

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

УДК 539.143.43

© В. И. Тарханов, В. С. Тутыгин

**ПРИБОРНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ПОИСКА
И ИССЛЕДОВАНИЯ СИГНАЛОВ ЯМР
В МАГНИТОУПОРЯДОЧЕННЫХ ВЕЩЕСТВАХ**

Описывается приборный комплекс, который позволяет вести поиск и исследование сигналов ЯМР в нанокompозитных магнитоупорядоченных веществах или в массивных образцах магнитоупорядоченных веществ при неблагоприятных условиях эксперимента. Комплекс предназначен для работы в интервале частот от 10 до 800 МГц с быстрой оцифровкой и когерентным накоплением сигналов в двух режимах работы: в режиме спинового эха и в режиме стохастического ЯМР. Приведены примеры экспериментально наблюдавшихся эхо-сигналов. После некоторой доработки комплекс может оказаться полезным для экспресс-анализа продуктов, полупродуктов и сырья в технологических процессах черной и цветной металлургии.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее перспективных направлений физики конденсированных сред в настоящее время является изучение нанокompозитов. Это объясняется тем, что исследования в этой области могут дать сведения, весьма важные для фундаментальной науки, а также привести к получению материалов с принципиально новыми свойствами. Нанокompозиты — это материалы, состоящие из нескольких компонентов, часть которых находится в ультрадисперсном состоянии. Характерные размеры частиц диспергированной фазы (как на то указывает сама приставка *нано-*) имеют порядок в нескольких десятков атомных радиусов, а саму эту фазу и называют наноструктурой.

В 1995 г. группа сотрудников ряда высших учебных заведений и Академии наук¹ разработала программу совместной деятельности по проблеме "Оксидные наноструктуры в пористых средах", которая получила поддержку фонда "Интеграция".²

Мы занимались поиском новых материалов преимущественно среди магнитоупорядоченных веществ, "измельченных" до частиц таких размеров, которые уже не могут считаться макроскопическими, но еще не так малы, как индивидуальные

атомы. Ожидалось, что все физические свойства, в частности магнитные, претерпят при этом весьма существенные изменения. Однако характер и направление этих изменений предсказать было трудно ввиду крайне малой изученности материалов этого класса.

**НЕОБХОДИМОСТЬ В РАЗРАБОТКЕ НОВОЙ
АППАРАТУРЫ**

Эксперименты сводились к поиску сигналов ЯМР, изучению ЯМР-спектров и магнитным измерениям на этих материалах. Особенность указанных экспериментов состоит в том, что они требуют чрезвычайно чувствительной аппаратуры из-за крайне малых количеств вещества, с которым приходится работать.

Хотя в начале работ у участников проекта имела стандартная радиоспектроскопическая аппаратура, в силу указанных выше причин возникла необходимость ее модернизации, прежде всего повышения чувствительности и расширения диапазона доступных частот. Основной путь улучшения характеристик оборудования мы видели в применении широкополосных приемных и передающих устройств, реализации методов фазового детектирования и в сопряжении приемного тракта со специально разработанными цифровыми системами, позволяющими проводить обработку и накопление слабых сигналов.

В результате нами был разработан и создан приборный комплекс для поиска и исследования сигналов ЯМР в магнитоупорядоченных веществах в диапазоне частот от 10 до 800 МГц

¹ Санкт-Петербургского государственного политехнического университета (СПбГПУ), Санкт-Петербургского государственного университета (СПбГУ), Института точной механики и оптики (СПбГИТМО) и Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН.

² Проект № 679 от 1996 г., позднее проект А 0142, направление 8.

с быстрой оцифровкой (25 нс АЦП) и когерентным накоплением сигналов.

ОСНОВНЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К РАЗРАБАТЫВАЕМОМУ ИЗМЕРИТЕЛЬНОМУ ЯМР-КОМПЛЕКСУ

Основные технические параметры комплекса выбраны из следующих соображений.

Приборный комплекс предназначен для работы с образцами малых размеров или при неблагоприятных условиях регистрации сигналов ЯМР: малое отношение сигнал/шум, малый коэффициент заполнения приемного контура, малая добротность приемного контура, широкие линии резонанса, смещение резонансных линий относительно частоты их наблюдения в макроскопических образцах. Именно эти условия типичны в задачах исследования образцов новых наноструктурных материалов с наличием магнитоупорядоченной фазы.

Известно, что магнитное упорядочение возникает за счет кристаллической структуры ионов, имеющих неспаренный электрон на одной из внутренних оболочек. Простейшими из таких ионов являются атомы группы железа. В обычном макроскопическом состоянии для ядер этих атомов характерны частоты от 30 до 650 МГц. Значения этих частот могут значительно сдвигаться в зависимости от температуры и от самой структуры образца. Поэтому при работе с такими ядрами в оксидных наноструктурах можно ожидать сдвигов частоты в десятки и сотни мегагерц.

Магнитное упорядочение электронных спинов кристаллической структуры создает сильные внутренние локальные магнитные поля на ядрах, обладающих магнитным моментом. Поэтому внешнего статического магнитного поля не требуется для наблюдения магнитного резонанса. Однако значения этих полей, во многом определяемые структурой материала и технологией его изготовления, могут существенно отличаться от аналогичных значений в макроскопических образцах.

Комплекс рассчитан на работу с широкими линиями резонанса. Это означает, что сигналы спада свободной индукции и эха будут быстро затухать из-за сильной неоднородности внутренних локальных магнитных полей на ядрах. То есть их протяженность во времени будет невелика. Это требует применения быстродействующих устройств регистрации.

Хотя искомая спектроскопическая информация может быть с равным успехом получена как из сигналов спада свободной индукции (ССИ), так и из сигналов спинового эха, предпочтение отдается эхо-сигналам. Задержка их во времени относительно мощных возбуждающих радиоимпульсов

позволяет приемнику восстановить свою чувствительность после насыщения. Однако для формирования эхо-сигналов обязательно нужна некоторая нелинейность в системе.

Обычно эта нелинейность обеспечивается большим коэффициентом усиления при переносе внешнего радиочастотного магнитного поля на ядра за счет упорядоченной электронной спиновой системы. Наиболее высок коэффициент усиления на ядрах в доменных границах.

В нанокompозитных магнитоупорядоченных материалах вероятность появления доменной структуры уменьшается и коэффициент усиления падает. При этом может возникнуть ситуация, когда амплитуды прикладываемых импульсов, достаточной для возбуждения сигналов спинового эха в макроскопических образцах, окажется недостаточно для вывода в нелинейный режим нанокompозитных образцов. В этом случае отсутствие эхо-сигналов еще не означает отсутствия эффекта магнитного резонанса, и для его регистрации придется применять методы стохастического ЯМР [1].

Для стохастического ЯМР характерен режим слабого возбуждения ядерной спиновой системы, когда принцип суперпозиции для неколлинеарных составляющих результирующего магнитного поля еще не нарушается и результат возбуждения определяется спектром радиоимпульса. Возбуждение осуществляют периодически повторяющимся длинным широкополосно модулированным радиоимпульсом, спектр которого близок к спектру белого шума. Регистрирующее устройство записывает как этот возбуждающий сигнал, так и отклик образца на этот сигнал после его выключения. Последующая корреляционная обработка и накопление ее результатов позволяют выделить из-под шума слабые сигналы ЯМР и определить их спектр. В данном случае энергия возбуждения будет определяться произведением длительности импульса на его амплитуду. При достаточно большой длительности (десятки–сотни микросекунд) можно применять импульсы малой амплитуды, при которых приемник удастся защитить от насыщения.

Перечисленным выше требованиям не удовлетворяет ни один из промышленно выпускаемых спектрометров, которые, как правило, рассчитаны на работу с конкретным видом ядер при конкретном значении внешнего статического магнитного поля. При разработке комплекса мы учли опыт создания аналогичной аппаратуры другими исследователями [2, 3].

СТРУКТУРА РАЗРАБОТАННОГО КОМПЛЕКСА

Структурная схема комплекса, работающего в режиме регистрации эхо-сигналов, представлена на рис. 1.

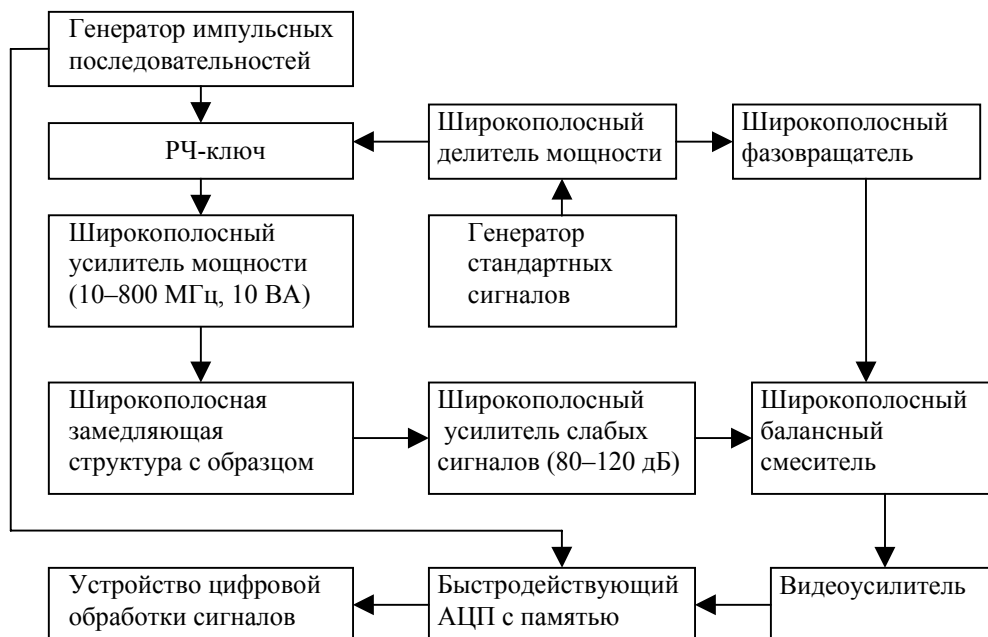


Рис. 1. Структурная схема приборного комплекса для поиска и исследования сигналов ЯМР в магнитоупорядоченных веществах

Комплекс позволяет работать в двух принципиально различных режимах: режиме спинового эха и режиме стохастического ЯМР.

Важным элементом приборного комплекса является двухканальный накопитель сигналов спинового эха на базе компьютера IBM PC/AT и специально спроектированной платы быстродействующего двухканального АЦП с памятью 64 Кбайт в каждом канале. Накопитель обеспечивает возможность регистрации сигналов спинового эха при частоте отсчетов до 40 МГц и накопления при частоте повторения до 1 кГц. Максимальное количество отсчетов по каждому каналу — 65 536. При практически целесообразном количестве накоплений до 1000 и количестве отсчетов 1024 на получение накопленного сигнала затрачивается несколько секунд.

Использование компьютерных средств регистрации и обработки сигналов спинового эха позволяет вести обработку накопленных данных с помощью мощных компьютерных программ известных математических оболочек.

Наличие двух каналов регистрации и накопления позволяет одновременно регистрировать сложные шумовые и шумоподобные сигналы на входе и на выходе узла резонансного взаимодействия электромагнитного поля с веществом. Корреляционная обработка этих сигналов с после-

дующим когерентным накоплением позволяет использовать методы стохастического ЯМР в тех случаях, когда амплитуды возбуждающих радиоимпульсов и эффекты их усиления электронной спиновой системой самого образца оказываются недостаточными для формирования эхо-сигналов.

КОМПЬЮТЕРНЫЕ ПРОГРАММЫ АНАЛИЗА СИГНАЛОВ

Исследование нанокompозитных объектов методами ЯМР приводит к необходимости распознавания слабых эхо-сигналов, лежащих, как правило, значительно (на 20 дБ и более) ниже уровня шумов. Общепринятый подход для распознавания наличия эхо-сигнала в зарегистрированном сигнале основан на многократном повторении эксперимента и синхронном накоплении эхо-сигналов. Необходимое количество накоплений при этом может быть весьма значительным — от 1000 до 10 000. Для сокращения необходимого количества накоплений предложен и опробован метод обнаружения периодической составляющей, основанный на быстром преобразовании Фурье (БПФ). С этой целью разработан компьютерный анализатор спектров, в котором совмещены функции регистрации, когерентного накопления сигналов и БПФ.

В состав аппаратуры компьютерного анализатора спектров входит компьютер Pentium II со встроенной платой двухканального быстродействующего АЦП с памятью ADC-402. Программное обеспечение написано на языке Си и рассчитано на функционирование в среде LabWindows/СVI.

Проведенные исследования показали, что поиск сигналов ЯМР в неизвестных магнитоупорядоченных веществах значительно ускоряется при использовании режима анализа спектра сигнала по БПФ в сочетании с когерентным накоплением результатов измерений. Испытания проводились при различном количестве периодов в эхо-сигнале, от 1 до 127, что соответствует реальному эхо-сигналу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Описанный выше приборный комплекс был испытан на измерении основных параметров ряда известных магнитоупорядоченных веществ: образцов литиевого феррита, как обогащенного до 85 %, так и не обогащенного изотопом ^{57}Fe , в виде колец, стержней и порошка, образцов кобальтовых пленок на стеклянной подложке, кристаллов бората железа. Особое внимание уделялось изучению режимов работы, связанных с когерентным накоплением сигнала, а также другим способам увеличения отношения сигнал/шум.

В качестве примера ниже приводятся некоторые результаты проведенных экспериментов.

Сигнал первичного эха в образце необогащенного литиевого феррита LiFe_5O_8 , полученный с помощью накопителя, представлен на рис. 2.

Он получен при следующих условиях: длительность импульсов — 1 мкс; задержка между импульсами — 50 мкс; количество накоплений — 256; частота отсчетов — 10 МГц; резонансная частота — 67 МГц.

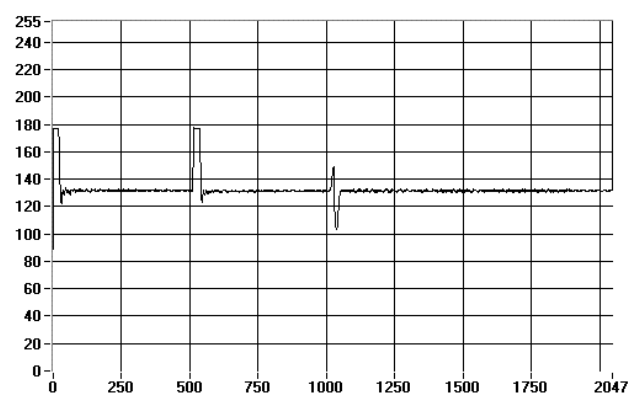


Рис. 2. Первичное спинное эхо в образце литиевого феррита

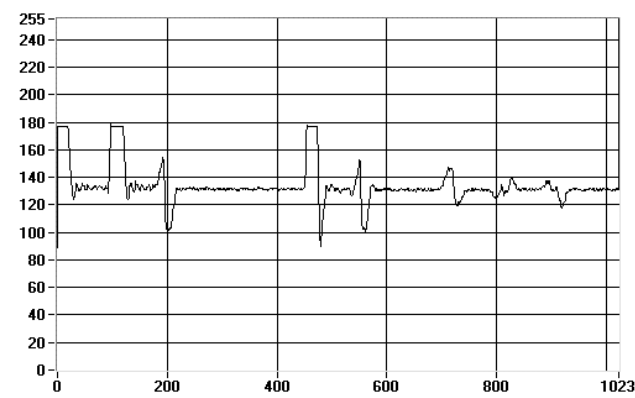


Рис. 3. Стимулированное эхо в образце литиевого феррита

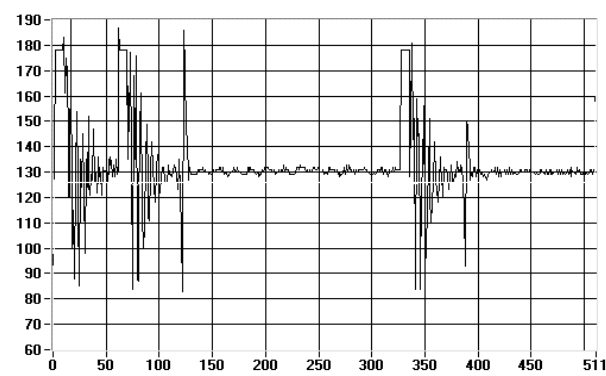


Рис. 4. Эхо в кобальтовой пленке

Накопление позволило избавиться от сильного некогерентного фона УКВ-радиостанций, работающих в диапазоне частот проводимых измерений. Усреднение выборок отсчетов занимает определенное машинное время. Например, для реализации 256 накоплений, как в данном случае, необходимо время порядка 20–25 с. Приходится идти на компромисс между улучшением отношения сигнал/шум и удлинением времени эксперимента. Как показывает практика, это вполне оправдано, поскольку почти всегда существует оптимальное количество накоплений, превышение которого не приносит ощутимого улучшения качества. Время релаксации T_2 составило 711 мкс, что является типичной величиной для литиевого феррита.

На рис. 3 представлен режим формирования сигнала стимулированного эха в том же образце. Здесь также хорошо видны побочные процессы формирования сигналов первичного эха, вызывае-

мые разными парами импульсов. Количество накоплений, как и ранее, равно 256.

На рис. 4 представлена осциллограмма сигналов первичного и стимулированного эха на образце из тонкой кобальтовой пленки. Толщина пленки составляет порядка 1000 ангстрем, что меньше толщины скин-слоя на частоте резонанса. Поэтому весь объем образца подвергается возбуждению и участвует в формировании когерентных откликов спиновой системы. Кобальт имеет 100 %-й магнитный изотоп ^{59}Co . Измеренное значение времени поперечной релаксации T_2 составило 13.2 мкс, что значительно меньше, чем для образцов литиевого феррита. Время продольной релаксации T_1 оказалось равным 86 мкс. Осциллограмма получена при следующих условиях: резонансная частота — 217 МГц; длительность возбуждающих импульсов — 0.15 мкс; задержка между 1-м и 2-м импульсами — 10 мкс; задержка между 1-м и 3-м импульсами — 60 мкс; количество накоплений — 128.

Борат железа FeBO_3 имеет узкую резонансную линию (и соответственно широкий сигнал во временной области, в которой мы регистрируем отклик). Из-за этого наблюдать эхо-сигналы удается только по биениям, образующимся вблизи резонансной частоты.

Оптимальная амплитуда импульсов достигается без применения усилителя мощности при индуктивной связи с контуром. Большая ширина и малая амплитуда эхо-сигнала затрудняют его обнаружение. Здесь в полной мере можно оценить возможности когерентного накопления. Серия осциллограмм спинового эха на борате железа с разным количеством накоплений (10, 128, 512 и 8192 соответственно) представлена на рис. 5.

Как можно заметить, необходимое усиление приемного тракта таково, что уровень шума сравним или превосходит уровень сигнала, и при количестве накоплений, меньшем 128, определить наличие эхо-сигнала затруднительно.

Резонансная частота в борате железа сильно флуктуирует в зависимости от температуры, поэтому, производя большое число накоплений, можно наблюдать изменение формы биений и, следовательно, уменьшение итоговой амплитуды накопленного сигнала. Последняя осциллограмма из этой серии является наилучшей. Она снята при длительности импульсов 0.1 мкс и задержке между импульсами 17 мкс.

Время поперечной релаксации образца, оцененное с помощью накопителя, составляет 61 мкс. Резонансная частота, определяемая по нулевым биениям, флуктуировала в интервале 46–47 МГц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Созданный приборный комплекс может оказаться полезным для исследования не только на-

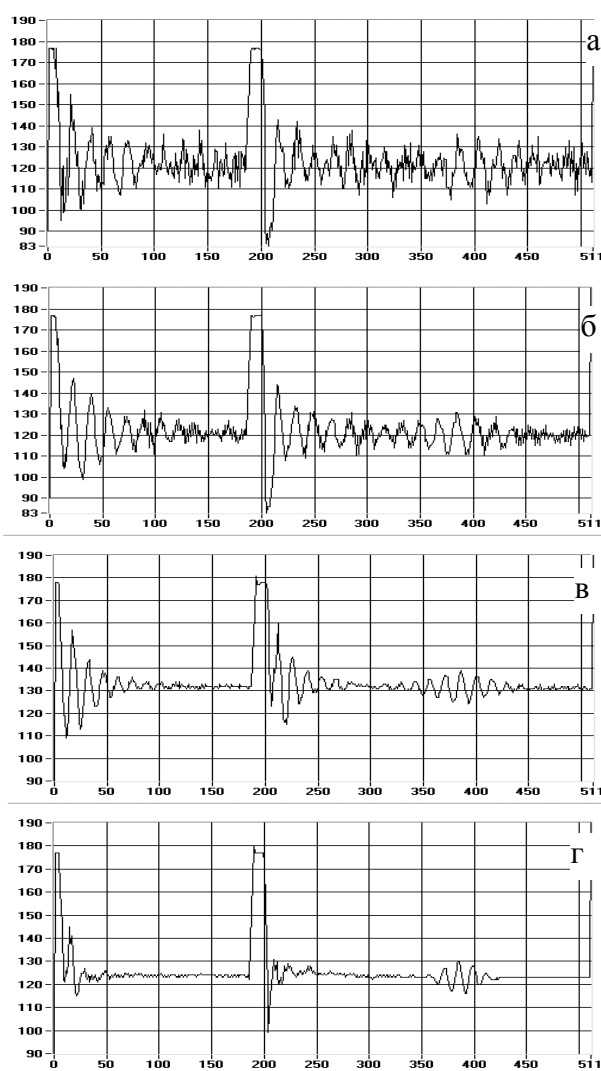


Рис. 5. Эхо в борате железа. а–г — количество накоплений: 10, 128, 512 и 8192 соответственно

ноструктурных объектов, но и других магнитных материалов с неблагоприятными условиями наблюдения, таких как образцы руд, содержащих элементы группы железа, образцы продуктов, полупродуктов и сырья черной и цветной металлургии. Он пригоден также для регистрации ядерного квадрупольного резонанса.

Потребность в таком приборе в условиях производства цветных металлов объясняется следующими обстоятельствами.

В технологических процессах производства цветных металлов наличие в сырье, полупродуктах и продуктах элементов группы железа является нежелательным. Их удаление зависит от вида химического соединения, в котором они находятся. Поэтому на разных этапах технологического процесса берутся пробы полупродуктов и подвер-

гаются химическому экспресс-анализу. На каждый экспресс-анализ отводится от 30 мин до 4 ч, и по его результатам проводится коррекция технологического процесса за счет добавления в плавильную печь того или иного химического соединения. Обычно в результате экспресс-анализа получают данные о наличии элементов группы железа в исследуемых образцах. Но данные о том, в каких соединениях они находились, теряются.

Поскольку ЯМР в магнитоупорядоченных веществах наблюдается в локальных магнитных полях, создаваемых упорядоченной электронной спиновой системой, и зависит от структуры кристаллов, по спектрам ЯМР можно было бы сразу сказать, в каком именно виде (окисел, соль, чистый металл) содержится тот или иной элемент группы железа. В частности, известно, что ядра ^{57}Fe дают спектры в диапазоне 45–85 МГц, в зависимости от вида химического соединения, в котором они находятся [4].

Разработка и создание компактной приставки к обычному компьютеру, который сегодня можно найти в любой лаборатории и в любом цехе, позволили бы значительно ускорить процесс выборочной диагностики хода технологического процесса и повысить информативность его результатов. Экономический эффект от внедрения такого прибора мог бы выражаться в снижении себестоимости получения высококачественных сплавов

цветных металлов, в экономии энергоносителей, сырья, химических реактивов и рабочего времени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Blumich B.* Stochastic NMR Spectroscopy // *Bull. Magn. Reson.* 1985. N 7. P. 5–26.
2. *Berger H.* Kernresonanz-Elektronik Für hohe Messfrequenzen. Impulstechnische und frequenzvariable Messung schmaler und breiter Resonanzlinien: Diss. dokt. Ing. Abt. Electrotehn. Ruhr-Univ. Bochum, 1974. 121 s.
3. *Webber G.D., Riedi P.C.* Broad band NMR spectrometer for the study of hyperfine fields in ferromagnetic materials // *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 1981. V. 14. P. 1159–1163.
4. *Туров Е.А., Петров М.П.* Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках. М.: Наука, 1969. 260 с.

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

Материал поступил в редакцию 7.10.2002.

INSTRUMENTAL SETUP FOR NMR INVESTIGATIONS IN MAGNETICALLY ORDERED SUBSTANCES

V. I. Tarkhanov, V. S. Tutugin

Saint-Petersburg State Polytechnic University

An instrumental setup is described which permits one to look for and investigate NMR signals in nanocomposite magnetically ordered substances or in bulk ones under improper experimental conditions. The setup is designed to operate in a frequency range from 10 MHz to 800 MHz using fast digital data acquisition and coherent storage in two different modes: spin echo mode and stochastic NMR mode. Several examples of detected echo signals are included. After some modifications the setup could be used for express-evaluation of products, semi-products and raw materials in metal smelting processes of ferrous and non-ferrous metallurgy.