

## Спин-решеточная релаксация в сверхтекучих включениях, образованных в матрице твердого гелия

А.П. Бирченко, Е.О. Вехов, Н.П. Михин, Э.Я. Рудаковский

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины*

*пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина*

E-mail: birchenko@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 29 марта 2013 г.

Методом импульсного ядерного магнитного резонанса исследованы процессы спин-решеточной релаксации в сверхтекучих включениях, образующихся в процессе роста и быстрого охлаждения кристаллов гелия. Измерения времени спин-решеточной релаксации проведены с использованием двух эхо-сигналов, что позволило получить надежные данные для каждой из сосуществующих фаз двухфазной системы ГПУ матрица–сверхтекучие включения. Исследованы образцы раствора  $^3\text{He}$  в  $^4\text{He}$  при концентрации 1,0%  $^3\text{He}$  с молярным объемом  $20,2 \text{ см}^3/\text{моль}$  в интервале температур 1,4–1,9 К. Обнаружено, что время спин-решеточной релаксации в сверхтекучих каплях существенно отличается от соответствующих значений для объемной сверхтекучей жидкости. Показано, что в обоих случаях доминирует механизм стеночной релаксации, которая осуществляется на порядки быстрее, чем объемная релаксация. Однако в случае объемной жидкости скорость стеночной релаксации определяется временем диффундирования атомов к стенкам, в то время как для включений основную роль играет время релаксации спинов непосредственно на стенке. При этом для сверхтекучих капель единственными магнитными примесями на стенках включения являются атомы  $^3\text{He}$ , которые обеспечивают гораздо более слабое магнитное взаимодействие, чем сильные магнитные примеси на стенках ячейки. Также наблюдалось резкое спонтанное изменение амплитуды одного из эхо-сигналов, связанное с затвердеванием сверхтекучих капель и образованием метастабильного долгоживущего неупорядоченного (стекольного) состояния.

Методом імпульсного ядерного магнітного резонансу досліджено процеси спін-граткової релаксації в надплинних включеннях, що утворюються в процесі росту і швидкого охолодження кристалів гелію. Вимірювання часу спін-граткової релаксації проведено з використанням двох ехо-сигналів, що дозволило отримати надійні дані для кожної з співіснуючих фаз двофазної системи ГЦП матриця–надплинні включення. Досліджувалися зразки розчину  $^3\text{He}$  в  $^4\text{He}$  при концентрації 1,0%  $^3\text{He}$  з молярним об'ємом  $20,2 \text{ см}^3/\text{моль}$  в інтервалі температур 1,4–1,9 К. Виявлено, що час спін-граткової релаксації в надплинних краплях істотно відрізняється від відповідних значень для об'ємної надплинної рідини. Показано, що в обох випадках домінує механізм стінкової релаксації, яка здійснюється на порядки швидше, ніж об'ємна релаксація. Однак у випадку об'ємної рідини швидкість стінкової релаксації визначається часом дифундування атомів до стінок, в той час як для включень основну роль відіграє час релаксації спінів безпосередньо на стінці. При цьому у разі надплинних крапель єдиними магнітними домішками на стінках включення є атоми  $^3\text{He}$ , які забезпечують набагато більш слабку магнітну взаємодію, ніж сильні магнітні домішки на стінках комірки. Також було спостережено різку спонтанну зміну амплітуди одного з ехо-сигналів, яка пов'язана з затвердінням надплинних крапель та утворенням метастабільного довгоіснуючого неупорядкованого (склоподібного) стану.

PACS: 64.70.K– Переход твердое тело–твердое тело;  
67.80.dj Дефекты, включения и диффузия;  
67.80.dk Магнитные свойства, фазы, ЯМР;  
**67.60.–g** Смешанные системы; жидкие смеси  $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ .

Ключевые слова: сверхтекучие включения, твердый гелий, ЯМР, спин-решеточная релаксация.

## 1. Введение

В кристаллах гелия при определенных условиях могут легко образовываться включения неупорядоченной фазы. В работе [1] возникновение таких включений было обнаружено методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) при ОЦК–ГПУ переходе в слабом твердом растворе  $^3\text{He}$  в  $^4\text{He}$  по появлению дополнительного диффузионного процесса с характерным для жидкости значением коэффициента диффузии. Поскольку диффузия носила пространственно ограниченный характер, было высказано предположение об образовании жидких сверхтекучих включений в процессе фазового перехода.

Это предположение подтверждено оптическими наблюдениями за образцами твердого гелия, выращенными методом блокировки капилляра [2]. Установлено, что в большинстве случаев вырастают поликристаллы со сверхтекучими каналами на границах зерен.

Очень информативным методом исследования сверхтекучих включений в матрице кристаллического гелия оказался метод импульсного ЯМР [3–5]. Эксперименты, проведенные со слабым раствором  $^3\text{He}$  в  $^4\text{He}$ , позволили выяснить эволюцию сверхтекучих включений в ГПУ матрице. При этом атомы  $^3\text{He}$ , необходимые для реализации ЯМР, использовали как зонд для исследования диффузионных процессов и процессов установления равновесия в системе.

Сверхтекучие включения, находящиеся в матрице твердого гелия, представляют собой уникальную систему с точки зрения процессов спин-решеточной релаксации. В большинстве обычных жидкостей эти процессы описываются в рамках модели [6], в которой предполагается, что установление равновесия осуществляется за счет модуляции взаимодействия ядерных спинов диффузионным движением атомов. В сверхтекучем гелии время спин-решеточной релаксации, рассчитанное согласно теории [6], оказывается столь большим ( $10^4$  с), что в системе может быть реализован другой более быстрый механизм релаксации, связанный с взаимодействием атома  $^3\text{He}$  с магнитными примесями, содержащимися в стенках измерительной ячейки. В этом случае характерное время релаксации будет определяться временем диффундирования атомов  $^3\text{He}$  в сверхтекучей жидкости до стенок ячейки.

В небольших жидких каплях ситуация усложняется, если диффузионная длина становится больше размера капли. Еще одна специфика сверхтекучих включений в твердом гелии связана с тем, что единственной магнитной примесью на стенках включений являются атомы  $^3\text{He}$ , концентрация которых в слабом растворе  $^3\text{He}$  в  $^4\text{He}$  очень мала. К тому же ядерный магнитный момент  $^3\text{He}$  на много порядков меньше, чем у «сильных» магнитных примесей, обычно присутствующих в материалах ячейки. Исследование указанных особенностей спин-решеточной релаксации в таких сверх-

текучих включениях — основная мотивация данной работы.

Ранее в работах [3–5] с помощью ЯМР измерений были получены сведения лишь о времени спин-спиновой релаксации  $T_2$  и о коэффициенте диффузии  $D$ . Используемая традиционная методика не позволила получить надежные значения времени спин-решеточной релаксации  $T_1$  для двухфазного образца, поскольку эти значения для матрицы и включений довольно близки, а относительное содержание включений достаточно мало. В настоящей работе предложена методика, позволяющая на основе метода спинового эха с высокой точностью разрешить времена спин-решеточной релаксации в обеих фазах. Полученные данные очень важны для идентификации состояний сверхтекучих включений в твердом гелии и для понимания общей картины ядерной магнитной релаксации в двухфазных системах.

## 2. Методика эксперимента

В работе изучали скорости спин-решеточной релаксации в образцах твердого раствора  $^3\text{He}$  в  $^4\text{He}$  с концентрацией  $(1,0 \pm 0,05\%)$   $^3\text{He}$ , выращенных методом блокировки капилляра. Исследуемые ГПУ кристаллы соответствовали давлению  $(35 \pm 1)$  бар (молярный объем  $(20,2 \pm 0,1)$  см<sup>3</sup>/моль), т.е. были выращены из несверхтекучей жидкости выше верхней тройной точки ОЦК–ГПУ–He I. Кристаллы, выращенные таким образом, можно условно разделить на два типа. Первый тип кристаллов получали путем быстрого (со скоростью  $\sim 2\text{--}8$  мК/с) охлаждения от кривой плавления до  $T = 1,3$  К для создания в них большого количества дефектов. Именно в таких образцах в соответствии с [3] были обнаружены макроскопические количества неравновесных жидких включений. При выращивании второго типа кристаллов использовалась система термостабилизации, что позволяло производить плавное медленное охлаждение образца со скоростью  $0,1\text{--}0,2$  мК/с. В таких образцах не обнаружено жидких включений, они содержали минимальное количество дефектов. Их использовали для калибровочных измерений времен спин-решеточной релаксации в однофазных образцах.

Давление в кристалле измеряли емкостными датчиками давления, расположенными непосредственно в измерительной ячейке. Ячейка для ЯМР измерений подробно описана в работе [5]. На медном корпусе ячейки был укреплен угольный термометр сопротивления для измерения температуры образца с точностью  $\pm 3$  мК и чувствительностью  $\pm 1$  мК и система термостабилизации (нагреватель и термометр), позволявшая стабилизировать температуру ячейки в пределах  $\pm 1$  мК. Системы термометрии, термостабилизации, барометрии и ЯМР измерений были полностью автоматизированы.

Импульсные ЯМР измерения производились на частоте  $\omega_0/2\pi = 9,15$  МГц. Для измерения  $T_1$  в однофазных образцах применяли традиционный способ Карра–Парселла [7]. К образцу с равновесной намагниченностью прикладывали последовательность радиоимпульсов  $90^\circ\text{--}\tau\text{--}180^\circ$  и после временного интервала  $\tau$  наблюдали сигнал спинового эха с амплитудой  $h_0$ , соответствующей равновесной намагниченности. В результате такого воздействия продольная намагниченность образца обращается в нуль. Затем после выжидания времени  $\Delta t$  и повторного приложения последовательности радиоимпульсов  $90^\circ\text{--}\tau\text{--}180^\circ$  наблюдали спиновое эхо с амплитудой  $h$ , пропорциональной намагниченности, восстановленной за время  $\Delta t$ . В этом случае зависимость  $h$  от  $\Delta t$  описывается произведением двух решений системы уравнений Блоха:

$$h = h_0[1 - \exp(-\Delta t / T_1)] \exp(-2\tau / T_2), \quad (1)$$

где  $T_2$  — время спин-спиновой релаксации. Обычно при исследовании однофазных систем время  $\tau$  выбирают из условия  $\tau \ll T_2$ , при котором второй множитель в (1) приобретает максимальное значение, т.е. становится близким к единице. Таким образом, практически исключается влияние спин-спиновой релаксации на амплитуду спинового эха. Тогда обработка экспериментальных зависимостей вида  $h(\Delta t)$  (1) позволяет методом наименьших квадратов получить значение  $T_1$ .

В двухфазном образце (ГПУ матрица + сверхтекучие включения) восстановление намагниченности — более сложный процесс, описываемый суммой формул вида (1) с весовыми множителями  $h_{0H}$  и  $h_{0L}$ , соответствующими относительным вкладам фаз:

$$h = h_{0H}[1 - \exp(-\Delta t / T_{1H})] \exp(-2\tau / T_{2H}) + h_{0L}[1 - \exp(-\Delta t / T_{1L})] \exp(-2\tau / T_{2L}), \quad (2)$$

где  $T_{1H}$ ,  $T_{2H}$  и  $T_{1L}$ ,  $T_{2L}$  — времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации для ГПУ матрицы и жидких включений, а  $h_{0H} + h_{0L} = h_0$ . Поскольку в наших измерениях значения  $\tau$  являются константами, множители вида  $\exp(-2\tau / T_{2i})$ , описывающие спин-спиновую релаксацию, входят в соответствующие весовые множители  $h_{0i}$ .

Для надежного определения времен спин-решеточной релаксации в каждой из сосуществующих фаз применяли специальную методику. Вместо последовательности двух зондирующих импульсов  $90^\circ\text{--}\tau\text{--}180^\circ$  была использована трехимпульсная методика  $90^\circ\text{--}\tau_1\text{--}180^\circ\text{--}\tau_2\text{--}180^\circ$ . В этом случае в системе наблюдалось два эхо-сигнала — после второго и после третьего зондирующего импульса. На рис. 1 в режиме реального времени представлены три зондирующих импульса (1, 2, 4) и оба эхо-сигнала (3 и 5). Первый эхо-сигнал наблюдается через время  $2\tau_1$  после первого зондирующего импульса, а второй эхо-сигнал — через время  $2\tau_2$

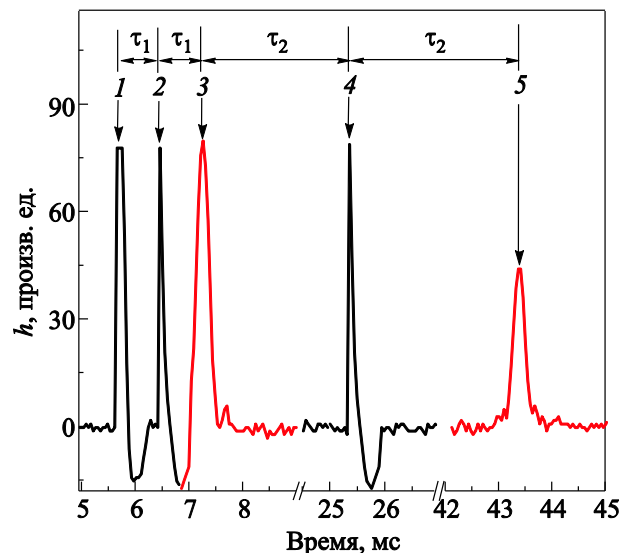


Рис. 1. Схема трехимпульсной методики ЯМР измерений  $T_1$ . 1, 2, 4 — зондирующие импульсы  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  и  $180^\circ$  соответственно. 3, 5 — первое и второе спиновое эхо.

после появления первого эха. При этом время  $\tau_1$  выбиралось много меньше меньшего времени спин-спиновой релаксации (в данном случае  $T_{2L}$ ), чтобы получить максимальную амплитуду первого эха. Время  $\tau_2$  соответствовало условию  $T_{2L} \ll \tau_2 < T_{2H}$ , чтобы успела завершиться более быстрая спин-спиновая релаксация в жидкой фазе и таким образом, вклад этой фазы во второй эхо-сигнал ЯМР стал пренебрежимо мал. Тогда по зависимости амплитуды второго эхо-сигнала от  $\Delta t$  можно надежно определить значение  $T_{1H}$ , а используя полученное значение  $T_{1H}$ , с помощью первого эха, содержащего вклады обеих фаз, найти значение  $T_{1L}$ .

### 3. Контрольные эксперименты в однофазных образцах

Вначале были проведены контрольные калибровочные измерения времени спин-решеточной релаксации в образцах, находящихся в однофазном состоянии: ГПУ фазе и сверхтекучей жидкости. При этом ГПУ кристаллы исследовали в области молярных объемов и температур, близких к соответствующим значениям для двухфазных образцов. Такие данные важны для анализа результатов с двухфазными системами.

#### 3.1. Кристаллы ГПУ фазы

Экспериментальные исследования спин-решеточной релаксации в ГПУ кристаллах  $^4\text{He}$  ранее проводились в широком интервале температур, концентраций и молярных объемов [8–11]. Установлено, что температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации  $T_1$  имеет сложный немонотонный характер, который может быть описан в рамках модели Гарвина–Ландесмана [12]. Результаты, полученные нами и представ-

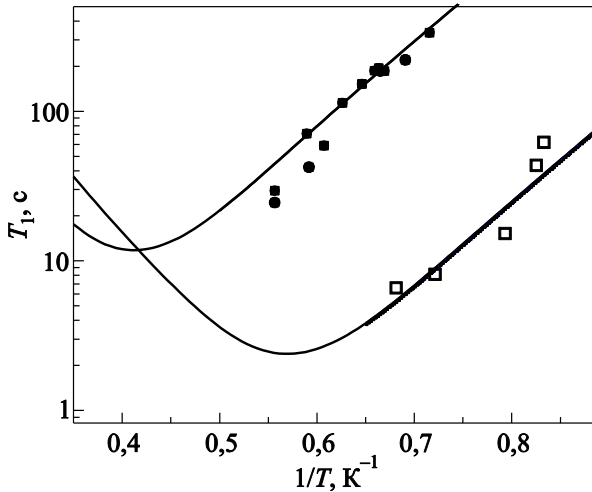


Рис. 2. Зависимость времени  $T_1$  от обратной температуры. (●) — результаты данной работы для различных образцов с близкими молярными объемами, (□) — данные работы [8] для ГПУ раствора 1,94%  $^3\text{He}$  с  $V = 21 \text{ см}^3/\text{моль}$ ,  $\omega_0/2\pi = 3,5 \text{ МГц}$ , сплошные кривые — расчет с помощью формулы (3) для обоих случаев.

ленные на рис. 2, относятся к высокотемпературной области. На рис. 2 также приведены данные работы [8], относящиеся к этой же области температур. Для сравнения этих результатов проведем их анализ в рамках модели Гарвина–Ландесмана [12].

Согласно этой модели, при достаточно высоких температурах передача энергии от зеемановской подсистемы, связанной с взаимодействием спинов  $^3\text{He}$  с внешним магнитным полем, к ГПУ решетке определяется релаксацией в системе  $^3\text{He}$ –вакансии с характерным временем релаксации  $\tau_v$ . Тогда в соответствии с [12]:

$$T_1^{-1} = M_2(x_3)\tau_v \left[ \frac{1}{1+(\omega_0\tau_v)^2} + \frac{4}{1+4(\omega_0\tau_v)^2} \right], \quad (3)$$

где  $\omega_0$  — ларморовская частота,  $a$  — период решетки,  $M_2(x) = (9C\gamma^4 h^2)x / (20a^5)$  — второй момент Ван-Флека [13,14],  $\gamma = 20376 \text{ с}^{-1}\text{Гс}^{-1}$  — гиромагнитное отношение для  $^3\text{He}$ ,  $x$  — концентрация примеси  $^3\text{He}$ , константа  $C = 14,45$  для ГПУ решетки [14].

Величина, обратная времени  $\tau_v$ , равна  $x_v z J_{34}$ , где  $z$  — число ближайших соседей ( $z = 12$  для ГПУ решетки),  $J_{34}$  — обменный интеграл, описывающий частоту обмена местами атомов  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$  (в данной области температур — посредством вакансий) [12]. Концентрацию вакансий определяли с помощью соотношения, предложенного в работе [15] для описания широкозонных вакансионных:

$$x_v = \left( \frac{T}{Q_v} \right)^3 \exp \left( -\frac{Q_v}{T} \right), \quad (4)$$

где  $Q_v$  — энергия образования вакансий. Отметим, что такая вакансионная модель была успешно применена

для систематического описания термодинамических свойств обоих изотопов гелия как в ОЦК, так и в ГПУ фазе [15].

Анализ температурной зависимости времени  $T_1$ , описываемой формулой (3), показывает, что функция  $T_1(T^{-1})$  имеет минимум, связанный с резонансным эффектом, когда частота ларморовской прецессии спинов  $\omega_0$  совпадает с характерной частотой самодиффузии вакансий  $\tau_v^{-1}$ . Минимум наблюдается при  $\omega_0\tau_v \sim 1$ , а значение  $T_1$  в минимуме можно оценить, используя следующее соотношение [16]:

$$T_1^{\min} = 3K \frac{\omega_0}{M_2}, \quad (5)$$

где  $K$  — число, зависящее от вида спектральной функции плотности, выбранной для экспоненциальной корреляционной функции (подробнее см., например, [16,17]).

На рис. 2 температурная зависимость времени  $T_1$ , рассчитанная с помощью формулы (3), показана сплошными линиями. При использовании трех подгоночных параметров: частоты обмена  $J_{34}$ , энергии образования вакансий  $Q_v$  и  $K$  было получено хорошее согласие с результатами обоих экспериментов. Обработка данных методом наименьших квадратов позволила получить следующие значения параметров:  $J_{34} = 1,1 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$  и  $Q_v = 8,5 \text{ К}$ , а минимум функции (3) соответствует значению  $K = 0,35 \text{ К}$ . Отметим, что аналогичная обработка данных для ГПУ раствора 1,94%  $^3\text{He}$  при  $V = 21 \text{ см}^3/\text{моль}$  [8] дает иные значения:  $J_{34} = 8,7 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$  и  $Q_v = 9,3 \text{ К}$  (из-за различия молярных объемов и концентраций  $^3\text{He}$ ), но такое же значение  $K = 0,35 \text{ К}$ .

Таким образом, из рис. 2 следует, что, во-первых, уменьшение концентрации  $^3\text{He}$  и применение большей частоты ЯМР смещает минимум на зависимости  $T_1$  в сторону высоких температур и больших значений  $T_1$  в полном соответствии с моделью Гарвина–Ландесмана [12]. Во-вторых, проведенный анализ подтверждает адекватность широкозонной модели вакансионных [15].

### 3.2. Объемная жидкость

Полученные значения времени спин-решеточной релаксации в сверхтекучем растворе, содержащем 1%  $^3\text{He}$ , приведены на рис. 3. Как и ожидалось, время релаксации медленно увеличивается при повышении температуры и испытывает излом в  $\lambda$ -точке. Такое поведение согласуется с поведением, наблюдавшимся ранее [18] для раствора с такой же концентрацией, но с другим молярным объемом.

Обычно спин-решеточная релаксация в жидкости обеспечивается двумя механизмами — объемным и стеночным. Последний связан с тем, что на стенках сосуда всегда содержится много магнитоактивных примесей и дефектов, на которых характерные релаксаци-

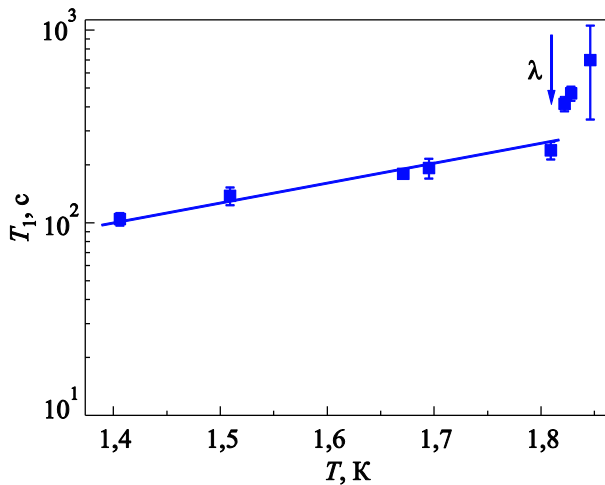


Рис. 3. Температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации в жидком растворе. Стрелкой указана температура сверхтекучего перехода.

онные времена составляют секунды или даже доли секунды. Поэтому при достаточно высоких значениях коэффициента диффузии  $D$  атомов  $^3\text{He}$  в сверхтекучей жидкости и малых размерах сосуда  $R$  наблюдаемое время  $T_1$  определяется в основном временем диффузирования частицы из глубины сосуда к стенкам. Оба механизма реализуются одновременно, а определяющим является самый быстрый процесс.

В условиях данного эксперимента самый быстрый процесс — стеночная релаксация. Действительно, при использовании известных значений  $D$  [4] и полученных значений  $T_1$  (рис. 3) оценка среднеквадратичной диффузионной длины по формуле Эйнштейна  $l^2 = 6DT_1$  дает значение  $l = (0,38 \pm 0,04)$  см, что близко к величине радиуса измерительной ячейки ( $R = 0,4$  см).

#### 4. Спин-решеточная релаксация в двухфазных системах

Для получения надежных значений времен спин-решеточной релаксации в системе ГПУ + сверхтекучие включения, кроме использования трехимпульсной методики, удобно переписать зависимость (2) амплитуды первого эхо-сигнала  $h_1$  от временного интервала  $\Delta t$  между последовательностями импульсов в виде:

$$(1 - h_1 / h_0) = A \exp(-\Delta t / T_{1H}) + B \exp(-\Delta t / T_{1L}), \quad (6)$$

где  $A = h_{0H}/h_0$  и  $B = h_{0L}/h_0$  — относительные вклады двух фаз, причем  $A+B = 1$ . Представление зависимости  $h/h_0(\Delta t)$  в виде (6) ранее было использовано при исследованиях спин-решеточной релаксации в двухфазных кристаллах  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$ , образованных в результате фазового расслоения [19], и облегчило выбор начальных значений подгоночных параметров при обработке результатов методом наименьших квадратов.

Эффективность такой процедуры иллюстрирует рис. 4, на котором приведен типичный вариант обработки экспериментальных данных об амплитуде эхо-сигналов для нахождения времен спин-решеточной релаксации в двухфазной системе. Несмотря на то что время спин-решеточной релаксации в ГПУ матрице и в жидких включениях отличается почти в два раза, в случае обработки по формуле (2) из-за естественного разброса экспериментальных данных (3–5%) значения  $h/h_0$  оказываются весьма близкими для чистой ГПУ матрицы и для ГПУ матрицы со сверхтекучими включениями. Поэтому при формальной компьютерной обработке трудно различить значения  $T_1$  для матрицы и для включений.

Обработка экспериментальных данных в новых координатах, соответствующих формуле (6) (рис. 4), позволяет получить надежные и адекватные значения  $T_1$  для каждой из сосуществующих фаз. Линия 2, описывающая релаксацию в двухфазной системе «матрица + сверхтекучие капли», демонстрирует два разных наклона — более крутой наклон соответствует времени релаксации  $T_{1H}$  в матрице, а меньший наклон — времени релаксации  $T_{1L}$  в жидких каплях. Подчеркнем, что наклон линии 1, описывающей релаксацию в матрице, совпадает с соответствующим наклоном кривой 2 вплоть до уровня шумов, который показан горизонтальной пунктирной линией. При этом линия 1 позволила независимо и надежно определить время  $T_{1H} = (271 \pm 8)$  с, а с помощью кривой 2 было найдено

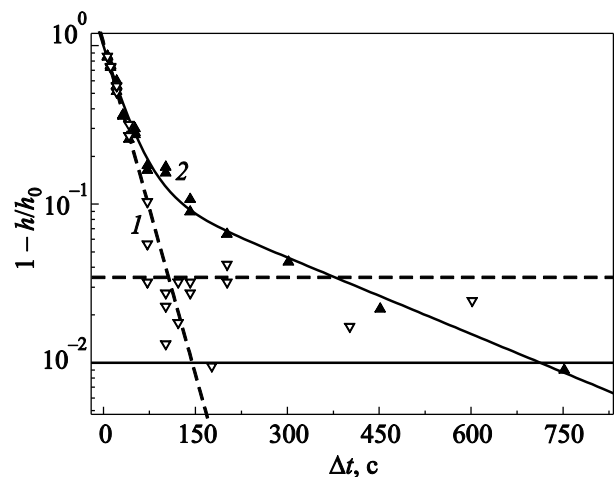


Рис. 4. Типичная зависимость относительной амплитуды эхо-сигналов  $h/h_0$  от временного интервала  $\Delta t$  между последовательностями импульсов для ГПУ кристалла со сверхтекучими включениями. Температура образца 1,8 К, давление 35 бар. Обработка по формуле (6): 1 — данные для ГПУ матрицы ( $\tau_2 = 30$  мс, второе эхо), 2 — данные для ГПУ матрицы с сверхтекучими включениями ( $\tau_1 = 1,2$  мс, первое эхо). Горизонтальные линии соответствуют относительному уровню шумов: штриховая — для сигнала от ГПУ матрицы, сплошная — для суммарного сигнала от ГПУ матрицы + включения. Пояснения в тексте.

время  $T_{1L} = (30 \pm 2,1)$  с. Количество подгоночных параметров в (3) уменьшилось, поскольку значение  $T_{1H}$  уже известно.

Рисунок 4 также иллюстрирует описанную выше методику выбора времен  $\tau_1$  и  $\tau_2$  между зондирующими импульсами. Кривая 2 получена при очень малом  $\tau_1$  (меньше 1 мс) и отражает релаксацию в обеих фазах, в то время как кривая 1, полученная при  $\tau_2 = 30$  мс, описывает лишь релаксацию в матрице. Данная методика была использована для определения значений  $T_1$  во всех исследуемых двухфазных системах.

#### 4.1. ГПУ кристаллы со сверхтекучими включениями

Образцы твердого гелия, представляющие собой ГПУ матрицу и сверхтекучие включения в ней, как было указано в разд. 2, получены при охлаждении от кривой плавления со скоростью  $\sim 2\text{--}8$  мК/с. Типичные результаты измерений времени спин-решеточной релаксации в каждой из сосуществующих фаз приведены на рис. 5 для образца, выращенного при охлаждении со скоростью 5 мК/с. Для сравнения на рис. 5 показаны значения  $T_1$ , которые были получены для этого же раствора в контрольных калибровочных экспериментах с однофазными образцами. Как видно на рис. 5, время спин-решеточной релаксации в ГПУ матрице при наличии включений прекрасно согласуется с соответствующими значениями для однофазного ГПУ кристалла (штриховая линия 1).

Полученные экспериментальные данные для сверхтекучих включений заметно отличаются от соответствующих значений для объемной жидкости (штриховая линия 2). Отметим, что измерения коэффициента диф-

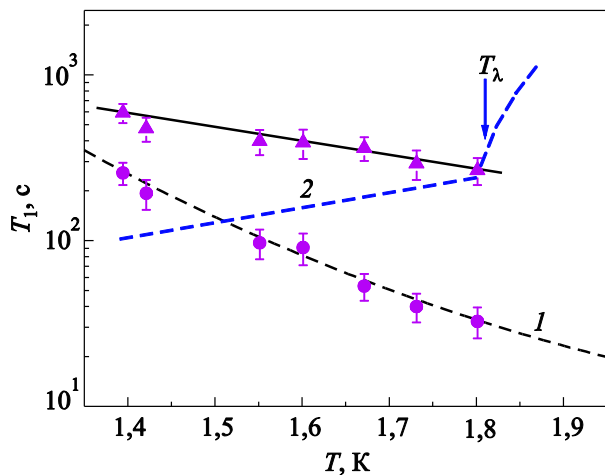


Рис. 5. Температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации в образце, представляющем ГПУ матрицу со сверхтекучими включениями. ГПУ матрица (●), включения (▲). Сплошная линия проведена по экспериментальным точкам. Штриховые линии соответствуют значениям  $T_1$ , полученным в контрольных экспериментах с однофазными системами: ГПУ кристалл (1), объемная жидкость (2).

фузии  $D$  и времени спин-спиновой релаксации  $T_2$ , проведенные в работе [5] для таких же образцов, показали, что значения  $D$  (с учетом ограниченного характера диффузии) и  $T_2$  близки к соответствующим значениям для объемной жидкости. На этом основании включения были идентифицированы как жидкие капли.

Причина отличия в поведении времени  $T_1$  в жидких каплях от поведения  $T_2$  и  $D$  в них становится понятной, если проанализировать полученные результаты относительно вкладов объемной и стеночной спин-решеточной релаксации. Объемная релаксация описывается моделью Бломбергера–Перселла–Паунда [6], согласно которой магнитная релаксация в системе осуществляется, как уже указывалось, за счет модуляции взаимодействия ядерных спинов диффузионным движением атомов. В рамках этой модели время объемной спин-решеточной релаксации  $T_{1\text{bulk}}$  в слабом сверхтекучем растворе  $^3\text{He}$  в  $^4\text{He}$  было рассчитано в работах [20,21]:

$$\frac{1}{T_{1\text{bulk}}} = \frac{2\pi \gamma^4 \hbar^2 N_0}{5 aD}, \quad (7)$$

где  $N_0$  — число атомов  $^3\text{He}$  в единице объема,  $a$  — параметр наибольшего сближения атомов.

Оценка, согласно (7), дает значение  $T_{1\text{bulk}}$  более  $10^4$  с в исследованной области температур, что значительно превышает экспериментально полученные величины  $T_1$  для жидких включений (рис. 4). Такое отличие связано с тем, что формула (7) справедлива для объемной релаксации, в то время как в условиях данного эксперимента существенную роль играет стеночная релаксация. Время стеночной релаксации  $T_{1\text{wall}}$  можно оценить по следующей формуле [13]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1\text{bulk}}} + \frac{1}{T_{1\text{wall}}}, \quad (8)$$

что дает время  $T_{1\text{wall}}$ , практически совпадающее с измеренными значениями  $T_1$ , а член  $1/T_{1\text{bulk}}$  в (8) оказывается пренебрежимо малым.

Таким образом, как в объемной жидкости, так и в случае сверхтекучих включений, основную роль в спин-решеточной релаксации играет взаимодействие ядерных спинов  $^3\text{He}$  с магнитными примесями, обычно находящимися на стенках. При этом скорость такой стеночной релаксации в общем случае определяется временем диффундирования  $T_d$  атомов  $^3\text{He}$  к стенкам включений и временем  $T_w$  релаксации спинов непосредственно на стенке. Поскольку эти процессы проходят последовательно, то  $T_{1\text{wall}} = T_d + T_w$  (см., например, [22]). В массивной жидкости (см. разд. 3.2) стеночная релаксация происходит на металлических и полимерных поверхностях измерительной ячейки, содержащих обычно магнитные примеси (кислород, фтор, железо, никель и др.), свободные радикалы и другие

эффективные магнитные «стоки». В таком случае, как отмечалось выше, время  $T_w$  пренебрежимо мало по сравнению с  $T_d$ .

В сверхтекучих включениях реализуется противоположная ситуация: оценка среднеквадратичного диффузионного времени  $T_d = l^2/6D$  дает значения  $T_d \sim 10^{-3} - 10^{-5}$  с. При этом использованы известные значения  $D$  [4] и характерные размеры сверхтекучих включений, оцененные в [4,5] ( $l \sim 10^{-4} - 10^{-3}$  см). Таким образом, для таких включений время  $T_d$  много меньше измеренного времени  $T_1$ , т.е. реальное время спин-решеточной релаксации определяется более медленным процессом с временем  $T_w$ .

Условие  $T_d \ll T_w$  для сверхтекучих капель может быть связано с тем, что единственными магнитными примесями в этом случае служат атомы  $^3\text{He}$ , находящиеся в ГПУ матрице  $^4\text{He}$ . Естественно, что ядерное магнитное взаимодействие  $^3\text{He}-^3\text{He}$  на много порядков слабее, чем взаимодействие  $^3\text{He}$  с «сильными» магнитными примесями в стенках ячейки в объемной жидкости. Это приводит к тому, что измеренное время спин-решеточной релаксации в каплях оказывается больше, чем в объемной жидкости.

Отметим, что по мере приближения к  $\lambda$ -точке различие между измеренными значениями времен спин-решеточной релаксации в каплях и объемной жидкости становится меньше (рис. 5). Это связано с тем, что диффузионный механизм стеночной релаксации в объемной жидкости зависит от температуры в меру коэффициента диффузии, который существенно уменьшается при увеличении температуры.

#### 4.2. Затвердевание сверхтекучих включений

Исследование ядерной магнитной релаксации в сверхтекучих включениях, образованных в ГПУ матрице, позволило обнаружить еще один эффект — спонтанное резкое изменение времен релаксации во время изотермической выдержки системы. Этот эффект, свидетельствующий о переходе жидких включений в новое состояние, обнаружен в работе [5] по резкому (почти на порядок) уменьшению времени спин-спиновой релаксации  $T_2$ . В настоящей работе разработанная методика измерения времени  $T_1$  в сверхтекучих включениях дала возможность выяснить, что и время спин-решеточной релаксации испытывает аномалию при таком переходе.

Рисунок 6 наглядно демонстрирует кинетику изменения амплитуды обоих эхо-сигналов. Второй эхо-сигнал, соответствующий магнитной релаксации в ГПУ матрице, не испытывает никаких аномалий (кривая 2), в то время как амплитуда первого эхо-сигнала, содержащая вклады от обеих сосуществующих фаз, показывает резкий скачок (отмечен стрелкой) в некоторый неконтролируемый момент времени. Подобное поведение коррелирует с эффектом, зарегистрированным в

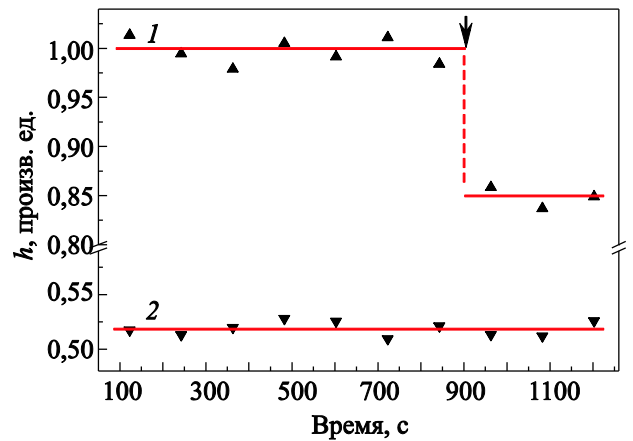


Рис. 6. Зависимость амплитуды сигналов спинового эха от времени. 1 ( $\blacktriangle$ ) — первый эхо-сигнал ( $\tau_1 = 2,57$  мс) от ГПУ матрицы + включения, 2 ( $\blacktriangledown$ ) — второй эхо-сигнал ( $\tau_2 = 20,07$  мс) от ГПУ матрицы. Температура образца 1,5 К.

работе [5]. Такой переход наблюдался чаще всего через 1–3 ч после приготовления кристалла и происходил за время, меньшее  $\sim 100$  с. Однако иногда новое состояние образовывалось приблизительно через 10 ч или наоборот — сразу после приготовления кристалла. По-видимому, эффект зависел от скорости охлаждения образца и связанной с этим жесткости кристалла.

Предложенная методика двух эхо-сигналов позволила найти времена спин-решеточной релаксации во включениях до и после перехода. На рис. 7 для обоих состояний приведены зависимости амплитуд эхо-сигналов, которые представляют собой кривые с двумя наклонами: меньший наклон определяется процессами релаксации в матрице, а более крутой наклон — релаксацией во включениях. В момент появления второго эхо-сигнала (стрелка 2) спин-спиновая релаксация во включениях практически завершилась, и вклад в амплитуду сигнала вносит только матрица. Момент появления первого эхо-сигнала (стрелка 1) подбирался таким образом, чтобы существенный вклад в его амплитуду вносили также и сверхтекучие включения. Переход в новое состояние, как видно на рис. 7, сопровождается появлением более резкого излома на зависимости  $h(\tau)$ , что соответствует более быстрой спин-спиновой релаксации при переходе включений в новое состояние. Таким образом, появление четкого излома (рис. 7) и соответствующего скачка амплитуды первого эхо-сигнала (рис. 6) служит наглядным признаком перехода, происходящего в сверхтекучих включениях.

Значения времен релаксации  $T_1$  в сверхтекучих включениях до и после перехода в новое состояние показаны на рис. 8 в зависимости от температуры (соответственно кривые 1 и 2). Экспериментальные данные, относящиеся к новому состоянию, имеют большой разброс. Отметим, что при температуре 1,87 К значение  $T_1$  заметно отклоняется от кривой 2. Это, по-

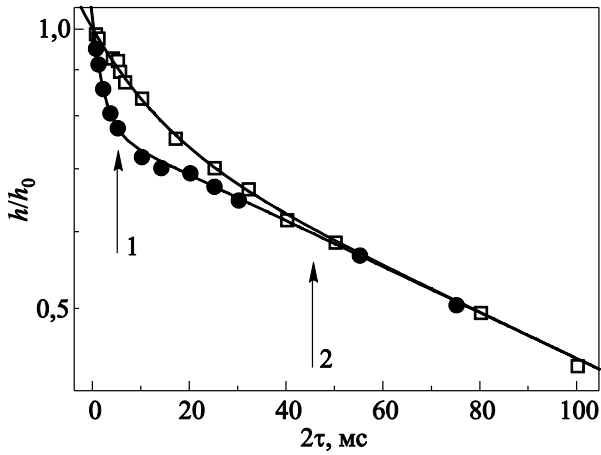


Рис. 7. Зависимость амплитуды эхо-сигналов от временного интервала  $\tau$  для разных двухфазных состояний: до ( $\square$ ) и после ( $\bullet$ ) перехода в новое состояние (эксперимент). Стрелками 1 и 2 указаны моменты появления первого и второго эхо-сигналов соответственно.

видимому, связано с вхождением образца в предплавленную область, в которой становится заметной перестройка его структур.

Для сравнения на рис. 8 представлены также данные о температурной зависимости времени  $T_2$ , полученные в работе [5]. Для сверхтекучих включений, находящихся в ГПУ матрице, как было отмечено в [5], времена спин-спиновой релаксации в интервале температур 1,4–1,6 К очень близки для обеих сосуществующих фаз. По этой причине при  $T < 1,7$  К не были полу-

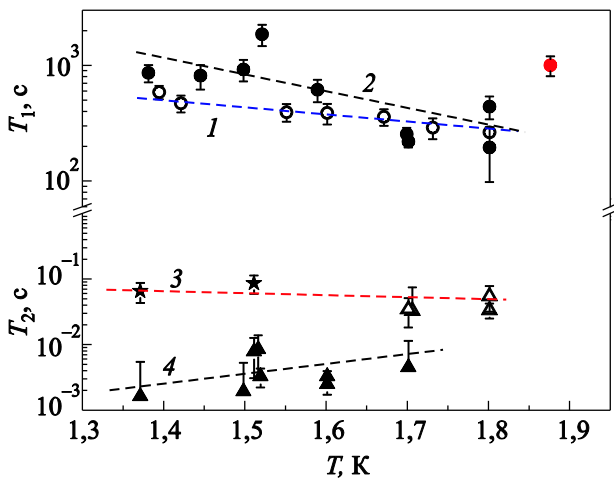


Рис. 8. Температурные зависимости времен ядерной магнитной релаксации в двухфазном образце. Время спин-решеточной релаксации: для жидких включений до ( $\circ$ ) и после ( $\bullet$ ) перехода в новое состояние. Время спин-спиновой релаксации: для жидких включений до ( $\Delta$ ) и после ( $\blacktriangle$ ) перехода [5]. Точки ( $\star$ ) были получены с меньшей достоверностью (см. текст). Штриховые линии 1–4 проведены по экспериментальным точкам.

чены надежные значения времени  $T_2$  для капель, и на рис. 8 показаны два значения, найденные с меньшей достоверностью.

Отметим, что при переходе в новое состояние время  $T_1$  увеличивается, а время  $T_2$  уменьшается. Причина уменьшения  $T_2$  обсуждалась в работе [5] и была связана с заметным уменьшением коэффициента диффузии  $D$  при переходе сверхтекучих включений в твердое аморфное состояние. В соответствии с работами [6,13,18] время спин-решеточной релаксации  $T_1$  определяется корреляционным временем  $\tau_c$ , которое обратно пропорционально величине  $D$ . Поэтому уменьшение коэффициента диффузии приводит к росту  $T_1$ .

Что касается идентификации нового состояния включений в ГПУ матрице, то надежно установлено, что это метастабильное долгоживущее состояние, которое исчезает после отжига вблизи кривой плавления в течение нескольких часов. Согласно модели [6], уменьшение времени спин-спиновой релаксации при переходе жидких включений в новое состояние означает снижение частоты спиновых обменов, что должно приводить к уменьшению коэффициента диффузии  $D$ . Действительно, как показано в [5], коэффициент диффузии при этом существенно уменьшается. Такая ситуация обычно наблюдается при затвердевании жидкости.

Естественно предположить, что переход сверхтекучих включений в новое состояние связан с их затвердеванием. Поскольку измеренные при этом значения  $T_1$  (рис. 8) существенно превышают соответствующие значения для ГПУ фазы (рис. 2), то можно считать, что в результате затвердевания образуется не кристаллическая равновесная ГПУ фаза, а аморфная (стеклоподобная) фаза. Отметим, что ранее в термодинамических экспериментах с помощью прецизионной барометрии [23–25] и в экспериментах по рассеянию нейтронов в твердом гелии [26] было показано, что неравновесная стекольная фаза легко образуется в твердом гелии при быстром охлаждении.

Затвердевание сверхтекучих включений при постоянном объеме образца должно приводить к уменьшению давления в меру изменения молярных объемов жидкой и твердой фаз. Этот факт не удалось надежно зарегистрировать, поскольку давление, измеряемое емкостными датчиками, находящимися на торцах ячейки, было нестабильным во времени. По-видимому, это связано с тем, что при данной геометрии ячейки в кристалле возникал градиент давления, поскольку вблизи емкостного датчика давление  $P$  составляло  $\sim 35$  бар, а вблизи сверхтекучих включений величина  $P$  была близка к давлению плавления  $\sim 26$ – $33$  бар в исследуемом интервале температур. Указанный градиент давления исчезал лишь в результате тщательного отжига. Отметим, что подобные градиенты давления в ячейке с похожей геометрией наблюдались и в работе [27].



## 5. Заключение

Проведенная в работе серия экспериментов позволила получить новые сведения о механизмах спин-решеточной релаксации в сверхтекучих включениях, образованных в матрице твердого гелия. Для этой цели была разработана специальная методика импульсного ядерного магнитного резонанса, использующая три зондирующих импульса, в результате чего наблюдаются два сигнала спинового эха. Такая методика дала возможность впервые разделить вклады, вносимые в амплитуду спинового эха матрицей и включениями.

Обнаружено, что в сверхтекучих включениях, образованных при быстром росте и охлаждении кристаллов гелия, механизм спин-решеточной релаксации отличается от соответствующего механизма в объемной сверхтекучей жидкости. Показано, что в весьма сложной иерархии релаксационных времен наиболее быстрой является стеночная релаксация, которая фактически определяет время спин-решеточной релаксации, наблюдаемое в эксперименте как для объемной жидкости, так и для включений. Основное различие состоит в том, что в случае объемной жидкости самым малым временем является время диффузирования атомов к стенкам ячейки, а для сверхтекучих включений, когда диффузионная длина превышает размер включений, наблюдаемое в эксперименте время  $T_1$  определяется скоростью релаксации спинов непосредственно на стенке включений.

Идентификацию включений проводили на основании полученных в настоящей работе данных о  $T_1$  и ранее [4,5] значений времени спин-спиновой релаксации и коэффициента диффузии. В результате было установлено, что наблюдаемое в эксперименте спонтанное резкое уменьшение амплитуды первого спинового эха и уменьшение времени спин-спиновой релаксации и коэффициента диффузии в сверхтекучих включениях связано с затвердеванием включений. При этом время спин-решеточной релаксации во включениях оказалось намного больше, чем в ГПУ кристалле, что означает образование не кристаллической, а аморфной долгоживущей метастабильной фазы.

Работа поддержана Российско-Украинским проектом «Метастабильные состояния простых конденсированных систем», Договор №10-2012 согласно совместному конкурсу НАН Украины (распоряжение Президиума НАН Украины от 29.03.2012 г. №217), 7/Н-2013 и Российского фонда фундаментальных исследований 2012 года (Проект №12-02-90413\_Укр.).

1. Н.П. Михин, А.В. Полев, Э.Я. Рудаковский, *Письма ЖЭТФ* **73**, 531 (2001).
2. S. Sasaki, F. Caupin, and S. Balibar, *J. Low Temp. Phys.* **153**, 43 (2008).
3. Y.O. Vekhov, A.P. Birchenko, N.P. Mikhin, and E.Y. Rudavskii, *J. Low Temp. Phys.* **158**, 496 (2010).

4. N.P. Mikhin, A.P. Birchenko, A.S. Neoneta, E.Ya. Rudavskii, and Ye.O. Vekhov, *J. Phys. Conf. Ser.* **400**, 012040 (2012).
5. A.P. Birchenko, N.P. Mikhin, E.Ya. Rudavskii, and Ye.O. Vekhov, *J. Low Temp. Phys.* **169**, 208 (2012).
6. N. Bloembergen, E.M. Purcell, and R.V. Pound, *Phys. Rev.* **73**, 679 (1948).
7. H. Carr and E. Purcell, *Phys. Rev.* **94**, 630 (1954).
8. D.S. Miyoshi, R.M. Cotts, A.S. Greenberg, and R.C. Richardson, *Phys. Rev. A* **2**, 870 (1970).
9. A.S. Greenberg, W.C. Thomlinson, and R.C. Richardson, *J. Low Temp. Phys.* **6**, 3 (1972).
10. Y. Hirayoshi, T. Mizusaki, S. Maegawa, and A. Hurai, *J. Low Temp. Phys.* **30**, 137 (1976).
11. M.G. Richards, J. Pope, P.S. Tofts, and J.H. Smith, *J. Low Temp. Phys.* **24**, 1 (1976).
12. R.L. Garwin and A. Landesman, *Phys. Rev.* **133**, A1503 (1964).
13. B. Cowan, *Nuclear Magnetic Resonance and Relaxation*, Cambridge University Press, Cambridge (1997).
14. M.E.R. Bernier and J.H. Hetherington, *Phys. Rev. B* **39**, 11285 (1989).
15. V.N. Grigor'ev and Ye.O. Vekhov, *J. Low Temp. Phys.* **149**, 41 (2007).
16. B. Cowan and M. Fardis, *Fiz. Nizk. Temp.* **23**, 598 (1997) [*Low Temp. Phys.* **23**, 448 (1997)].
17. B. Cowan and M. Fardis, *Phys. Rev. B* **44**, 4304 (1991).
18. R.L. Garwin and Y.A. Reich, *Phys. Rev.* **115**, 1478 (1959).
19. Н.П. Михин, А.В. Полев, Э.Я. Рудаковский, В.А. Шварц, *ФНТ* **23**, 607 (1997) [*Low Temp. Phys.* **23**, 455 (1997)].
20. В.А. Михеев, В.А. Слюсарев, *Труды ФТИИТ АН УССР* **10**, 162 (1970).
21. F.J. Low and H.E. Rorschach, *Phys. Rev.* **120**, 1111 (1960).
22. I.S. Solodovnikov and N.V. Zavaritskii, *Zh. Eksp. Teor. Phys.* **110**, 2047 (1996) [*JETP* **83**, 1127 (1996)].
23. V.N. Grigorev, V.A. Maidanov, V.Yu. Rubanskii, S.P. Rubets, E.Ya. Rudavskii, A.S. Rybalko, Ye.V. Syrnikov, and V.A. Tikhii, *Phys. Rev. B* **76**, 224524 (2007).
24. В.Н. Григорьев, В.А. Майданов, В.Ю. Рубанский, С.П. Рубец, Э.Я. Рудаковский, А.С. Рыбалко, В.А. Тихий, *ФНТ* **34**, 431 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 344 (2008)].
25. V.N. Grigorev, V.A. Maidanov, V.Yu. Rubanskii, S.P. Rubets, E.Ya. Rudavskii, A.S. Rybalko, and V.A. Tikhii, *Phys. Rev. B* **83**, 132201 (2011).
26. J. Bossy, T. Hansen, and H. Glyde, *Phys. Rev. B* **81**, 184507 (2010).
27. A. Suhel and J.R. Beamish, *Phys. Rev. B* **84**, 094512 (2011).

## The spin-lattice relaxation in superfluid inclusions formed in the solid helium matrix

A.P. Birchenko, Ye.O. Vekhov, N.P. Mikhin, and E.Ya. Rudavskii

The processes of spin-lattice relaxation in the superfluid inclusions, formed during growth and rapid cooling of helium crystals are studied by the pulse nuclear magnetic resonance method. The measurements of spin-lattice relaxation time were carried out

using a two spin-echoes method. This allows us to obtain reliable data for each of the coexisting phases of a two-phase system HCP matrix — superfluid inclusions. The samples of the solid solution 1%  $^3\text{He}$  in  $^4\text{He}$  with molar volume  $20.2 \text{ cm}^3/\text{mol}$  are investigated in the temperature range 1.4–1.9 K. It is found that the time of spin-lattice relaxation in the superfluid drops differs significantly from that in the bulk superfluid. It is shown that in both cases the dominant relaxation mechanism is the wall relaxation, which is some orders of magnitude faster than the bulk relaxation. However, in the bulk fluid, the velocity of wall relaxation is determined by the time of atoms diffusion to the walls, while the spin relaxation processes directly on the wall play a major role in the superfluid inclusions. In the case of superfluid droplets,  $^3\text{He}$  atoms are the only magnetic impurities on the walls of the inclu-

sions. They are much less efficient magnetic centers than the strong magnetic particles on the walls of the cell. Moreover a spontaneous dramatic change is observed in the amplitude of one of the echo-signals, which associated with the solidification of superfluid droplets and the formation of long-lived metastable disordered (glass) state.

PACS: 64.70.K– Solid-solid transitions;  
*67.80.dk* Magnetic properties, phases, and NMR;  
*67.80.dj* Defects, impurities, and diffusion;  
**67.60.–g** Mixtures of  $^3\text{He}$  and  $^4\text{He}$ .

Keywords: superfluid inclusions, solid helium, NMR, spin-lattice relaxation.