Письма в ЖЭТФ, том 104, вып. 5, с. 325 – 328

Аномальная ядерная спин-решеточная релаксация ^{3}He в контакте с упорядоченным аэрогелем Al_2O_3

Е. М. Алакшин[+1)], *М. Ю. Захаров*[+], *А. В. Клочков*[+], *В. В. Кузьмин*[+], *К. Р. Сафиуллин*[+], *А. А. Станиславовас*[+], *М. С. Тагиров*[+*]

[+]*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт Физики, 420008 Казань, Россия*

[*]*Институт перспективных исследований АН РТ, 420011 Казань, Россия*

Поступила в редакцию 11 июля 2016 г.

После переработки 22 июля 2016 г.

Методом импульсного ядерного магнитного резонанса (ЯМР) исследована спин-решеточная релаксация ^{3}He в контакте с нитевидным упорядоченным Al_2O_3 аэрогелем при температуре 1.6 K в полях 0.1–0.5 Тл. Обнаружен дополнительный механизм релаксации ^{3}He в аэрогелях и показано, что данный механизм релаксации не является поверхностным. Выдвинута гипотеза о влиянии собственных парамагнитных центров на релаксацию газообразного ^{3}He.

DOI: 10.7868/S0370274X16170069

Изучение спиновой кинетики ^{3}He в контакте с твердотельными субстратами является фундаментальной задачей физики низких температур. Первые эксперименты, показывающие определяющую роль адсорбированного слоя в ядерной магнитной релаксации жидкого ^{3}He, были выполнены в 1970-х гг. предыдущего столетия [1–3]. В большинстве экспериментов наблюдались практически линейные зависимости времени релаксации продольной намагниченности ^{3}He от магнитного поля и слабые зависимости от температуры. Систематические исследования [4, 5] времен релаксации ^{3}He в пористых средах показали аномально короткие времена релаксации по сравнению с объемным жидким ^{3}He. Была показана существенная роль в релаксации атомов ^{3}He, находящихся в адсорбированном слое, и предложена модель диполь-дипольной релаксации ^{3}He за счет движения атомов в адсорбированном слое. Теоретическая модель была разработана Кауэном [6], которая качественно описывала характер полевых и температурных зависимостей ядерной магнитной релаксации ^{3}He для большинства экспериментальных данных в различных субстратах. Подтверждение этой модели и исследование ядерной магнитной релаксации на поверхности различных субстратов представляет интерес и в последнее время [7, 8].

Ранее авторами настоящей работы были проведены систематические исследования ядерной магнитной релаксации ^{3}He в контакте с силикатными аэрогелями [9–11]. Была подтверждена определяющая роль адсорбированного слоя в процессах релаксации газообразного и жидкого ^{3}He.

Известно, что аэрогель в качестве примеси влияет на фазы сверхтекучего ^{3}He [12, 13]. В последнее время актуальным является исследование сверхтекучего ^{3}He в контакте с анизотропными аэрогелями [14–16].

В данной работе методами импульсного ЯМР была исследована спин-решеточная релаксация ^{3}He в контакте с упорядоченным аэрогелем Al_2O_3 "Nafen-90" (ANF Technology Ltd, Таллинн, Эстония). Основные параметры образца: диаметр 0.5 см, длина 2.5 см, диаметр волокон 8 нм, плотность 90 мг/см^3, расстояние между волокнами 50–80 нм. Образец представлял из себя цилиндр с осью вдоль волокон аэрогеля. Волокна аэрогеля были расположены перпендикулярно постоянному магнитному полю. Фотография образца, полученная методом электронной сканирующей микроскопии, представлена на рис. 1.

ЯМР эксперименты проводились на импульсном спектрометре лабораторного изготовления [17] при температуре 1.6 K, достигнутой с помощью откачки паров жидкого гелия, во внешнем магнитном поле 0.1–0.5 Тл. Образец помещался в ампулу из пирекса (внешний диаметр 6 мм), ампула герметично соединялась с системой газовых коммуникаций ^{3}He. Концентрация примеси ^{4}He в ^{3}He не превышала 0.018 %. Непосредственно перед каждым экспериментом образец очищался многократной циклической промывкой газообразным ^{4}He при температуре 370 K с по-

1)e-mail: alakshin@gmail.com

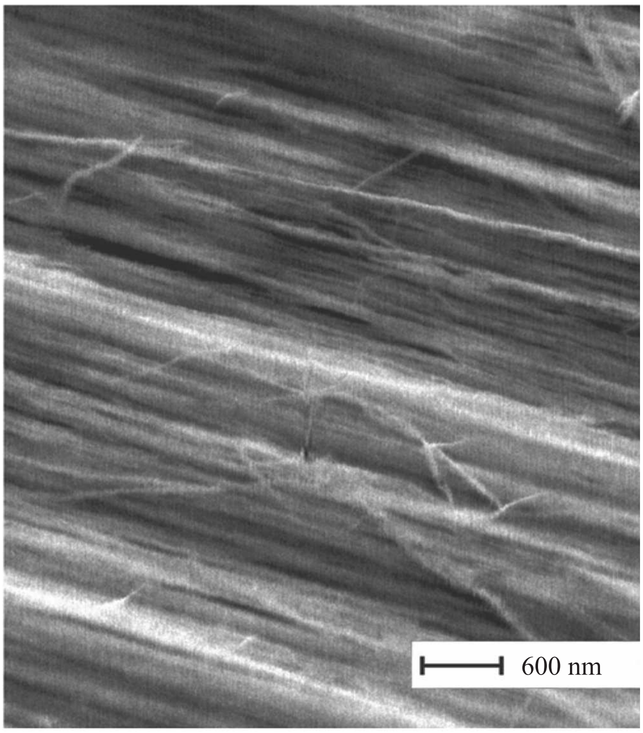

Рис. 1. Изображение образца упорядоченного аэрогеля Al_2O_3 "Nafen-90" (ANF Technology Ltd, Таллинн, Эстония), полученное методом электронной сканирующей микроскопии

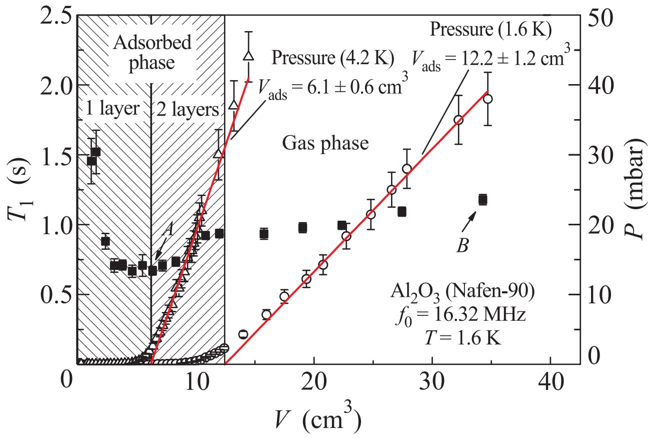

Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимость времени спин-решеточной релаксации T_1 от количества ^{3}He в аэрогеле на частоте 16.32 МГц при $T = 1.6$ К (■). Штриховкой разделены области заполнения первого и второго адсорбированных слоев. A – время релаксации T_1 ^{3}He в заполненном первом слое; B – время релаксации T_1 ^{3}He в газовой фазе при давлении 38 мбар. Зависимости давления от количества ^{3}He в ориентированном Al_2O_3 аэрогеле при температурах △ – 4.2 К, ○ – 1.6 К (красные линии – аппроксимации линейного участка зависимости с целью определения объемов адсорбированных слоев)

следующей откачкой до давления 10^{-2} мбар. Соленоидальная однослойная медная катушка длиной 2.5 см была намотана через виток на поверхность ампулы. Толщина медного провода 0.25 мм. Согласование с приемно-передающим трактом спектрометра ЯМР осуществлялось по емкостной схеме с "горячим" конденсатором для возможности перестройки частоты во время эксперимента.

Измерение времен спин-решеточной релаксации T_1 ядер ^{3}He осуществлялось методом "насыщение–восстановление" путем детектирования амплитуды спинового эха ($\pi/2-t-\pi/2-400$ мкс$-\pi$, длительность $\pi/2$ импульса составляла 5 мкс, времена спин-спиновой релаксации T_2 ядер ^{3}He лежали в диапазоне 1.3–4.8 мс). Неоднородность магнитного поля на размерах образца составляла менее 1 Гс, при этом характерная ширина сигнала спинового эха на полувысоте в газовой фазе была порядка 80 мкс.

Непосредственно перед изучением спин-решеточной релаксации ^{3}He в контакте с аэрогелем Al_2O_3 были измерены зависимости давления газа ^{3}He от количества ^{3}He, введенного в экспериментальную ячейку (рис. 2). Были проведены измерения и определены объемы адсорбированных слоев: 6.1 ± 0.6 см^3 (монослой) при 4.2 К и 12.2 ± 1.2 см^3 при 1.6 К (см. методику, например, [18]). Измерения были проведены с помощью датчика давления Pfeiffer Vacuum RPT 200 AR, который был предварительно откалиброван на ^{3}He.

Зависимость времени спин-решеточной релаксации T_1 от количества ^{3}He в аэрогеле на частоте $f_0 = 16.32$ МГц в магнитном поле $B_0 = 0.5$ Тл представлена на рис. 2.

На рис. 2 видно, что при заполнении первого адсорбированного слоя время T_1 уменьшается, что может объясняться изменением спектра диффузионного движения атомов ^{3}He в заполняемом слое. Так, по оценкам, полученным из измерений времен T_2 в адсорбированном слое ^{3}He на поверхности графойла [19], коэффициент самодиффузии атомов ^{3}He сильно варьируется в диапазоне от 10^{-4} (малая плотность усадки слоя) до 10^{-8} см^2/с (при приближении к заполненному монослою). После заполнения первого слоя время релаксации продольной намагниченности ядер ^{3}He во втором слое пропорционально их количеству и времени релаксации в первом адсорбированном слое (точка A на рис. 2), т.е.

$$T_1 = T_{1s} N_0 / N_s, \tag{1}$$

где T_{1s} – время релаксации ядер ^{3}He в первом слое, N_s – количество атомов ^{3}He в первом слое, N_0 – общее количество атомов ^{3}He в экспериментальной ячейке.

Данное поведение характерно для случая, когда собственная релаксация во втором слое пренебрежимо мала и релаксация происходит через первый адсорбированный слой (монослой) [9, 10]. При появлении газовой фазы полученные значения времен T_1 ядер ^{3}He практически не зависят от количества ^{3}He в ячейке, что указывает на появление дополнительного эффективного канала ядерной магнитной релаксации. Вероятно, дополнительный канал релаксации проявляется при наличии быстрого движения атомов ^{3}He, находящихся в газовой фазе.

Для проверки данной гипотезы был проведен следующий эксперимент: в ампулу с образцом при температуре 4.2 K было напущено 16 см^3 (н.у.) ^{4}He, что соответствует покрытию поверхности двумя адсорбированными слоями ^{4}He (адсорбция ^{4}He была измерена по той же методике, что и для ^{3}He, и не приведена в настоящей работе). Далее температура образца была понижена до 1.6 K и экспериментальная ячейка была заполнена газообразным ^{3}He (38 мбар). Полученная зависимость времени релаксации T_1 ядер ^{3}He от частоты представлена на рис. 3. Для сравнения на рис. 3 представлена частотная зависимость времени T_1 ядер адсорбированного слоя ^{3}He.

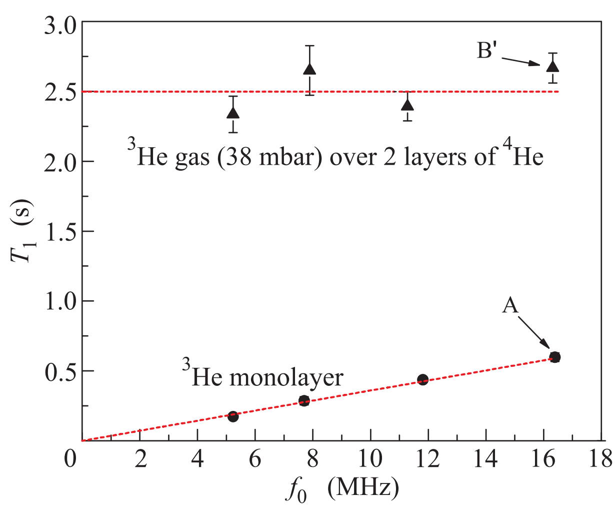

Рис. 3. (Цветной онлайн) Частотная зависимость времени спин-решеточной релаксации ^{3}He в аэрогеле Al_2O_3: ● – адсорбированный слой ^{3}He ($V = 6.1$ см^3), ▲ – газообразный ^{3}He (38 мбар) при покрытии поверхности образца двумя слоями ^{4}He. A – время релаксации T_1 ^{3}He в заполненном первом слое на частоте 16.3 МГц, B' – время релаксации T_1 ^{3}He в газовой фазе при давлении 38 мбар на частоте 16.3 МГц

Как видно из рис. 3, время T_1 в газовой фазе от частоты не зависит, в отличие от времени релаксации в адсорбированном слое ^{3}He. Более того, после покрытия поверхности аэрогеля двумя монослоями ^{4}He время релаксации возрастает незначительно (примерно в 2 раза – см. точку B на рис. 2 и точку B' на рис. 3). Аналогичный эксперимент был ранее проведен с аэрогелем SiO_2, при этом при покрытии его поверхности одним слоем ^{4}He значение времени спин-решеточной релаксации T_1 ядер ^{3}He увеличивалось более чем на порядок [9, 10]. Таким образом, полученные экспериментальные данные подтверждают, что дополнительный механизм релаксации не связан с модуляцией диполь-дипольного взаимодействия ^{3}He в адсорбированном слое или модуляцией диполь-дипольного взаимодействия при обмене между адсорбированной и газовой фазой ^{3}He.

Наиболее вероятным механизмом наблюденной релаксации представляется релаксация газообразного ^{3}He во флуктуирующих неоднородных магнитных полях, создаваемых парамагнитными центрами (ПЦ). Действительно, ранее проведенное исследование данного образца методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) показали наличие в нем парамагнитных центров двух типов в области g-фактора 2 [20] с концентрацией около 2×10^{16} спин/г. В изученных ранее SiO_2 аэрогелях собственные парамагнитные центры обнаружены не были [21].

Данный механизм релаксации неэффективен в слабо подвижном адсорбированном слое (как видно на рис. 2, время релаксации быстро растет при заполнении второго слоя), но эффективен при наличии газовой фазы. Можно предположить, что временем корреляции для ядерных спинов является время пролета атомов газа от одного парамагнитного центра к другому в газовой фазе, либо время "залипания" атомов на поверхности (τ_s), а не собственное время корреляции флуктуирующих полей ПЦ ($\tau_c = T_1$ или T_2 электронных спинов ПЦ). Как показано в статье [5], в случае если временем корреляции является τ_s и при условии $\tau_s \ll \tau_c$, ожидаемое время релаксации ^{3}He квадратично по количеству атомов ^{3}He в ячейке, т.е.:

$$T_1 \sim (N_{gas}/N_{ads})^2, \tag{2}$$

где N_{ads} – количество адсорбированных атомов ^{3}He, N_{gas} – количество атомов ^{3}He в газовой фазе.

Очевидно, что экспериментальная зависимость $T_1(V)$ при наличии газовой фазы ($V > 12$ см^3) на рис. 2 не описывается зависимостью (2), таким образом релаксация через ПЦ не связана с процессами, происходящими в поверхностном слое ^{3}He, а происходит только в газовой фазе.

Тем не менее, совокупность экспериментальных данных не может однозначно подтвердить или опровергнуть влияние парамагнитных центров на релаксацию ^{3}He. Также возможно, что на релаксацию ^{3}He оказывает влияние уникальная упорядоченная структура аэрогеля и изменение спектра диффузионного движения в газообразном ^{3}He и связанной с этим модификацией механизма Бломбергена–Парселла–Паунда (БПП) релаксации в газе. Для построения полной модели ядерной магнитной релаксации необходимо проведение дополнительных исследований. Данные эксперименты могут быть также интересны с точки зрения исследований при сверхнизких температурах (~ 1 мК), т.к. наличие ПЦ в этих аэрогелях может влиять на фазовую диаграмму сверхтекучего ^{3}He вблизи поверхности аэрогелей.

Авторы выражают благодарность В.В. Дмитриеву за предоставленные образцы и изображения аэрогеля.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект # 16-12-10359).

1. H. T. Weaver, J. Phys Chem. Sol. **34**, 421 (1973).
2. D. J. Creswell, D. F. Brewer, and A. L. Thomson, Phys. Rev. Lett. **29**, 1144 (1972).
3. D. C. Hickerwell, D. L. Husa, and J. G. Daunt, Phys. Lett. A **49**, 435 (1974).
4. N. S. Sullivan, J. Low Temp. Phys. **22**, 313 (1976).
5. C. P. Lusher, M. F. Secca, and M. G. Richards, J. Low Temp. Phys. **72**, 71 (1988).
6. B. P. Cowan, J. Low Temp. Phys. **50**, 135 (1983).
7. E. M. Alakshin, R. R. Gazizulin, A. V. Egorov, A. V. Klochkov, S. L. Korableva, V. V. Kuzmin, A. S. Nizamutdinov, M. S. Tagirov, K. Kono, A. Nakao, and A. T. Gubaidullin, J. Low Temp. Phys. **162**, 645 (2011).
8. Е. М. Алакшин, Р. Р. Газизулин, А. В. Клочков, С. Л. Кораблева, В. В. Кузьмин, А. М. Сабитова, Т. Р. Сафин, К. Р. Сафиуллин, М. С. Тагиров, Письма в ЖЭТФ **97**, 665 (2013).
9. А. В. Клочков, В. В. Кузьмин, К. Р. Сафиуллин, М. С. Тагиров, Д. А. Таюрский, Н. Малдерс, Письма в ЖЭТФ **88**, 944 (2008).
10. A. Klochkov, V. Kuzmin, K. Safiullin, M. Tagirov, A. Yudin, and N. Mulders, J. Phys.: Conf. Ser. **150**, 032043 (2009).
11. Е. М. Алакшин, Р. Р. Газизулин, А. В. Клочков, В. В. Кузьмин, Н. Малдерс, М. С. Тагиров, Д. А. Таюрский, Письма в ЖЭТФ **93**, 242 (2011).
12. В. В. Дмитриев, В. В. Завьялов, Д. Е. Змеев, И. В. Косарев, Н. Малдерс, УФН **173**, 452 (2003).
13. В. В. Дмитриев, В. В. Завьялов, Д. Е. Змеев, И. В. Косарев, Н. Малдерс, Письма в ЖЭТФ **76**, 371 (2002).
14. V. V. Dmitriev, L. A. Melnikovsky, A. A. Senin, A. A. Soldatov, and A. N. Yudin, Pis'ma v ZhETF **101**, 808 (2015).
15. V. V. Dmitriev, A. A. Soldatov, and A. N. Yudin, Pis'ma v ZhETF **103**, 727 (2016).
16. J. Pollanen, J. I. A. Li, C. A. Collett, W. J. Gannon, W. P. Halperin, and J. A. Sauls, Nature Physics **8**, 317 (2012).
17. E. M. Alakshin, R. R. Gazizulin, A. V. Klochkov, V. V. Kuzmin, A. M. Sabitova, T. R. Safin, and M. S. Tagirov, Magnetic Resonance in Solids **15**, 1 (2013).
18. E. M. Alakshin, R. R. Gazizulin, A. V. Klochkov, V. V. Kuzmin, M. S. Tagirov, D. A. Tayurskii, and N. Mulders, J. Phys.: Conf. Ser. **324**, 012028 (2011).
19. B. P. Cowan, M. G. Richards, A. L. Thomson, and W. J. Mullin, Phys. Rev. Lett. **38**, 165 (1977).
20. Г. В. Мамин, С. Б. Орлинский, А. А. Родионов, М. С. Тагиров, Письма в ЖЭТФ **102**, 714 (2015).
21. Г. В. Мамин, А. А. Родионов, М. С. Тагиров, Д. А. Таюрский, Н. Малдерс, Письма в ЖЭТФ **88**, 281 (2008).