

Спиновая кинетика жидкого ^3He в системе аэрогель–наночастицы DyF_3

Е.М. Алакшин¹, Е.И. Кондратьева^{1,2}, В.В. Кузьмин¹, К.Р. Сафиуллин^{1,2},
А.А. Станиславовас¹, Г.А. Долгоруков¹, А.В. Клочков¹, М.С. Тагиров^{1,2}

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт физики, Казань, 420008, Россия

²Институт прикладных исследований АН РТ, Казань, 420011, Россия

E-mail: alakshin@gmail.com

Статья поступила в редакцию 14 января 2019 г., после переработки 2 августа 2019 г.,
опубликована онлайн 25 октября 2019 г.

Методом импульсного ЯМР исследована спиновая кинетика жидкого ^3He в образце ориентированного Al_2O_3 аэрогеля, содержащего наночастицы DyF_3 со средним размером частиц 5 нм при температурах 1,5–3 К. Соединение DyF_3 — дипольный диэлектрический ферромагнетик с температурой фазового перехода $T_C = 2,55$ К, в то время как диамагнитный ориентированный Al_2O_3 аэрогель выступает в качестве магнитного разбавителя для оптимальных условий наблюдения ядерного магнитного резонанса ^3He в данной системе. Аномалий в спиновой кинетике ^3He в контакте с этим образцом, связанных с фазовым переходом, не обнаружено. Предложена методика внесения парамагнитных примесей в аэрогель.

Ключевые слова: ЯМР, ^3He , DyF_3 , наночастицы, аэрогель, ядерная магнитная релаксация, низкие температуры.

Существует множество работ по исследованию магнитных взаимодействий ядер ^3He и твердотельных образцов с помощью ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [1–3]. Однако работ по изучению влияния фазовых переходов в магнитно-упорядоченные состояния в твердых телах на спиновую кинетику ^3He и механизмов их взаимодействий с ядерными спинами ^3He почти нет.

В литературе приводится случай наблюдения влияния магнитного фазового перехода в твердотельном субстрате на ядерную магнитную релаксацию ^3He [4]. Автором обнаружен фазовый переход моногидрата сульфата тетраамминмеди (II) $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ из парамагнитного в антиферромагнитное состояние при температуре $T_N = 0,43$ К с помощью стационарного ЯМР ^3He . Было показано, что вследствие взаимодействия ядер ^3He с магнитными моментами ионов меди вблизи температуры фазового перехода наблюдается ярко выраженный экстремум (максимум) в температурной зависимости скорости продольной релаксации намагниченности ядер ^3He .

Ранее методом импульсного ЯМР нами была исследована спиновая кинетика жидкого ^3He в контакте со смесью микроразмерных порошков диамагнитного LaF_3 (99,67%) и магнитно-концентрированного DyF_3 (0,33%)

в температурном диапазоне 1,5–3 К и обнаружено влияние фазового перехода в дипольное ферромагнитное состояние. Фазовый переход сопровождался существенным изменением характера флуктуаций магнитных моментов ионов Dy^{3+} , к которым чувствительна спиновая кинетика ^3He . В частности, было выявлено существенное изменение скоростей продольной и поперечной ядерной намагниченности ^3He в области магнитного упорядочения в твердотельной матрице [5]. В работе [6] по температурной зависимости намагниченности было показано отсутствие признаков фазового перехода из парамагнитного в ферромагнитное состояние вплоть до 1,8 К для наноразмерного образца DyF_3 со средним размером частиц 5 нм. Также по температурной зависимости намагниченности переход в ферромагнитное состояние не наблюдался для наноразмерного образца DyF_3 со средним размером частиц 20 нм [7,8]. Наиболее вероятные объяснения этого — поверхностные эффекты или суперпарамагнетизм наночастиц.

Цель данной работы — апробация методики изучения магнитных фазовых переходов с помощью измерений времен релаксации ядер ^3He при низких температурах в наноразмерных системах. В настоящей работе

проведено экспериментальное исследование процессов ядерной магнитной релаксации жидкого ^3He в контакте с образцом ориентированного Al_2O_3 аэрогеля, содержащего наночастицы DyF_3 ($d = 5$ нм).

Ранее в работе [5] было обнаружено, что величина сигнала спинового эха жидкого ^3He в контакте с DyF_3 крайне мала, вероятно, ввиду сильных неоднородных магнитных полей, создаваемых DyF_3 , поэтому в данной работе в качестве разбавителя использовался диамагнитный ориентированный аэрогель Al_2O_3 . Образец представлял собой наночастицы фторида диспрозия DyF_3 ($d = 5$ нм), помещенные в ориентированный аэрогель Al_2O_3 (Nafen Technology). Аэрогель был вымочен в коллоидном растворе DyF_3 (синтез подробно описан в статье [6]) концентрацией $0,179 \cdot 10^{-5}$ моль/л в течение 5 минут в ультразвуковой ванне. Данная концентрация была выбрана, чтобы в образце среднее расстояние между наночастицами DyF_3 было порядка микрометра. Далее аэрогель был высушен на плоской поверхности. Плотность аэрогеля до сжатия составляла 82 мг/см 3 , а после — 597 мг/см 3 . После сушки аэрогель был выточен в форме цилиндра диаметром 6 мм (внутренний диаметр ампулы 6 мм) и высотой 11 мм. Данная методика сжатия аэрогеля водой и другими жидкостями была предложена в статье [9]. Идея модификации аэрогеля в данной статье заключалась в замене воды на водный коллоидный раствор наночастиц DyF_3 . Предложенная методика может быть использована для внедрения необходимого количества парамагнитных примесей в аэрогели.

ЯМР эксперименты проводились на импульсном спектрометре лабораторного изготовления [10,11] при температурах $1,5$ – 3 К на ларморовской частоте ^3He $8,02$ МГц. Низкие температуры достигались с помощью откачки паров жидкого ^4He из криостата. Ампула с образцом герметично соединялась с системой газовых коммуникаций $^3\text{He}/^4\text{He}$. Концентрация примеси ^4He в ^3He не превышала $0,018\%$. Непосредственно перед каждым экспериментом образец подвергался многократной циклической промывке газообразным ^4He при температуре 365 К с последующей откачкой до давления как минимум 10^{-2} мбар. Соленоидальная однослойная медная катушка длиной 11 мм была намотана с шагом через виток на поверхность ампулы. Диаметр медного провода составлял $0,25$ мм.

Были проведены измерения температурных зависимостей амплитуды спинового эха, времен спин-решеточной T_1 и спин-спиновой T_2 релаксации ядер жидкого ^3He в контакте с образцом аэрогель– DyF_3 . Частота ЯМР, на которой проведены эксперименты, выбрана исходя из того, что T_C при увеличении внешнего магнитного поля смещается в область более высоких температур [5].

Для измерения скорости продольной релаксации ^3He использована последовательность насыщение–вос-

становление, для скорости поперечной релаксации использована последовательность CPMG. Длительность типичного $\pi/2$ импульса составляла 3 мкс.

На рис. 1 представлены характерные кривые восстановления продольной и спада поперечной ядерной намагниченности жидкого ^3He в контакте с образцом аэрогель– DyF_3 . Аппроксимация экспериментальных данных проводилась при помощи следующих формул [12,13]:

$$M_z = A_0 + A \left(1 - \exp\left(-\frac{\tau}{T_{1a}}\right) \right) + B \left(1 - \exp\left(-\frac{\tau}{T_{1b}}\right) \right), \quad (1)$$

$$M_{xy} = A \exp\left(-\frac{\tau}{T_{2a}}\right) + B \exp\left(-\frac{\tau}{T_{2b}}\right). \quad (2)$$

На рис. 1 показаны два вклада в сигнал ЯМР жидкого ^3He . Для короткой компоненты характерные времена составляли $T_1 \sim 200$ мс, $T_2 \sim 10$ мс, для длинной — $T_1 \sim 2,5$ с, $T_2 \sim 250$ мс, причем в короткой компоненте сосредоточено более 75% всего сигнала. Наличие двух вкладов, скорее всего, связано со структурными неоднородностями образца аэрогеля — небольшими полосками внутри образца, появившимися после сушки. Оценив диффузионную длину пробега атома ^3He за наблюдаемое время релаксации T_1 длинной компонен-

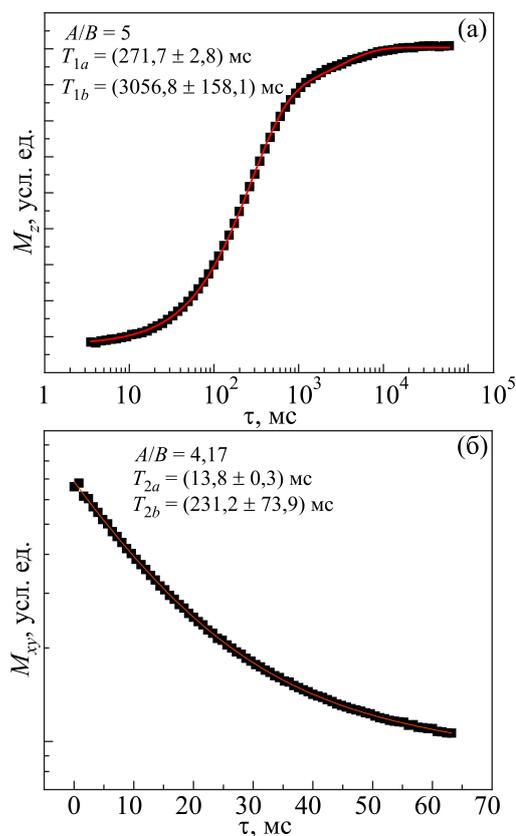


Рис. 1. Кривые восстановления продольной (а) и спада поперечной (б) намагниченностей ядер жидкого ^3He в контакте с образцом аэрогель– DyF_3 на частоте $8,02$ МГц. Сплошными линиями показан результат аппроксимации формулами (1) и (2).

ты в полости по формуле, используя модель «грязной» стенки, в которой T_1 определяется временем между двумя последовательными столкновениями атомов ^3He со стенками

$$R = \sqrt{6DT_1}. \quad (3)$$

получаем характерный размер полостей порядка $R = 0,3$ мм.

На рис. 2 представлена температурная зависимость амплитуды спинового эха жидкого ^3He в контакте с образцом аэрогель– DyF_3 на частоте 8,02 МГц.

Как видно на рис. 2, признаков фазового перехода из парамагнитного в ферромагнитное состояние не наблюдается. Интенсивность сигнала увеличивается с понижением температуры по закону Кюри.

На рис. 3 и 4 представлены температурные зависимости обеих компонент релаксации продольной T_1 и поперечной T_2 ядерных намагниченностей жидкого ^3He в контакте с образцом аэрогель– DyF_3 .

Как видно на рис. 3 и 4, никаких аномалий в области магнитного фазового перехода ($T_C = 2,55$ К) не наблюдается. Измеренные температурные зависимости ведут себя монотонно в отличие от полученных ранее подобных зависимостей в смеси микроразмерных порошков LaF_3 и DyF_3 [5].

Оценка времени продольной релаксации ^3He на поверхности наночастиц DyF_3 через адсорбированный слой (исходя из времени T_{1a} и отношения количества ^3He на поверхности наночастиц к объемному ^3He) дает значение $T_{1s} = 60$ мкс, хотя измеренные времена релаксации в адсорбированном слое в системе аэрогель– DyF_3 составляют 10–20 мс и почти не отличаются от релаксации адсорбированного ^3He в аэрогеле без наночастиц. Таким образом, модель поверхностной релаксации несостоятельна в данном случае.

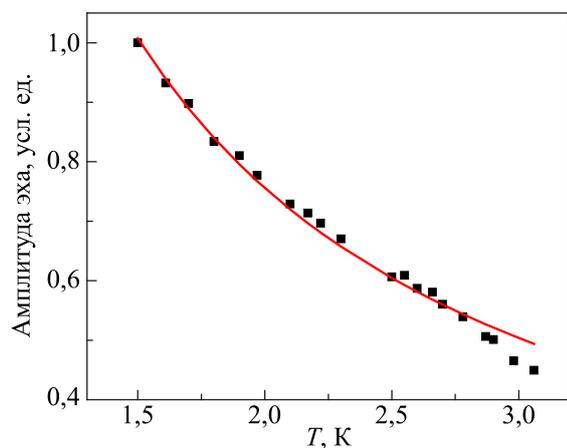


Рис. 2. Температурная зависимость амплитуды сигнала спигового эха жидкого ^3He в контакте с образцом аэрогель– DyF_3 на частоте 8,02 МГц. Сплошная линия соответствует изменению интенсивности сигнала по закону Кюри.

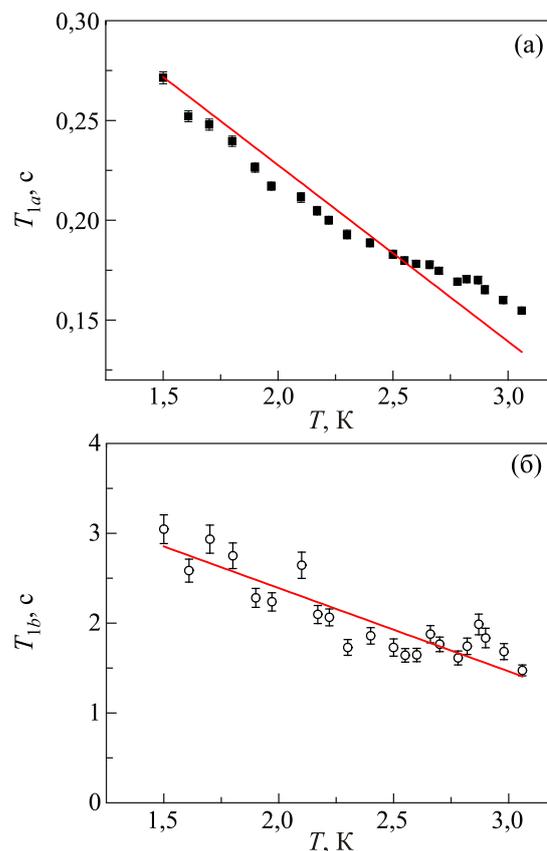


Рис. 3. Температурные зависимости короткой T_{1a} (а) и длинной T_{1b} (б) компонент релаксации продольной ядерной намагниченности T_1 жидкого ^3He в контакте с образцом аэрогель– DyF_3 на частоте 8,02 МГц. Линиями показаны расчеты для модели, учитывающей изменение диффузии жидкого ^3He от температуры.

На рис. 3 нанесена аппроксимация, учитывающая изменение диффузии жидкого ^3He от температуры. Данные по температурной зависимости диффузии жидкого ^3He

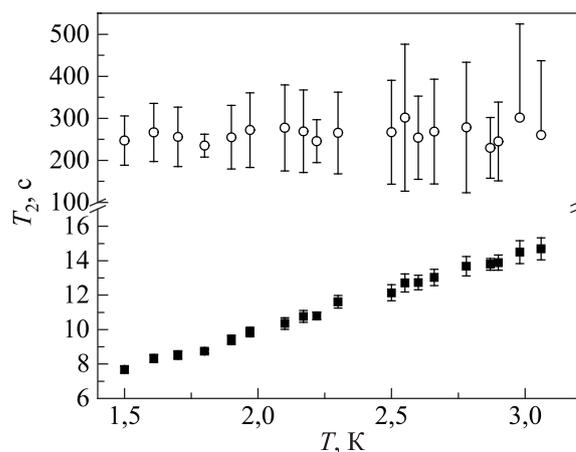


Рис. 4. Температурные зависимости короткой T_{1a} (■) и длинной T_{1b} (○) компонент релаксации поперечной ядерной намагниченности T_2 жидкого ^3He в контакте с образцом аэрогель– DyF_3 на частоте 8,02 МГц.

взяты из статьи [14], далее полученные экспериментальные данные аппроксимированы функцией вида $T_1 = a/D$. Исходя из угла наклона прямых, оценены диффузионные длины пробега атома ^3He для короткой и длинной компонент времени спин-решеточной релаксации: 70 и 300 мкм соответственно. Оцененная диффузионная длина свободного пробега атома ^3He для короткой компоненты (70 мкм) намного больше среднего расстояния между наночастицами DyF_3 (1 мкм), рассчитанного из концентрации коллоидного раствора. Исходя из приведенных оценок, можно сделать несколько предположений: либо не все наночастицы из коллоидного раствора вошли в структуру аэрогеля, либо в образце они собираются в небольшие агломераты со средним количеством частиц порядка восьми штук (подобная самосборка наночастиц описана в статье [6]), либо модель грязной стенки не совсем применима и для релаксации ^3He нужно несколько соударений с наночастицами.

Другим возможным механизмом релаксации может быть релаксация, вызванная движением ^3He в квазипериодическом магнитном поле, обусловленным намагниченностью отдельных наночастиц DyF_3 . Подобный механизм релаксации описан в работе [15].

Таким образом, можно предположить два варианта объяснения полученных данных. Фазовый переход в данных экспериментах не наблюдается из-за влияния поверхностных эффектов [16] и сильного разупорядочения кристаллических полей. Возможно, ядро наночастицы переходит в ферромагнитное состояние, а оболочка остается парамагнитной из-за дефектов кристаллической структуры на поверхности наночастиц [16]. Другим возможным объяснением полученных результатов является суперпарамагнетизм наночастиц. Когда размер частиц достаточно мал, однодоменное состояние становится предпочтительным [17]. Направление магнитного момента такой частицы может измениться из-за тепловых флуктуаций, и в отсутствие магнитного поля усредненная намагниченность будет равна нулю. В этом состоянии внешнее магнитное поле поляризует намагниченность наночастиц. Температурное поведение статической восприимчивости суперпарамагнитных наночастиц аналогично парамагнетизму даже при температурах ниже T_C [17,18]. Поэтому весьма вероятно, что ферромагнитный переход имеет место в каждой одиночной наночастице при $T_C = 2,55$ К, но для ансамбля наночастиц все еще проявляется парамагнитное поведение. Отсутствие фазовых переходов в температурных зависимостях намагниченностей наночастиц DyF_3 и TbF_3 наблюдалось в работах [6,8,19].

Для более детального изучения необходимо апробировать методику подготовки образцов наночастиц в широком диапазоне размеров, чтобы проследить изменения при постепенном уменьшении размеров частиц.

Работа выполнена за счет средств гранта РФФИ (проект # 16-32-60155 мол_а_дк).

1. Е.М. Алакшин, Р.Р. Газизулин, М.Ю. Захаров, А.В. Ключков, Е.В. Морозов, Т.М. Салихов, Т.Р. Сафин, К.Р. Сафиуллин, М.С. Тагиров, О.В. Шабанова, *ФНТ* **41**, 52 (2015) [*Low Temp. Phys.* **41**, 39 (2015)].
2. Е.М. Alakshin, R.R. Gazizulin, A.V. Klochkov, S.L. Korableva, V.V. Kuzmin, A.M. Sabitova, T.R. Safin, K.R. Safiullin, and M.S. Tagirov, *JETP Lett.* **97**, 579 (2013).
3. V.V. Kuzmin, K.R. Safiullin, G.A. Dolgorukov, A.A. Stanislavovas, E.M. Alakshin, T.R. Safin, B.V. Yavkin, S.B. Orlinskii, A.G. Kiiamov, M.Yu. Presnyakov, A.V. Klochkov, and M.S. Tagirov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 1476 (2018).
4. S. Saito, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 975 (1976).
5. Е.М. Alakshin, E.I. Kondratyeva, V.V. Kuzmin, K.R. Safiullin, A.A. Stanislavovas, A.V. Savinkov, A.V. Klochkov, and M.S. Tagirov, *JETP Lett.* **107**, 111 (2018).
6. Е.М. Alakshin, E.I. Kondratyeva, D.S. Nuzhina, M.F. Iakovleva, V.V. Kuzmin, K.R. Safiullin, A.T. Gubaidullin, T. Kikitsu, K. Kono, A.V. Klochkov, and M.S. Tagirov, *J. Nanoparticle Res.* **20**, 332 (2018).
7. Е.М. Alakshin, A.V. Klochkov, E.I. Kondratyeva, S.L. Korableva, A.G. Kiiamov, D.S. Nuzhina, A.A. Stanislavovas, M.S. Tagirov, M.Yu. Zakharov, and S. Kodjikian, *J. Nanomater.* **2016**, 7148307 (2016).
8. Е.М. Alakshin, E.I. Kondratyeva, D.S. Nuzhina, M.F. Iakovleva, I.F. Gilmutdinov, V.V. Kuzmin, K.R. Safiullin, A.G. Kiiamov, A.V. Klochkov, and M.S. Tagirov, *Magn. Reson. Solids* **19**, 17204 (2017).
9. V.V. Volkov, V.V. Dmitriev, D.V. Zolotukhin, A.A. Soldatov, and A.N. Yudin, *Instrum. Exper. Techniq.* **60**, 737 (2017).
10. Е.М. Alakshin, R.R. Gazizulin, A.V. Klochkov, V.V. Kuzmin, A.M. Sabitova, T.R. Safin, and M.S. Tagirov, *Magn. Reson. Solids* **15**, 13104 (2013).
11. G.A. Dolgorukov, V.V. Kuzmin, A.V. Bogaychuk, E.M. Alakshin, K.R. Safiullin, A.V. Klochkov, and M.S. Tagirov, *Magn. Reson. Solids* **20**, 18206 (2018).
12. R.R. Gazizulin, A.V. Klochkov, V.V. Kuzmin, K.R. Safiullin, M.S. Tagirov, A.N. Yudin, V.G. Izotov, and L.M. Sitdikova, *Appl. Magn. Reson.* **38**, 271 (2010).
13. E. Alakshin, R. Gazizulin, A. Klochkov, E. Kondratyeva, A. Laski, and M. Tagirov, *Appl. Magn. Reson.* **48**, 723 (2017).
14. H.R. Hart, Jr., and J.C. Wheatley, *Phys. Rev. Lett.* **4**, 3 (1960).
15. N.F. Fatkullin, *Sov. Phys. JETP* **74**, 833 (1992).
16. R.H. Kodama, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 359 (1999).
17. B. Issa, I.M. Obaidat, B.A. Albiss, and Y. Haik, *Int. J. Mol. Sci.* **14**, 21266 (2013).
18. G.F. Goya, T.S. Berquo, F.C. Fonseca, and M.P. Morales, *J. Appl. Phys.* **94**, 3520 (2003).
19. X. Zheng, Y. Wang, L. Sun, N. Chen, L. Li, S. Shi, S. Malaisamy, and C. Yan, *Nano Res.* **9**, 1135 (2016).

Спінова кінетика рідкого ^3He в системі
аерогель–наночастинки DyF_3

Е.М. Алакшін, Є.І. Кондратьєва, В.В. Кузьмін,
К.Р. Сафіуллін, А.А. Станіславовас,
Г.А. Долгоруков, А.В. Клочков, М.С. Тагіров

Методом імпульсного ЯМР досліджено спінову кінетику рідкого ^3He у зразку орієнтованого Al_2O_3 аерогеля, що містить наночастилки DyF_3 із середнім розміром частинок 5 нм при температурах 1,5–3 К. Сполука DyF_3 є дипольним діелектричним ферромагнетиком з температурою фазового переходу $T_C = 2,55$ К, в той час як діаманітний орієнтований Al_2O_3 аерогель виступає як магнітний розчинник для оптимальних умов спостереження ядерного магнітного резонансу ^3He в даній системі. Аномалій у спіновій кінетиці ^3He в контакт з цим зразком, пов'язаних з фазовим переходом, не виявлено. Запропоновано методику внесення парамагнітних домішок в аерогель.

Ключові слова: ЯМР, ^3He , DyF_3 , наночастилки, аерогель, ядерна магнітна релаксація, низькі температури.

Spin kinetics of liquid ^3He in the system
aerogel– DyF_3 nanoparticles

E.M. Alakshin, E.I. Kondratyeva, V.V. Kuzmin,
K.R. Safiullin, A.A. Stanislavovas,
G.A. Dolgorukov, A.V. Klochkov, and M.S. Tagirov

The spin kinetics of liquid ^3He in a sample of oriented Al_2O_3 aerogel containing DyF_3 nanoparticles with an average particle size of 5 nm at temperatures of 1.5–3 K was studied using pulsed NMR method. The DyF_3 is a dipole dielectric ferromagnet with a magnetic phase transition temperature of $T_C = 2.55$ K, whereas diamagnetic oriented Al_2O_3 aerogel is a diluting substance for optimal observation conditions for nuclear magnetic resonance of ^3He . Anomalies in the spin kinetics of ^3He in contact with this sample associated with the magnetic phase transition were not detected. The method that allows to introduce paramagnetic impurities into aerogel in a controllable way was proposed.

Keywords: NMR, ^3He , DyF_3 , nanoparticles, aerogel, nuclear magnetic relaxation, low temperatures.