

О ВЛИЯНИИ МАГНЕТИЗМА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ СУБСТРАТОВ НА ЯМР ЖИДКОГО ^3He

А.В.Клочков, В.В.Налетов, М.С.Тагиров, Д.А.Таюрский

Казанский государственный университет

420008 Казань, Россия

Поступила в редакцию 21 января 1999 г.

После переработки 24 февраля 1999 г.

Сообщается о результатах исследований скорости продольной релаксации ядерных спинов жидкого гелия-3 в контакте с мелкодисперсными диэлектрическими порошками LiYF_4 при различной степени заполнения микротрещин на кристаллической поверхности молекулами воды. Обнаружено появление обменных корреляций между дефектными парамагнитными центрами на поверхности за счет переноса спиновой плотности через молекулярные орбитали кислорода в молекуле воды.

PACS: 67.55.-s, 76.60.-k

Хорошо известен успех метода ЯМР ядер жидкого ^3He при исследовании необычных свойств этой квантовой жидкости при низких и сверхнизких температурах. Одним из таких эффектов является наличие магнитной связи ядерных спинов жидкого гелия-3 и магнитных моментов твердотельного субстрата, природа которой до сих пор до конца еще не понята, несмотря на то, что влияние стенок контейнера на магнитную релаксацию спинов жидкого гелия-3 наблюдалось еще 40 лет назад [1]. В работах [2, 3] надежно установлено существование магнитной связи между ядерными спинами фтора ^{19}F , содержащегося в микросферах мелкодисперсного (0.2 мкм) порошка политетрафторэтилена марки DLX-6000, а в [4] наблюдался перенос намагниченности от ядерных спинов ^{19}F к протонам, содержащимся в микросферах полистирола, через ядерные спины жидкого гелия-3.

Обнаруженная в [5] кросс-релаксация между ядерными магнитными моментами ^{169}Tm в этилсульфате тулия и ядерными спинами жидкого ^3He стимулировала исследования магнитной связи жидкого гелия-3 с диэлектрическими ван-флековскими парамагнетиками. Магнитная релаксация жидкого ^3He в контакте с монокристаллами диэлектрического ван-флековского парамагнетика LiTmF_4 и его диамагнитного аналога LiYF_4 была исследована нами в работе [6]. При этом оказалось, что магнитная релаксация ядерных спинов жидкого ^3He , находящегося в зазоре между двумя монокристаллическими поверхностями LiYF_4 , приобретает существенно новые черты по сравнению с релаксацией в объемной жидкости. Так, согласно теории Бломбергена – Парсела – Паунда (БПП) [7] при температурах 1–4 К в объемной жидкости ^3He продольная и поперечная релаксации определяются модуляцией диполь-дипольного взаимодействия диффузионным движением и имеют одинаковые скорости порядка 10^{-3} с^{-1} . Несмотря на макроскопические размеры зазора (10^{-4} м), экспериментально полученные результаты свидетельствуют о существенном увеличении скоростей релаксации, и при этом время поперечной релаксации T_2 ядерных спинов жидкого гелия-3 существенно короче времени продольной релаксации T_1 , подобно хорошо известной картине ядерной магнитной релаксации в твердых телах. Когда один из

диамагнитных кристаллов LiYF_4 был заменен кристаллом ван-флековского парамагнетика LiTmF_4 , наблюдалось еще большее увеличение скоростей магнитной релаксации жидкого гелия-3. При этом оказалось, что совокупность экспериментальных данных не может быть объяснена в рамках стандартных теорий магнитной релаксации даже при учете влияния ядерных магнитных моментов тулия, и была предложена модель влияния ограниченной геометрии (микротрещины на поверхности кристаллов) на магнитную релаксацию. Основная идея предложенной модели заключается в следующем. В твердом теле, где поступательное движение атомов практически отсутствует, линия магнитного резонанса достаточно широка, а времена поперечной релаксации малы. В жидкости за счет поступательного движения атомов резонансная линия сильно сужена, а времена релаксации велики. Когда жидкость, в которой существенным механизмом релаксации является модуляция диффузионным движением диполь-дипольного взаимодействия, помещается в ограниченную геометрию, то в отличие от объемной жидкости, не все моды диффузионного движения возможны – "выживают" только резонирующие моды. Следовательно, линия магнитного резонанса не будет так сужена, как в случае объемной жидкости, и в то же время не так широка, как в случае твердого тела. Что касается квантовой жидкости – жидкого гелия-3 – подобных ограничений на диффузионное движение может быть и больше, например, за счет принципа запрета Паули. Численные расчеты для ограниченной геометрии сферической симметрии подтверждают эти качественные соображения и дают различие во временах продольной и поперечной релаксаций жидкого гелия-3 по крайней мере на порядок величины [6, 8]. Поэтому упрощенно картину магнитной релаксации жидкого гелия-3 в контакте с твердыми телами можно представить в следующем виде: на первом этапе за счет весьма эффективной спиновой диффузии намагниченность от объемной жидкости переносится к атомам жидкого гелия-3, находящимся в ограниченной геометрии в микротрещинах на кристаллической поверхности, где и происходит релаксация, на величину скорости которой, очевидно, существенным образом влияют магнитные центры, расположенные на поверхности твердых тел.

Подобные микротрещины с характерными размерами 100 \AA на поверхности порошков и монокристаллов двойных фторидов были обнаружены нами методами ЯМР-криопорометрии и атомно-силовой микроскопии [9, 10].

За счет существенных искажений кристаллической решетки на поверхности этих микротрещин появляются дефектные парамагнитные центры, F -центры, свойства которых изучены нами в [11] методами ЭПР, кондуктометрии, ЯМР ^{19}F и измерения намагниченности. Настоящая работа посвящена дальнейшему изучению как магнитных свойств поверхности двойных фторидов, так и магнитной релаксации жидкого ^3He в контакте с твердотельным субстратом – кристаллической поверхностью мелкодисперсного диэлектрического порошка LiYF_4 .

На рис.1 представлена температурная зависимость скорости продольной релаксации ядер жидкого ^3He в контакте с "сухим" порошком LiYF_4 . Хотя полученная температурная зависимость и является слабой, но ее наклон явно противоположен тому, что наблюдался в более ранних исследованиях магнитной связи и нами в экспериментах по магнитной релаксации жидкого гелия-3 в контакте с монокристаллами LiYF_4 - LiTmF_4 [6], где скорость продольной релаксации была пропорциональна намагниченности твердотельных магнитных моментов, а следовательно, уменьшалась

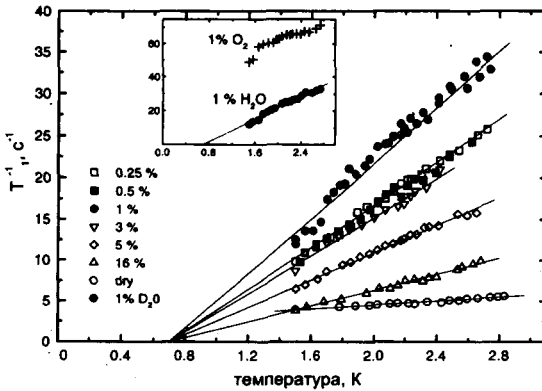


Рис.1. Температурная зависимость скорости продольной релаксации ядерных спинов жидкого гелия-3 в порах "сухого" микронного порошка LiYF_4 (o) и в порах порошка, заполненных дистиллированной водой и тяжелой водой, при различных концентрациях молекул воды в процентах от общего объема пустот образца. На вставке – сравнение скоростей релаксации жидкого гелия-3 при 1-процентном заполнении пустот образца водой H_2O и кислородом O_2

с повышением температуры. Для того чтобы понять причину столь кардинального изменения температурной зависимости, запишем выражение для теплового контакта ядерной спиновой системы жидкого гелия-3 и твердотельного субстрата в рамках предложенной нами в [6] модели релаксации:

$$C_{\text{He}} T_{1, \text{measur}}^{-1} = C_{\text{He, bulk}} T_{1, \text{diff}}^{-1} + C_{\text{He, restr}} T_{1, \text{restr}}^{-1} \quad (1)$$

где

$$C_{\text{He}} = C_{\text{He, bulk}} + C_{\text{He, restr}} \quad (2)$$

есть общая магнитная теплоемкость ядерных спинов жидкого ^3He , состоящая из двух слагаемых, относящихся соответственно к атомам объемного (bulk) гелия-3 и к атомам, находящимся в микротрещинах на кристаллической поверхности (restr). $T_{1, \text{measur}}$ есть измеряемое время релаксации, $T_{1, \text{diff}}$ представляет собой характеристическое время переноса продольной намагниченности ядерных спинов жидкого гелия-3 от атомов объемной жидкости к атомам, находящимся в ограниченной геометрии в микротрещинах на кристаллической поверхности, а $T_{1, \text{restr}}$ есть не что иное, как время релаксации ядерной намагниченности атомов жидкого ^3He , находящихся в этих микротрещинах. Это время может определяться несколькими механизмами, а именно:

а) прямой перенос намагниченности к магнитным моментам твердотельного субстрата с близкими по величине ларморовскими частотами (см., например, [2]); этот механизм наиболее эффективен при их полном совпадении (см., например, [5, 12]);

б) релаксация продольной намагниченности в сильно флуктуирующих локальных магнитных полях, создаваемых дефектными парамагнитными центрами на поверхности микротрещин;

в) релаксация за счет флуктуаций локальных полей при квантовом обмене атомов гелия-3 на поверхности твердого тела [13]; очевидно, что при температурах выше 1 К этот механизм малоэффективен в силу малости числа адсорбированных атомов гелия-3;

г) релаксация в ограниченной геометрии из-за существенных изменений спектральных характеристик диффузионного движения [6]; согласно нашим расчетам, этот механизм должен давать температурно-независимый вклад (в пренебрежении температурной зависимостью коэффициента диффузии) в измеряемую скорость релаксации.

Из уравнения (1) следует, что в наших экспериментах с монокристаллами [6] узким местом процесса является релаксация намагниченности у поверхности из-за малой относительной доли атомов гелия-3 в микротрещинах. По характеру температурной и полевой зависимостей можно сделать вывод о том, что доминирующим механизмом релаксации является второй механизм из упомянутых выше. Действительно, возрастание намагниченности дефектных парамагнитных центров за счет температуры или магнитного поля приводит к усилению амплитуды флуктуирующих магнитных полей, что и ускоряет процесс релаксации.

В экспериментах с мелкодисперсными порошками, представленных в данной работе, относительная доля атомов гелия-3 в микротрещинах велика из-за хорошо развитой кристаллической поверхности микронных частиц порошка. Но благодаря большим локальным магнитным полям в микротрещинах ларморовские частоты ядерных спинов атомов жидкого гелия-3 в микротрещинах довольно существенно отличаются от ларморовской частоты ядерных спинов объемного жидкого ^3He . При этом очевидно, что в такой ситуации узким местом в релаксации будет передача намагниченности от объемной жидкости к ядерным спином ^3He в микротрещинах. Поэтому возрастание намагниченности дефектных парамагнитных центров за счет понижения температуры будет еще более увеличивать рассогласование ларморовских частот и, как следствие этого, замедлять процесс релаксации продольной намагниченности. При этом достаточно большой температурно-независимый вклад в скорость релаксации определяется механизмом релаксации в ограниченной геометрии.

Резюмируя вышесказанное, можно отметить, что данные эксперименты подтвердили наше предположение [6] о том, что эффективность магнитной релаксации жидкого гелия-3 в контакте с твердотельным субстратом определяется конкуренцией двух процессов: ускорением релаксации в неоднородных магнитных полях и обменом намагниченностью между атомами жидкого гелия-3.

С целью дальнейшего изучения степени влияния дефектных парамагнитных центров на кристаллической поверхности на магнитную релаксацию ядер жидкого гелия-3 нами были проведены эксперименты по измерению температурной зависимости T_1 ядер ^3He при различной степени заполнения микротрещин на кристаллической поверхности молекулами дистиллированной воды. Мелкодисперсный порошок LiYF_4 помещался в стеклянную ампулу (Ругех) с коэффициентом заполнения 0.5, затем откачивался в течение нескольких суток и приводился в контакт с насыщенным водяным паром при комнатной температуре на некоторое время. После отсоединения от объема с насыщенным водяным паром образец достигал равновесного состояния за несколько часов. Степень заполнения микротрещин водой контролировалась методом ЯМР криопорометрии, описанным в наших работах [9, 10]. Величина скорости продольной релаксации ядерных спинов жидкого гелия-3 при каждой температуре определялась по 50 значениям амплитуды сигнала спада свободной индукции при различных временах задержки τ между зондирующими радиочастотными импульсами ($\pi/2 - \tau - \pi/2$). Во всех экспериментах эволюция продольной намагниченности хорошо описывалась одной экспонентой.

Данные этих измерений представлены на рис.1 светлыми символами. Сравнение полученных зависимостей с данными измерений скорости релаксации ядер жидкого гелия-3 в контакте с "сухим" порошком LiYF_4 показывает, что если в случае "сухого" порошка температурная зависимость довольно слабая, то даже небольшое

заполнение микротрещин молекулами H_2O приводит к увеличению скорости магнитной релаксации жидкого гелия-3 и к сильной линейной температурной зависимости типа Кюри – Вейсса с характеристической температурой $T_c = 0.7 \text{ К}$. Подобное поведение $T_1^{-1}(T)$ указывает на существенную роль молекул воды как в вытеснении атомов жидкого гелия-3 из микротрещин, так и в магнетизме поверхности. Весьма небольшое заполнение микротрещин водой прежде всего сказывается на уменьшении рассогласования ларморовских частот, так как быстрорелаксирующие атомы жидкого гелия-3 вытесняются молекулами воды из областей с наибольшими неоднородностями локальных магнитных полей. Дальнейшее же увеличение концентрации молекул воды приводит к существенному уменьшению магнитной теплоемкости быстрорелаксирующих атомов жидкого гелия-3 (см. уравнение (1)).

Возрастание угла наклона температурной зависимости скорости продольной релаксации жидкого ^3He при увеличении концентрации молекул воды от 0.25% до 1% указывает на то, что вышеупомянутое рассогласование ларморовских частот уменьшается, то есть уменьшаются пространственные флуктуации локальных магнитных полей в микротрещинах на поверхности. Этот факт может быть объяснен появлением некоторых корреляций между магнитными моментами дефектных центров. Поэтому разумно предположить, что дефектные парамагнитные центры [11], сконцентрированные на поверхности, образуют обменно-связанные магнитные пары или кластеры, в которых обменное взаимодействие осуществляется за счет переноса спиновой плотности через молекулярные орбитали кислорода в молекулах воды. На это указывает тот факт, что при замене протонов воды на дейтерий картина температурной зависимости скорости релаксации не изменяется (рис.1, темные символы). Увеличение температуры приводит к уменьшению намагниченности таких обменно-связанных пар и, как следствие, к увеличению скорости релаксации ядерной намагниченности жидкого гелия-3. Дополнительным аргументом в пользу наших представлений о картине магнитной релаксации жидкого гелия-3 в контакте с кристаллической поверхностью может служить полевая зависимость тангенса угла наклона $T_1^{-1}(T)$ при $T = 1.5 \text{ К}$ и 0.5-процентном заполнении микротрещин молекулами воды, представленная на рис.2. Увеличение магнитного поля и, соответственно, подавление корреляций между дефектными парамагнитными центрами приводят к росту пространственных неоднородностей локальных магнитных полей в микротрещинах и к уменьшению скорости релаксации.

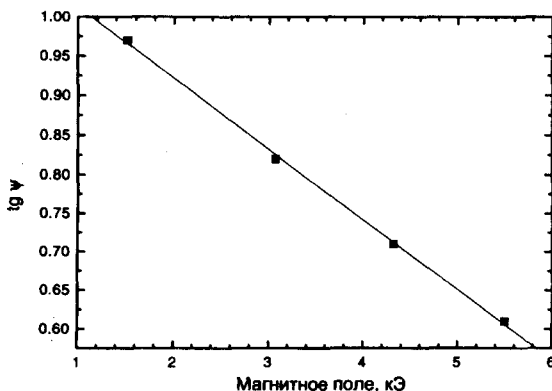


Рис.2. Полевая зависимость тангенса угла наклона $T_1^{-1}(T)$ при $T = 1.5 \text{ К}$ и 0.5-процентном заполнении пустот образца молекулами H_2O

Проведение количественных оценок характеристической температуры для подобных магнитно-связанных пар и установление структуры кластеров на данном этапе исследований не представляется возможным ввиду отсутствия детальной информации о волновых функциях дефектных парамагнитных центров. Однако полученное экспериментальное значение $T_c = 0.7$ К лежит в разумных пределах с учетом двумерного характера расположения дефектных центров и их концентрации на поверхности [11].

Согласно нашим расчетам [6, 8] механизм релаксации в ограниченной геометрии наиболее эффективен при размерах пор менее 50 \AA . Поэтому неудивительно, что в экспериментах с заполнением пор водой температурно-независимый вклад в скорость магнитной релаксации отсутствует и экстраполяция всех температурных зависимостей на рис.1 дает одну и ту же характеристическую температуру.

Если описанный механизм магнитной релаксации за счет образования обменно-связанных пар или кластеров является верным, то замена диамагнитных молекул воды на парамагнитные молекулы кислорода (что фактически означает покрытие всей поверхности микротрещин твердотельной пленкой кислорода, которая, возможно, находится в магнитно-упорядоченном состоянии) должна сгладить пространственные флуктуации локальных магнитных полей и увеличить скорость продольной релаксации. Действительно, такое ускорение более чем в два раза и наблюдается в эксперименте (вставка на рис.1).

Всю совокупность экспериментальных данных – температурную, полевую и концентрационную зависимости скорости релаксации продольной намагниченности ядерных спинов жидкого гелия-3 – удается описать формулой

$$T_1^{-1} = A + \frac{T - T_c}{CB}, \quad (3)$$

где B есть индукция магнитного поля, C – коэффициент, содержащий информацию как о магнитных свойствах поверхностных парамагнитных центров, так и о магнитных взаимодействиях с ними ядерных спинов жидкого гелия-3. Постоянное слагаемое A описывает вклад механизма релаксации в ограниченной геометрии [6].

В заключение отметим, что проведенные исследования позволяют, с одной стороны, выявить различные каналы в магнитной релаксации ядерных спинов жидкого гелия-3, в контакте с твердым телом. С другой стороны, полученные результаты свидетельствуют о возможности использования квантовой жидкости – гелия-3 – в качестве зонда для исследования магнитных свойств твердотельной поверхности при низких и сверхнизких температурах. Более того, обнаруженные экспериментальные закономерности способствуют выявлению реальных возможностей динамической поляризации ядер жидкого гелия-3 с использованием парамагнитных центров на поверхности твердого тела. Проведение исследований магнитной релаксации жидкого гелия-3 в контакте с мелкодисперсным порошком LiYF_4 при температурах ниже 1 К является предметом нашей дальнейшей работы.

Авторы выражают благодарность В.А.Ацаркину и В.В.Дмитриеву за интерес к работе и обсуждение ее результатов, Р.Ю.Абдулсабирову и С.Л.Кораблевой за выращивание кристаллов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант #97-02-16470).

1. R.H.Romer, Phys. Rev. **115**, 1415 (1959), Phys. Rev. **117**, 1183 (1960).
2. L.J.Friedman, P.J.Millet, and R.C.Richardson, Phys. Rev. Lett. **47**, 1078 (1981).
3. S.Maegawa, A.Schuhl, M.W.Meisel, and M.Chapellier, Europhys. Lett. **1**, 83 (1986).
4. F.W.Van Keuls, R.W.Singerman, and R.C.Richardson, J. Low Temp. Phys. **96**, 103 (1994).
5. A.В.Егоров, Ф.Л.Аухадеев, М.С.Тагиров, М.А.Теплов, Письма в ЖЭТФ **39**, 480 (1984).
6. В.В.Налетов, М.С.Тагиров, Д.А.Таюрский, М.А.Теплов, ЖЭТФ **108**, 577 (1995).
7. А.Абрагам, *Ядерный магнетизм*, М.: ИИЛ, 1963.
8. D.A.Tayurskii, in *Extended Abstracts of the XXVIIth Congress AMPERE, Kazan, 1994*, p.219.
9. R.Yu.Abdulsabirov, A.A.Bukharaev, A.V.Klochkov et al., <http://xxx.lanl.gov/cond-mat/9808163> (1998).
10. R.Yu.Abdulsabirov, A.V.Klochkov, S.L.Korableva et al., Phys. Rev. B, послано в печать (1998).
11. A.V.Klochkov, S.P.Kurzin, I.R.Mukhamedshin et al., Applied Magnetic Resonance **14**, 525 (1998).
12. F.W. Van Keuls, T.J.Gramila, L.J.Friedman, and R.C.Richardson, Physics **B165-166**, 717 (1990).
13. P.C.Hammel and R.C.Richardson, Phys. Rev. Lett. **52**, 1441 (1984).