

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **033873**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.12.04

(51) Int. Cl. **G01N 24/08 (2006.01)**

(21) Номер заявки
201700585

(22) Дата подачи заявки
2017.12.21

(54) **ЛАЗЕРНЫЙ СПЕКТРОМЕТР МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

(31) **2017140821**

(56) RU-C1-2483316
RU-C2-2186405

(32) **2017.11.23**

(33) **RU**

(43) **2019.05.31**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ "САНКТ-
ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ" (СПбГУ) (RU)**

(72) Изобретатель:

**Вербин Сергей Юрьевич, Запасский
Валерий Сергеевич, Козлов Глеб
Геннадьевич, Рыжов Иван Игоревич
(RU)**

(74) Представитель:

**Матвеев А.А., Матвеева Т.И., Леонов
И.Ф. (RU)**

(57) Изобретение относится к области спектроскопии магнитного резонанса и может быть использовано для решения широкого круга фундаментальных и прикладных задач физики твердого тела, фотоники, микроэлектроники, технологии чистых материалов и пр. В отличие от традиционных спектрометров магнитного резонанса предложенное изобретение позволяет исследовать магнитные свойства веществ, не возмущенных процедурой измерения. Дополнительная значимость заявленного устройства состоит в существенном упрощении конструкции спектрометра по сравнению с известными аналогами при одновременном расширении диапазона рабочих частот и при отсутствии требований к магнитной поляризации среды.

B1

033873

033873

B1

Изобретение относится к области спектроскопии магнитного резонанса и может быть использовано для решения широкого круга фундаментальных и прикладных задач физики твердого тела, фотоники, микроэлектроники, технологии чистых материалов и пр.

Спектроскопия магнитного резонанса представляет собой одно из важнейших направлений современной физики и технологии. Все известные спектрометры магнитного резонанса основаны на использовании высокочастотного электромагнитного поля, индуцирующего резонанс, и поэтому неизбежно содержат тракт высокой частоты в канале возбуждения. Резонанс наблюдается при совпадении частоты приложенного высокочастотного поля с частотой перехода между магнитными подуровнями системы. Проявлением резонанса могут служить как изменения характеристик высокочастотного поля (как в классических спектрометрах ЭПР и ЯМР), так и изменения свойств исследуемой среды (как, например, при оптическом детектировании магнитного резонанса).

Известны реализующие традиционный метод спектроскопии магнитного резонанса (с каналом высокочастотного возбуждения) на базе лазерно-поляриметрической техники регистрации сигнала способ оптического детектирования магнитного резонанса и устройство для его осуществления [2], которое является наиболее близким по решаемой задаче и принято в качестве прототипа.

Общим у известного устройства и заявляемого изобретения является то, что они состоят из блоков, включающих лазерный источник света, поляризационные элементы, тракт высокой частоты, магнит с исследуемым образцом, оптический детектор и устройство регистрации спектра. В обоих случаях используется поляриметрический принцип спектроскопической регистрации сигнала, возникающего в результате взаимодействия пучка лазерного излучения с образцом, что в отличие от традиционных неоптических методов регистрации ЭПР позволяет реализовать высокое пространственное разрешение.

Недостатком известного устройства является обязательное возбуждение исследуемых веществ через тракт высокой частоты, что делает процедуру измерения с помощью известного устройства и всех аналогичных спектрометров, построенных на основе традиционных методов спектроскопии магнитного резонанса, принципиально возмущающей свойства исследуемых веществ. В ряде случаев этот неустранимый недостаток традиционных спектрометров магнитного резонанса существенно ограничивает область и возможности его практического применения.

Техническим результатом заявленного изобретения является возможность исследования магнитных свойств веществ, невозмущенных процедурой измерения.

Указанный технический результат заявленного изобретения достигается перенесением тракта высокой частоты спектрометра в канал регистрации. В этом случае резонанс обнаруживается по поведению спектра спонтанных шумов намагниченности равновесной спиновой системы. Идея предлагаемого спектрометра базируется на эффекте магнитного резонанса в спектре шумов фарадеевского вращения, который был впервые продемонстрирован экспериментально Е.Б. Александровым и В.С. Запасским в 1981 году [1]. Указанный эффект проявляется в виде особенностей спектра мощности шумов вращения плоскости поляризации светового пучка прошедшего через образец (или отраженного от образца) на частоте магнитного резонанса. Эти особенности и представляют собой спектр спонтанного (то есть, ничем не возмущенного) магнитного резонанса исследуемой системы.

Сущность заявляемого изобретения иллюстрируется фиг. 1 и 2.

На фиг. 1 представлена блочная схема традиционного лазерного спектрометра магнитного резонанса, который содержит лазерный источник света 1, входной поляризационный элемент 2, через который свет 3 от лазерного источника проходит на образец исследуемого вещества 4, размещенный в магните 5, тракт высокой частоты 6, через который осуществляется высокочастотное возбуждение исследуемого образца, поляризационный элемент регистрации 7, через который вторичное излучение 8 от образца проходит на оптический детектор 9, и устройство регистрации спектра 10.

Мощность поступающего на образец высокочастотного поля обычно модулируется, и поляриметрический сигнал балансного фотодетектора регистрируется на частоте этой модуляции в условиях сканирования приложенного к образцу магнитного поля. При этом магнитный резонанс наблюдается как особенность полевой зависимости регистрируемого поляриметрического сигнала.

На фиг. 2 представлена блочная схема лазерного спектрометра спонтанного магнитного резонанса. Заявленное изобретение содержит лазерный источник света 1, входной поляризационный элемент 2, через который свет 3 от лазерного источника проходит на образец 4, размещенный в магните 5, поляризационный элемент регистрации 6, через который вторичное излучение 7 от образца проходит на оптический детектор 8, тракт высокой частоты 9 и устройство регистрации спектра 10.

Основное конструктивное отличие предлагаемого изобретения - лазерного спектрометра спонтанного магнитного резонанса - от описанного выше традиционного лазерного магнитного спектрометра состоит в том, что тракт высокой частоты располагается на выходе оптического детектора и служит для передачи высокочастотного сигнала в блок его обработки. При этом регистрируемый высокочастотный сигнал формируется спонтанными шумами термодинамически равновесной системы. В традиционных спектрометрах магнитного резонанса тракт высокой частоты располагается на выходе генератора высокочастотного поля и служит для доставки высокочастотной энергии на образец.

Работа заявляемого изобретения осуществляется следующим образом (фиг. 2).

Линейно-поляризованный лазерный пучок, прошедший через исследуемый образец, помещенный во внешнее (как правило, поперечное) магнитное поле, проходит через поляризационный элемент регистрации и попадает на оптический детектор, расщепляется поляризационным светоделителем на две ортогонально поляризованные компоненты и поступает на вход балансного детектора, подавляющего избыточные световые шумы, скоррелированные в двух каналах, и удваивающего поляризационные шумы, антикоррелированные в двух каналах.

Лазерный луч фокусируется на образце для увеличения шумового сигнала, возрастающего с уменьшением числа частиц в световом пучке. Выходной сигнал балансного оптического детектора обычно поступает на вход широкополосного спектроанализатора, с помощью которого он оцифровывается, подвергается быстрому преобразованию Фурье, и получаемый в результате спектр копируется в реальном времени. Такая схема позволяет существенно повысить чувствительность широкополосных поляриметрических измерений.

Физика магнитного резонанса в спектре шумов фарадеевского вращения состоит в следующем. Магнитные моменты любого парамагнетика находятся в постоянном движении, а намагниченность любого конечного объема парамагнетика, в силу конечного числа содержащихся в нем элементарных моментов (спинов) неизбежно флуктуирует. Эти флуктуации можно наблюдать путём детектирования флуктуации угла вращения плоскости поляризации света ("фарадеевского вращения"), прошедшего через этот парамагнетик (или отразившегося от него). Корреляционные характеристики этих флуктуаций (шумов) отражаются в их спектре и содержат информацию о спиновой динамике системы. Наиболее интересную информацию о динамике спиновой системы может дать спектр шумов вращения плоскости поляризации света, распространяющегося в среде, помещенной в поперечное магнитное поле. В этом случае любая флуктуационная компонента намагниченности, направленная вдоль волнового вектора светового пучка, прецессируя вокруг приложенного магнитного поля на ларморовой частоте, будет создавать знакопеременную проекцию шумовой намагниченности на направление светового луча и приводить к возникновению осциллирующего сигнала вращения плоскости поляризации на частоте ларморовой прецессии. В результате, спектр шумов фарадеевского вращения обнаружит пик на частоте ларморовой прецессии, ширина которого будет определяться поперечной (фазовой) релаксацией спиновой системы. Иначе говоря, спектр шумов фарадеевского вращения в этих условиях, обнаружит спектр магнитного резонанса исследуемой системы.

Важным достоинством рассматриваемого изобретения - лазерного спектрометра магнитного резонанса, - наряду с невозмущающим характером измерительной процедуры, является возможность детектирования магнитного резонанса в отсутствие магнитной поляризации среды, когда населенности магнитных подуровней оказываются равными или почти равными. В этом случае стандартный метод оптического детектирования ЭПР (как, впрочем, и все методы традиционной ЭПР-спектроскопии) оказывается не применимым, тогда как спектроскопия спонтанного магнитного резонанса позволяет с тем же успехом проводить измерения в предельно низких магнитных полях или при предельно высоких температурах (пока ширина линии резонанса не становится сопоставимой с резонансной частотой).

Интересно, что диапазон частот магнитного резонанса, доступных лазерной спектроскопии спиновых шумов, никак не ограничивается полосой частот фотодетектора и при использовании в качестве источника пробного излучения лазера в режиме синхронизации мод, генерирующего импульсы субпикосекундной длительности, может достигать области ТераГерц [3, 4].

Заявленное изобретение было апробировано в лабораторных условиях Санкт-Петербургского государственного университета в режиме реального времени.

В результате экспериментов было подтверждено достижение указанного технического результата: спектры магнитного резонанса легированных полупроводниковых структур были зарегистрированы в условиях их оптического зондирования в области прозрачности, т.е. в условиях когда зондирующий световой поток не вызывает в среде реальных оптических переходов и, тем самым, измерительная процедура является невозмущающей.

Как показали результаты апробации, которые представлены примером, заявленное изобретение позволяет эффективно проводить измерения спектров электронного парамагнитного резонанса полупроводниковых структур в широком диапазоне магнитных полей и частот резонанса. Невозмущающий характер измерительной процедуры был подтвержден отсутствием зависимости результатов измерений от интенсивности пробного лазерного пучка.

Пример.

Изобретение было опробовано на объемном образце арсенида галия, легированного кремнием, с концентрацией носителей заряда $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Образец имел толщину 300 мкм. Спектры магнитного резонанса были зарегистрированы в диапазоне частот от 30 МГц до 18 ГГц в магнитных полях до 3 Тл с использованием титан сапфирового лазера в режиме свободной генерации и в режиме синхронизации мод.

Технико-экономическое обоснование эффективности заявляемого изобретения состоит в реализации принципиально невозмущающего метода спектроскопии магнитного резонанса, представляющего особый интерес при диагностики свойств полупроводниковых наноструктур современной электроники и фотоники. Уникальность предлагаемого изобретения также определяется недоступной для всех стан-

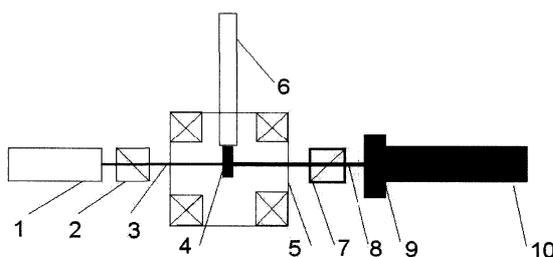
дартных спектрометров возможностью регистрации магнитного резонанса при отсутствии магнитной поляризации среды. Кроме того, важными достоинствами предлагаемого изобретения являются простота и связанное с ней удешевление конструкции спектрометра, не содержащего источника высокочастотного возбуждения образца, а также возможность значительного расширения рабочего диапазона частот путем использования лазерных источников в режиме синхронизации мод.

Список использованной литературы:

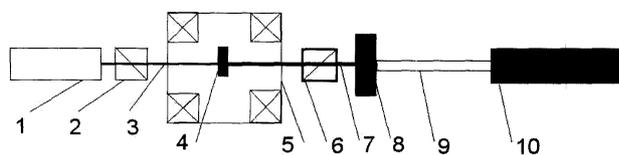
- 1) Е.Б. Александров и В.С. Запасский// "Магнитный резонанс в спектре шумов фарадеевского вращения", ЖЭТФ, т. 81, вып.1 (7), с. 132-138, 1981.
- 2) Р.А. Бабунц, А.А. Солтамова, А.Г. Бадалян, Н.Г. Романов, П.Г. Баранов // "Способ оптического детектирования магнитного резонанса и устройство для его осуществления"//Патент RU 2483316 (заявка № 2011147908/28, от 24.11.2011), (прототип)
- 3) S. Starosielec and D. Hogele// "Ultrafast spin noise spectroscopy"//Appl. Phys. Lett. 93, 051116 (2008).
- 4) G. Muller, D. Schuh, J. Hubner and M. Oestreich// "Electron-spin relaxation in bulk GaAs for doping densities close to the metal-to-insulator transition"//Phys. Rev. B 81, 075216 (2010).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Лазерный спектрометр магнитного резонанса для исследования свойств веществ, не возмущенных процедурой измерения, который содержит лазерный источник света, входной поляризационный элемент, через который свет от лазерного источника проходит на образец, размещенный в магните, поляризационный элемент регистрации, через который вторичное излучение от образца проходит на оптический детектор, устройство регистрации спектра и тракт высокой частоты, отличающийся тем, что тракт высокой частоты расположен между оптическим детектором и устройством регистрации спектра.



Фиг. 1



Фиг. 2



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2