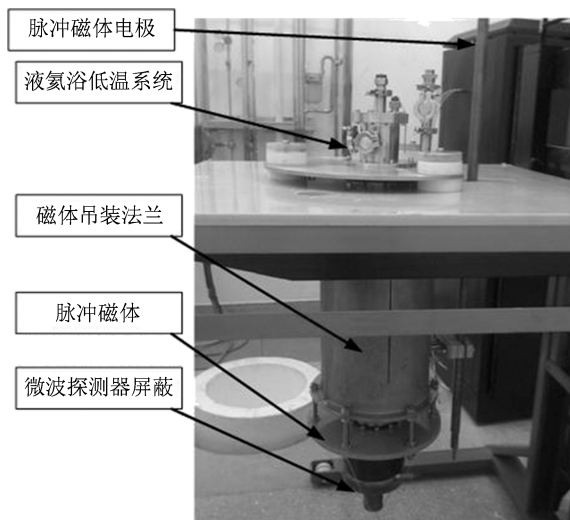


图 3 脉冲磁体及液氮浴低温系统

3 红宝石 (ruby) 样品的 ESR 实验

首先使用涡轮分子泵机将液氮浴低温系统的真空多层绝热夹层抽至 10^{-4} Pa , 并保持一周. 然后在低温系统外层注满液氮, 这一方面将脉冲磁体冷却至 77 K , 另一方面将液氮浴低温系统外壁保持

在 77 K , 减少外壁对内壁液氮的热辐射. 在充分预冷后, 将液氮注入液氮浴低温系统内杜瓦, 此时真空多层绝热夹层的真空达到 10^{-5} Pa 数量级. 开启减压真空泵降低液氮浴上层气相压力, 使样品温度降低, 图 4 为样品温度降温曲线. 当液氮注入后, 样品温度迅速降至 4.2 K ; 4.2 K 稳定的时间段即为输送液氮时间 (大约为 1.4 h). 完成输液后关闭输液管针阀, 开启减压真空泵降温, 最终使样品温度达到 2 K , 温度稳定性为 $\pm 0.01\text{ K}$.

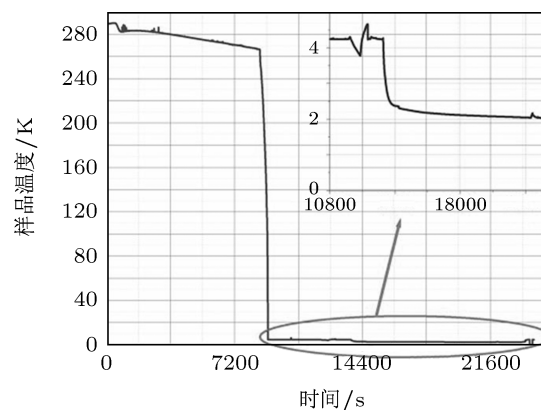


图 4 样品温度降温曲线

在完成降温后, 开始进行红宝石 (ruby) ESR 实验. 为了准确标定共振磁场的大小, 测量样品与标准样品二苯基苦酸基联氨 (DPPH) 均匀混合. 实验所用的频率为 300 GHz; 电容器电压为 10 kV, 对应最高磁场为 21 T; 前级放大器增益分别使用 5, 2 和 1.

图 5 是实验所使用的脉冲磁场波形和相应的红宝石 (ruby) 样品 ESR 谱. 实验结果表明, DPPH 的共振吸收峰出现在 10.590 T, 红宝石 (ruby)

样品中 Cr^{3+} 离子的三个共振吸收峰分别出现在 10.418 T, 10.832 T 和 11.249 T. 当前级放大器增益从 1 增加到 5 时, 共振吸收峰强度呈线性变化. 共振吸收峰磁场位置差为

$$\Delta H_1 = 10.832 - 10.418 = 0.414 \text{ T},$$

$$\Delta H_2 = 11.249 - 10.832 = 0.417 \text{ T},$$

测试结果与文献 [5] 报导的完全一致, 该文献的结果约为 $\Delta H = 0.42 \text{ T}$.

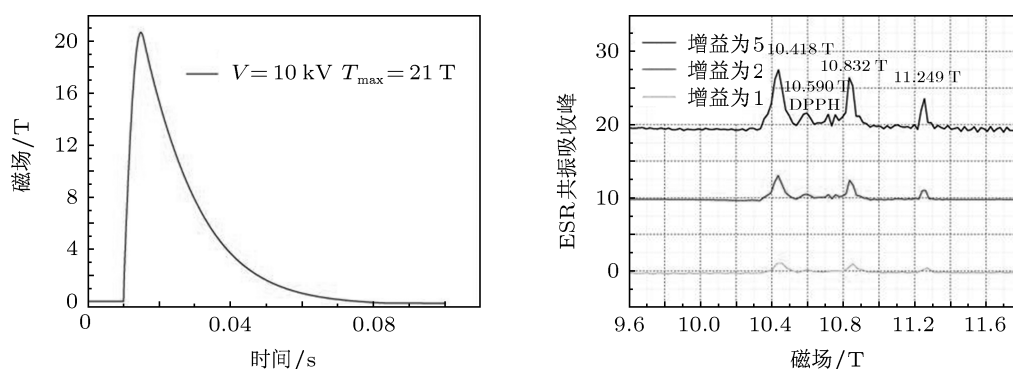


图 5 21 T 脉冲磁场波形和相应的 ESR 谱

4 结果与展望

国家脉冲强磁场科学中心 (筹) 已完成建设国内第一套脉冲强磁场高频 ESR 装置, 频率为 210—370 GHz, 样品温度为 2—300 K, 磁场强度为 0—50 T. 实验测试结果表明, 脉冲磁场波形稳定可靠; 液氦浴低温系统能够为样品提供稳定的最低达 2 K 的低温环境. 该装置的主要设备返波振荡器和 QMC 微波探测系统工作稳定, 在频率

为 300 GHz 实验中, 成功观察到红宝石 (ruby) 样品中 Cr^{3+} 离子的 ESR 谱. 强磁场高频 ESR 装置的后期建设将把波源频率扩展至 200 GHz 以下和 400 GHz 以上, 为化学、物理和生物等领域的广大科研人员提供一个强大的、开放的、公共的实验平台.

特别感谢日本东北大学金属材料研究所 H. Nojiri 教授在装置建设过程中的所给予的技术指导.

- [1] Barra A L, Chouteau G, Stepanov A, Rougier A, Delmas C 1999 *Eur. Phys. J. B* **7** 551
- [2] Vitkalov S A, Bowers C R, Simmons J A, Reno J L 2000 *Phys. Rev. B* **61** 5447
- [3] Ohta H, Okubo S, Kimura S, Tanaka T, Kikuchi H, Nagasawa H 2001 *Int. J. Infrared and Millimeter Waves* **22** 387

- [4] Li L, Ding H F, Peng T, Han X T, Xia Z C, Chen J, Duan X Z, Wang C, Pan Y, Vanacken J, Herlach F 2008 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **18** 596
- [5] Tatsukawa T, Shirai T, Imaizumi T, Idehara T, Ogawa I, Kaneraaki T 1998 *Int. J. Infrared and Millimeter Waves* **19** 859

Development of high-magnetic-field, high-frequency electronic spin resonance system*

Wang Shao-Liang[†] Li Liang Ouyang Zhong-Wen Xia Zheng-Cai
Xia Nian-Ming Peng Tao Zhang Kai-Bo

(Wuhan National High Magnetic Field Center, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

(Received 9 September 2011; revised manuscript received 29 September 2011)

Abstract

High-magnetic-field, high-frequency electronic spin resonance (ESR) facility has been first developed in Wuhan National High Magnetic Field Center, China. The facility can achieve a frequency range of 210—370 GHz, a temperature range of 2—300 K and magnetic fields up to 50 T. The ESR facility has been tested with a sample of ruby. Clear ESR spectra of Cr^{3+} ion are obtained.

Keywords: electronic spin resonance, pulsed high magnetic field, cryogenics

PACS: 76.30.-v, 07.55.Db, 07.20.Mc

* Project supported by the National Natural Science Fund for Distinguished Young Scholars of China (Grant No. 50888002) and the Program for the New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education of China (Grant No. NCET-10-0413).

[†] E-mail: wangshaoliang@mail.hust.edu.cn