

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Нефедов Денис Юрьевич

ЯМР сплавов Ca-In и Ga-In-Sn в условиях наноконфайнмента

Научная специальность

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физ. – мат. наук, профессор
Чарная Елена Владимировна

Санкт-Петербург - 2024

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Обзор	15
1.1 Сдвиг Найта	15
1.2 Функция формы линии ЯМР, лоренцева и гауссова зависимости	21
1.3 Ядерная спин-решеточная релаксация, магнитный и квадрупольный механизмы спин-решеточной релаксации.....	23
Глава 2. Фазовый переход жидкость-жидкость в сплаве Ga-In, введенном в опаловую матрицу	28
2.1 Введение.....	28
2.2 Описание образца и эксперимента	31
2.3 Температурная зависимость сдвига Найта, интенсивности и формы линии	33
2.4 Температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации	37
2.5 Обсуждение результатов	39
2.6 Заключение	47
Глава 3. ЯМР исследования фазы со структурой β-галлия в сплаве Ga-In в опаловой матрице	48
3.1 Введение.....	48
3.2 Описание образца и эксперимента	49
3.3 Температурные зависимости изотропного сдвига и квадрупольной константы.....	50
3.4 Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации, время корреляции и энергия активации атомного движения.....	55
3.5 Заключение	58
Глава 4. Атомная подвижность в тройном эвтектическом сплаве Ga-In-Sn.....	60
4.1 Введение.....	60
4.2 Образцы и эксперимент	61
4.3 Результаты исследования атомной подвижности в эвтектическом сплаве Ga-In-Sn	63
4.4 Обсуждение и интерпретация результатов	69
4.5 Заключение	73

Глава 5. Динамический сдвиг линии ЯМР в сплаве Ga-In-Sn в пористых стеклах с диаметром пор 7 и 25 nm.....	74
5.1 Введение.....	74
5.2 Образцы и эксперимент.....	75
5.3 Результаты ЯМР исследования сплава Ga-In-Sn	76
5.4 Обсуждение и интерпретация результатов, сравнение характеристик атомного движения, рассчитанных на основе модели динамического квадрупольного сдвига и на основе измерений спиновой релаксации	79
5.5 Заключение	84
Заключение.....	85
Список литературы	87

Введение

Изучение нанокompозитных материалов является одним из приоритетных направлений исследований в современной физике конденсированного состояния. Интерес к нанокompозитам обусловлен растущим применением этих материалов в микроэлектронике, биотехнологиях, инженерии, оптике, электрохимии и многих других областях науки и техники [1; 2]. Нанокompозитные материалы характеризуются рядом новых свойств и преимуществ по сравнению с их макрокомпозитными аналогами [1], что обусловлено в первую очередь проявлением размерных эффектов и большой площадью поверхности компонент. Поэтому нанокompозиты приобретают все большую популярность при создании механически-усиленных облегченных конструкций, различных сенсоров, наноконтактов, мультикомпонентной электроники и других функциональных материалов. Особое место занимают наноструктурированные материалы в элементах и устройствах информационной техники, эффективность и быстродействие которых достигается, в том числе, за счет значительного уменьшения размеров. Ввиду необходимости удовлетворения возрастающих потребностей современной прикладной науки изучение физических свойств наноструктурированных веществ, а также изучение самих нанокompозитов как отдельного вида материалов является актуальной и важной задачей.

В частности, значительное внимание уделяется нанокompозитам на основе пористых матриц, в которые вводятся твердые и жидкие вещества, такие как сегнетоэлектрики, полупроводники, органические жидкости, ферромагнетики, металлы и металлические сплавы [3; 4; 5; 6; 7]. При этом центральным вопросом физики нанокompозитов становится выявление изменений свойств веществ в условиях наноконфайнмента по сравнению с объемным случаем. В последнее время наблюдается значительный рост количества исследований нанопористых матриц с различными наполнителями [8].

Переход размеров частиц исследуемого вещества к наномасштабу может проявляться в смещении и размытии температур фазовых переходов, в изменении последовательности и типов фазовых переходов, появлении новых, не присутствующих в объемном случае, фазовых превращений, в возникновении новых кристаллических модификаций исследуемого вещества, отсутствующих в объеме. Наноконфайнмент сказывается также на атомной подвижности как в жидкой, так и кристаллической фазе, что влечет за собой изменения скорости диффузионных процессов.

На передовом рубеже современной прикладной физики и технологии находятся разработка и использование устройств микро- и наноэлектроники, элементная база которых включает наноструктурированные металлические сплавы в жидком и твердом состоянии. К ультрасовременному применению металлических наноструктур в данной области относится создание гибких и деформируемых электронных элементов, носимой электроники, гибких дис-

плев, самовосстанавливающихся электросхем, биосовместимой робототехники и т.п. [9; 10]. Перспективными веществами для создания гибких контактов считаются жидкие галлийсодержащие сплавы [11]. Жидкие металлические наночастицы, введенные в эластомер, служат в качестве трибоэлектрических наногенераторов для носимой электроники [12]. Для применения в микроэлектронике, в системах связи, в устройствах передачи и хранения информации активно разрабатываются разнообразные металлоорганические системы, представляющие собой наноконкомпозиты на основе металлов и полимеров. Для создания энергонезависимой памяти используются металлические наночастицы [13; 14], которые также применяются для плазмонной памяти [15], а будучи введенными в пористые матрицы – для изготовления сенсоров в биологии и медицине [16]. Ведется разработка технологии получения металлических нанодендритных систем [17]. Недавно предложено использование поверхностных плазмонов в металлических структурах в элементах оптической связи [18; 19]. Использование металлических наноразмерных объектов в медицине составляет часть нового направления под названием наномедицина, в которой металлосодержащие наноконкомпозиты и наночастицы применяются в различных областях от производства новых видов биосенсоров и способов доставки лекарства до нужного органа при онкологических заболеваниях до ускорения регенерации тканей [2]. Несмотря на быстрое развитие техники получения и использования наноструктур с металлическими сплавами, практически не исследованными остаются особенности фазовых диаграмм эвтектических металлических сплавов, возникающие при наноструктурировании, и взаимосвязь морфологии наносистем с атомной структурой металлических сплавов. Изменения, проявляющиеся в низкоразмерных системах, включающих металлические сплавы, имеют исключительную важность для обеспечения высокого качества и стабильности функционирования проводящих микро- и наноэлементов и соединений.

Металлосодержащие наноконкомпозиты, приготовленные путем введения чистых металлов и металлических сплавов в поры нанопористых матриц, имеют ряд достоинств, среди которых возможность обеспечить заданный размер, форму и взаимное расположение металлических частиц, определяемых характерным размером и геометрией пор, создавать упорядоченные ансамбли частиц за счет использования таких матриц, как искусственный опал, молекулярные сита или пористый оксид алюминия, и неупорядоченные ансамбли частиц при использовании нанопористых стекол и полимерных матриц, для которых характерно нерегулярное расположение пор. Кроме того, в наноконкомпозитах на основе пористых матриц частицы в порах защищены от воздействия окружающей среды. Такие наноконкомпозиты привлекают большое внимание как отдельный класс наноструктур, имеющих большие перспективы применения в различных областях науки и техники. С другой стороны, они являются уникальными модельными системами для изучения физических свойств веществ в условиях наноконфайнмента.

Для металлов и сплавов, введенных в нанопористые матрицы, наблюдаются изменения структурных и динамических характеристик, индуциро-

ванные наноконфайнментом. Следует отметить, что при исследовании веществ в условиях наноконфайнмента возможно использовать те же экспериментальные методы, что и для объемных образцов. Этот факт позволяет сравнивать результаты измерений для наноразмерных частиц и объемных веществ будучи уверенными, что наблюдаемые изменения обусловлены не различием экспериментальных методов, а исключительно отличиями физических свойств вещества при переходе к наномасштабу.

Одним из самых информативных экспериментальных методов для изучения наноконфайнментов, созданных посредством введения металлических частиц в различные нанопористые матрицы, является метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Важным преимуществом ЯМР является высокая чувствительность к локальным изменениям в веществе [5; 20]. Следует подчеркнуть, что метод ЯМР чувствителен к изменениям атомной подвижности в отдельных порах наноконфайнментов в отличие от градиентного метода ЯМР, отслеживающего изменения атомной подвижности между порами.

Несмотря на большое количество исследований физических свойств наноконфайнментов многие проблемы остаются открытыми. К ним относится влияние наноконфайнмента на структурные изменения в жидкостях, в частности, в жидких металлах и сплавах. В работах [21; 22; 23; 24; 25; 26; 27; 28; 29; 30; 31; 32] описан фазовый переход между структурами жидкости одного состава для таких веществ как вода, фосфор, углерод, SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$. Ожидалось, что чистый галлий, выгодно отличающийся от жидкостей, упомянутых выше, тем, что в твердом состоянии способен образовывать большое количество полиморфных фаз [33; 34; 35] и имеет склонность к переохлаждению [36; 37], тоже продемонстрирует наличие фазового перехода типа жидкость-жидкость, но для объемного галлия данный фазовый переход не был обнаружен. Однако в условиях наноконфайнмента в жидком галлии наблюдается фазовый переход жидкость-жидкость, что было продемонстрировано методом ЯМР [37]. Позже, в работе [38] при помощи метода молекулярной динамики было предсказано существование фазового перехода первого рода от жидкого галлия высокой плотности к жидкому галлию низкой плотности. Обзор исследований, посвященных фазовому переходу жидкость-жидкость в различных металлических сплавах, представлен в работе [39]. Структурные изменения в жидком эвтектическом сплаве Ga-In при температурах 400-550 К были обнаружены экспериментально, а затем подтверждены теоретически при помощи метода *ab initio* молекулярной динамики в работе [40]. Исследования [41; 42] показали, что в условиях повышенного давления при комнатной температуре и при высоких температурах до 673К фазовый переход жидкость-жидкость не наблюдается. Представляет значительный интерес выяснить, возможен ли фазовый переход типа жидкость-жидкость в эвтектическом расплаве Ga-In в условиях наноконфайнмента ниже комнатной температуры. Можно предположить, что ответ на этот вопрос дадут исследования, проведенные методом ЯМР.

Объемный галлий кристаллизуется при охлаждении в стабильную фазу $\alpha\text{-Ga}$ [43], ЯМР сигнал от которого в поликристаллах и порошках, невозмож-

но наблюдать ввиду значительного уширения резонансной линии. Однако, в определенных условиях галлий может образовывать метастабильные структурные модификации, наиболее распространенной из которых является β -Ga [43]. В условиях наноконфайнмента галлий может кристаллизоваться как в β -фазу, так и в модификации, не наблюдавшиеся в объемном металле [44]. При этом, было найдено, что β -фаза стабилизируется в галлии в порах нанометрового диапазона [44]. Представляется важным выявить образование β -фазы в сплаве галлия Ga-In, введенном в нанопористые матрицы.

Недавно было обнаружено, что в жидких металлах, введенных в нанопористые матрицы, происходят значительные изменения электронных свойств и атомной подвижности, проявляющиеся в уменьшении сдвига Найта и ускорении ядерной квадрупольной релаксации [6; 45; 46; 47]. Позже аналогичные изменения наблюдались также для ряда бинарных металлических сплавов галлия в условиях наноконфайнмента [48; 49]. Для тройных сплавов такие исследования ранее не проводились. Принимая во внимание перспективы практических применений жидких галлийсодержащих сплавов, исследование особенностей жидких тройных сплавов галлия в ограниченной геометрии является важным как в прикладном, так и в фундаментальном плане. Это относится, в частности, к тройному сплаву галлия, индия и олова. В промышленности используется сплав Ga-In-Sn с небольшими примесями эвтектического состава, называемый «Галлинстан» (Торговая марка принадлежит немецкой компании Geratherm Medical AG.[50]). Ввиду своей нетоксичности и низкого давления паров галлинстан в жидком состоянии имеет широкое распространение и начинает заменять ртуть в таких областях ее применения, как термометры, электромеханические реле, охлаждающие жидкости и др. [51; 52; 53; 54]. Помимо использования в качестве замены ртути галлинстан применяют в микромеханических системах [55; 56; 57; 58]. Перспективы применения тройного сплава галлия в наноконфайнментах требуют изучения влияния условий наноконфайнмента на физические свойства этого сплава, в частности, на изменение атомной диффузии. Следует подчеркнуть, что методика измерения затухания спинового эха при приложенном градиенте магнитного поля [59], которая используется для исследования скорости протекания жидкостей через пористые среды, не применима для жидких сплавов, имеющих малое время спин-решеточной релаксации. Методика, использующая измерения скорости спин-решеточной релаксации для ядер со спином $I > 1/2$ [60; 61], является альтернативой и заключается в выделении квадрупольного вклада в релаксацию, который обусловлен взаимодействием ядерного квадрупольного момента с динамическими градиентами электрических полей, возникающими при движении в жидкости. Кроме того, атомная подвижность может влиять на спектры ЯМР. Изменение сдвига резонансной линии из-за динамических эффектов в исследуемом веществе получило название динамический сдвиг [62; 63; 64; 65; 66; 67]. Динамический сдвиг наблюдается на спектрах ЯМР вязких жидкостей с большим временем корреляции атомного движения [68; 69; 70; 71; 72] и твердых тел с высокой атомной подвижностью [73]. Использование данных, полученных из измерений

положения и формы линии, в дополнение к информации, полученной из измерений спин-решеточной релаксации, должно позволить более точно определять атомную подвижность в исследуемом веществе.

Целью настоящей диссертационной работы является исследование особенностей физических свойств галлийсодержащих сплавов в условиях наноконфайнмента методом ЯМР: фазового перехода жидкость-жидкость в бинарном сплаве Ga-In, введенном в поры опаловой матрицы, замедление атомной подвижности в жидком тройном сплаве Ga-In-Sn в нанопористых матрицах и влияние наноконфайнмента на величину сдвига резонансных линий ЯМР, формирование в твердом эвтектическом сплаве Ga-In в порах опаловой матрицы кристаллической фазы со структурой β -Ga.

Для достижения целей диссертации следует решить **поставленные задачи**:

1. Исследовать методом ЯМР возможность существования фазового перехода жидкость-жидкость в переохлажденном бинарном сплаве Ga-In, введенном в поры искусственного опала. В случае обнаружения перехода изучить его основные характеристики и взаимосвязь с фазовой диаграммой наноструктурированного сплава.
2. Исследовать замедление атомной подвижности в тройном жидком сплаве Ga-In-Sn, введенном в поры опаловой матрицы и пористых стекол, по изменению скорости квадрупольной спин-решеточной релаксации изотопов галлия и изотопа индия в различных магнитных полях в сравнении с объемным расплавом Ga-In-Sn.
3. Исследовать форму и сдвиг линий ЯМР для двух изотопов галлия в тройном жидком сплаве Ga-In-Sn, введенном в опаловую матрицу и пористые стекла, в различных магнитных полях. Интерпретировать полученные результаты с использованием модели динамического квадрупольного сдвига. Выявить уменьшение сдвига Найта резонансных линий с уменьшением размера пор.
4. Выявить сигналы ЯМР изотопов галлия от кристаллической модификации бинарного сплава Ga-In со структурой β -галлия. Найти температурную область существования этой модификации и определить величину квадрупольной константы в зависимости от температуры.

Для решения поставленных задач необходимо провести следующие **эксперименты**:

1. Измерение формы и сдвига резонансных линий для двух изотопов галлия ^{69}Ga и ^{71}Ga и изотопа ^{115}In в бинарном сплаве Ga-In, введенном в поры искусственного опала, в магнитных полях 9.4, 11.7 и 17.6 Т в температурном диапазоне 155 – 294 К.
2. Измерение времени спин-решеточной релаксации T_1 для двух изотопов галлия ^{69}Ga и ^{71}Ga в бинарном сплаве Ga-In, введенном в поры искусственного опала, в температурном диапазоне 155 – 294 К.
3. Измерение времени спин-решеточной релаксации, формы и сдвига линий ЯМР для двух изотопов галлия ^{69}Ga и ^{71}Ga и изотопа ^{115}In в объем-

ном тройном расплаве Ga-In-Sn и расплаве, введенном в поры искусственного опала и пористых стекол с диаметром пор 7, 18 и 25 nm, при комнатной температуре в магнитных полях 9.4, 11.7 и 17.6 Т.

4. Нахождение сигналов ЯМР изотопов галлия ^{69}Ga и ^{71}Ga от твердой фазы со структурой $\beta\text{-Ga}$ в бинарном сплаве Ga-In, введенном в опаловую матрицу, в температурном диапазоне от 100 до 294 К и исследование температурной зависимости формы и положения резонансных линий.

Научная новизна

1. Впервые был обнаружен и детально исследован фазовый переход жидкость-жидкость в бинарном расплаве Ga-In, введенном в поры искусственного опала. Фазовый переход был найден в переохлажденном расплаве по аномалиям температурной зависимости сдвига Найта линий ЯМР для изотопов галлия. Впервые выявлено, что фазовая диаграмма бинарного сплава Ga-In в условиях наноконфайнмента имеет существенные отличия от фазовой диаграммы объемного сплава Ga-In. Наблюдалось смещение по концентрации положения эвтектической точки.
2. Впервые было исследовано изменение сдвига Найта линий ЯМР изотопов галлия ^{69}Ga и ^{71}Ga и изотопа индия ^{115}In для тройного жидкого сплава Ga-In-Sn, введенного в поры искусственного опала с диаметром шаров из аморфного кремнезема, равным 210 nm, и пористых стекол с диаметром пор 7, 18 и 25 nm. Было обнаружено уменьшения сдвига Найта для расплава Ga-In-Sn, введенного в поры нанопористых матриц, по сравнению с объемным расплавом. Показано, что уменьшение сдвига Найта коррелирует с размером пор.
3. Впервые для тройного расплава Ga-In-Sn, введенного в нанопористые стекла с размером пор 7 nm, наблюдалось различие частотного сдвига резонансной линии ЯМР для двух изотопов галлия и зависимость частотного сдвига от величины постоянного магнитного поля. Впервые данные особенности были интерпретированы в рамках модели динамического квадрупольного сдвига линии ЯМР.
4. Впервые было исследовано влияние наноконфайнмента на атомную подвижность в расплаве Ga-In-Sn, введенном в нанопористые матрицы с различным размером и геометрией пор. При помощи измерений скорости спин-решеточной релаксации было найдено, что для сплава Ga-In-Sn, введенного в поры искусственного опала с характерным размером силикатных шаров 210 nm и в пористые стекла с диаметром пор 7 и 18 nm, значительно замедляется атомная диффузия и ее замедление усиливается с уменьшением характерного размера пор. Продемонстрирована самосогласованность данных о подвижности, полученных из исследования спиновой релаксации и сдвигов резонансных линий.
5. Впервые были получены прямые доказательства формирования в твердом бинарном сплаве Ga-In, введенном в опаловую матрицу,

кристаллической фазы со структурой β -Ga и продемонстрирована стабильность этой фазы в условиях наноконфайнмента. Выявлена температурная область ее существования в порах опаловой матрицы и найдены значения квадрупольной константы в этой области температур.

Научная и практическая значимость

С практической точки зрения полученная информация может быть полезной в проектировании новых и улучшении существующих технических устройств, в которых применяются сплавы Ga-In и Ga-In-Sn. В частности, при усовершенствовании простых нетоксичных термометров, солнечных батарей, улучшении качеств жидких хладагентов и теплоносителей, а также при разработке гибких и деформируемых электронных элементов в таких ультрасовременных областях применения, как создание искусственных мышц и тактильных сенсоров, в жидкой робототехнике, в 3d-печати, наномедицине и многом другом.

Результаты данной работы расширяют знания о влиянии наноконфайнмента на физические свойства жидких и твердых металлических эвтектических сплавов и их можно применять в учебном процессе при подготовке специалистов в области нанофизики.

Личный вклад

Автор лично выполнил основную часть работы. Автором полностью получены экспериментальные данные, проведены обработка и анализ данных, подготовлен материал для публикаций и написаны черновые варианты статей и тезисов докладов. Е.В. Чарная осуществляла постановку задач диссертационной работы и общее руководство работой, а также редакцию публикаций. А.В. Усков, Д.Ю. Подорожкин и А.О. Антоненко оказывали помощь при проведении измерений и проводили исследования фазового перехода жидкость-жидкость в тройном сплаве, результаты которых не вошли в диссертацию. Ю.А. Кумзеров, А.В. Фокин и М.И. Самойлович предоставляли образцы для исследований. М.К. Lee, J.L. Chang, J. Naase, D. Michel и А.С. Бугаев участвовали в обсуждении результатов и теоретических моделей.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы, состоящего из 141 наименований. Полный объем работы составляет 92 страницы и включает в себя 37 рисунков и 5 таблиц.

Во введении описана актуальность темы диссертационной работы и рассмотрены существующие результаты исследований в данной научной тематике на текущий момент, сформулирована цель работы и поставлены задачи для достижения цели, описаны эксперименты, проведение которых было необходимо для решения поставленных задач, описана научная новизна результатов, представленных в диссертационной работе, приведены научная и практическая значимость полученных результатов, личный вклад и краткое

содержание диссертационной работы со сведениями об объеме и структуре диссертации, представлены основные научные результаты и сформулированы научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен краткий теоретический обзор основных понятий и методик, применяемых для исследований и анализа экспериментальных результатов в данной диссертационной работе. Параграф 1.1 представляет краткое теоретическое описание сдвига Найта резонансной линии ЯМР в металлах и сплавах и его поведения в условиях наноконфайнмента. В параграфе 1.2 рассматривается функция формы линии ЯМР. В третьей части вводятся основные понятия ядерной спин-решеточной релаксации и описываются магнитный и квадрупольный механизмы спин-решеточной релаксации. В параграфе 1.4 дается краткое описание модели динамического квадрупольного сдвига линий ЯМР.

Вторая глава посвящена исследованию явления фазового перехода типа жидкость-жидкость, обнаруженного в переохлажденном эвтектическом бинарном расплаве Ga-In, введенном в поры искусственного опала со средним диаметром шаров аморфного кремнезема 260 нм, а также особенностям фазовой диаграммы в условиях наноконфайнмента. В данной главе приведены температурная эволюция формы и положения линии ЯМР и температурные зависимости интенсивности сигнала ЯМР для изотопа галлия ^{71}Ga и изотопа индия ^{115}In , свидетельствующие о расслоении расплава в диапазоне температур 165 – 175 К на практически чистый галлий с очень небольшой примесью индия и расплав Ga-In с более высокой концентрацией индия. В части расплава, обедненной индием, происходит фазовый переход типа жидкость-жидкость. Приведены температурные зависимости сдвига Найта и времени спин-решеточной релаксации T_1 для изотопа ^{71}Ga . Также было проведено разложение линии ЯМР для ^{71}Ga на два лоренциана в диапазоне температур, где наблюдалась сложная структура линии. Проведенное разложение использовалось для нахождения сдвигов Найта обеих фаз жидкости и для расчета времен спин-решеточной релаксации. Предоставлены температурные зависимости сдвига Найта и времени спин-решеточной релаксации T_1 для обеих компонент разложения сигнала ЯМР изотопа ^{71}Ga . Зависимость скорости ядерной спин-решеточной релаксации для изотопа ^{71}Ga от температуры показала, что в диапазоне температур от 215 до 240 К релаксация обусловлена двумя основными механизмами: квадрупольным и магнитным. Также в данной главе были получены зависимость времени корреляции атомного движения от температуры и вычислена энергия активации.

В третьей главе рассмотрены результаты наблюдения резонансных линий, обусловленных образованием кристаллической фазы со структурой β -Ga при затвердевании бинарного сплава Ga-In в порах опаловой матрицы. Была продемонстрирована стабилизация данной фазы в условиях наноконфайнмента в отличие от объемного сплава, где она метастабильна. Была получена петля гистерезиса плавление-кристаллизация одноступенчатого вида, которая позволила сделать вывод об отсутствии фазы со структурой α -Ga и формировании только фазы со структурой β -Ga. Были измерены зависимости

изотропного сдвига линии ЯМР δ_{iso} и квадрупольных констант C_q для изотопов ^{71}Ga и ^{69}Ga от температуры. Было обнаружено, что температура плавления эвтектического сплава Ga-In в порах искусственного опала была близка к температуре солидуса в объемном сплаве для сегрегированного β -Ga. Также были проведены температурные измерения времени спин-решеточной релаксации в твердом сплаве Ga-In со структурой β -Ga, в результате которых было обнаружено, что в диапазоне температур от 215 К до 240 К в спин-решеточную релаксацию вносят вклад два основных механизма – механизм взаимодействия квадрупольных моментов с динамическими градиентами электрических полей и механизм взаимодействия магнитных моментов с электронами проводимости. Было выявлено, что время корреляции атомного движения уменьшалось от 7.9 до 0.27 μs . Также была рассчитана энергия активации атомного движения $E_a = 7200 \text{ K} = 0.62 \text{ eV}$.

В четвертой главе описывается исследование атомной подвижности в тройном расплаве Ga-In-Sn, введенном в поры искусственного опала со средним диаметром шаров аморфного кремнезема 210 nm и пористые стекла с характерным размером пор 7 и 18 nm в различных магнитных полях. Полученные экспериментальные результаты сравнивались с результатами для объемного случая. Было продемонстрировано уширение резонансной линии ЯМР изотопов галлия ^{71}Ga и ^{69}Ga и изотопа индия ^{115}In , растущее по мере уменьшения размера пор. Приведены экспериментальные результаты измерений формы линии ЯМР и скорости спин-решеточной релаксации. Были оценены квадрупольный и магнитный вклады в спин-решеточную релаксацию для изотопов галлия ^{71}Ga и ^{69}Ga и изотопа индия ^{115}In . При этом для изотопов галлия при анализе спин-решеточной релаксации были учтены квадрупольный и магнитный вклады в релаксацию с использованием того факта, что данные изотопы имеют различные гиромангнитные отношения и квадрупольные моменты. Предполагалась неизменность квадрупольной постоянной и времени магнитной спин-решеточной релаксации при введении расплава в различные поры. Полученные результаты позволили выявить, что по мере уменьшения пор доминирование магнитного механизма в спин-решеточной релаксации уменьшается и основной вклад в спин-решеточную релаксацию дает квадрупольный механизм. Также была проведена оценка времени корреляции атомного движения и по результатам данной оценки был сделан вывод, что в тройном расплаве Ga-In-Sn в условиях наноконфайнмента происходит значительное уменьшение скорости атомной диффузии по сравнению с объемным случаем и по мере уменьшения диаметра пор замедление диффузии прогрессирует.

В пятой главе приводится описание ЯМР исследований объемного тройного расплава Ga-In-Sn, а также расплава того же состава, введенного в поры опаловой матрицы и нанопористых стекол в различных магнитных полях. Представлены результаты измерения сдвига Найта для изотопов галлия для пористых матриц с разным размером пор. Показано, что для расплава в пористом стекле с размером пор 7 nm сдвиги резонансных линий двух изотопов галлия различаются и наблюдается изменение сдвигов в различных кванту-

ющих магнитных полях. Такое аномальное поведение частотных сдвигов линий ЯМР отсутствовало в пористых матрицах с большим размером пор. Далее в данной главе приведена интерпретация полученных результатов на основе модели динамического квадрупольного сдвига линии ЯМР. При помощи этой модели было получено время корреляции атомного движения τ_c . В заключительной части главы показано, что полученные результаты вычисления τ_c при помощи модели динамического квадрупольного сдвига линии ЯМР и метода, основанного на измерении времени спин-решеточной релаксации, согласуются.

В заключительной части работы сформулированы основные результаты. После чего приведен список цитируемой литературы.

Основные научные результаты.

1. Выполнены ЯМР исследования температурной эволюции формы линии, температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации, размерной зависимости сдвига Найта, зависимости сдвига Найта от напряженности постоянного магнитного поля для сплавов Ga-In и Ga-In-Sn, введенных в поры различных нанопористых матриц. Результаты и интерпретация результатов данных исследований представлены в работах: [74] (стр. 169 – 173), [75] (стр. 255101-1 – 255101-7), [76] (стр. 1675 – 1679), [77] (стр. 1721 – 1727), [61] (стр. 351 – 356), [78] (стр. 2452 – 2456).
2. Обнаружено значительное различие между фазовыми диаграммами бинарного сплава Ga-In в условиях наноконфайнмента и в объемном случае, заключающееся в сдвиге эвтектической точки в сторону уменьшения концентрации индия. Получены данные, свидетельствующие о том, что в части бинарного расплава Ga₉₄In₆ введенного в поры опала происходит фазовый переход по типу жидкость-жидкость. (см. [74] стр. 169 – 173, [75] стр. 255101-1 – 255101-7).
3. В процессе кристаллизации обнаружено образование твердой фазы сплава Ga₉₄In₆ со структурой β -Ga. Было выявлено, что в данной фазе со структурой β -Ga в диапазоне температур 215-240 К спин-решеточная релаксация обусловлена двумя основными механизмами: квадрупольным, заключающимся во взаимодействии ядерных квадрупольных моментов с динамическими градиентами электрических полей, возникающих при движении атомов, и магнитным, заключающимся во взаимодействии магнитных моментов ядер с электронами проводимости. Также была рассчитана энергия активации атомного движения $E_a = 7200 \text{ K} = 0.62 \text{ eV}$. (см. [76] стр. 1675 – 1679), [77] стр. 1721 – 1727).
4. Выявлено уменьшение сдвига Найта для изотопов ⁶⁹Ga, ⁷¹Ga и ¹¹⁵In в расплаве Ga-In-Sn в порах различных нанопористых матриц по мере уменьшения характерного размера пор. Также для данного расплава

вычислены времена корреляции атомного движения и выявлено замедление атомной диффузии, которое коррелирует с уменьшением характерного размера пор. (см. [61] стр. 351 –356).

5. При помощи модели динамического квадрупольного сдвига интерпретированы различие сдвига Найта для изотопов ^{69}Ga и ^{71}Ga в одном магнитном поле и зависимость сдвига Найта от напряженности магнитного поля для каждого из изотопов галлия, наблюдаемые для жидкого сплава Ga-In-Sn, введенного в поры нанопористого стекла со средним диаметром пор 7 nm. Вычисленное в рамках данной модели время корреляции атомного движения согласуется с данными, полученными при помощи измерения времени спин-решеточной релаксации. (см. [78] стр. 2452 – 2456).

Положения, выносимые на защиту.

1. Фазовая диаграмма бинарного сплава Ga-In, введенного в опаловую матрицу, изменяется по сравнению с объемным сплавом Ga-In. В порах опаловой матрицы при кристаллизации сплава Ga-In образуется фаза со структурой $\beta\text{-Ga}$ и происходит ее стабилизация. Эвтектическая точка сдвигается в сторону меньшей концентрации индия.
2. В бинарном сплаве Ga-In, введенном в поры опаловой матрицы, наблюдается фазовый переход жидкость-жидкость. Фазовый переход происходит в переохлажденном расплаве ниже температуры кристаллизации основной части индия. Различие сдвигов Найта сигналов ЯМР для двух изотопов галлия в разных фазах расплава достигает 20 ppm. Времена спин-решеточной релаксации галлия также различаются для двух фаз жидкого сплава.
3. Сдвиг Найта резонансных линий ЯМР изотопов ^{71}Ga , ^{69}Ga и ^{115}In в жидком тройном сплаве Ga-In-Sn, введенном в поры искусственного опала и нанопористых стекол со средним диаметром пор 7, 18 и 25 nm, уменьшается по сравнению с объемным сплавом. Уменьшение сдвига Найта коррелирует с размером пор.
4. Скорость спин-решеточной релаксации для изотопов ^{71}Ga , ^{69}Ga и ^{115}In в жидком тройном сплаве Ga-In-Sn эвтектического состава, введенном в поры опала и нанопористых стекол, значительно увеличивается по сравнению с объемным сплавом Ga-In-Sn. Рост скорости спин-решеточной релаксации обусловлен увеличением эффективности квадрупольного механизма релаксации и коррелирует с уменьшением характерного размера пор. В расплаве Ga-In-Sn в условиях наноконфайнмента значительно замедляется атомная диффузия.
5. Линии ЯМР изотопов галлия ^{71}Ga и ^{69}Ga в жидком тройном сплаве Ga-In-Sn, введенном в пористое стекло с размером пор 7 nm, имеют различные частотные сдвиги, которые зависят от величины постоянного магнитного поля. Разница сдвигов резонансных линий обусловлена динамическим квадрупольным сдвигом, связанным с замедлением атомной подвижности.

Глава 1. Обзор

В настоящей работе исследования проводились методом ядерного магнитного резонанса. Помимо того, что это неразрушающий метод количественного и структурного анализа вещества, ЯМР также чувствителен к локальным изменениям и позволяет исследовать подвижность атомов в исследуемом образце. К недостаткам метода можно отнести более низкую чувствительность по сравнению с другими экспериментальными методами (электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), флюоресценция, оптическая спектроскопия), но это решается большим количеством накоплений ЯМР - сигнала. 1945-й год принято считать годом открытия ЯМР. В этом году Феликс Блох из Стэнфорда и независимо от него Эдвард Парселл и Роберт Паунд из Гарварда впервые обнаружили сигнал ЯМР на протонах в жидкостях и твердых телах. (За это открытие в 1952 году Блох и Парселл были удостоены Нобелевской премии по физике). На тот момент, само явление ЯМР уже было предсказано и было совершено несколько попыток обнаружить его экспериментально. Кроме того, годом ранее в Казани Евгений Завойский открыл явление ЭПР. Он также наблюдал сигнал ЯМР в 1941 году, но в его распоряжении был магнит с плохой однородностью поля и поэтому эти результаты плохо воспроизводились и опубликованы не были. Также до «официального» открытия явление ЯМР наблюдал американский ученый Исидор Раби в 1938 году. Он обнаружил сигнал ЯМР в молекулярных пучках и был за это удостоен Нобелевской премии по физике в 1944 году.

1.1 Сдвиг Найта

Сдвиг Найта назван в честь профессора У. Д. Найта наблюдавшего его первым в 1949 году [79]. Найт обнаружил, что резонансная частота ядра ^{63}Cu в металлической меди на 0.23% выше, чем в диамагнитной соли CuCl , в одном и том же магнитном поле. Данный сдвиг является одной из важных характеристик металлов и он на порядок выше, чем химические сдвиги в различных диамагнитных веществах [80]. Сдвиг Найта возникает в результате взаимодействия магнитных моментов ядер с результирующей намагниченностью ансамбля электронов проводимости, направление спинов которых упорядочено в постоянном магнитном поле. Обозначим за ω_m и ω_d резонансные частоты в одного и того же ядра в металлах и диамагнетиках в одном и том же постоянном магнитном поле, а за $\Delta\omega$ – разницу резонансных частот. Тогда резонансная частота ядра в металлах будет определяться следующим равенством: $\omega_m = \omega_d + \Delta\omega$. К основным свойствам сдвига Найта относятся:

- 1) Величина $\Delta\omega$ положительна за исключением нескольких случаев.

- 2) При изменении постоянного магнитного поля относительный сдвиг $\Delta\omega/\omega_d$ не меняется.
- 3) Относительный сдвиг слабо зависит от температуры и в основном увеличивается с увеличением заряда ядра Z .

Как сообщается в [80], для объяснения найтовских сдвигов рассматривают магнитные поля на ядрах, обусловленные сверхтонким взаимодействием ядер с электронами проводимости, находящимися в s -состоянии. При нулевом внешнем магнитном поле, спины электронов направлены хаотически и магнитное поле на ядре равно нулю. При приложении магнитного поля B_0 спины электронов ориентируются, и на ядро в дополнение к магнитному полю B_0 начинает действовать магнитное поле, возникшее в результате сверхтонкого взаимодействия. Ввиду того, что поле, появившееся в результате сверхтонкого взаимодействия, параллельно электронному магнитному моменту, а суммарный магнитный момент электронов металла ориентирован параллельно внешнему магнитному полю B_0 , то фактически, результирующее магнитное поле, действующее на ядро, будет больше, чем B_0 . Сдвиг частоты пропорционален степени поляризации электронных спинов, которая в свою очередь пропорциональна B_0 . В результате это означает, что сдвиг частоты пропорционален резонансной частоте ядра в диамагнитных веществах ω_d . Ввиду того, что спиновый парамагнетизм сильно выраженного электронного газа слабо зависит от температуры, пропорциональный степени поляризации электронных спинов сдвиг Найта также слабо зависит от температуры. Увеличение сдвига с увеличением заряда ядра Z обусловлено тем, что плотность волновой функции на ядре возрастает с возрастанием значения Z за счет притяжения электронов ядром. Сверхтонкое взаимодействие обладает всеми свойствами, необходимыми для объяснения свойств найтовского сдвига. Согласно общепринятым приближениям [81], сдвиг Найта для металлов с заполненными внутренними электронными оболочками определяется следующим выражением:

$$K_s = \frac{8}{3} \pi \chi_s \Omega \langle |\Psi_F(0)|^2 \rangle,$$

где χ_s – электронная восприимчивость, Ω – объем, относящийся к одному атому, $\langle |\Psi_F(0)|^2 \rangle$ – усредненная по ансамблю электронов плотность волновой функции на поверхности Ферми, в месте расположения ядра. Ввиду зависимости величины сдвига Найта от электронной восприимчивости, по изменениям сдвига Найта для вещества, введенного в поры различных нанопористых матриц с разными характерными размерами пор, по сравнению с объемным случаем, можно исследовать, каким образом наноконфайнмент оказывает влияние на электронные свойства вещества.

Работа [82] посвящена одному из первых исследований сдвига Найта в металлах, введенных в поры нанопористых матриц. Большинство ЯМР исследований электронных свойств металлов в виде маленьких изолированных частиц или тонких пленок, проводимых до этого, осуществлялись для твердой фазы [83; 84; 85; 86; 87; 88; 89; 90; 91; 92; 93], при этом размерные эффекты создают неоднородное уширение линии ЯМР, которое усложняет

форму линии и отклоняет центр масс линии от амплитудного максимума. Известно, что сдвиг Найта анизотропен для твердых металлов с некубической кристаллической решеткой и зависит от ориентации внешнего магнитного поля B_0 относительно кристаллографических осей [80]. Для изолированных частиц, порошкообразных образцов или твердых металлов в порах ориентация кристаллографических осей частиц разупорядочена, в результате чего анизотропия найтовского сдвига также приводит к уширению линии ЯМР. Описанное выше уширение значительно усложняет исследование размерной зависимости сдвига Найта в твердых металлах. В работе [82] впервые исследовался сдвиг Найта для жидкого чистого галлия, введенного в поры нанопористых стекол с различным размером пор и поры опала. Было обнаружено уменьшение сдвига Найта с уменьшением размера пор, продемонстрированное в таблице 1.1.

Таблица 1.1 - Изменение сдвига Найта ΔK относительно объемного образца для галлия, введенного в пористые стекла с размером пор 3.5, 4, 5, 8 nm, пористое стекло с двумя размерами пор 8 и 200 nm, стекло Vycor с размером пор 6 nm и опалы с размером кремнеземных сфер 100 и 250 nm (размер помечен буквой a).

Sample	Bulk	Porous glasses						Vycor glass	Opals	
Pore size (nm)		3.5	4	5	8	200 (8 nm)	200 (200 nm)	6	100 ^a	250 ^a
ΔK (ppm)	0	192	137	74	54	74	17	143	71	14

Позже сдвиг Найта исследовался в других жидких металлах, и сплавах введенных в нанопористые матрицы [6; 46; 48; 49; 94; 95]. В работе [94] исследовался жидкий индий, введенный в поры опалов с диаметром кремнеземных шаров 210 и 240 nm и пористое стекло с диаметром пор 7 nm. На рисунке 1.1 изображены резонансные линии ^{115}In в объемном образце и образцах, введенных в опалы, описанные выше, при комнатной температуре. На вставке к рисунку 1.1 представлена резонансная линия, соответствующая жидкому ^{115}In в пористом стекле с диаметром пор 7 nm. Как видно из рисунка 1.1 и вставки к нему, положение резонансной линии для индия в опаловых матрицах не отличается от положения, соответствующего индию в объемном образце в пределах погрешности, а положение, соответствующее образцу в пористом стекле на 100 ppm меньше, чем для объемного случая, что равно примерно 1% от сдвига в объемном образце.

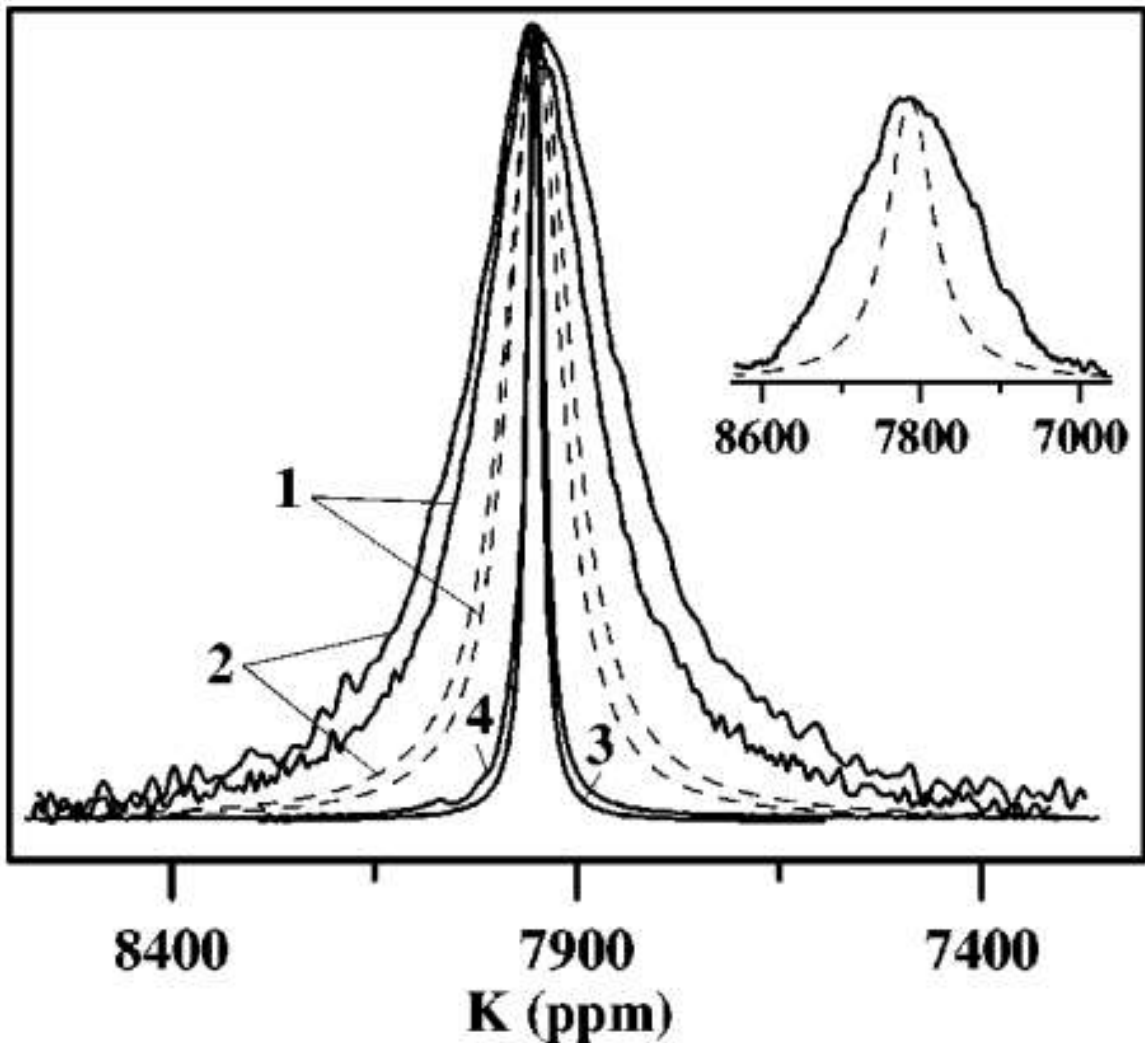


Рисунок 1.1 - ЯМР линии изотопа ^{115}In в жидком индии, введенном в поры опалов с размером шаров 210 нм (1) и 240 нм (2), в объемном образце (3) и на поверхности опала с размером шаров 240 нм (4). На вставке к рисунку изображена ЯМР линия изотопа ^{115}In в жидком индии, введенном в поры нанопористого стекла со средним диаметром пор 7 нм. Сплошные линии обозначают экспериментальные данные, пунктирные линии рассчитаны теоретически с учетом равенства $T_2 = T_1$ [94].

В работе [46] исследовались изотопы ^{119}Sn и ^{199}Hg в жидких олове и ртути, введенных в поры искусственного опала со средним диаметром кремнеземных шаров 210 нм и средним радиусом тетраэдрических и октаэдрических пор 18 и 30 нм соответственно. Также в качестве нанопористых матриц использовались пористые стекла со средним радиусом пор 4 и 3 нм. Из рисунков 1.2 и 1.3 видно, что относительно объемных образцов и для ртути, и для олова происходит смещение резонансной линии в сторону меньших частот с уменьшением размера пор, а сама линия уширяется.

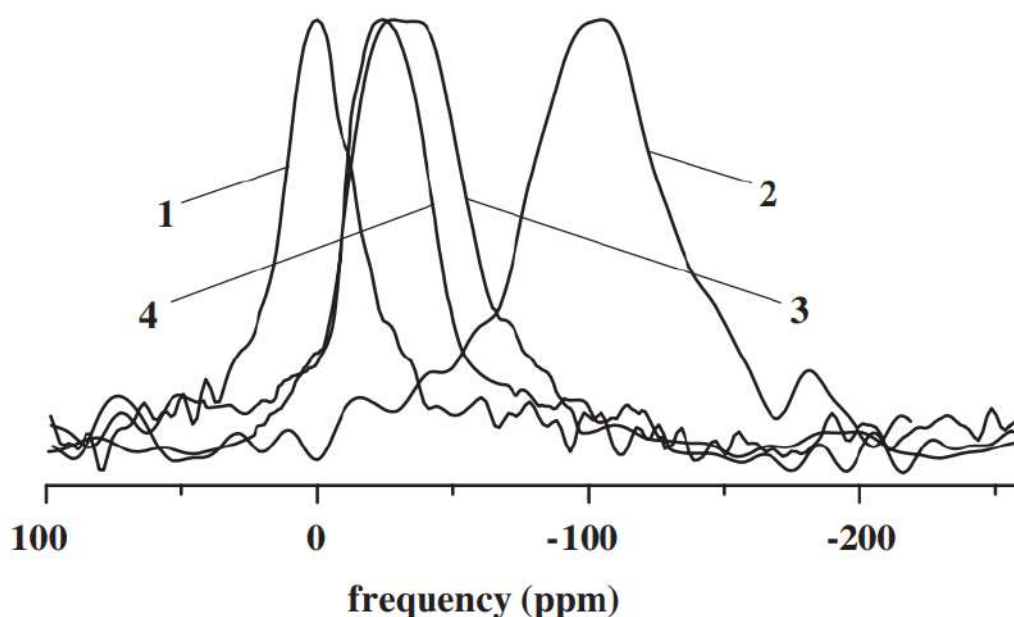


Рисунок 1.2 - ЯМР линии изотопа ^{119}Sn в жидком олове в объемном образце (1), введенном в поры нанопористого стекла со средним радиусом пор 4 нм (2), введенном в поры искусственного опала со средним диаметром кремнеземных сфер 210 нм и фактором заполнения 85% (3) и 40% (4) [46].

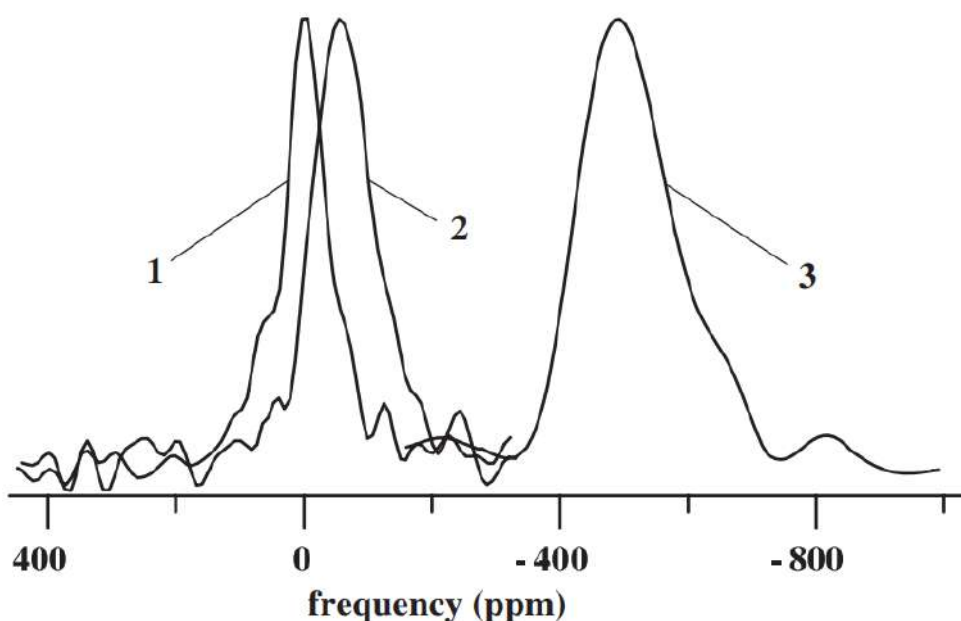


Рисунок 1.3 - ЯМР линии изотопа ^{199}Hg в жидкой ртути в объемном образце (1), введенной в поры искусственного опала со средним диаметром кремнеземных сфер 210 нм (2), введенной в поры нанопористого стекла со средним радиусом пор 3 нм (3) [46].

В работе [49] представлены результаты исследования сдвига Найта для изотопов ^{71}Ga , ^{69}Ga и ^{115}In в бинарном расплаве Ga-In в объемном образце, тонкой пленке и порах нанопористого стекла со средним диаметром пор 5 нм.

На рисунках 1.4 и 1.5 представлены линии ЯМР для изотопов ^{71}Ga и ^{115}In соответственно в расплаве Ga-In в вышеописанных образцах.

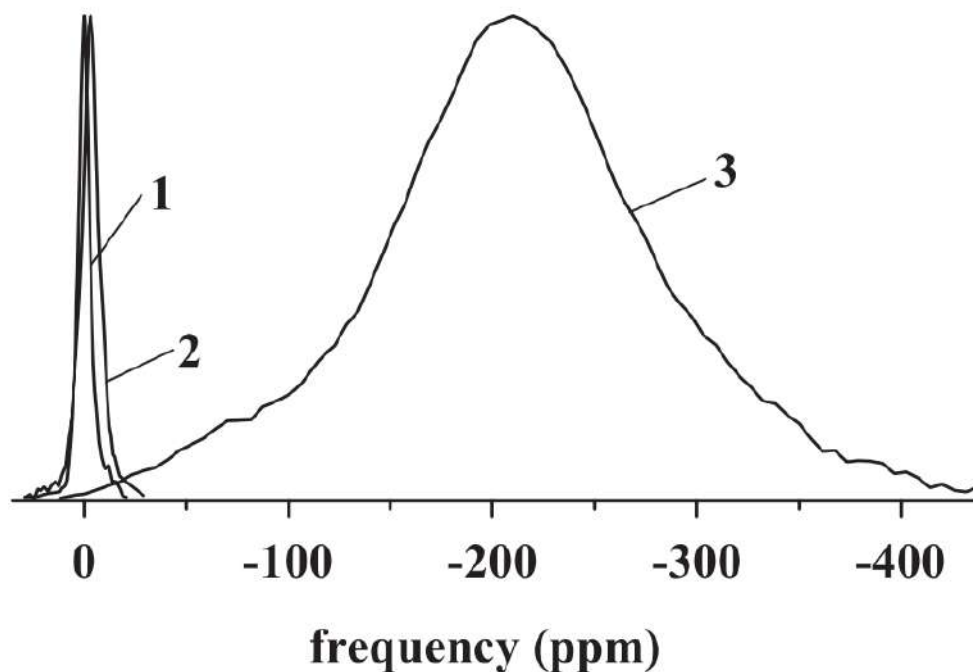


Рисунок 1.4 - ЯМР линии изотопа ^{71}Ga в расплаве Ga-In в объемном образце (1), тонкой пленке (2) и расплаве Ga-In введенном в поры нанопористого стекла со средним диаметром пор 5 nm (3) [49].

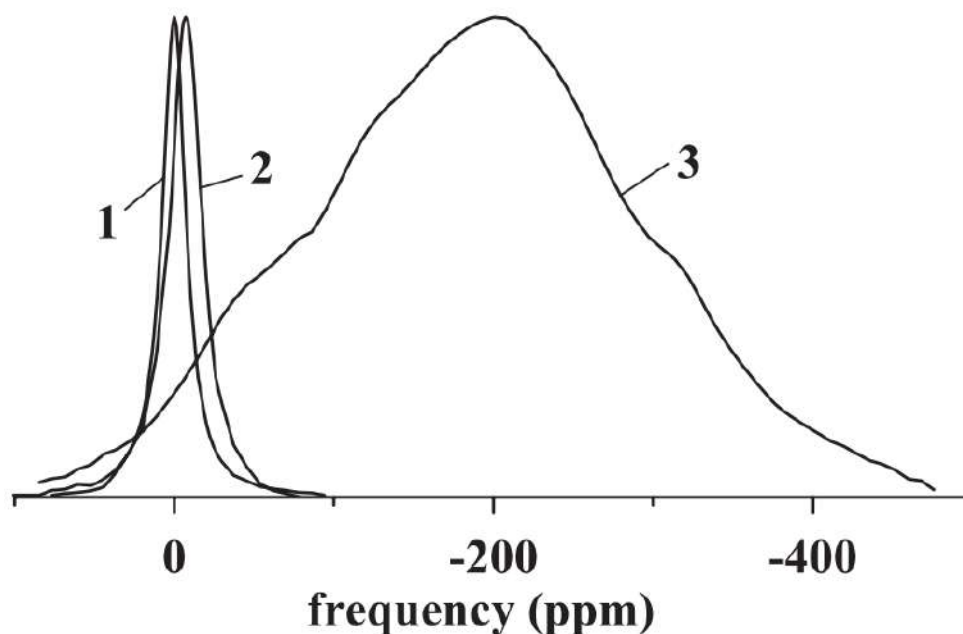


Рисунок 1.5 - ЯМР линии изотопа ^{115}In в расплаве Ga-In в объемном образце (1), тонкой пленке (2) и расплаве Ga-In введенном в поры нанопористого стекла со средним диаметром пор 5 nm (3) [49].

На рисунке 1.6 представлены линии ЯМР для изотопа ^{71}Ga в бинарном расплаве Ga-Sn в различных образцах, которые исследовались в работе [48]. В качестве образцов использовались объемный Ga-Sn сплав и сплав, введенный в поры опала с диаметром боросиликатных сфер примерно 210 nm и в поры нанопористых стекол с диаметром пор 18 и 7 nm.

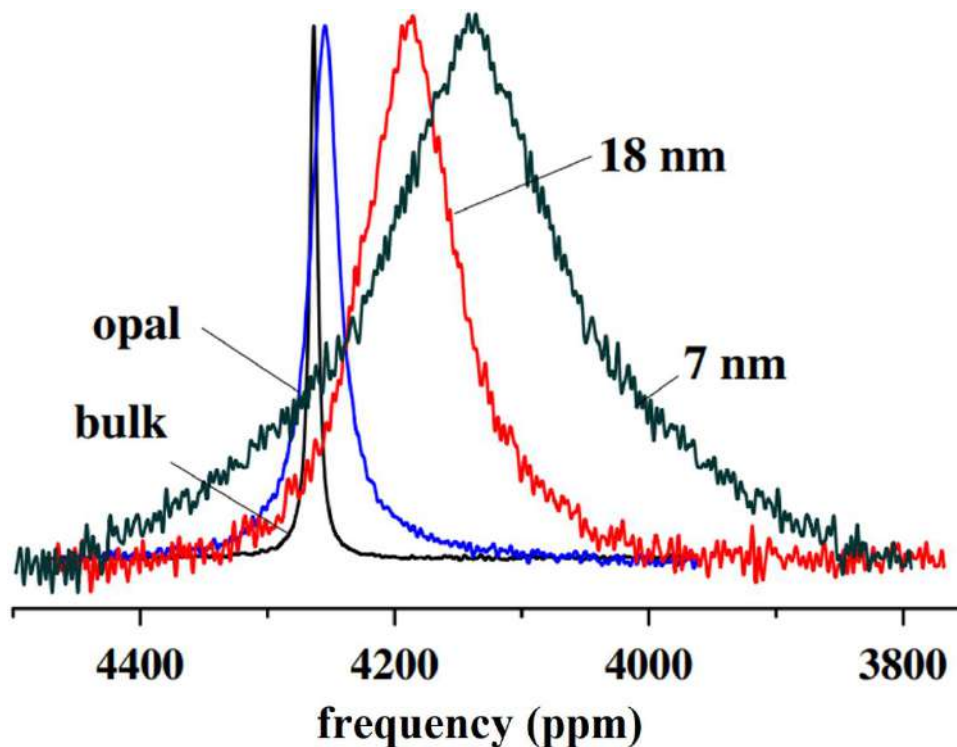


Рисунок 1.6 - ЯМР линии изотопа ^{71}Ga в расплаве Ga-Sn в различных образцах [48].

Как видно из рисунков 1.4 – 1.6 сдвиг Найта смещается в сторону меньших частот с уменьшением характерного размера образца, а сама линия ЯМР уширяется, подобно тому, как это происходит в чистых металлах, исследованных ранее.

1.2 Функция формы линии ЯМР, лоренцева и гауссова зависимости

Из описания явления ядерного магнитного резонанса [81] известно, что при воздействии постоянного магнитного поля B_0 на ядерную спин-систему, в результате зеемановского расщепления, возникают $2I+1$ энергетических уровней, определяемые величиной магнитного квантового числа m . При приложении к ядерной спин-системе переменного магнитного поля с амплитудой B_t^0 , перпендикулярного B_0 , происходят переходы ядер между зеемановскими уровнями. При этом возможны только переходы между энергетическими

уровнями с магнитными квантовыми числами, отличающимися на 1. Вероятность перехода между энергетическими уровнями m' и m , где $m' = m+1$ описывается следующим выражением (1.1):

$$W_{m,m+1} = \frac{\pi}{2} \hbar \gamma^2 (B_t^0)^2 (I - m)(I + m + 1) \delta(\hbar \omega_0 - \hbar \omega) \quad (1.1)$$

где дельта функция обозначает резонансный характер возбуждения, когда индуцированные переходы происходят только, когда частота переменного магнитного поля равна частоте ларморовской прецессии: $\omega = \omega_0$. Ввиду того, что в результате взаимодействия ядерного спина с магнитными полями, создаваемыми окружением ядра, ширина энергетических уровней конечна, то дельта функция заменяется на функцию формы линии $g(\omega)$: $\hbar \delta(\hbar \omega_0 - \hbar \omega) \Rightarrow g(\omega)$. Функция формы линии используется для описания резонансной кривой ЯМР, всегда имеющей ненулевую ширину. Причин для уширения резонансной линии ЯМР может быть большое количество, например разброс локальных полей и частот магнитного резонанса, неоднородность химического, найтовского, парамагнитного сдвигов для соответствующих типов веществ, разброс локальных градиентов электрических внутрикристаллических полей для ядер с квадрупольным моментом, уменьшение времени жизни ядерного спина на энергетическом уровне в результате flip-flop переходов, не идеальная однородность индукции постоянного магнитного поля B_0 в объеме образца. Существует две общепринятые функции для аппроксимации экспериментально наблюдаемых форм линий: функции Лоренца и Гаусса. Функция Лоренца имеет следующее выражение:

$$g(\omega) = \frac{\delta}{\pi} \frac{1}{\delta^2 + (\omega - \omega_0)^2} \quad (1.2)$$

где параметр δ равен полуширине резонансной линии на половине ее высоты. Гауссова функция описывается выражением

$$g(\omega) = \frac{1}{\Delta \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{2\Delta^2} \right] \quad (1.3)$$

где параметр Δ связан с полушириной резонансной линии на полувывоте соотношением $\delta = 1.18\Delta$. На рисунке 1.7 изображены лоренцевская и гауссова кривые, интеграл которых нормирован на единицу.

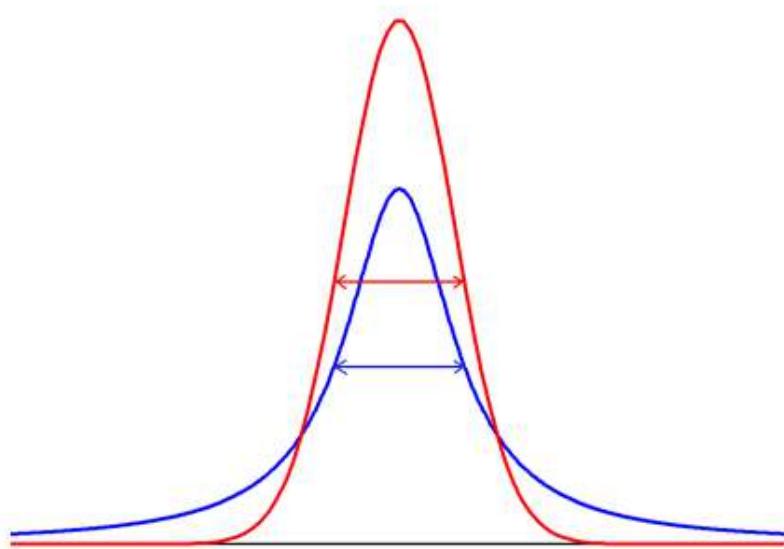


Рисунок 1.7 - Лоренцевская (синяя линия) и гауссова (красная линия) кривые.

Кривая Гаусса значительно быстрее спадает с увеличением значения $|\omega - \omega_0|$ и имеет более широкую верхнюю часть, чем кривая Лоренца. Зачастую лоренцевой кривой удобнее всего аппроксимировать сигналы ЯМР от жидкостей, а гауссова форма линии характерна для сигналов от некоторых твердых тел и порошков. В данной диссертации применялась аппроксимация экспериментального ЯМР сигнала сложной формы при помощи суммы двух лоренцевских функций с применением коррекции базовой линии.

1.3 Ядерная спин-решеточная релаксация, магнитный и квадрупольный механизмы спин-решеточной релаксации

Система ядерных спинов в постоянном однородном магнитном поле обладает равновесной населенностью зеемановских уровней, которая распределяется таким образом, что суммарная намагниченность ядерной спин-системы не равна нулю и направлена вдоль постоянного магнитного поля сонаправлено силовым линиям при положительном гиромагнитном отношении ядер и противоположно при отрицательном. При нарушении равновесной населенности энергетических уровней при помощи электромагнитного импульса система возвращается в состояние равновесия через некоторое время. Процесс восстановления равновесного состояния происходит за счет взаимодействия ядерных спинов с колебаниями кристаллической решетки для твердых тел или молекулярным движением (трансляции, переориентации) для

твердых и жидких веществ и называется спин-решеточной релаксацией. В большинстве случаев основной характеристикой данного процесса является время спин-решеточной релаксации T_1 . Время спин-решеточной релаксации - это важнейшая радиоспектроскопическая характеристика материалов. Она содержит ценную информацию о величинах внутрикристаллических полей, характере химической связи, наличии дефектов структуры, молекулярном движении и многом другом. Под понятием решетка в данном случае подразумевается тепловой резервуар со значительно большей теплоемкостью, чем у ядерной спин-системы и включающий в себя тепловые колебания атомов или молекул в твердых телах, а также молекулярное движение как в твердых телах, так и в жидкостях. Ввиду значительного превосходства над спиновой системой по теплоемкости, температура решетки остается постоянной в течение всего процесса релаксации. Под взаимодействием ядерных спинов с колебаниями кристаллической решетки или молекулярным движением подразумевается взаимодействие с переменными магнитными и электрическими полями, возникающими в результате колебаний кристаллической решетки и молекулярного движения, дипольных магнитных и квадрупольных моментов ядер, в результате чего индуцируются переходы между энергетическими спиновыми уровнями.

В данной диссертационной работе исследовалась атомная подвижность в металлах и металлических сплавах при помощи измерения времени спин-решеточной релаксации. Помимо своей информативности, данный метод измерения был единственным доступным методом исследования атомной подвижности для наших образцов, так как градиентный метод ЯМР для измерения диффузии [96; 97] не подходит для наших исследований ввиду малых времен релаксации в исследуемых нами сплавах, а также ввиду того, что он дает информацию о диффузии в масштабах нескольких пор, а не диффузии внутри одной поры. Невозможность использования методики рассеяния нейтронов для наноструктурированного галлия была показана в работе [98]. Спин-решеточная релаксация в жидких металлах происходит за счет двух основных механизмов взаимодействия: магнитного дипольного и электрического квадрупольного. Магнитный дипольный механизм заключается во взаимодействии магнитных дипольных моментов ядер со спиновыми магнитными дипольными моментами электронов проводимости. Электрический квадрупольный механизм заключается во взаимодействии электрических квадрупольных моментов ядер с изменяемыми в результате движения атомов градиентами электрических полей, создаваемых заряженными соседними атомами.

Один из самых распространенных методов измерения времени спин-решеточной релаксации T_1 называется *saturation recovery* и заключается в наблюдении восстановления полной намагниченности ядерной спин-системы после полного насыщения, состояния, когда проекция полной намагниченности на ось z (ось параллельная однородному магнитному полю) равна нулю. В идеальном случае данное состояние ядерной спин-системы достигается одним 90° импульсом, но в реальном эксперименте приходится использовать

несколько 90° импульсов. После обнуления M_z через некоторое время t подается зондирующий 90° импульс и регистрируется сигнал ядерной индукции, амплитуда которого пропорциональна мгновенному значению намагниченности вдоль оси z . Далее изменяя t строится зависимость амплитуды прецессии A от времени прошедшего с момента насыщения. Теоретическая зависимость $A(t)$ согласно [81] имеет вид

$$\frac{A(t)}{A_0} = \frac{M_z(t)}{M_z^0} = 1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \quad (1.4)$$

где A_0 – амплитуда сигнала электромагнитной индукции при отсутствии насыщения. Время T_1 удобно вычислять как котангенс угла наклона прямой $-\ln(1 - A/A_0)$ к оси t .

Вторым распространенным методом измерения T_1 является метод под названием *inversion recovery* отличающийся от *saturation recovery* тем, что проекцию полной намагниченности ядерной спин системы на ось z не делают равной нулю при помощи серии 90° импульсов, а инвертируют при помощи одного 180° импульса. Теоретически в идеальном случае 180° импульс инвертирует полную намагниченность, при этом зависимость амплитуды сигнала прецессии после 90° зондирующего импульса от времени между инверсией и зондирующим импульсом описывается формулой

$$\frac{A(t)}{A_0} = \frac{M_z(t)}{M_z^0} = 1 - 2\exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \quad (1.5)$$

В данном методе время T_1 также удобно вычислять по углу наклона прямой $-\ln(1 - A/A_0)$ к оси t .

Для измерения времени спин-решеточной релаксации T_1 в данной диссертационной работе использовался метод *inversion recovery*, а для интерпретации экспериментальных результатов использовались выкладки сделанные Полом Хаббардом в работе [99], в которой описывается спин-решеточная релаксация с учетом квадрупольного взаимодействия. Согласно [99] для ядер со спином $I=3/2$ зависимость продольной квадрупольной релаксации от времени после воздействия θ - градусного импульса является суммой двух экспонент

$$\langle M_z \rangle - \langle M_z \rangle^T = \langle M_z \rangle^T (\cos \theta - 1) \left[\frac{4}{5} \exp(-\alpha_1 t) + \frac{1}{5} \exp(-\alpha_2 t) \right] \quad (1.6)$$

где

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= 2(eQ/\hbar)^2 J_{-22}(2\omega_0) \\ \alpha_2 &= -2(eQ/\hbar)^2 J_{-11}(\omega_0) \end{aligned}$$

$\langle M_z \rangle^T$ – термически равновесное значение намагниченности $\langle M_z \rangle$, Q – электрический квадрупольный момент ядра, e – заряд электрона, ω_0 – частота ларморовской прецессии в постоянном однородном магнитном поле B_0 , а $J_{lk}(\omega)$ – спектральная плотность

$$J_{lk}(\omega) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} C_{lk}(t) \exp(i\omega t) dt \quad (1.7)$$

функции корреляции градиентов электрических полей на ядре $C_{lk}(t)$. Для упрощения выражения, описывающего зависимость продольной квадрупольной релаксации от времени для ядер со спином $3/2$, используют упрощенный вид функции корреляции атомного движения $\exp(-t/\tau_c)$ [99], в результате чего показатели экспонент в выражении 1.6 принимают вид $-\frac{C\tau_c t}{(1+k^2\omega_0^2\tau_c^2)}$, где $k=1, 2$, а τ_c – время корреляции атомного движения. Для веществ с высокой атомной подвижностью, для которых применимо приближение быстрого движения $\omega_0\tau_c \ll 1$, показатели экспонент в выражении 1.6 сокращаются до $-C\tau_c t$ [100], где C – квадрупольная константа, зависящая от структуры исследуемого вещества и пропорциональная квадрату квадрупольного момента ядра. В условиях, когда приближение быстрого движения применимо, восстановление полной намагниченности спиновой системы описывается одной экспонентой и в данном случае $C\tau_c$ имеет смысл квадрупольного вклада в скорость спин-решеточной релаксации R_{1q} :

$$C\tau_c = \frac{1}{T_{1q}} = R_{1q} \quad (1.8)$$

Помимо квадрупольного вклада для исследуемых нами галлийсодержащих сплавов требуется учитывать магнитный вклад в спин-решеточную релаксацию. Согласно [101] магнитная релаксация описывается одной экспонентой и основной характеризующий ее параметр это время магнитной релаксации T_{1m} . С учетом магнитного вклада уравнение, описывающее спин-решеточную релаксацию, согласно [47] принимает следующий вид:

$$\frac{M(t)}{M_0} = 1 - b \left[\frac{4}{5} \exp\left(-\frac{C\tau_c t}{1 + 4\omega_0^2\tau_c^2}\right) + \frac{1}{5} \exp\left(-\frac{C\tau_c t}{1 + \omega_0^2\tau_c^2}\right) \right] \exp\left(-\frac{t}{T_{1m}}\right) \quad (1.9)$$

где $M(t)$ – зависящая от времени t намагниченность, M_0 – равновесная намагниченность, ω_0 – частота Ларморовой прецессии, C – квадрупольная константа, τ_c – время корреляции атомного движения, b – подгоночный коэффициент, учитывающий неполное инвертирование намагниченности в результате 180-градусного импульса. Из данного уравнения видно, что в нулевой момент времени намагниченность образца полностью инвертирована.

В данной диссертационной работе уравнение 1.9 использовалось для обработки полученных экспериментальным путем данных для спин-решеточной релаксации галлия в сплавах Ga-In и Ga-In-Sn.

Также, следует отметить, что описание спин-решеточной релаксации Пола Хаббарда при замедлении атомного движения работает приближенно. Более точно спин-решеточную релаксацию, учитывающую зависимость сдвига резонансной линии ЯМР от магнитного поля, описывает теория динамического сдвига, рассмотренная в главе 5.

Глава 2. Фазовый переход жидкость-жидкость в сплаве Ga-In, введенном в опаловую матрицу

2.1 Введение

В последние десятилетия значительный интерес проявляется к изучению структурных изменений в жидкостях. В частности, значительно увеличилось количество исследований структурных трансформаций в жидких металлах и сплавах. Известно, что некоторые жидкости, как например вода [21; 22; 23; 24], фосфор [25; 26], углерод [27; 28], SiO₂ [29; 30], Al₂O₃-Y₂O₃ [31; 32] имеют фазовый переход между различными структурами жидкости одного состава (фазовый переход жидкость-жидкость). Экспериментальные доказательства наличия фазового перехода жидкость-жидкость для большинства жидкостей, где он ожидаем, связаны с определенными трудностями, ввиду того, что зачастую такие переходы происходят в глубоко переохлажденном режиме и явления кристаллизации и стеклования затрудняют непосредственное наблюдение данного перехода [38]. Галлий способен образовывать большое количество фаз [33; 34; 35], имеет низкую температуру плавления и долгое время может находиться в переохлажденном жидком состоянии [36; 37], все эти свойства могли бы позволить наблюдать фазовый переход жидкость-жидкость в данном веществе, но в объемном галлии он не был обнаружен. На рисунке 2.1 [102] изображена зависимость сдвига Найта для изотопа ⁶⁹Ga в объемном образце от температуры. Уменьшение производной $\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_p$ сразу ниже точки плавления рассматривался некоторыми исследователями, как фазовый переход между двумя фазами жидкого галлия, но в итоге эти предположения не подтвердились.

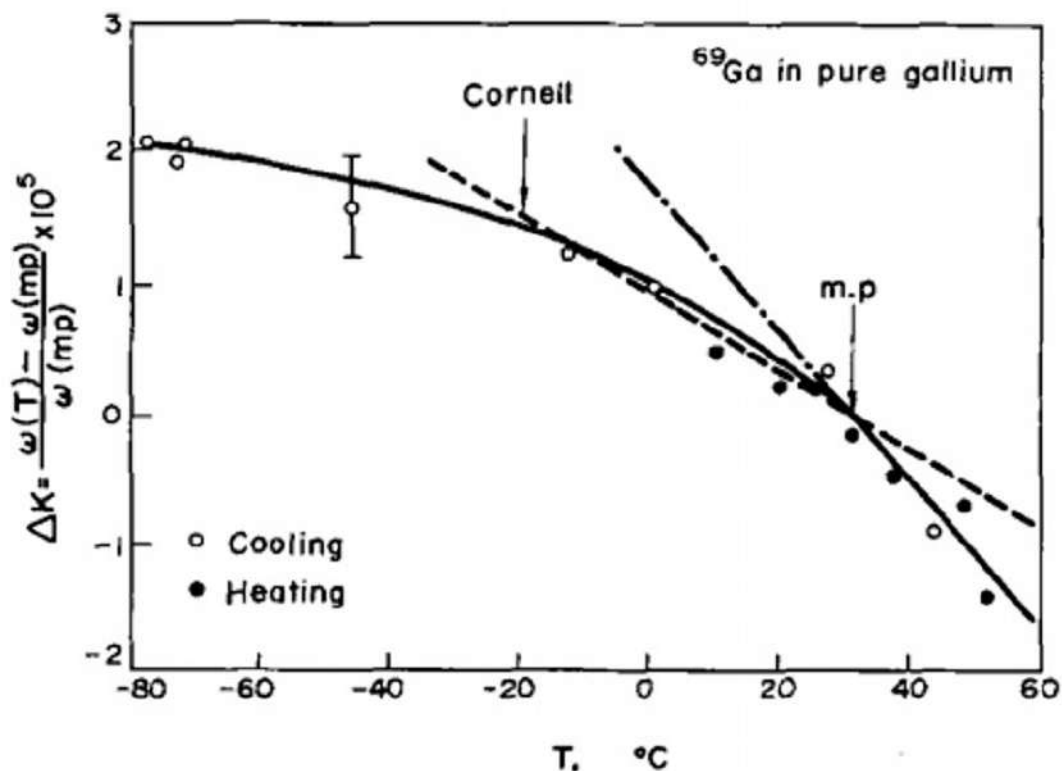


Рисунок 2.1 - Температурная зависимость сдвига Найта ^{69}Ga в жидком галлии [102]

С другой стороны, в условиях наноконфайнмента наблюдается фазовый переход жидкость-жидкость в чистом галлии. Так в работе [37] представлены ЯМР измерения переохлажденного жидкого галлия в опаловой матрице и одновременное появление двух пиков линии ЯМР при охлаждении было объяснено, как предположительное сосуществование двух различных жидких структур галлия в диапазоне температур от 220 до 260 К. Позже D.A.C. Jara и др. предсказали существование фазового перехода первого рода от жидкого галлия высокой плотности к жидкому галлию низкой плотности, используя метод молекулярной динамики [38]. Было выявлено, что предсказанный фазовый переход жидкость-жидкость должен происходить при температуре примерно на 60 градусов ниже точки плавления галлия, вычисленной методом MEAM (Modified Embedded Atomic Model) [103], и это согласуется со степенью переохлаждения галлия, наблюдаемой в экспериментальной работе Tien и др. [37].

С недавних пор стало появляться большое количество работ, посвященных структурному переходу жидкость-жидкость, вызванному изменением температуры в различных металлических сплавах [39]. В работах посвященных фазовому переходу типа жидкость-жидкость в металлах и сплавах Ce [104], $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ [105], $\text{Zr}_{58.5}\text{Cu}_{15.6}\text{Ni}_{12.8}\text{Al}_{10.3}\text{Nb}_{2.8}$ [106] и $\text{La}_{50}\text{Al}_{35}\text{Ni}_{15}$ [107] поднимаются основополагающие вопросы о металлических жидкостях, как например, какие атомные конфигурации они имеют и как эти атомные конфигурации изменяются с изменением температуры. В работе

[40] были экспериментально обнаружены обратимые структурные изменения в эвтектическом Ga-In сплыве при температурах от 400 до 550 К, проявляющиеся в изменении спектра рассеяния рентгеновского излучения, представленные на рисунке 2.2.

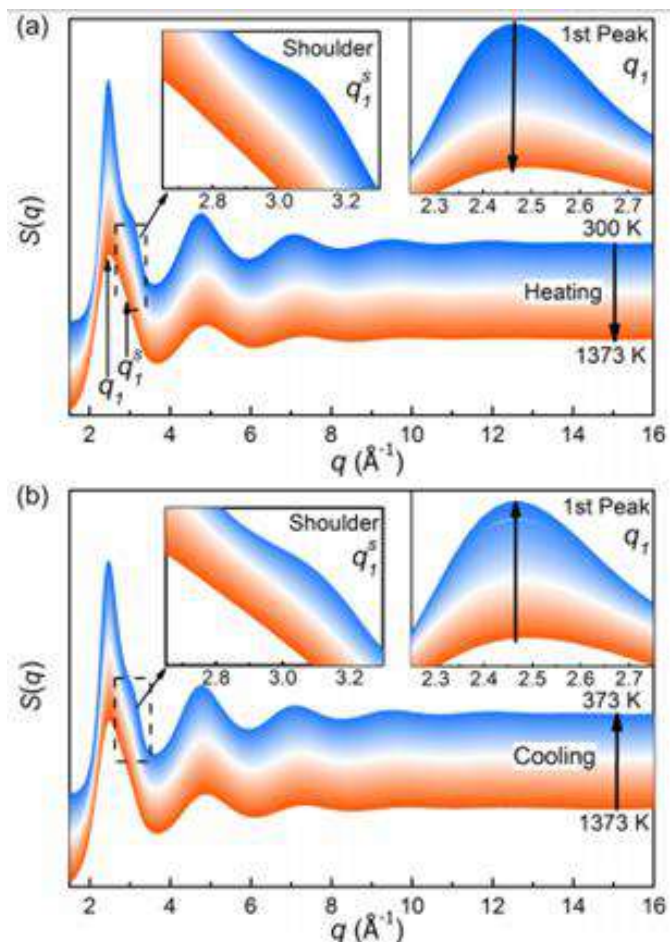


Рисунок 2.2 - Температурная эволюция структурного фактора, полученная методом рентгеновского рассеяния. [40]

Также, данные изменения были смоделированы при помощи метода молекулярной динамики и было показано, что поведение температурных зависимостей теплоемкости, свободной энергии и атомного коэффициента диффузии выше и ниже диапазона температур структурного перехода жидкость-жидкость различается. Экспериментальные результаты в [40] были подтверждены теоретическими расчетами методом AIMD (ab initio molecular dynamics).

В настоящей работе были проведены измерения сдвига Найта и времени спин-решеточной релаксации для двух изотопов галлия - ^{71}Ga и ^{69}Ga и сдвига Найта для ^{115}In в жидком бинарном сплаве $\text{Ga}_{94}\text{In}_6$, введенном в опаловую матрицу в различных магнитных полях. В результате проведенных исследований наблюдались особенности фазовой диаграммы, связанные со

структурными изменениями в расплаве (фазовым переходом жидкость-жидкость), полиморфизмом и изменением температур плавления [74].

2.2 Описание образца и эксперимента

Образец для исследования представлял из себя нанокompозит на основе галлий-индиевого сплава, введенного в нанопористую матрицу. В качестве нанопористой матрицы использовался искусственный опал, полученный путем спекания силикатных сфер (сферы первого порядка) в плотную гранецентрированную кубическую упаковку. Сферы первого порядка состоят из сфер второго порядка меньшего диаметра, примерно 300-400 ангстрем [108]. В данной структуре мы рассматриваем только поры первого порядка, потому что поры более высокого порядка очень малы и зачастую закрыты в результате спекания. В нашем случае средний диаметр сфер первого порядка был определен при помощи атомно силового микроскопа (рис. 2.3) и равен 260 нм. Согласно работам [108; 109; 110], пористость плотной упаковки идеальных шаров составляет ~26% и в соответствии с данным способом упаковки, между шарами имеются поры октаэдрической и тетраэдрической формы.

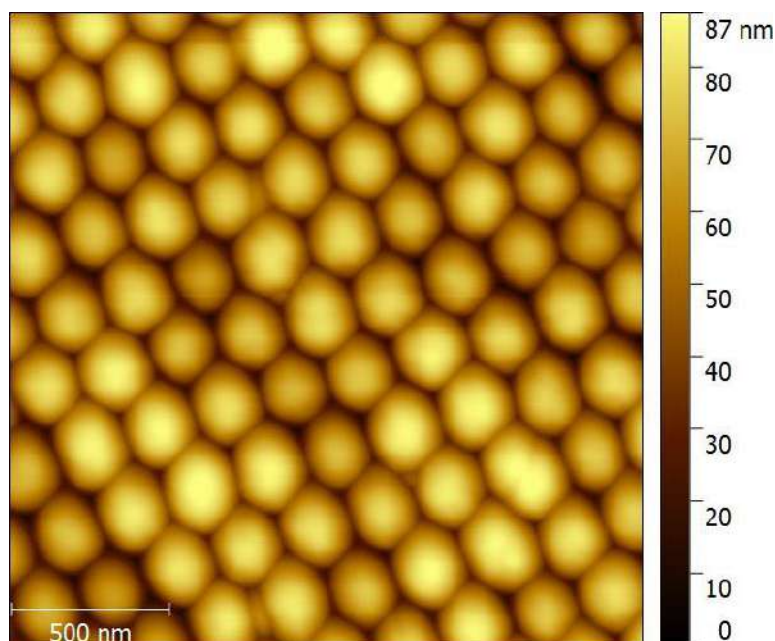


Рисунок 2.3 - Изображение поверхности опаловой матрицы, полученное при помощи атомно-силового микроскопа.

Размеры шаров, октаэдрических и тетраэдрических пустот в плотной упаковке составляют следующее пропорциональное соотношение: 1.000:0.441:0.225. В результате, по теоретической оценке, характерный

размер пор (диаметр вписанной в пору сферы) в идеальном опале с размером шаров исследуемого нами опала составляет 114.7 nm для октаэдрических пор и 58.5 nm для тетраэдрических. Но в результате спекания размер пор несколько меньше, чем в идеальном случае.

Жидкий Ga-In сплав состава Ga - 94 at.%, In - 6 at.% вводился под давлением до 10 кБар в поры опаловой матрицы. Фактор заполнения пор составлял около 80% и определялся взвешиванием пустой и заполненной опаловой матрицы. При кристаллизации объемного сплава Ga-In образуются стабильная модификация α – Ga и практически чистая фаза индия, что отображено на фазовой диаграмме [111], представленной на рис 2.4.

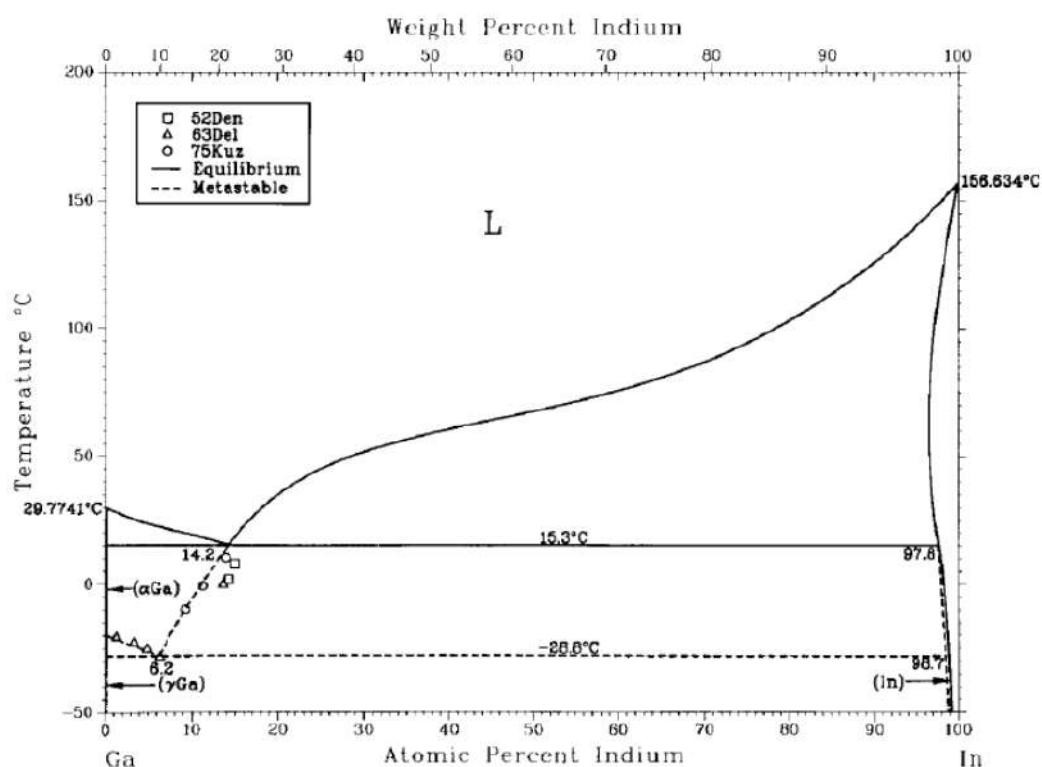


Рисунок 2.4 - Фазовая диаграмма сплава Ga-In [111]. В дальнейшем мы будем под β модификацией галлия подразумевать γ модификацию, указанную на этой фазовой диаграмме.

Также, при особых режимах охлаждения образуется метастабильная β -фаза, что также представлено на рис. 2.4. Температура ликвидуса для галлий-индиевого сплава состава Ga - 94 at.%, In - 6 at.% при формировании α – Ga равна приблизительно 22.5 °C. Температура солидуса равна 15.3 °C для α – Ga и -28.8 °C для β – Ga [111]. Согласно ЯМР исследованиям в данной работе и экспериментальными данными для плавления и кристаллизации в работе [112] (и ссылки в ней), сплав Ga-In в порах находится полностью в жидком состоянии даже при температуре значительно ниже комнатной. Понижение температур линий солидуса и ликвидуса наблюдается и для чистого галлия и для других сплавов и металлов, введенных в нанопоры, и представлено в

результатах акустических и ЯМР исследований, проведенных в работах [82; 113; 114; 115]. Измерения проводились на спектрометрах Bruker Avance 400 с магнитным полем 9,4 Т и резонансными частотами 122.026 МГц для ^{71}Ga и 96.037 МГц для ^{69}Ga , Bruker Avance 500 с магнитным полем 11,7 Т и резонансными частотами 152.523 МГц для ^{71}Ga и 120.038 МГц для ^{69}Ga и Bruker Avance 750 с магнитным полем 17.6 Т и резонансными частотами 228.765 МГц и 180.041 МГц для ^{71}Ga и ^{69}Ga соответственно. Были получены формы линии для разных температур при помощи Фурье преобразования сигнала спада свободной индукции после 90-градусного импульса с фазовым циклированием. Также измерялось восстановление продольной намагниченности после инвертирующего импульса для разных температур. Для повышения соотношения сигнал/шум для получения формы линии использовалось две тысячи сканов, для времени релаксации – одна тысяча. Измерения проводились в температурном диапазоне 155 - 294 К при помощи криостатов фирмы Oxford и Janis. Скорость изменения температуры была менее 0.5 градуса в минуту для предотвращения переохлаждения или перегрева. Измерения проводились при фиксированной температуре со стабилизацией с точностью не хуже 0.2 К. Положение линии измерялось относительно положения сигнала от галлия в растворе соли $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ и при комнатной температуре для ^{71}Ga соответствовало 4454.2 ppm, а для ^{69}Ga - 4452.4 ppm и 4241.8 ppm для ^{71}Ga и 4239.7 ppm для ^{69}Ga относительно сигнала от галлия в арсениде галлия GaAs. В дальнейшем все положения пересчитывались относительно GaAs ввиду того, что во всех предыдущих работах в этом направлении GaAs использовался в качестве референса.

2.3 Температурная зависимость сдвига Найта, интенсивности и формы линии

Для обоих изотопов галлия при комнатной температуре в ЯМР спектре наблюдается одна линия (ширина линии 27.6 ppm для ^{71}Ga и 41.3 ppm для ^{69}Ga), соответствующая расплаву. Сдвиг Найта линии ЯМР был указан в предыдущем параграфе и является одинаковым в магнитных полях 9.4, 11.7 и 17.4 Т. Найтовский сдвиг определялся, как положение максимума. При понижении температуры положение линии сначала изменяется в сторону высоких частот, а затем сдвигается в сторону низких частот и появляется вторая компонента, находящаяся на более высоких частотах по отношению к первой. При дальнейшем понижении температуры изначальная компонента исчезает. На рисунке 2.5 изображена эволюция сигнала ^{71}Ga при уменьшении температуры.

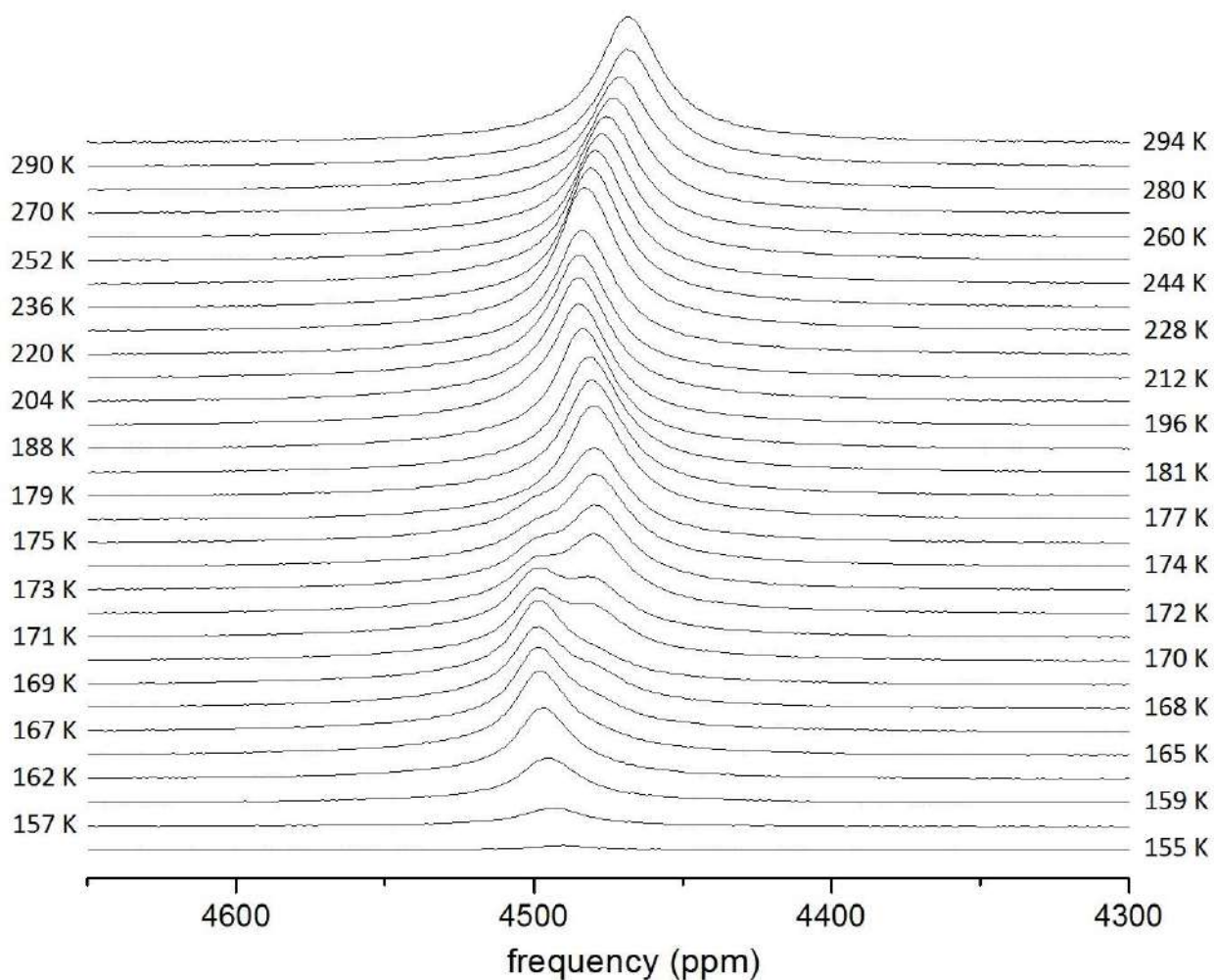


Рисунок 2.5 - Температурная эволюция сигнала ЯМР ^{71}Ga для спектрометра Avance 500. Охлаждение.

В области температур от 165 до 177 К, где наблюдалась сложная структура линии было произведено разложение сигнала от ^{71}Ga на 2 компоненты с применением коррекции базовой линии (рис. 2.6).

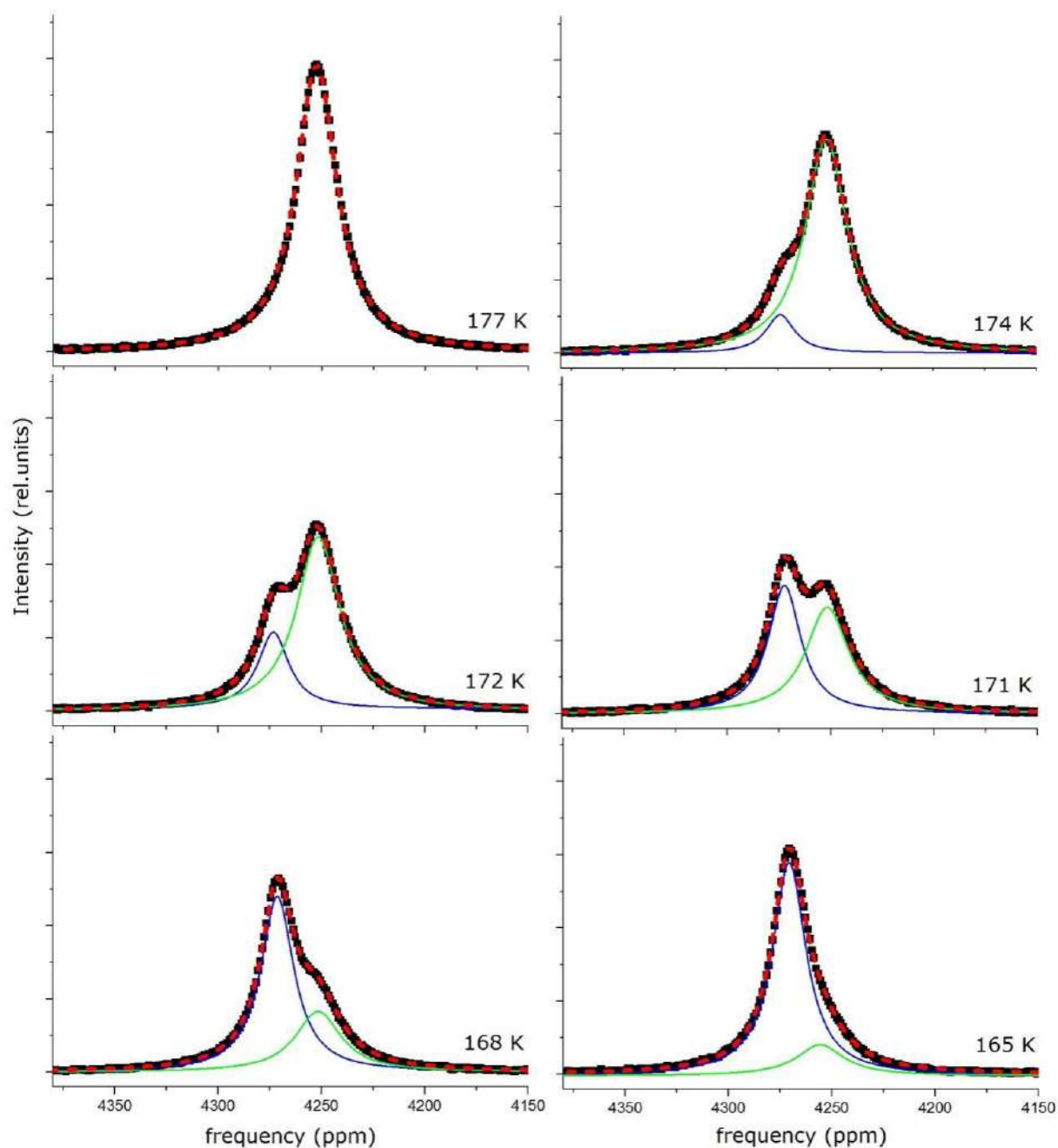


Рисунок 2.6 - Разложение линии на 2 компоненты. Черные точки — экспериментальный спектр, красная пунктирная линия — подгоночная кривая, зеленая линия — низкочастотная компонента, синяя линия — высокочастотная компонента.

На рисунке 2.6 у всех графиков используется один и тот же масштаб для того, чтобы продемонстрировать возрастание интенсивности высокочастотного пика в области температур расщепления сигнала ЯМР. Согласно данному наблюдению, можно говорить о перекачке интенсивности из низкочастотного пика в высокочастотный. Этот вывод подтверждает график на рисунке 2.7, где представлены температурная зависимость интенсивности сигнала ЯМР, полученного на спектрометре Avance 500 для

^{71}Ga и температурные зависимости интенсивностей сигналов от компонент в области температур от 151 до 180 К, полученных после разложения линии. Из рисунка видно, что в диапазоне температур 165 - 175 К интенсивность высокочастотного сигнала возрастает. Также, на рисунке 2.7 представлена температурная зависимость интенсивности сигнала ЯМР для ^{115}In .

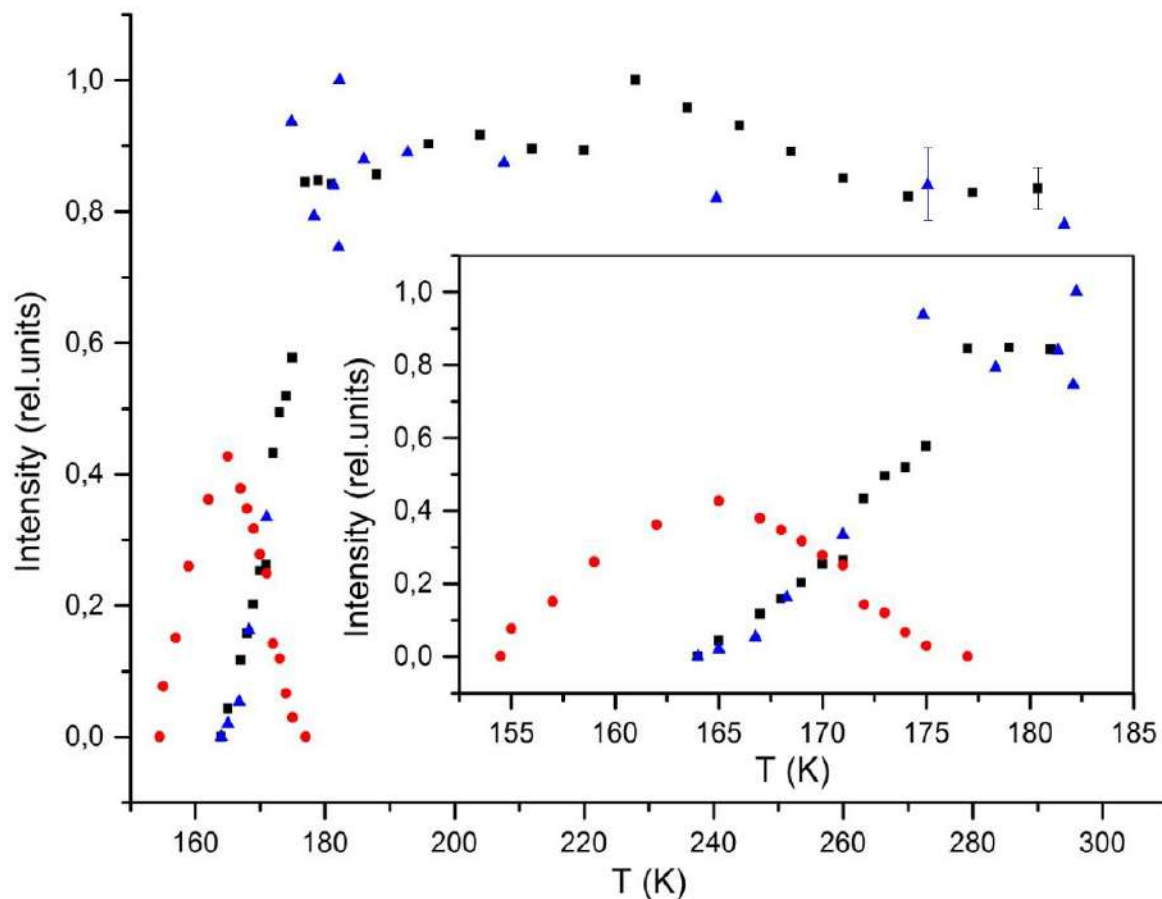


Рисунок 2.7 - Зависимости интенсивности ЯМР сигнала от температуры. Черные квадраты - ^{71}Ga низкочастотная компонента, красные круги - ^{71}Ga высокочастотная компонента. Синие треугольники - ^{115}In . На вставке изображены зависимости интенсивности ЯМР сигнала ^{71}Ga и ^{115}In в диапазоне температур 151 - 185 К. Погрешности указаны для наиболее показательных данных.

На рисунке 2.8 представлена температурная зависимость положения линии ЯМР для компонент, полученных в результате разложения.

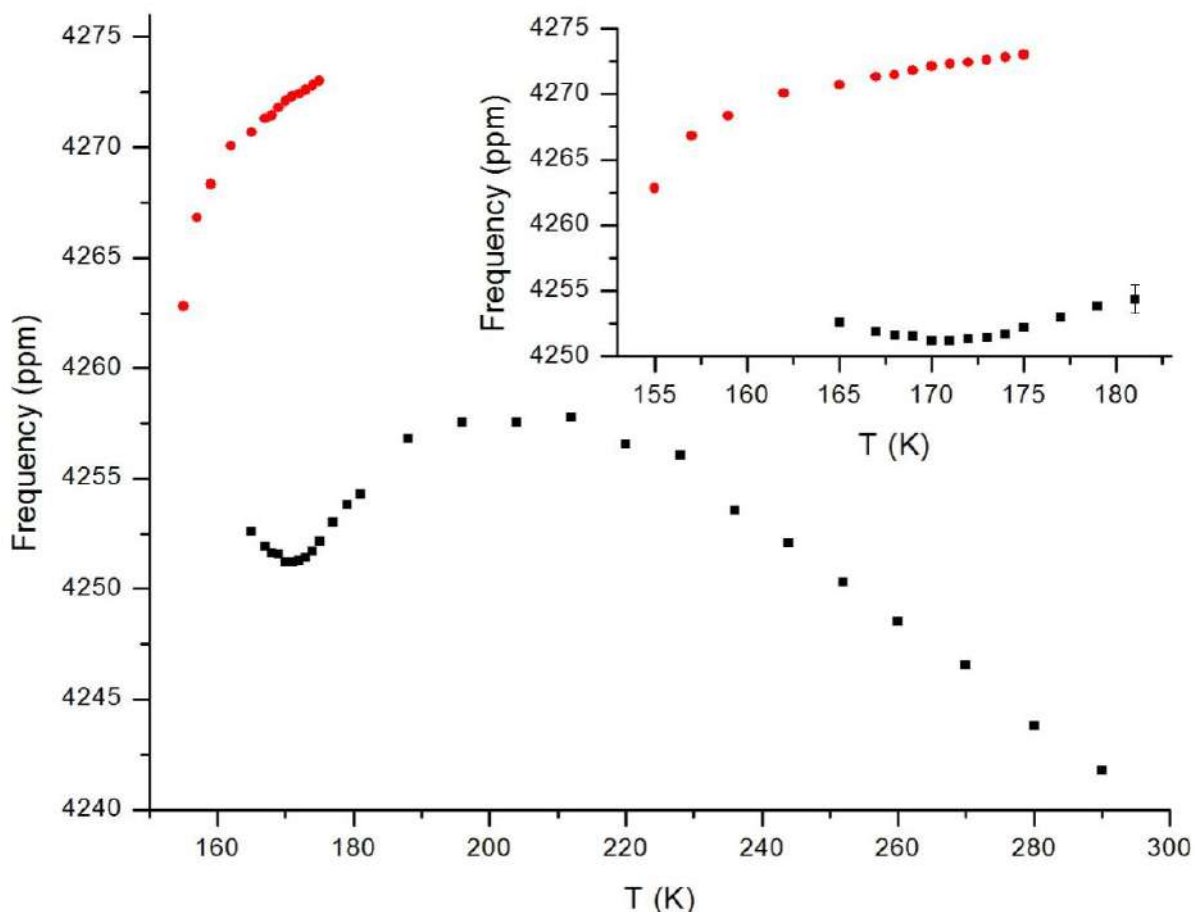


Рисунок 2.8 - Зависимости сдвига Найта линии ЯМР сигнала ^{71}Ga в сплаве Ga-In в опале от температуры. Черные квадраты — низкочастотная компонента, красные круги — высокочастотная компонента. На вставке изображены температурные зависимости сдвига Найта ЯМР сигнала ^{71}Ga для низкочастотной (черные квадраты) и высокочастотной (красные круги) компонент в диапазоне температур 151 - 185 К. Погрешности указаны для наиболее показательных данных.

2.4 Температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации

Для обоих изотопов галлия проводилось исследование спин-решеточной релаксации и получены температурные зависимости времен спин-решеточной релаксации. Для результатов измерений T_1 было проведено разложение сигнала на 2 компоненты в температурной области расщепления сигнала. На рисунке 2.9 представлено восстановление намагниченности для двух компонент при температуре 171 К.

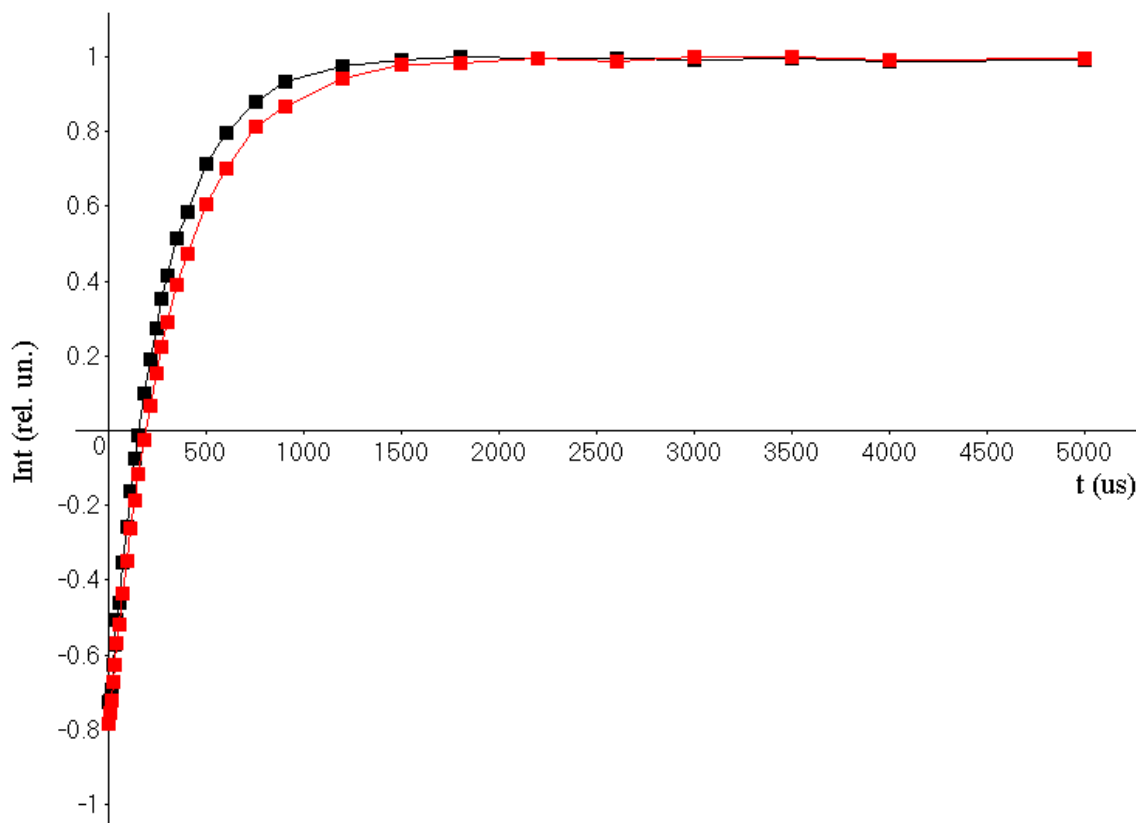


Рисунок 2.9 - Восстановления намагниченности для высокочастотной (153.198 МГц – красные квадраты) и низкочастотной (153.195 МГц – черные квадраты) компоненты ЯМР сигнала ^{71}Ga в сплаве Ga-In в опале при температуре 171 К.

Из рисунка видно, что при одной и той же температуре низкочастотная компонента восстанавливается быстрее, чем высокочастотная. На рисунке 2.10 представлена температурная зависимость спин-решеточного времени релаксации для изотопа галлия ^{71}Ga .

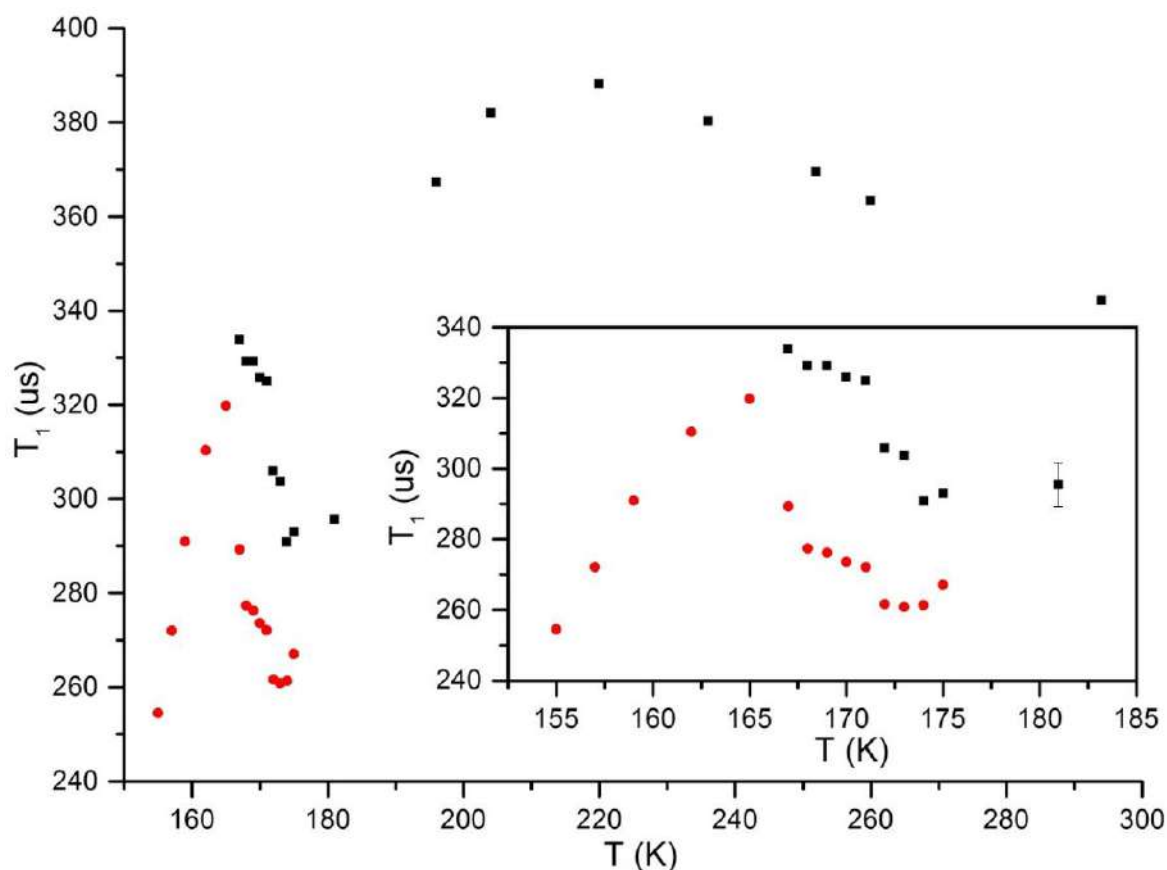


Рисунок 2.10 - Температурная зависимость времени T_1 для ^{71}Ga в Ga-In сплаве в опале. Черные квадраты — низкочастотная компонента, красные круги высокочастотная компонента. Погрешности указаны для наиболее показательных данных.

2.5 Обсуждение результатов

По мере охлаждения от комнатной температуры сплава $\text{Ga}_{94}\text{In}_6$, введенного в поры искусственного опала, для изотопа ^{71}Ga в спектре ЯМР наблюдается одна линия, соответствующая жидкому сплаву. Ниже по температуре примерно при 175 К появляется вторая компонента сигнала ЯМР, также соответствующая жидкому сплаву. В диапазоне температур 165 -175 К сосуществуют две компоненты ЯМР сигнала, ниже 165 К сигнал от изначального расплава становится неразличимым из-за малой интенсивности. При этом, согласно графикам 2.6, 2.7 мы можем говорить о перекачке интенсивности из низкочастотного в высокочастотный пик. Данный процесс происходит на фоне замерзания эвтектического сплава (общая интегральная интенсивность обеих компонент падает). При этом интересным фактом является то, что сигнал от ^{115}In значительно уменьшается по интенсивности в верхней части температурной области расщепления и становится

неразличимым в момент полного исчезновения низкочастотной компоненты сигнала галлия, в то время как высокочастотная компонента продолжает существовать при понижении температуры еще около 10 градусов.

Таким образом, образование сегрегатов со структурой индия идет в температурном диапазоне около 175-165 К и заканчивается около температуры 165 К, при которой интенсивность сигнала от галлия в расплаве уменьшается только наполовину. Кристаллизация обогащенных галлием сегрегатов заканчивается около 155 К.

Для интерпретации особенностей процесса кристаллизации сплава в порах в исследованных нами образцах мы предполагаем, что наблюдаемое поведение обусловлено, во-первых, значительным сдвигом эвтектической точки в сторону меньшей концентрации индия и, во-вторых, размывтием процесса кристаллизации сплава. Первое предположение позволяет объяснить тот факт, что сигнал от индия в расплаве становится неразличимым на уровне шумов при температуре, существенно превышающей температуру окончания кристаллизации богатых галлием сегрегатов (около 155 К). Второе предположение объясняет тот факт, что уменьшение интенсивности сигнала от галлия в расплаве начинается (как и кристаллизация сегрегатов индия) около 175 К. Такое размывтие фазовых переходов может быть связано с разбросом размеров пор и наночастиц в порах, приводящим к разной степени предельного переохлаждения сплава в порах. Аналогичным образом можно объяснить и уширение температурной области образования сегрегатов галлия ниже 165 К. Иначе говоря, в процессе замерзания сплава Ga-In в порах опала в интервале температур 175-165 К сосуществуют расплав с очень низкой концентрацией индия и расплав с более высокой концентрацией индия. При температуре ниже 165 К расплава с более высокой концентрацией индия не остается из-за кристаллизации сегрегатов индия, а расплав с низкой концентрацией индия полностью замерзает существенно ниже по температуре около 155 К. При нагреве, если судить по интенсивности сигнала и положению резонансных линий индия и галлия, свойства расплава полностью совпадают со свойствами расплава, наблюдаемыми в процессе охлаждения от комнатной температуры. Таким образом, ввиду воспроизводимости результатов можно говорить об обратимом процессе образования сегрегатов.

Отметим, что смещение эвтектической точки для наноструктурированных сплавов наблюдалось ранее для сплавов Ag-Pb и Au-Sb в работах [116; 117]. В этих работах описываются значительные изменения в фазовых диаграммах эвтектических бинарных сплавов в случае наноразмерных частиц. В частности, в этих работах было обнаружено понижение эвтектической температуры и смещение эвтектической точки по концентрации с уменьшением диаметра частиц сплава.

Из рис. 2.7 следует, что происходит значительное понижение температур кристаллизации сплава Ga-In в опале для обеих фаз с разной концентрацией индия по сравнению с объемным сплавом. Также на рис. 2.11 показано, что температура плавления наноструктурированного сплава существенно ниже

температуры плавления эвтектического сплава Ga-In в объемном случае при плавлении α -галлия (фазовая диаграмма рис. 2.4).

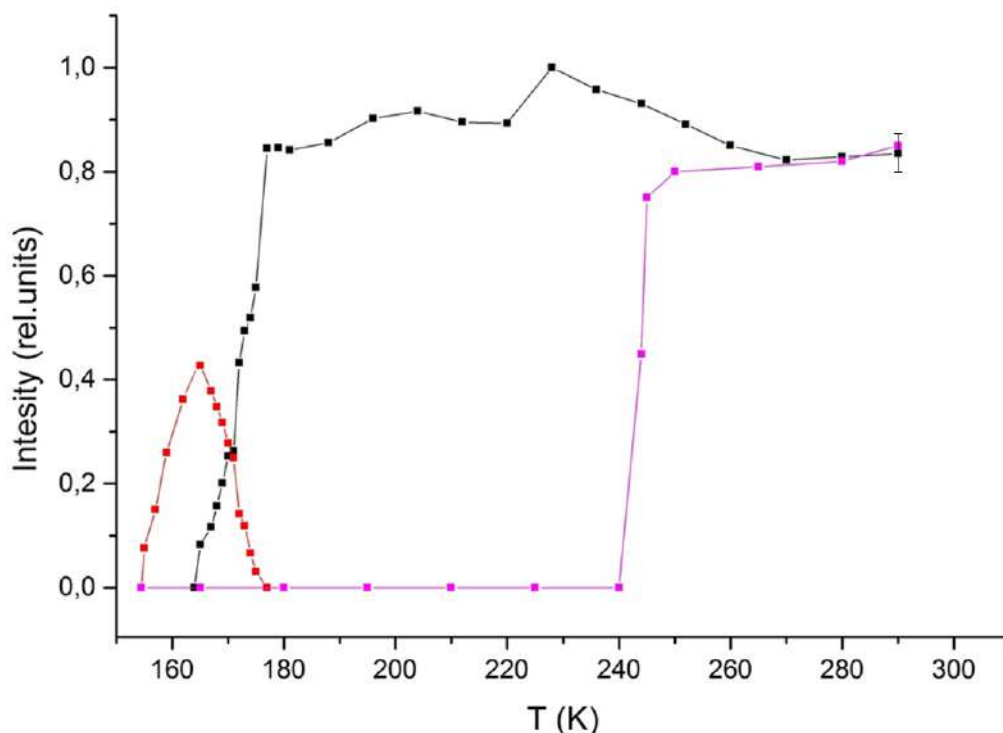


Рисунок 2.11 - Температурная зависимость интенсивности ЯМР сигнала ^{71}Ga в сплаве Ga-In в опале. Черные квадраты — низкочастотная компонента (охлаждение), красные квадраты - высокочастотная компонента (охлаждение), фиолетовые квадраты – нагрев. Погрешности указаны для наиболее показательных данных.

Здесь и в дальнейшем фазу твердого сплава, состоящего из практически чистого галлия, мы будем обозначать структурами чистого галлия в соответствии с фазовой диаграммой на рис. 2.4. Судя по температуре плавления наноструктурированного сплава Ga-In следует предположить, что петля гистерезиса «кристаллизация-плавление», наблюдаемая для расплава, соответствует образованию в порах β -модификации галлия. В объемном случае эвтектическая точка для β -галлия соответствует концентрации 6,2 ат. % индия и температура солидуса равна 244.2 К. По нашим оценкам в условиях наноконфайнмента эвтектическая точка для кристаллизации обогащенных галлием сегрегатов со структурой β -Ga сдвинулась не менее, чем до 1 ат. % индия. При этом, однако, плавление сплава в порах начинается при температурах, близких к соответствующей температуре солидуса объемного сплава. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о значительном изменении фазовой диаграммы Ga-In в опале по сравнению с фазовой диаграммой для объемного сплава. А именно, происходит кристаллизация расплава с образованием стабильных сегрегатов только со структурой β -галлия. При этом происходит существенное смещение эвтектической точки. Важным результатом, полученным при исследовании

сплава Ga-In в порах опала, являются особенности температурной зависимости сдвига Найта для галлия представленные на рисунке 2.8. Возможны две интерпретации расщепления сигнала ЯМР на две компоненты в условиях частичной кристаллизации. Одна интерпретация связана с тем, что при кристаллизации индия в расплаве Ga-In сдвиг Найта для галлия должен приближаться к положению сигнала от чистого галлия, находящегося в опале. Тот факт, что скачок сдвига Найта происходит в области кристаллизации практически всего количества индия, свидетельствует в пользу данного предположения. Вторая интерпретация заключается в том, что при кристаллизации индия в сплаве Ga-In в незакристаллизованном почти свободном от индия галлии происходит фазовый переход жидкость-жидкость. Основанием для такого предположения являются результаты, полученные в работе [37], в которой описывается фазовый переход в переохлажденном чистом галлии, введенном в опал. Кроме того, фазовый переход жидкость-жидкость в галлии был предсказан в теоретической работе [38]. Нами были проведены дополнительные эксперименты, свидетельствующие в пользу фазового перехода жидкость-жидкость и против предположения о том, что расщепление линии обусловлено исключительно различной концентрацией индия в двух расслоившихся частях расплава. Результаты этих экспериментов приведены на рис. 2.12.

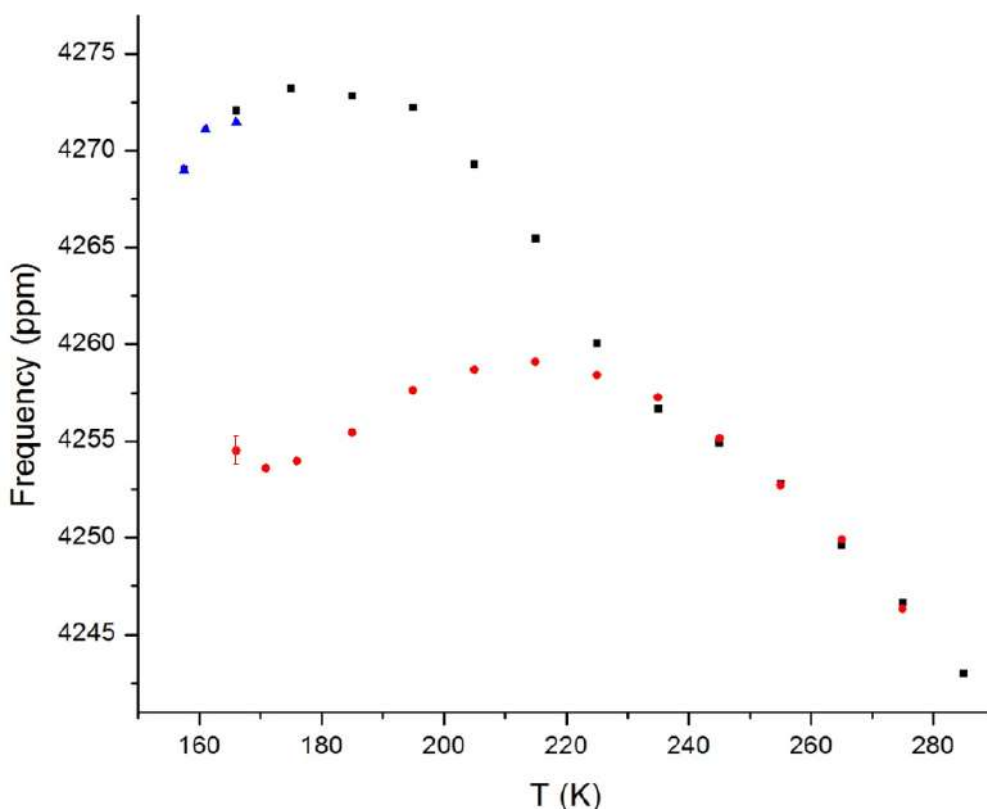


Рисунок 2.12 - Температурная зависимость сдвига Найта для ^{71}Ga в Ga-In сплаве в опале. Красные круги, синие треугольники – охлаждение, черные квадраты – нагрев. Погрешности указаны для наиболее показательных данных.

Если бы расщепление линии ЯМР для ^{71}Ga на две различные по сдвигу Найта компоненты было обусловлено отличными друг от друга концентрациями индия, то в случае цикла измерений, когда мы замораживаем низкочастотную компоненту и индий и, оставив незамерзшую высокочастотную компоненту, нагреваем образец, мы бы увидели при плавлении индия и замороженной части галлия (экспериментально обнаружено, что плавятся они одновременно) скачок сдвига Найта в сторону низкочастотной компоненты. Но согласно графику 2.12 мы увидели, что по сдвигу Найта высокочастотная компонента начинает совпадать с точками низкочастотной компоненты, снятыми при охлаждении, почти на 20 градусов раньше, чем происходит плавление индия и замороженной части галлия около 244 К. При этом никаких заметных изменений в сдвиге Найта сигнала от галлия в момент плавления индия и кристаллизовавшейся части галлия не наблюдалось.

Также дополнительно был проведен низкотемпературный ЯМР эксперимент, в котором измерялись сигналы от Ga и In в сплаве $\text{Ga}_{75}\text{In}_{17}\text{Sn}_8$ введенном в поры опала [75]. Аналогично расщеплению в жидком сплаве Ga-In в опале в расплаве Ga-In-Sn сигнал от Ga расщеплялся на фоне полного замерзания индия в диапазоне температур от 225 до 248 К, при этом в момент замерзания индия низкочастотная компонента сигнала галлия также исчезала. Но отличием от поведения сплава Ga-In являлось то, что у Ga-In-Sn происходило двухступенчатое падение интенсивности сигнала Ga и сигнала In (рис 2.13) и если опять же расщепление линии галлия было бы артефактом падения концентрации индия, то наряду с расщеплением сигнала от галлия в диапазоне температур от 225 до 248 К расщепление также произошло бы и при первом падении интенсивности индия в диапазоне температур от 260 до 270 К.

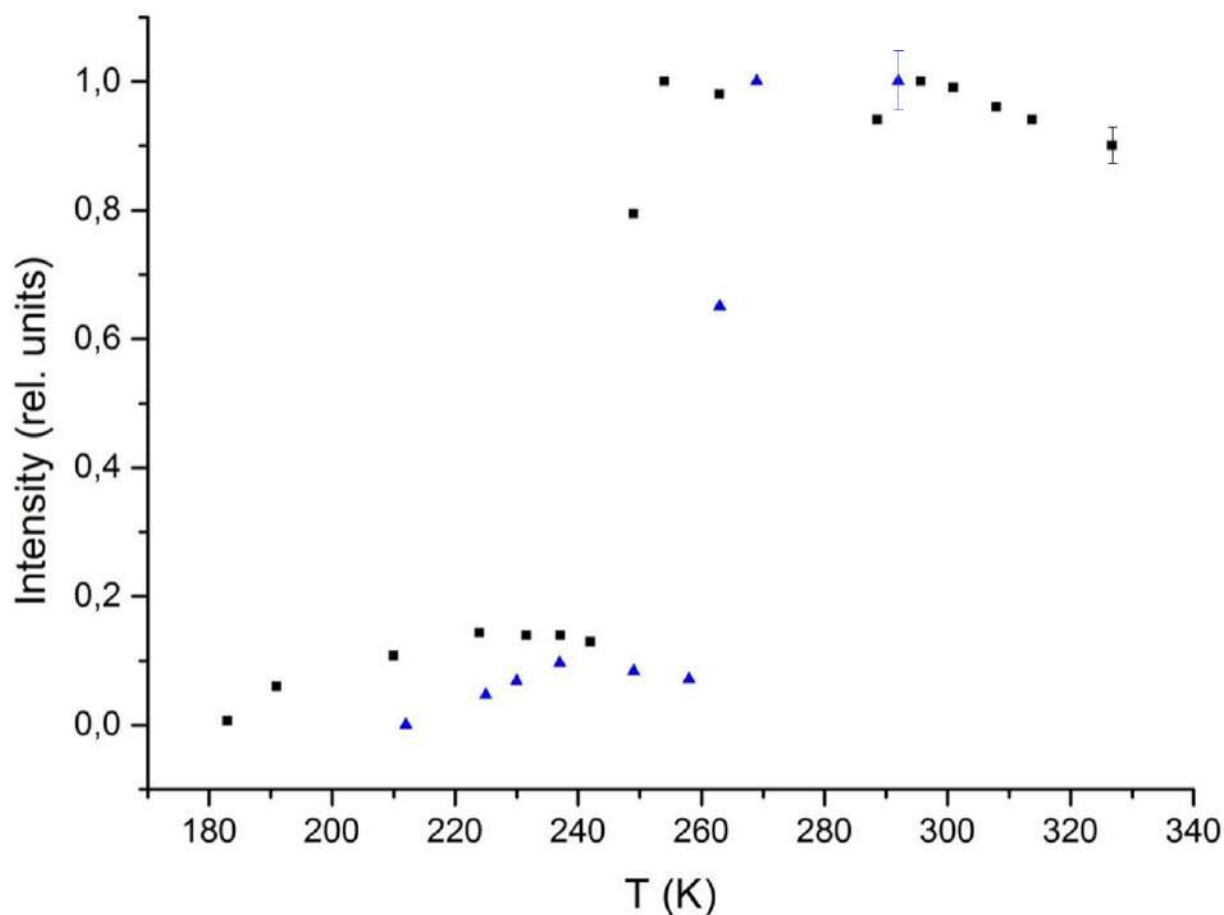


Рисунок 2.13 - Температурная зависимость интенсивности сигналов ЯМР для ^{71}Ga и ^{115}In в сплаве Ga-In-Sn в опале (охлаждение). Черные квадраты - ^{71}Ga (суммарная линия без разложения на компоненты), синие треугольники - ^{115}In . [75]. Погрешности указаны для наиболее показательных данных.

Из графиков 2.9 и 2.10 видно, что после инвертирующего импульса высокочастотная компонента восстанавливается медленнее, чем низкочастотная. Скорость релаксации высокочастотной компоненты может быть меньше по сравнению с низкочастотной компонентой как благодаря увеличению подвижности в расплаве, так и за счет уменьшения квадрупольной константы C_q .

Восстановление продольной намагниченности после инвертирующего импульса описывается формулой 1.9 из главы 1:

$$\frac{M(t)}{M_0} = 1 - b \cdot \left(\frac{4}{5} e^{\frac{-C \cdot \tau \cdot t}{1 + 4 \cdot \omega^2 \cdot \tau^2}} + \frac{1}{5} e^{\frac{-C \cdot \tau \cdot t}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2}} \right) \cdot e^{\frac{-t}{T_{1m}}} \quad (2.1)$$

где $M(t)$ – зависящая от времени намагниченность, M_0 – равновесная намагниченность, $(1-b)$ – относительная намагниченность сразу после инвертирующего импульса, ω – частота ларморовской прецессии, C – постоянная, зависящая от структуры исследуемого вещества и

пропорциональная квадрату квадрупольного момента ядра

$C = 2\pi^2 C_q^2 (1 + \eta^2/3)/5$, C_q - квадрупольная константа, η - анизотропия, τ – время корреляции атомного движения.

Используя условие экстремального атомного сужения $\omega\tau \ll 1$ формула для восстановления намагниченности упрощается:

$$\frac{M(t)}{M_0} = 1 - b \cdot e^{-C \cdot \tau \cdot t} \cdot e^{-\frac{t}{T_{1m}}} \quad (2.2)$$

где произведение $C\tau$ имеет смысл скорости квадрупольной спин-решеточной релаксации:

$$R_{1q} = C\tau \quad (2.3)$$

Для комнатной температуры было произведено разложение скоростей спин-решеточной релаксации для обоих изотопов галлия при разных температурах на квадрупольную и магнитную составляющие. Для этой цели решалась система уравнений 2.4:

$$\begin{cases} \frac{R_{1q}^{69}}{R_{1q}^{71}} = \left(\frac{Q^{69}}{Q^{71}}\right)^2 \approx 2,51 \\ \frac{R_{1m}^{69}}{R_{1m}^{71}} = \left(\frac{\gamma^{69}}{\gamma^{71}}\right)^2 \approx 0,62 \\ R_1^{69} = R_{1q}^{69} + R_{1m}^{69} \\ R_1^{71} = R_{1q}^{71} + R_{1m}^{71} \end{cases} \quad (2.4)$$

где R_1^{69} – скорость спин-решеточной релаксации ^{69}Ga ,

R_1^{71} – скорость спин-решеточной релаксации ^{71}Ga ,

R_{1q}^{69} – квадрупольный вклад в скорость спин-решеточной релаксации ^{69}Ga ,

R_{1q}^{71} – квадрупольный вклад в скорость спин-решеточной релаксации ^{71}Ga ,

R_{1m}^{69} – магнитный вклад в скорость спин-решеточной релаксации ^{69}Ga ,

R_{1m}^{71} – магнитный вклад в скорость спин-решеточной релаксации ^{71}Ga .

Далее, учитывая то, что скорость магнитной релаксации должна линейно зависеть от температуры, через точку (0,0) и значение R_{1m}^{71} для комнатной температуры на графике $R_{1m}^{71}(T)$ была построена прямая, по наклону которой вычислялись значения R_{1m}^{71} для остальных температур.

На основе полученных кривых восстановления намагниченности для разных температур используя вычисленные для каждой температуры значения R_{1m}^{71} была проведена подгонка и осуществлена оценка произведения константы квадрупольного взаимодействия на время корреляции атомного движения,

при помощи формулы 2.2. На рисунке 2.14 представлена температурная зависимость подогнанных значений произведения $C\tau$.

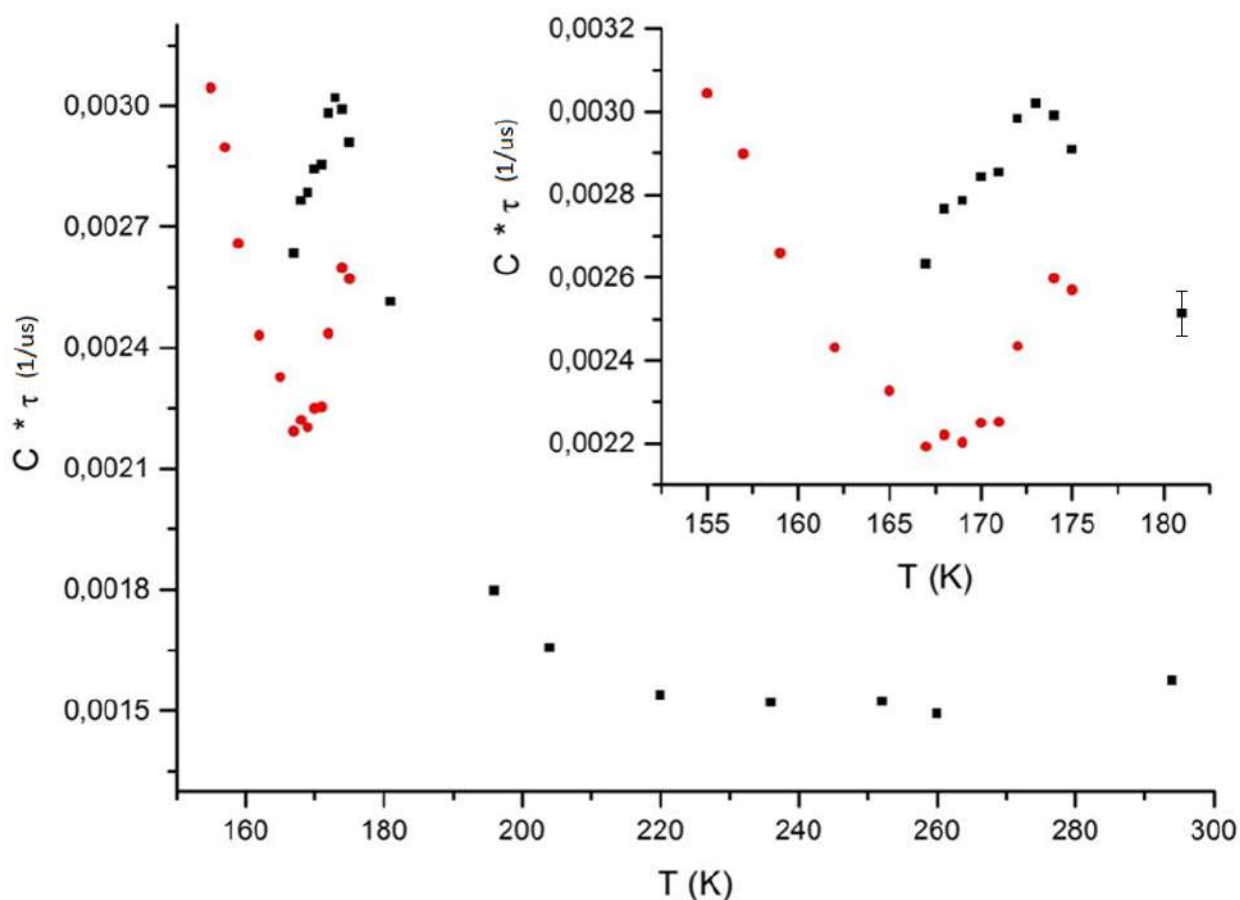


Рисунок 2.14 - Температурная зависимость произведения константы C на время корреляции атомного движения τ для ^{71}Ga в Ga-In сплаве в опале. Черные квадраты — низкочастотная компонента, красные круги высокочастотная компонента. Погрешности указаны для наиболее показательных данных.

Полученные выше значения произведения $C\tau$ с учетом формулы 2.2 удовлетворяют выражению 2.5 для каждой температуры.

$$R_1 = R_{1q} + R_{1m} \quad (2.5)$$

Отличие значений $C\tau$ для низкочастотной и высокочастотной компонент при одинаковых температурах может свидетельствовать как о разной подвижности в составных частях расслоенного сплава Ga-In (различие времен корреляции атомного движения), так и об отличии их структур (различие констант квадрупольного взаимодействия).

2.6 Заключение

Таким образом, низкотемпературные ЯМР исследования изотопов ^{71}Ga и ^{69}Ga в жидком сплаве галлий-индий, введенном в поры искусственного опала, позволили обнаружить значительные отличия фазовой диаграммы бинарного сплава в наноконфайнменте от объемного случая. В частности, было обнаружено смещение температуры эвтектической точки в сторону более низкой концентрации индия. Результаты, полученные для процесса плавления расплава в порах, показали, что сегрегаты, обогащенные галлием, имеют структуру β -галлия. В части переохлажденного расплава с малой концентрацией индия был обнаружен структурный фазовый переход жидкость-жидкость, подобный переходу в чистом переохлажденном галлии в порах опала.

Глава 3. ЯМР исследования фазы со структурой β -галлия в сплаве Ga-In в опаловой матрице

3.1 Введение

В последнее время возобновляется интерес к исследованиям эвтектического сплава Ga-In ввиду возможностей его потенциального применения в современной микроэлектронике, медицинской диагностике и мягкой робототехнике [9; 10; 11; 118]. Многие передовые технологии, разработанные в последние десятилетия, основаны на применении ультратонкой гибкой электроники. Сплав Ga-In, наряду с галлием, широко применяется в создании эластичных электронных элементов ввиду их стабильных электрических свойств (высокая электропроводность и низкая вязкость) в условиях механических деформаций. Также данные сплавы малотоксичны и при комнатной температуре пребывают в жидком агрегатном состоянии. Новые способы применения галлийсодержащих сплавов заключаются в том числе в создании электронных элементов на основе тонких пленок и нанопроводов, а также на основе дендритных наноструктур. Постоянное стремление к уменьшению размеров электронных элементов способствует развитию изучения влияния понижения размеров на физические свойства галлийсодержащих сплавов. Среди наблюдаемых при достижении наномасштаба эффектов для металлов и сплавов представляют интерес снижение атомной подвижности в металлических расплавах [45; 48; 49; 60], структурный фазовый переход жидкость-жидкость в жидких металлах и сплавах [37; 74; 75], изменение положения линий солидуса и ликвидуса [75; 119], изменения в сверхтонком электрон-ядерном взаимодействии [46; 78].

Для чистого галлия, который предрасположен к полиморфизму в объеме, в условиях ограниченной геометрии наблюдается образование дополнительных структурных модификаций, не образующихся в объемном случае, и стабилизация неустойчивых в объеме кристаллических фаз [44; 120; 121]. Также для сплава Ga-In в условиях наноконфайнмента наблюдался сложный характер плавления и кристаллизации с формированием нескольких сегрегированных фаз со структурой, отличной от структуры α -Ga [49; 75; 112].

В настоящей работе температурные ЯМР исследования изотопов ^{71}Ga и ^{69}Ga в наноструктурированном сплаве эвтектическом сплаве Ga-In, введенном в поры искусственного опала, показали появление обогащенной галлием кристаллической фазы со структурой β -Ga, стабильной в порах опала и метастабильной в объемном сплаве. Простая петля гистерезиса плавление-кристаллизация наряду с температурой плавления значительно ниже 303 К

(температура плавления α -Ga) позволили предположить, что в сплаве Ga-In в условиях наноконфайнмента отсутствует фаза со структурой α -Ga и возникает только фаза со структурой β -Ga (температура плавления β -Ga примерно равна 256,5 К в объеме [121]). Были получены температурные зависимости изотропного сдвига линии ЯМР и квадрупольных констант для обоих изотопов галлия. Было обнаружено, что сплав Ga-In в порах расплавился близко к температуре солидуса в объемном сплаве для сегрегированного β -Ga [77]. Также была получена температурная зависимость скорости ядерной спин-решеточной релаксации для изотопа ^{71}Ga , показавшая, что в температурном интервале от 215 до 240 К релаксация обусловлена двумя основными механизмами: квадрупольным и магнитным. Была получена температурная зависимость времени корреляции атомного движения, а также энергия активации [76].

3.2 Описание образца и эксперимента

Исследуемый образец описан в главе 2. Были проведены температурные измерения линий ЯМР и времен спин-решеточной релаксации изотопов галлия ^{71}Ga и ^{69}Ga в эвтектическом сплаве Ga-In, введенном в поры искусственного опала, в температурном диапазоне от 11 К до 293 К. Исследования проводились на импульсных ЯМР спектрометрах Avance 400 и Avance 500 фирмы Bruker с магнитными полями 9.4 Т и 11.7 Т соответственно. Для измерений на обоих спектрометрах использовался низкотемпературный датчик НРВВЛТ с криостатом фирмы Janis. На спектрометре Bruker Avance 400 также использовался датчик широких линий НРВВНТ. Для избежания температурных пережестов скорость изменения температуры не превышала 0.5 К/min. После достижения температуры образец дополнительно выдерживался при данной температуре 20 min перед началом измерений. В качестве образца референса использовался кристалл GaAs. Для получения сигналов ЯМР от жидкого сплава использовалась одноимпульсная последовательность с 90-градусным импульсом. Для наблюдения сигналов от твердой фазы использовалась последовательность солид-эхо, состоящая из двух 90-градусных импульсов. Для измерения времени спин-решеточной релаксации получалась кривая восстановления намагниченности после 180-градусного инвертирующего импульса (метод inversion recovery).

3.3 Температурные зависимости изотропного сдвига и квадрупольной константы

В отличие от кристаллизации обогащенной галлием фазы со структурой α -Ga в объемном Ga-In сплаве с 6 at.% In, для которой температура ликвидуса явно отличается от температуры солидуса и примерно равна 295.5 К, температуры ликвидуса и солидуса при формировании обогащенной галлием фазы со структурой β -Ga приблизительно одинаковы [111]. В условиях ограниченной геометрии линии температуры солидуса и ликвидуса для сплава Ga-In снижаются [75; 112], из чего следует предположение, что при комнатной температуре в исследуемом образце сплав Ga-In полностью расплавлен. В пользу данного предположения свидетельствует отсутствие изменения интенсивности сигнала ЯМР изотопов галлия от жидкой фазы при нагреве от комнатной температуры до 330 К.

Кристаллизация сплава в порах для точности данных исследовалась на основе измерений интенсивности линии ЯМР изотопа ^{71}Ga в жидком сплаве, ввиду того что данный изотоп обладает меньшим ядерным квадрупольным моментом и большим гиромагнитным отношением по сравнению с изотопом ^{69}Ga и сигнал которого обладает лучшим отношением сигнал/шум. Исследование изменения интенсивности линии ЯМР от жидкого сплава Ga-In при понижении температуры продемонстрировало начало процесса кристаллизации около 175 К и его завершение при температуре 155 К [75], о чем свидетельствовало падение интегральной интенсивности сигнала ЯМР для изотопа ^{71}Ga в жидком сплаве Ga-In до нуля. В процессе охлаждения, когда примерно 50% расплава кристаллизовалось, при температуре около 160 К были зафиксированы широкие линии ЯМР, соответствующие твердому сплаву, имеющие вид порошковых спектров для центрального перехода. Вид линий от твердой фазы согласуется с разнонаправленностью кристаллографических осей в нанокристаллах в порах. Интегральная интенсивность ЯМР сигнала от твердой фазы быстро увеличивалась при охлаждении до 155 К и затем постепенно увеличивалась при дальнейшем охлаждении согласно закону Кюри. При нагреве сигнал ЯМР от твердой фазы наблюдался до 240 К. Данная температура соответствует началу быстрого ступенчатого плавления наноструктурированного сплава. На рисунке 3.1 приведен пример порошковой линии ЯМР для изотопа ^{71}Ga при температуре 180 К.

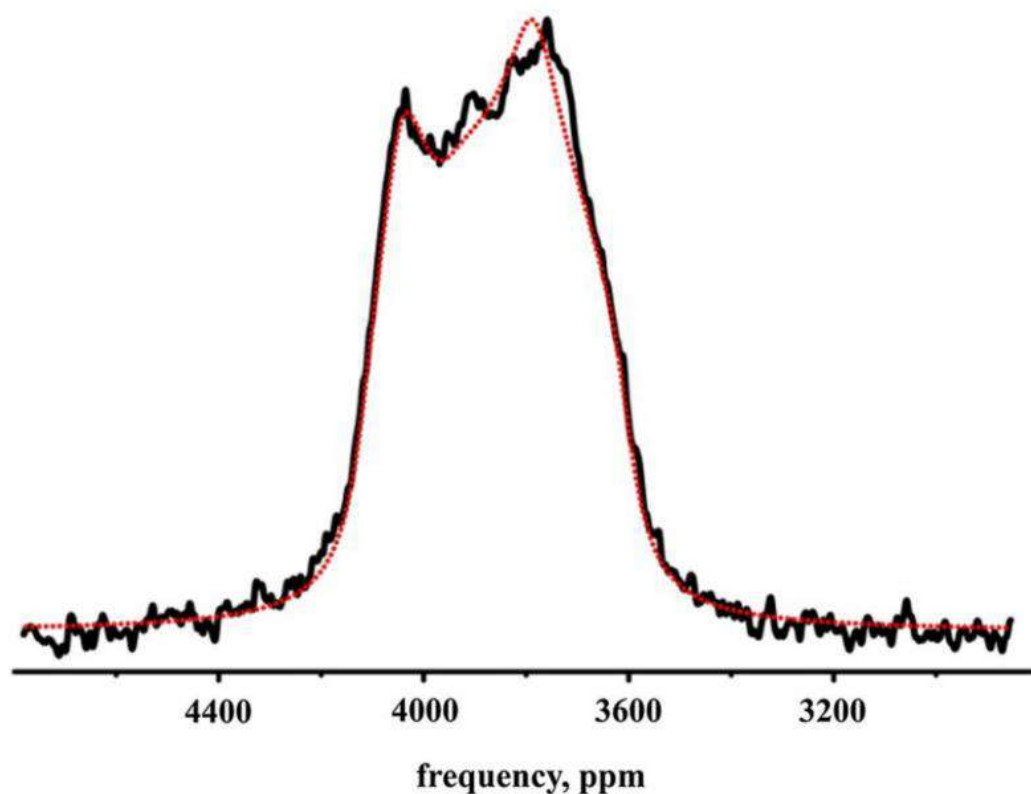


Рисунок 3.1 - Линия ЯМР изотопа ^{71}Ga в твердом сплаве Ga–In при температуре 180 К (сплошная линия) и подгонка (пунктирная линия).

Полученные линии были подогнаны с помощью программного обеспечения спектрометров Avance для квадрупольного уширения, так как оба изотопа, ^{71}Ga и ^{69}Ga , имеют спин $3/2$ и достаточно большие квадрупольные моменты 0,107 и 0,171 b соответственно. Пример подгонки представлен на рисунке 3.1 красной прерывистой линией. При помощи подгонки были получены значения изотропного сдвига линии ЯМР δ_{iso} и квадрупольной константы C_q . Основной вклад в изотропный сдвиг δ_{iso} вносит сдвиг Найта, обусловленный взаимодействием квадрупольного момента ядер с электронами проводимости. Квадрупольная константа получается по формуле $C_q = eQV_{ZZ}/h$, где e это заряд электрона, Q – квадрупольный момент, V_{ZZ} - ZZ компонента тензора градиента электрических полей в его системе главных осей и h это константа Планка. Температурные зависимости изотропного сдвига δ_{iso} и квадрупольных констант C_q для изотопов ^{71}Ga и ^{69}Ga показаны на рисунках 3.2 и 3.3.

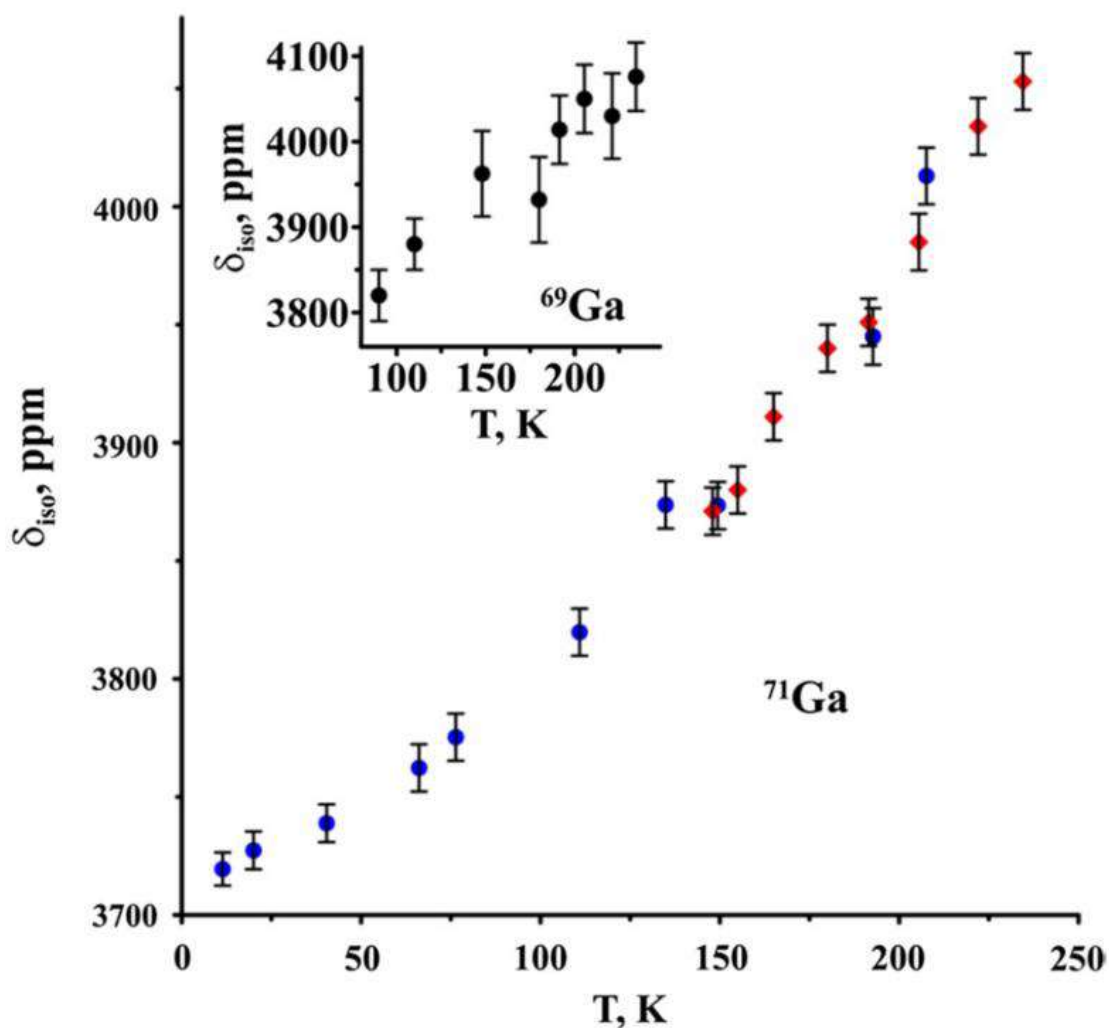


Рисунок 3.2 - Температурная зависимость изотропного сдвига δ_{iso} линии ЯМР изотопа ^{71}Ga в твердом сплаве Ga-In. Кружки и ромбики – измерения на спектрометрах Avance 500 и Avance 400 соответственно. Вставка – температурная зависимость изотропного сдвига линии ЯМР изотопа ^{69}Ga .

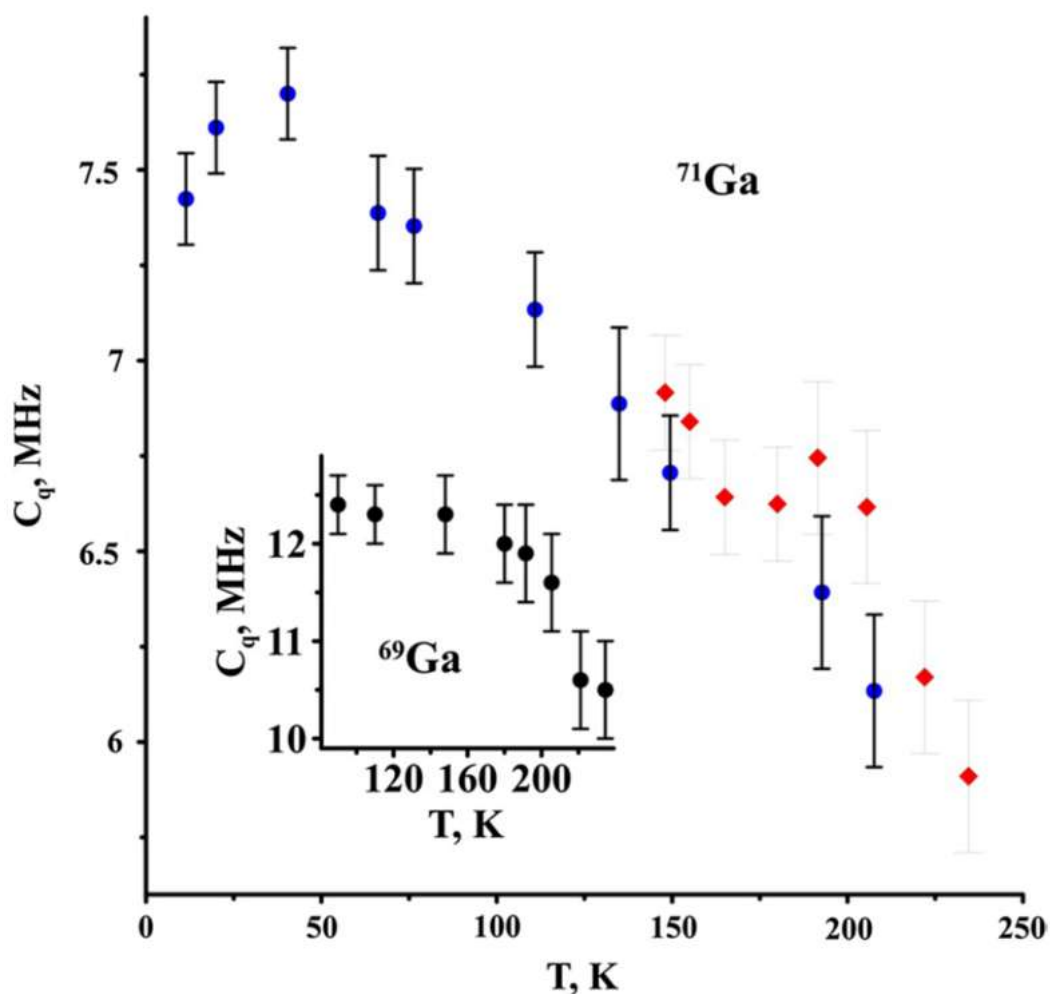


Рисунок 3.3 - Температурная зависимость квадрупольной константы C_q изотопа ^{71}Ga в твердом сплаве Ga–In. Кружки и ромбики – измерения на спектрометрах Avance 500 и Avance 400 соответственно. Вставка – температурная зависимость квадрупольной константы изотопа ^{69}Ga .

Изотропные сдвиги для обоих изотопов совпали в пределах погрешности. Изотропный сдвиг найденный при температуре плавления близок к сдвигу Найта для жидкого Ga–In сплава при температуре чуть выше температуры плавления (≈ 4250 ppm) [75]. Хотя δ_{iso} никогда не был получен экспериментально для объемного твердого Ga–In сплава, известно, что структура обычного стабильного орторомбического α -Ga значительно отличается от структуры ближнего порядка жидкого галлия, что в частности объясняет уменьшение объема галлия при плавлении [122; 123]. Это приводит к огромной разнице между сдвигом Найта для жидкого галлия и изотропным сдвигом для α -Ga [124]. С другой стороны, элементарная ячейка β -Ga моноклинная (пространственная группа $C2/c$) и ближний порядок в β -Ga и жидком галлии схожи [122; 123]. Поэтому изотропный сдвиг для β -Ga должен быть близок к сдвигу Найта в жидком сплаве. Можно сделать вывод, что ЯМР линии от твердого Ga–In сплава соответствуют кристаллической фазе со структурой β -Ga. В свою очередь, квадрупольные частоты ν_q ,

напрямую связанные с квадрупольными константами C_q , были найдены для β -Ga в обычном галлии при помощи ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) в работе [125].

Для ядер со спином $3/2$ $C_q = 2\nu_q$. Квадрупольная константа для изотопа ^{71}Ga при температуре 77 К, вычисленная из соответствующей квадрупольной частоты, найденной в работе [125], была равна 7.82 МГц. Данные около этой температуры в текущей работе (рисунок 3.3) хорошо коррелируют с данными, вычисленными из [125], хотя полученные нами значения C_q слегка отличаются в меньшую сторону. В работе [125] была получена температурная зависимость квадрупольной частоты для изотопа ^{69}Ga в диапазоне температур от 77 К до температуры плавления β -Ga (256.8 К). С увеличением температуры квадрупольная частота уменьшалась и около температуры 235 К соответствовала квадрупольной константе C_q примерно равной 10.8 МГц, что очень близко соответствует значению в текущей работе. Сравнение наших данных для квадрупольных констант с вычисленными из работы [125] подтверждают предположение, что ЯМР линии от твердого сплава Ga-In в условиях наноконфайнмента относится к сегрегированной фазе со структурой β -Ga. Следует отметить, что квадрупольные частоты в β -Ga оказались значительно меньше, чем в стабильном α -Ga [126]. Согласно нашим измерениям сплав в нанопорах полностью расплавился при температуре 245К, что согласуется с [75]. Эта температура близка к температуре солидуса (244.4 К) в объемном сплаве Ga-In, соответствующем возникновению структуры β -Ga [111]. Данный факт демонстрирует, что размерные эффекты плавления сплавов малы на фоне экспериментальной погрешности. ЯМР сигналов от других структур твердого галлия не наблюдалось, ввиду того что для α -Ga квадрупольная связь значительно сильнее и линии ЯМР существенно уширены. Также, плавление в сплаве Ga-In, введенном в поры опала, является достаточно резким и происходит одной ступенькой, о которой также сообщается в работе [75], что позволяет предположить, что в опаловой матрице присутствует единственная обогащенная галлием кристаллическая модификация. Поэтому можно сделать вывод, что в порах искусственного опала не возникает сегрегированной фазы со структурой α -Ga. Неоднократно сообщалось об образовании различных кристаллических модификаций отличных от объемного α -Ga в маленьких каплях и наночастицах. (см. [120; 127] и ссылки в них). В работе [112] были проведены акустические и ЯМР измерения сплавов Ga-In различных концентраций, где также было продемонстрировано сложные петли гистерезиса плавление-кристаллизация, что свидетельствует об образовании нескольких кристаллических модификаций, обогащенных галлием. В текущем исследовании впервые представлено формирование только структуры β -Ga в сплаве Ga-In в условиях наноконфайнмента опала. Результаты приведенные на рисунках 3.1-3.3 полностью воспроизводились в различных температурных циклах охлаждение-нагрев и не изменялись от времени в течении двух лет. Это подтверждает что опаловый наноконфайнмент стабилизирует фазу

обогащенную галлием со структурой β -Ga в сплаве Ga-In. Влияние уменьшения размера на кристаллические фазы наблюдалось для различных веществ, таких как вода, натрий, серебро и некоторые оксиды [128; 129; 130; 131; 132]. Однако свидетельств индуцированного изменением размеров полиморфизма существует не много. Настоящие исследования позволили получить новую информацию относительно появления стабильных полиморфных фаз для сплава Ga-In в условиях наноконфайнмента.

3.4 Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации, время корреляции и энергия активации атомного движения

Аналогично исследованию кристаллизации сплава на основе данных для изотопа ^{71}Ga , ввиду большего отношения сигнал/шум по сравнению с изотопом ^{69}Ga , спиновая релаксация также исследовалась для изотопа ^{71}Ga . В температурном диапазоне 125-240 К кривые восстановления намагниченности в пределах погрешности описываются одной экспонентой. На рисунке 3.4 представлены примеры кривых восстановления намагниченности для температур 150 и 235 К.

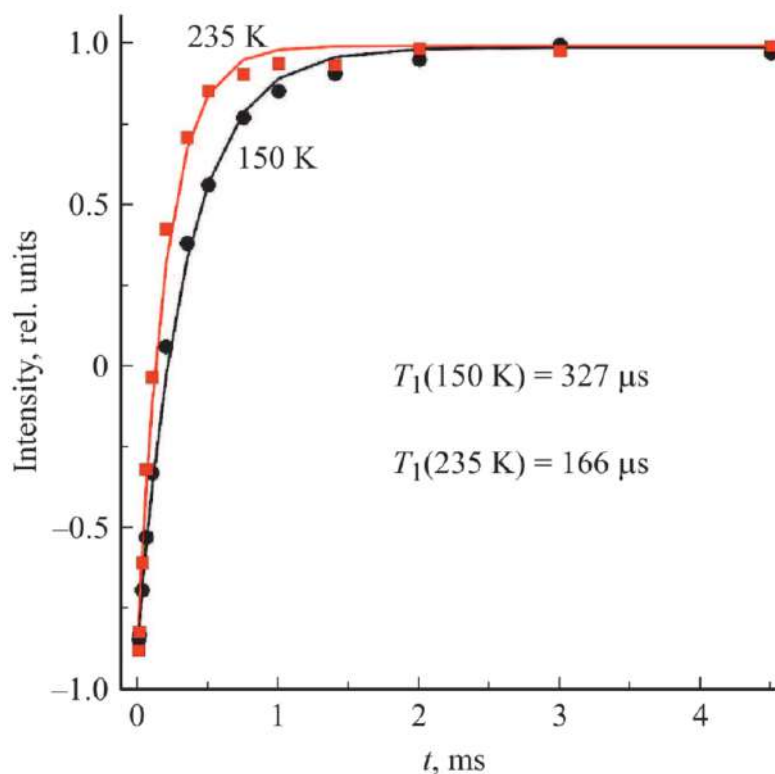


Рисунок 3.4 - Восстановление линии ЯМР ^{71}Ga после воздействия инвертирующего импульса при температурах 150 К (кружки) и 235 К (квадраты). Сплошные линии — экспоненциальные подгонки.

На рисунке 3.5 представлена температурная зависимость рассчитанных значений скорости спин-решеточной релаксации $1/T_1$.

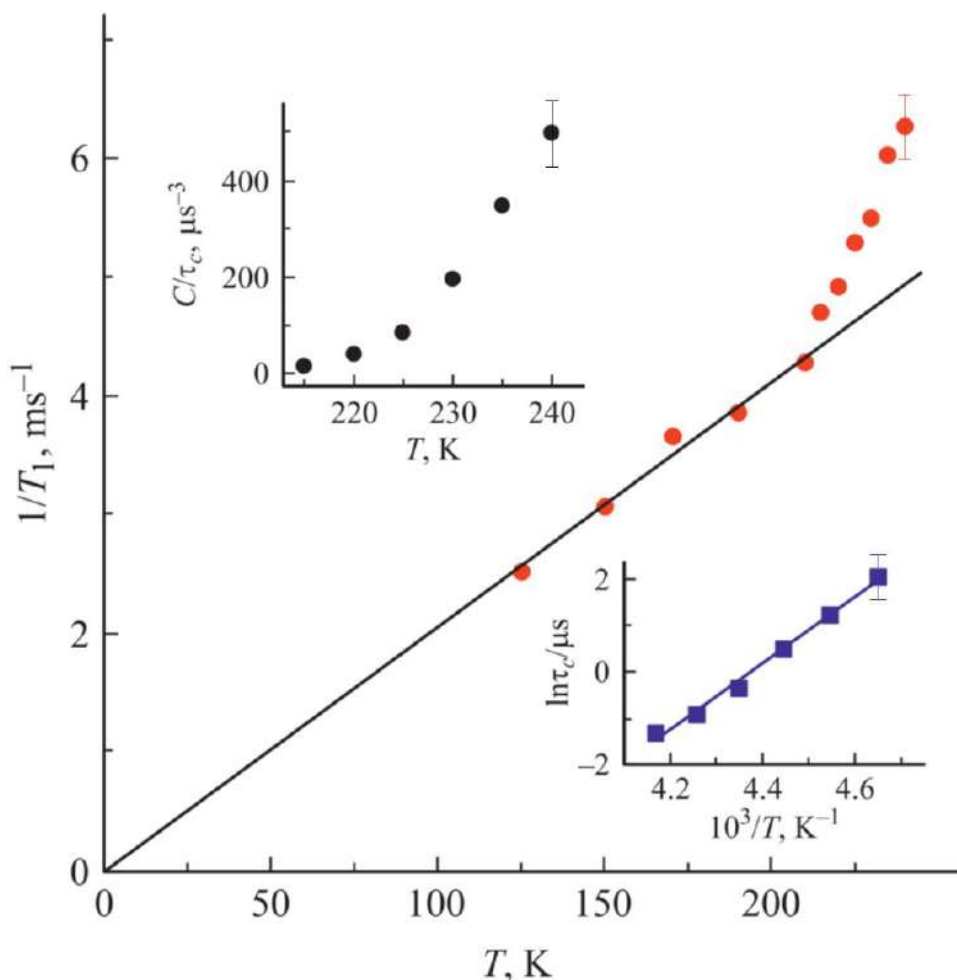


Рисунок 3.5 - Зависимость обратного времени спин-решеточной релаксации $1/T_1$ изотопа галлия ^{71}Ga от температуры. Верхняя вставка — температурная зависимость отношения C/τ_c . Нижняя вставка — аррениусовский график для τ_c . Погрешности указаны для наиболее показательных данных.

При температурах ниже 215 К скорость спин-решеточной релаксации демонстрирует линейную зависимость от температуры. Выше 215 К наблюдается существенное отклонение от линейной зависимости в сторону увеличения значений. Для ядер с ненулевым электрическим квадрупольным моментом в проводниках ядерная спин-решеточная релаксация происходит за счет двух основных механизмов: взаимодействия ядерных магнитных моментов с электронами проводимости и взаимодействия квадрупольных моментов ядер с динамическими градиентами электрических полей, возникающими в результате движения атомов [60; 133]. При низких температурах в результате замедления движения атомов квадрупольный вклад в спин-решеточную релаксацию становится пренебрежимо малым. Скорость магнитной дипольной релаксации демонстрирует прямо пропорциональную зависимость от темпе-

ратуры [133]. Рисунок 3.5 демонстрирует доминирование магнитного дипольного механизма спин-решеточной релаксации для фазы со структурой β -Ga ниже 215К. Зависимость времени спин-решеточной релаксации от температуры описывается уравнением

$$\frac{1}{T_{1m}(T)} = AT \quad (3.1)$$

где $A = 21 \text{ s}^{-1}\text{K}^{-1}$. Выше температуры 215К значительно увеличивается квадрупольный вклад в спин-решеточную релаксацию. Использование понятия времени релаксации для представления экспериментальных данных во всем диапазоне температур исследования обусловлено близостью восстановления линии ЯМР к экспоненциальной зависимости в данной работе, а также в [134], несмотря на то, что в общем случае квадрупольная релаксация для спина 3/2 не является экспоненциальной [99].

Кривая восстановления намагниченности со временем t за счет механизмов магнитной дипольной и электрической квадрупольной релаксации описывается выражением (1.9) из главы 1 [60]

$$I(t) = 1 - b \exp\left(-\frac{t}{T_{1m}}\right) \left[0.8 \exp\left(-\frac{C\tau_c t}{1 + 4\omega_0^2\tau_c^2}\right) + 0.2 \exp\left(-\frac{C\tau_c t}{1 + \omega_0^2\tau_c^2}\right) \right] \quad (3.2)$$

где $I(t)$ — интенсивность, C — константа, пропорциональная квадрату квадрупольного момента и равная $C = 2\pi^2 C_q^2 (1 + n^2/3)/5$, τ_c — время корреляции атомного движения, ω_0 — ларморовская частота, b — численный коэффициент, учитывающий частичную инверсию намагниченности. Для твердого сплава предполагается, что выполняется условие $\omega_0\tau_c \gg 1$. С учетом приближения медленного атомного движения выражение (3.2) преобразуется к виду

$$I(t) = 1 - b \exp\left(-\frac{t}{T_{1m}}\right) \left[0.8 \exp\left(-\frac{C}{\tau_c} \frac{t}{4\omega_0^2}\right) + 0.2 \exp\left(-\frac{C}{\tau_c} \frac{t}{\omega_0^2}\right) \right] \quad (3.3)$$

аппроксимации при помощи выражения (3.3) экспериментальных кривых восстановления намагниченности после инверсии в температурном диапазоне 215-240 К была получена температурная зависимость отношения C/τ_c . При этом учитывалось, что $\omega_0/2\pi = 122\text{MHz}$, а время магнитной релаксации T_{1m} было получено из уравнения (3.1). Температурная зависимость отношения C/τ_c представлена на верхней вставке на рисунке 3.5. Для получения температурной зависимости времени корреляции атомного движения τ_c использованы значения C , вычисленные в свою очередь из значений C_q , полученных

в разделе 3.3. Температурная зависимость $\tau_c(T)$ представлена на нижней вставке рисунка 3.5. Значение квадрупольной константы слабо зависит от температуры в интервале температур 215-240 К. Однако данная зависимость была учтена при получении значений τ_c . Атомное движение имеет термоактивационный характер и время корреляции атомного движения описывается выражением

$$\tau_c = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.4)$$

где E_a — энергия активации, k_B — постоянная Больцмана и τ_0 — время корреляции атомного движения в высокотемпературном пределе. Зависимость $\ln \tau_c$ от обратной температуры $1/T$ в соответствии с выражением (4) линейная (нижняя вставка на рис. 3.5). Коэффициент наклона графика $\ln \tau_c(1/T)$ дает значение энергии активации $E_a = 7200 \text{ К} = 0.62 \text{ eV}$. Ввиду того, что данные о диффузии в твердом объемном галлии или сплаве Ga-In со структурой β -Ga ранее не получались, результаты в текущей работе можно сравнить только с данными для других твердых металлов. Полученное значение времени корреляции атомного движения $\tau_c = 0.27 \text{ }\mu\text{s}$ при температуре 240К принадлежит диапазону значений, наблюдавшихся для объемных металлов и сплавов ниже температуры плавления [135]. Время корреляции полученное из коэффициента диффузии [136], при температуре, близкой к температуре плавления, отличается в большую сторону от τ_c при температуре 240 К в настоящей работе более чем на два порядка. С другой стороны, для монокристалла натрия вблизи температуры плавления время корреляции атомного движения на два порядка меньше, чем полученное в текущей работе значение τ_c для фазы со структурой β -Ga в условиях наноконфайнмента при температуре 240 К. Отсюда можно предположить, что введение сплава в поры не приводит к существенным аномалиям атомной подвижности в твердой фазе сегрегатов со структурой β -Ga.

3.5 Заключение

ЯМР исследования изотопов ^{71}Ga и ^{69}Ga в наноструктурированном эвтектическом сплаве Ga-In введенном в поры опаловой матрицы продемонстрировали возникновение кристаллической фазы, обогащенной галлием, со структурой β -Ga. Было обнаружено, что данная фаза стабильна в условиях наноконфайнмента, в то время как она является метастабильной в объеме.

Следует отметить, что линия ЯМР от совокупности частиц со структурой α -Ga не может наблюдаться из-за большой величины квадрупольной константы и соответственно сильного уширения резонансной линии, даже если такая структура формируется в порах. Однако, одноступенчатый вид петли гистерезиса кристаллизация-плавление позволяет сделать предположение, что только фаза со структурой β -Ga присутствует в твердом сплаве Ga-In в опаловом наноконфайнменте. Были получены температурные зависимости изотропного сдвига линии ЯМР δ_{iso} и квадрупольных констант C_q для обоих изотопов галлия в твердом сплаве. Было обнаружено, что наноструктурированный сплав полностью расплавился при температуре 245 К, близкой к солидусу объемного сплава Ga-In для сегрегации β -Ga. ЯМР измерения скорости ядерной спин-решеточной релаксации в твердой сегрегированной фазе наноструктурированного сплава Ga-In со структурой β -Ga показали, что в диапазоне температур 215-240 К релаксация обусловлена двумя основными механизмами: взаимодействием ядерных квадрупольных моментов с динамическими градиентами электрических полей, возникающих при движении атомов и взаимодействием магнитных моментов ядер с электронами проводимости. В данном температурном диапазоне время корреляции уменьшалось от 7.9 до 0.27 μ s. Была рассчитана энергия активации атомного движения $E_a = 7200 \text{ K} = 0.62 \text{ eV}$.

Глава 4. Атомная подвижность в тройном эвтектическом сплаве Ga-In-Sn

4.1 Введение

В последние годы значительно возросло количество исследований галлийсодержащих бинарных сплавов и тройного сплава на основе галлия, индия и олова (Ga-In-Sn). Это обусловлено активным внедрением данных сплавов в различные практические области применения. Исследованиям тройного сплава Ga-In-Sn, как и других тройных сплавов, посвящено гораздо меньше работ, чем исследованиям бинарных сплавов. Согласно фазовой диаграмме сплава Ga-In-Sn (рис. 4.1) [137], являющейся фазовой диаграммой эвтектического типа, концентрация сплава соответствующая эвтектической точке составляет 75 at.% Ga, 17 at.% In и 8 at.% Sn.

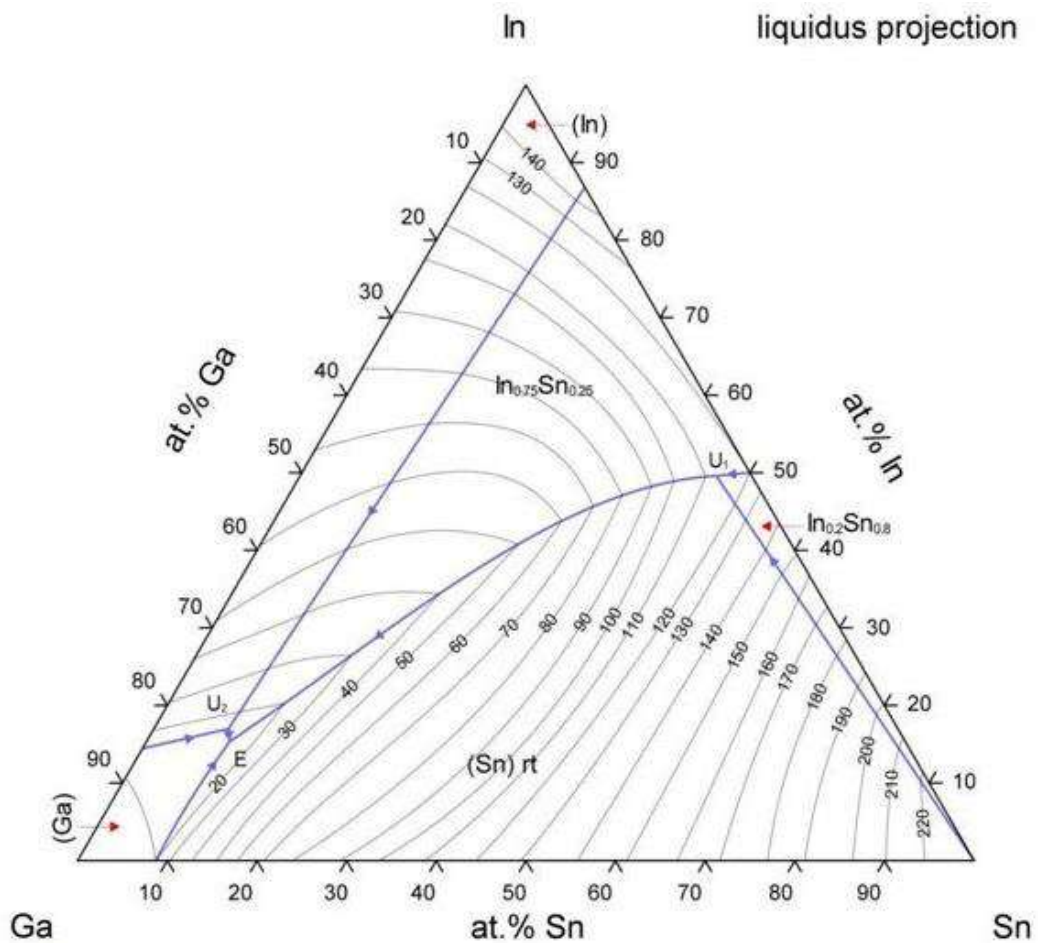


Рисунок 4.1 - Фазовая диаграмма тройного сплава Ga-In-Sn. [137]

Температура плавления сплава в эвтектической точке равна примерно 285 К [137]. В промышленности обычно применяется сплав Ga-In-Sn с неизвестной точно концентрацией компонент и названием «Галинстан» (Торговая марка принадлежит немецкой компании Geratherm Medical AG.[50]). Интересен факт, что заявленная температура плавления галинстана значительно ниже, чем температура плавления сплава эвтектического состава и равна 254.15 К. Предполагается, что такой эффект значительного понижения температуры плавления может быть достигнут при помощи добавления в сплав небольшого количества таких металлов, как Bi для увеличения текучести и Sb для улучшения устойчивости к окислению [138]. Также галинстаном стало принято называть любой эвтектический сплав близкого состава. Галинстан ввиду своей нетоксичности и очень низкого давления паров (10^{-6} при 773.15 К) имеет большое преимущество перед ртутью в применении в различных областях, где она используется, и постепенно начинает заменять ее в первую очередь в бытовых термометрах [51]. Также галинстан является заменителем ртути во многих областях, где применяются жидкие металлы, например биотехнологиях [51], в электромеханических реле [52], в качестве охлаждающей жидкости [53] и в ионных источниках [54]. Кроме того галинстан начинают применять в микромеханических системах [55; 56; 57; 58], но ввиду быстрого окисления внедрение галинстана в данную область применения происходит медленно [139]. В связи с перспективами применения сплава Ga-In-Sn в нанокompозитах изучение влияния наноконфайнмента на такие свойства сплава как атомную диффузию и вязкость становится все более актуальным. В работах [48; 49; 60] были проведены исследования жидкого Ga и бинарных жидких сплавов Ga-Sn и Ga-In, введенных в нанопористые матрицы, методом ядерного магнитного резонанса и было обнаружено существенное увеличение времени корреляции атомного движения по сравнению с объемным случаем. Влияние ограничений размеров на тройной сплав Ga-In-Sn до сих пор не исследовалось.

В настоящем исследовании при помощи метода ЯМР был изучено влияние наноконфайнмента на атомную подвижность расплава Ga-In-Sn, введенного в три нанопористые матрицы с различной формой и размером пор [61].

4.2 Образцы и эксперимент

Образцы для данного исследования представляли из себя нанокompозиты на основе тройного Ga-In-Sn сплава эвтектического состава, введенного в опаловую матрицу со средним диаметром шаров аморфного кремнезема 210 nm и в пористые стекла двух видов: со средним диаметром пор 7 и 18 nm. Описание искусственного опала представлено в главе 2. Стоит только отме-

тить, что для опала, используемого в данном исследовании, с диаметром шаров 210 nm октаэдрические и тетраэдрические полости согласно математической модели должны иметь размеры около 87 и 47 nm соответственно, но как упоминалось в главе 2, при спекании поры приобретают несколько меньший размер. Также как для опаловой матрицы, описанной в главе 2, размеры шаров опала в данном исследовании были получены при помощи атомно-силовой микроскопии.

Пористые стекла, использованные в качестве нанопористых матриц в данном исследовании, представляли собой каркас из аморфного кремнезема, имеющий связанную сеть цилиндрических пор. Процесс создания нанопористых стекол заключается в приготовлении при высоких температурах натриевоборосиликатной смеси, ликвации и дальнейшем выщелачивании натрия и бора из остывшей заготовки.

После выщелачивания был измерен диаметр пор, а затем под давлением примерно 10 кБар в поры был введен жидкий Ga-In-Sn сплав. Для точности измерения размер пор определялся при помощи двух видов порометрии: азотной и ртутной. Из заполненных пористых стекол вырезались кусочки объемом примерно 0.2 cm^3 . Поверхность вырезанных кусочков тщательно очищалась от капель сплава, чтобы исключить сигнал от объемного вещества. Фактор заполнения пор для всех образцов был равен примерно 80% и измерялся при помощи взвешивания нанопористых матриц до и после введения сплава в поры. Также для сравнения измерялся объемный сплав Ga-In-Sn того же состава, что вводился в нанопористые матрицы. При помощи метода ядерного магнитного резонанса проводились измерения времени спин-решеточной релаксации и сдвига Найта для изотопов галлия ^{71}Ga и ^{69}Ga , а также изотопа индия ^{115}In . Исследования проводились при комнатной температуре в трех различных магнитных полях 9.4, 11.75 и 17.6 Т для построения зависимостей от квантующего магнитного поля. Спектр ЯМР получался при помощи преобразования Фурье сигнала спада свободной индукции после 90° импульса. Для измерения времени спин-решеточной релаксации использовалась импульсная последовательность под названием “inversion recovery”, при которой 180° импульсом ядерная намагниченность инвертируется и становится противонаправленной постоянному магнитному полю. Далее, через некоторые промежутки времени, заданные в специальном списке в программе импульсной последовательности, применяется 90° импульс, чтобы снять спад свободной индукции и к полученным сигналам применяется преобразование Фурье. По полученным спектрам строится график интенсивности ЯМР сигнала от времени между применяемыми 180° и 90° импульсами и из подгонки получившейся кривой восстановления продольной намагниченности вычисляется время спин-решеточной релаксации T_1 . Для улучшения отношения «сигнал/шум» в одном эксперименте применялось от 2 до 16 тысяч накоплений. В качестве референса для изотопов галлия использовался монокристалл GaAs, а для индия – молярный раствор соли $\text{In}(\text{NO}_3)_3$. Также по полученным данным был проведен расчет времени корреляции атомного движения τ_c .

Как уже упоминалось в обзоре, широко распространенная для анализа диффузионных процессов в неметаллических жидкостях градиентная техника ЯМР [96] не применима к расплавам металлов из-за коротких времен ядерной спиновой релаксации, а из-за понижения скорости диффузии в результате наноструктурирования становится также неинформативным метод рассеяния нейтронов [98]. Подчеркнем также, что применяемый нами метод дает информацию об изменении подвижности внутри отдельных пор, тогда как градиентная техника ЯМР дает информацию о движении атомов между порами.

4.3 Результаты исследования атомной подвижности в эвтектическом сплаве Ga-In-Sn

Для всех исследованных ядер сплава наблюдалось уширение линии ЯМР с уменьшением размера пор. Так, в магнитном поле 9.4 Т резонансная линия индия уширялась с 23 ppm для объемного образца до 280 ppm для сплава в пористом стекле с диаметром пор 18 nm.

Другим эффектом, возникающим с увеличением степени наноконфайнмента, является смещение ЯМР линий для всех изотопов вниз по частоте. В качестве примера на рисунке 4.2. показаны линии ЯМР изотопа ^{71}Ga в поле 9.4 Т для всех исследованных образцов.

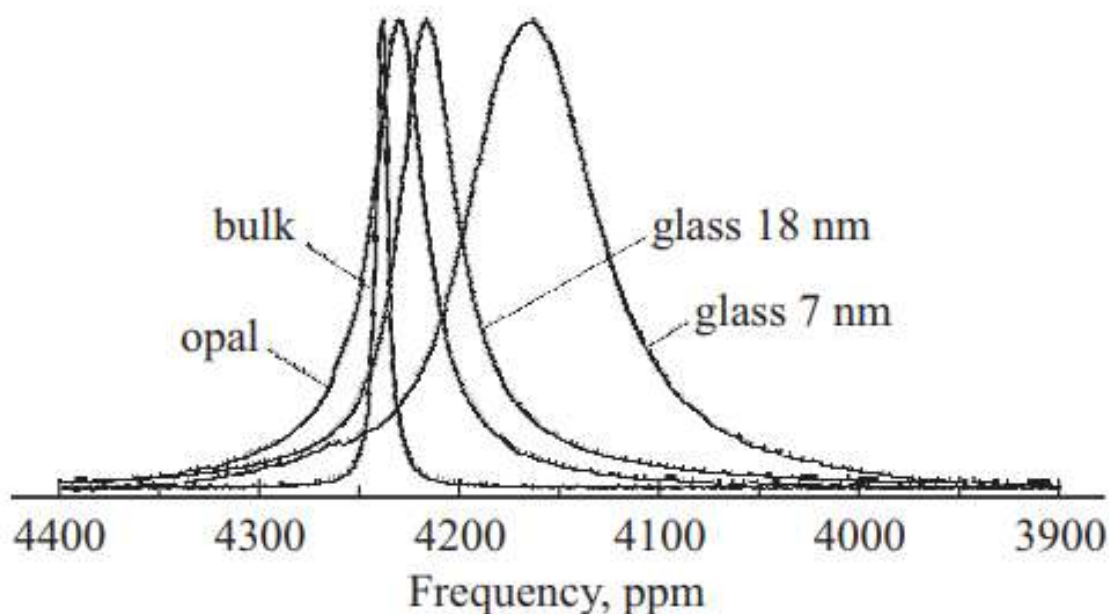


Рисунок 4.2 - ЯМР спектры изотопа ^{71}Ga в объемном сплаве Ga-In-Sn и сплаве, введенном в опал и пористые стекла с размером пор 7 и 18 nm, измеренные в поле 9.4 Т.

Согласно рисунку, наименьший сдвиг Найта имеет линия сплава в пористом стекле 7 nm, который равен 4163 ± 5 ppm, что примерно на 80 ppm меньше, чем наибольший сдвиг Найта для имеющихся образцов, соответствующий объемному сплаву. В таблицах 4.1 - 4.3 представлены все результаты измерений сдвига Найта. Ввиду значительного уширения сигнала измерения индия проводились только для образцов в пористом стекле с диаметром пор 18 nm и в опале в магнитных полях 9.4 и 11.75 Т.

Таблица 4.1 - Найтовский сдвиг К, время продольной релаксации релаксации T_1 и время квадрупольной релаксации T_{1Q} для изотопа ^{71}Ga в сплаве Ga-In-Sn в объемном образце, опале, нанопористых стеклах с диаметром пор 18 и 7 nm в различных магнитных полях с индукцией В.

Образец	Объемный	Опал			Стекло 18 nm			Стекло 7 nm		
		17.6	11.75	9.4	17.6	11.75	9.4	17.6	11.75	9.4
В, Т	9.4	17.6	11.75	9.4	17.6	11.75	9.4	17.6	11.75	9.4
К, ppm	$4238 \pm$	4235			4231			4163		
T_1 , μs	1	± 1	$286 \pm$	$290 \pm$	± 3	$265 \pm$	$266 \pm$	± 5	$120 \pm$	$110 \pm$
T_{1Q} , μs	$437 \pm$	$290 \pm$	10	20	$259 \pm$	10	10	$130 \pm$	20	20
	5	20	$560 \pm$	$570 \pm$	10	$480 \pm$	$490 \pm$	20	$150 \pm$	$140 \pm$
	$2500 \pm$	$570 \pm$	40	80	$470 \pm$	40	40	$170 \pm$	30	30
	300	80			30			30		

Таблица 4.2 - Найтовский сдвиг К, время продольной релаксации релаксации T_1 и время квадрупольной релаксации T_{1Q} для изотопа ^{69}Ga в сплаве Ga-In-Sn в объемном образце, опале, нанопористых стеклах с диаметром пор 18 и 7 nm в различных магнитных полях с индукцией В.

Образец	Объемный	Опал			Стекло 18 nm			Стекло 7 nm		
		17.6	11.75	9.4	17.6	11.75	9.4	17.6	11.75	9.4
В, Т	9.4	17.6	11.75	9.4	17.6	11.75	9.4	17.6	11.75	9.4
К, ppm	$4239 \pm$	4233			4229			4159		
T_1 , μs	1	± 1	$174 \pm$	$164 \pm$	± 5	$180 \pm$	$170 \pm$	± 8	$50 \pm$	$50 \pm$
T_{1Q} , μs	$483 \pm$	$180 \pm$	15	15	$180 \pm$	20	20	$70 \pm$	20	20
	5	20	$210 \pm$	$220 \pm$	20	$220 \pm$	$210 \pm$	20	$60 \pm$	$50 \pm$
	$1000 \pm$	$220 \pm$	20	20	$220 \pm$	20	30	$80 \pm$	20	20
	100	30			30			20		

Таблица 4.3 - Найтовский сдвиг K , время продольной релаксации релаксации T_1 и время квадрупольной релаксации T_{1Q} для изотопа ^{115}In в сплаве Ga-In-Sn в объемном образце, опале, нанопористом стекле с диаметром пор 18 nm в различных магнитных полях с индукцией B .

Образец	Объемный	Опал		Стекло 18 nm	
B, T	9.4	11.75	9.4	11.75	9.4
K, ppm	8431 ± 1	8409 ± 10		8401 ± 10	
$T_1, \mu s$	170 ± 5	62 ± 7	61 ± 7	57 ± 7	53 ± 7
$T_{1Q}, \mu s$	370	78		70	

Подобно большинству объемных жидких металлов и сплавов [83], восстановление продольной намагниченности для исследуемых в текущей работе ядер в объемном расплаве было одноэкспоненциальным и могло быть описано временем спин-решеточной релаксации T_1 . Для каждого образца времена спин-решеточной релаксации были одинаковы в различных магнитных полях в пределах погрешности. Тот факт, что восстановление продольной намагниченности после инвертирующего импульса может быть описано одной экспонентой и при этом значение времени спинрешеточной релаксации одинаково в различных магнитных полях, говорит о том, что выполняется приближение экстремального сужения, в пользу чего также свидетельствуют узкие линии ЯМР. Как описано в работах [48; 49; 60], для некоторых жидких металлов и бинарных сплавов в условиях наноконфайнмента происходит значительное увеличение времени корреляции атомного движения τ_c и при этом приближение экстремального сужения начинает нарушаться. Согласно оценке τ_c , приведенной в разделе ниже, для образцов в опале и стекле с диаметром пор 18 nm приближение экстремального сужения еще выполняется. Подобно объемному случаю, спин-решеточная релаксация в сплавах, введенных в данные матрицы, может быть описана временем релаксации T_1 . В таблицах 4.1-4.3 представлены средние значения T_1 , вычисленные из результатов нескольких измерений.

Несмотря на то, что для расплава в опале и в пористом стекле с диаметром пор 18 nm времена спин-решеточной релаксации значительно меньше, чем для объемного случая, для каждого из этих образцов зависимости T_1 от магнитного поля не наблюдается, что говорит о выполнении приближения экстремального сужения.

На рисунках 4.3 и 4.4 представлены зависимости продольной намагниченности от времени для ^{69}Ga полученные на ЯМР - спектрометре 500 MHz и для ^{115}In в полученные на ЯМР - спектрометрах 400 и 500 MHz.

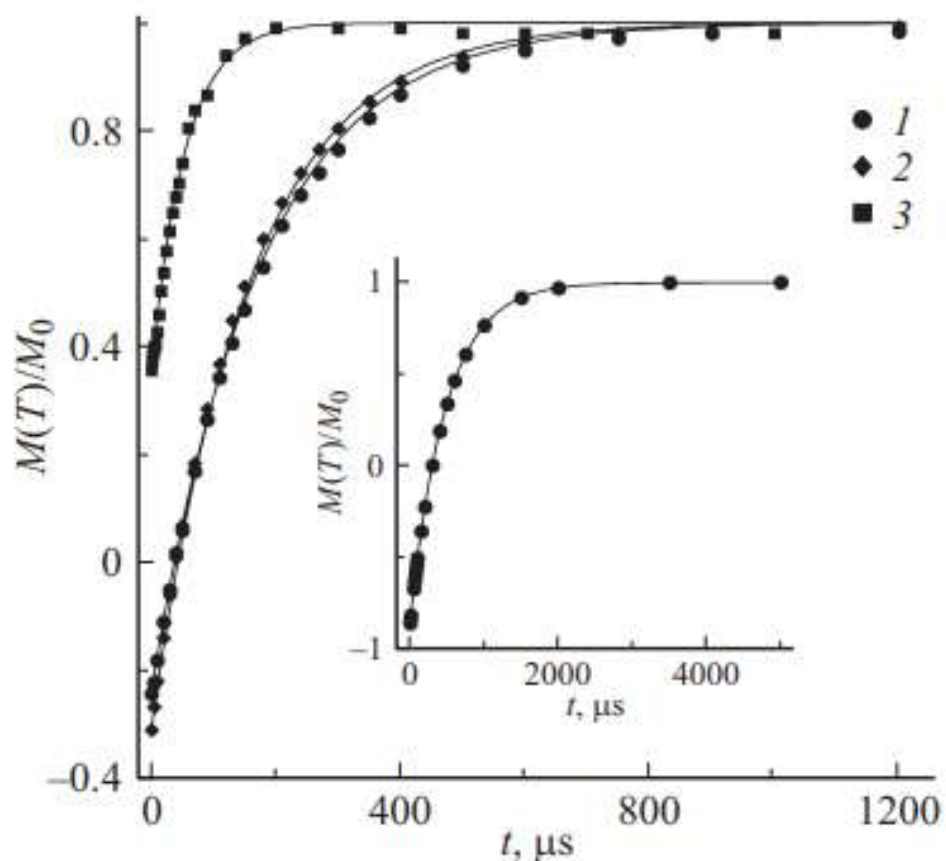


Рисунок 4.3 - Восстановление относительной продольной намагниченности от времени после 180° импульса для изотопа ^{69}Ga в магнитном поле 11.75 Т. (1) – опал, (2) – пористое стекло 18 нм, (3) пористое стекло 7 нм. Сплошные линии – теоретические кривые. На вставке представлено восстановление относительной продольной намагниченности для изотопа ^{69}Ga в объемном жидком сплаве.

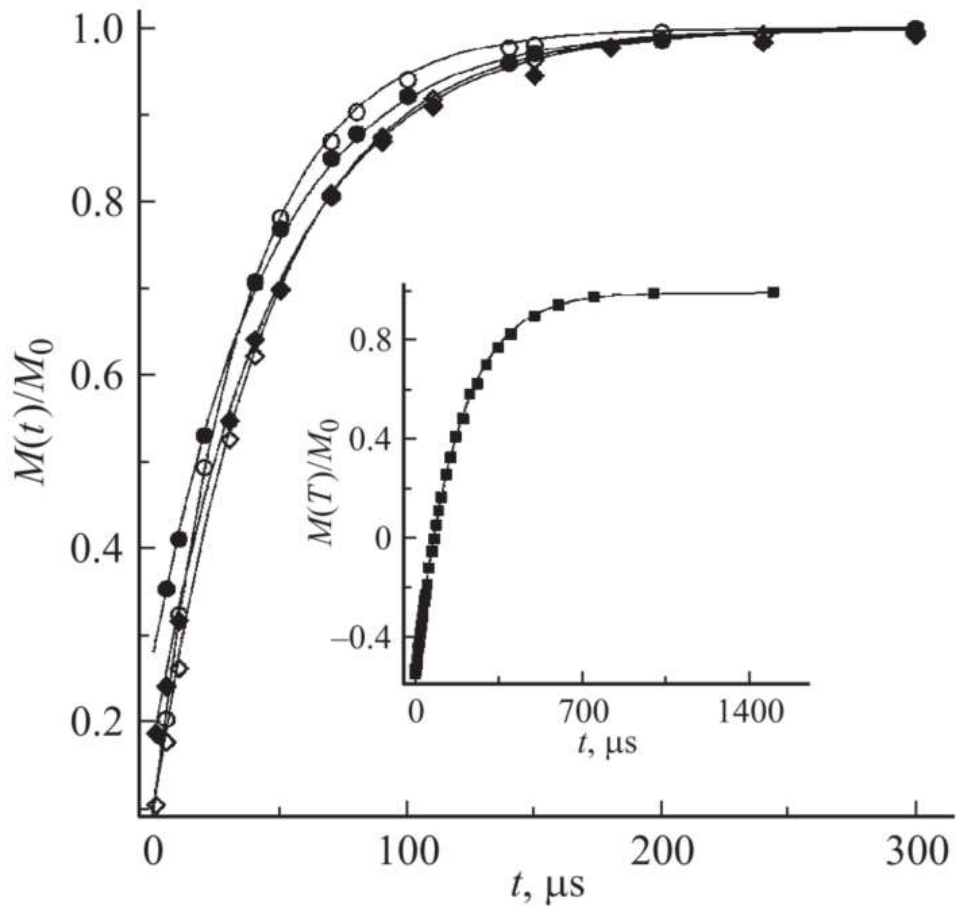


Рисунок 4.4 - Восстановление относительной продольной намагниченности от времени после 180° импульса для изотопа ^{115}In в магнитном поле 11.75 Т - ромбы и в поле 9.4 Т - круги для жидкого сплава в опале. Заполненные символы – в опале, полые символы – в пористом стекле 18 nm. Сплошные линии – теоретические кривые. На вставке представлено восстановление относительной продольной намагниченности для изотопа ^{115}In в объемном жидком сплаве в магнитном поле 9.4Т.

Как видно из данных рисунков, для сплава в пористом стекле с диаметром пор 7 nm, спин-решеточная релаксация происходит значительно быстрее, чем в объемном случае. Также, для этого образца наблюдается зависимость скорости восстановления продольной намагниченности от значения напряженности магнитного поля, что свидетельствует о неприменимости приближения экстремального сужения.

На рисунке 4.5 представлены кривые восстановления продольной намагниченности для ^{71}Ga в пористом стекле с диаметром пор 7 nm в магнитных полях 9.4, 11.75 и 17.6 Т.

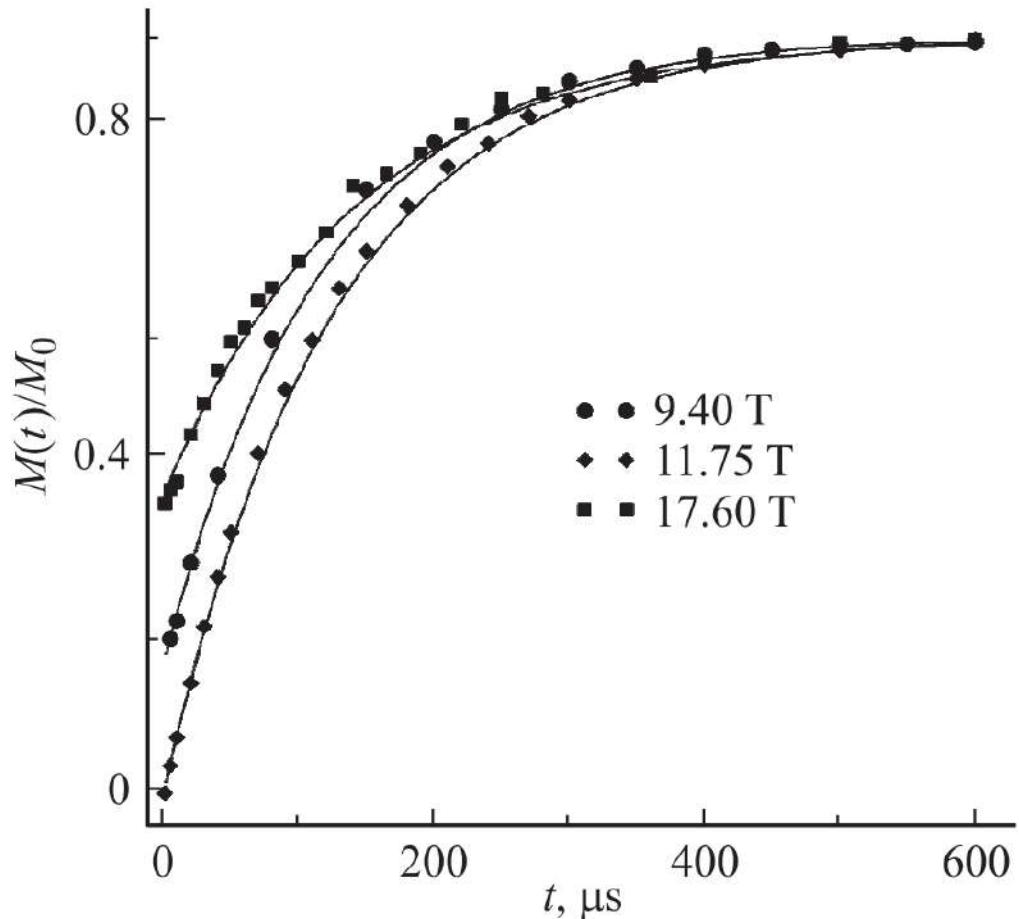


Рисунок 4.5 - Восстановление относительной продольной намагниченности от времени после 180° импульса для изотопа ^{71}Ga в различных магнитных полях для жидкого сплава в пористом стекле 7 nm. Сплошные линии – теоретические кривые.

Из рисунка отчетливо видно отличие скорости восстановления продольной намагниченности для различных магнитных полей. Если нарушается приближение экстремального сужения, то восстановление продольной намагниченности невозможно описывать одной экспонентой и следовательно временем T_1 [99]. Хотя для изотопов ^{69}Ga и ^{71}Ga процесс спин-решеточной релаксации описывается двумя экспонентами, в работе [134] был сделан вывод, что восстановление намагниченности в рассматриваемом случае остается приблизительно одноэкспоненциальным и в первом приближении может быть охарактеризовано временем T_1 . Данный факт значительно облегчает возможность сравнения с процессом спин-решеточной релаксации в объемном случае.

4.4 Обсуждение и интерпретация результатов

Основными механизмами, обеспечивающими релаксацию в объемных расплавах и жидких металлах, являются взаимодействие ядерных магнитных диполей с электронами проводимости и взаимодействие электрических квадрупольных моментов с динамическими градиентами электрических полей, возникающими при движении атомов в жидкости [133].

В объемном случае магнитный механизм релаксации является основным. При этом приближение экстремального сужения выполняется для обоих механизмов релаксации, и релаксационная кривая описывается одной экспонентой. Соответствующее время релаксации удовлетворяет следующему выражению

$$(T_1)^{-1} = (T_{1m})^{-1} + (T_{1q})^{-1} \quad (4.1)$$

где T_{1Q} и T_{1m} — времена, соответствующие квадрупольному и магнитному механизмам релаксации. Связь между временами T_{1Q} и T_{1m} для изотопов галлия описывается выражениями (4.2) и (4.3)

$$T_{1Q}^{69} = \frac{T_{1Q}^{71} Q_{71}^2}{Q_{69}^2} \quad (4.2)$$

$$T_{1Q}^{69} = \frac{T_{1Q}^{71} \gamma_{71}^2}{\gamma_{69}^2} \quad (4.3)$$

где γ и Q гиромагнитное отношение и квадрупольный момент. Решая систему уравнений (4.1)-(4.3) можно посчитать вклады магнитной и квадрупольной релаксации изотопов ^{69}Ga и ^{71}Ga в объемном сплаве Ga-In-Sn.

Вычисленные времена магнитной релаксации были равны $T_{1m}^{71} = 580 \pm 10 \mu\text{s}$ и $T_{1m}^{69} = 937 \pm 17 \mu\text{s}$, а соответствующие значения времен квадрупольной релаксации представлены в таблицах 4.1 и 4.2. Для расчетов использовались следующие значения гиромагнитных отношений и квадрупольных моментов: $\gamma_{71} = 8.18 \cdot 10^7 \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $\gamma_{69} = 6.44 \cdot 10^7 \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $Q_{71} = 0.107\text{b}$ и $Q_{69} = 0.171\text{b}$.

Полученные для расплава Ga-In-Sn в пороках опала и пористого стекла с размером пор 18 nm значения сдвига Найта K и вычисленное для объемного сплава значение времени магнитной релаксации T_{1m} с хорошей точностью удовлетворяют соотношению Корринги $T_{1m}TK^2 = \text{const}/\gamma\alpha$ [140] (T — температура, α - коэффициент порядка единицы, который учитывает эффекты электронного обмена и корреляции), следовательно можно утверждать, что время магнитной релаксации T_{1m} для данных трех образцов почти одинаково. Ввиду того, что сдвиг Найта для нанопористых образцов в опаловой матрице и пористом стекле с размером пор 18 nm изменялся незначительно, то учиты-

вая соотношение Корринги можно утверждать, что влияние наноструктурирования сплава на время магнитной релаксации T_{1m} мало. Вычисленные при помощи выражения (4.1), с учетом приведенного выше факта, времена квадрупольной релаксации T_{1q} представлены в таблицах 4.1 и 4.2. Согласно таблицам, при переходе от объемного к наноструктурированным образцам, время квадрупольной релаксации T_{1q} уменьшается в несколько раз. Такая же ситуация с мало изменяющимся сдвигом Найта происходит и для бинарного жидкого сплава Ga-In [95]. Как было сделано для объемного случая, для наноструктурированных образцов в пористом стекле с диаметром пор 18 nm и опале времена магнитной и квадрупольной релаксации могут быть вычислены при помощи системы уравнений (4.1)-(4.3). При этом полученные времена T_{1m} и T_{1Q} в пределах погрешности совпадают с результатами, полученными с использованием соотношения Корринги и выражения (4.1), представленными в таблицах 4.1 и 4.2. Как уже говорилось выше в разделе с описанием результатов исследования, для расплава в пористом стекле с диаметром пор 7nm наблюдается полевая зависимость спин-решеточной релаксации и данный факт свидетельствует о том, что приближение экстремального сужения для данного размера частиц расплава уже не выполняется. Так как соотношение Корринги для 7 nm образца выполняется и следовательно время магнитной релаксации T_{1m} также изменяется лишь незначительно по сравнению с объемным случаем, то не выполнение приближения экстремального сужения обусловлено квадрупольным вкладом в спин-решеточную релаксацию.

Подобные выводы были сделаны и в предыдущих исследованиях металлов и бинарных сплавов в условиях наноконфайнмента [48; 49; 60]. Общая формула восстановления намагниченности параллельной постоянному магнитному полю представлена выражением (1.9) из главы 1:

$$\frac{M(t)}{M_0} = 1 - b \left[\frac{4}{5} \exp\left(-\frac{C\tau_c t}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2}\right) \right] + \frac{1}{5} \exp\left(-\frac{C\tau_c t}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2}\right) \exp\left(-\frac{t}{T_{1m}}\right) \quad (4.4)$$

где $M(t)$ – зависящая от времени t намагниченность, M_0 — равновесная намагниченность, $1-b$ — относительная намагниченность сразу после инвертирующего импульса, — частота Ларморовой прецессии, C - квадрупольная константа, зависящая от структуры исследуемого вещества и пропорциональная квадрату квадрупольного момента ядра, τ_c — время корреляции атомного движения. Ввиду того, что квадрупольные константы пропорциональны квадрату квадрупольного момента, C_{69} и C_{71} для изотопов ^{69}Ga и ^{71}Ga связаны следующим соотношением:

$$C_{69}/C_{71} = Q_{69}^2/Q_{71}^2 \quad (4.5)$$

Выражения (4.4), описывающие процесс релаксации для изотопов галлия, содержат только два подгоночных параметра - C_{71} и τ_c , а C_{69} вычисляется из

уравнения (4.5). В таблице 4.4 представлены вычисленные подгоночные параметры C_{71} и τ_c для образца в пористом стекле с диаметром пор 7nm.

Таблица 4.4. - Квадрупольная постоянная C_{71} , время корреляции атомного движения τ_c и отношение времени корреляции атомного движения в наноструктурированном сплаве к времени корреляции атомного движения в объемном случае $\tau_c/\tau_c^{\text{bulk}}$

Образец	Объемный	Опал	Стекло 18 nm	Стекло 7 nm
$C_{71}, \mu\text{s}^{-2}$	28 ± 3	28 ± 3	28 ± 3	53 ± 5
$\tau_c, 10^{-6} \mu\text{s}$	14 ± 2	67 ± 5	75 ± 5	230 ± 20
$\tau_c/\tau_c^{\text{bulk}}$	1	4.8	5.4	16

Для случая с объемным сплавом Ga-In-Sn и образцов в опале и пористом стекле с диаметром пор 18nm выполняется приближение экстремального сужения $\omega_0\tau_c \ll 1$, и выражение (4.4) принимает следующий вид:

$$\frac{M(t)}{M_0} = 1 - b * \exp(-C\tau_c t) \exp\left(-\frac{t}{T_{1m}}\right) \quad (4.6)$$

откуда следует, что обратное время квадрупольной релаксации равно произведению квадрупольной постоянной на время корреляции атомного движения: $T_{1Q}^{-1} = C\tau_c$. За время корреляции атомного движения τ_c объемного расплава было принято значение для чистого объемного галлия [60]. По известным значениям T_{1m} , T_{1q} и τ_c для исследуемых образцов при помощи уравнения (4.6) были оценены квадрупольные константы C_{71} . Ввиду того, что структура расплава введенного в поры относительно большого размера не должна сильно отличаться от структуры объемного расплава, можно считать, что квадрупольная константа C_{71} для расплава в порах опала и нанопористого стекла с диаметром пор 18 nm не отличается от квадрупольной константы для объемного расплава Ga-In-Sn. Руководствуясь данным предположением, было вычислено время корреляции атомного движения τ_c для образцов в опале и пористом стекле с размером пор 18 nm. Вычисленные значения τ_c и C_{71} , а также значение τ_c для объемного расплава представлены в таблице 4.4. Согласно данным из таблицы 4.4, по сравнению с объемным случаем время корреляции атомного движения τ_c в Ga-In-Sn расплаве в опале и пористом стекле с диаметром пор 18 nm увеличилось примерно в 5 раз. Влияние наноконфайнмента на время корреляции атомного движения, которое также проявилось в виде нарушения приближения экстремального сужения, сказалось намного значительнее для расплава в пористом стекле с диаметром пор 7nm.

Выделение магнитного и квадрупольного времен спин-решеточной релаксации для изотопа ^{115}In выглядит несколько сложнее. Несмотря на то, что аналогично галлию индий имеет два стабильных изотопа ^{115}In и ^{113}In , используемый для галлия метод разделения релаксации на квадрупольную и маг-

нитную составляющие невозможно применить, ввиду того, что квадрупольные моменты и гиромангнитные отношения изотопов индия очень близки [133]. Кроме того, изотоп ^{113}In имеет очень низкое природное распространение и как следствие соотношение сигнал/шум для данного изотопа очень мал, что еще усложняется относительно большой шириной линии, плохо различимой на фоне звона, обычно возникающего от катушки на низких частотах. В текущем исследовании для выделения квадрупольного и магнитного времен релаксации использовался метод предложенный в работе [49].

С учетом приближения экстремального сужения, время спи-решеточной релаксации для объемного расплава, образца в опале и пористом стекле с диаметром пор 18nm может быть представлено следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} (T_1^{\text{bulk}})^{-1} &= C_{115}\tau_c^{\text{bulk}} + (T_{1m}^{\text{bulk}})^{-1} \\ (T_1^{\text{opal}})^{-1} &= C_{115}\tau_c^{\text{opal}} + (T_{1m}^{\text{bulk}})^{-1} \\ (T_1^{18\text{nm}})^{-1} &= C_{115}\tau_c^{18\text{nm}} + (T_{1m}^{\text{bulk}})^{-1} \end{aligned} \quad (4.7)$$

где τ_c^{bulk} , τ_c^{opal} и $\tau_c^{18\text{nm}}$ — времена корреляции атомного движения для объемного расплава, расплава в опале и в пористом стекле с размером пор 18 nm, которые были вычислены по значениям времен спиновой релаксации T_1 . Как описывалось выше, при введении в нанопоры относительно большого диаметра структура расплава не должна сильно изменяться, поэтому предполагается, что квадрупольная постоянная C_{115} считается одинаковой для всех образцов, в которых выполняется приближение экстремального сужения. Также, ввиду слабого отличия сдвига Найта и выполнения соотношения Корринги, предполагается, что время магнитной релаксации T_{1m} для расплава в данных матрицах остается неизменным относительно объемного случая. Система уравнений (4.7) имеет две неизвестные – C_{115} и T_{1m}^{bulk} . Решив данную систему, мы получили следующие значения: $C_{115} \cong 190 \mu\text{s}^{-2}$ и $T_{1m}^{\text{bulk}} \cong 310 \mu\text{s}$. Из данных, представленных в таблице 4.3 видно, что время квадрупольной релаксации T_{1Q} для ^{115}In существенно уменьшается для расплава в условиях наноконфайнмента ввиду увеличения времени корреляции атомного движения и начинает доминировать квадрупольный механизм релаксации по сравнению с объемным случаем, в котором доминирует магнитный механизм релаксации.

Время корреляции атомного движения τ_c в жидкости обратно пропорционально коэффициенту диффузии D и описывается выражением:

$$\tau_c = d^2/6D \quad (4.8)$$

где d – средняя величина скачка атома. Таким образом, полученные данные

об увеличении времени корреляции атомного движения в тройном расплаве Ga-In-Sn, введенном в нанопористые матрицы, свидетельствуют о замедлении диффузионных процессов внутри пор. Причем, по мере уменьшения диаметра пор замедление диффузии прогрессировало.

4.5 Заключение

В результате проведенных исследования ядерной спин-решеточной релаксации и сдвига Найта изотопов галлия и ^{115}In в жидком тройном сплаве Ga-In-Sn эвтектического состава, в порах искусственного опала и пористых стекол с размером пор 18 и 7 нм, было обнаружено увеличение скорости спин-решеточной релаксации и уменьшение сдвига Найта при уменьшении размера пор. Рассчитано время корреляции атомного движения для расплава в условиях наноконфайнмента. Продемонстрировано, что время корреляции растёт и соответственно атомная подвижность в расплаве понижается с уменьшением размера пор. При этом, время корреляции атомного движения для образца с размером пор 7 нм в 16 раз больше, чем для объемного расплава.

Глава 5. Динамический сдвиг линии ЯМР в сплаве Ga-In-Sn в пористых стеклах с диаметром пор 7 и 25 nm

5.1 Введение

Как уже говорилось выше во введении к диссертации, в последнее время исследованию различных веществ, в том числе разных металлов и сплавов, введенных в нанопористые матрицы, уделяется большое внимание и в качестве метода чувствительного к локальным изменениям в веществе широко используется метод ЯМР. Размер пор, в которые введен металл или сплав, значительно влияет на различные свойства исследуемого вещества, в том числе на электронную восприимчивость, температуру фазовых переходов плавление-кристаллизация и на атомную подвижность [45; 47; 141]. Атомная подвижность особенно интересна для изучения ввиду того, что она напрямую связана с коэффициентом диффузии и вязкостью и отвечает за скорость протекания жидкости через пористые среды. Для изучения атомной подвижности в жидкости в условиях наноконфайнмента между порами применяется методика измерения затухания спинового эха при приложенном градиенте магнитного поля [59]. Но данный метод невозможно применить для жидких сплавов в связи с малым временем спин-решеточной релаксации. В качестве альтернативы была предложена методика, в которой измеряется время спин-решеточной релаксации ядер со спином $I > 1/2$ [60; 61]. Эта методика дает информацию об изменении атомной подвижности внутри отдельных пор, как и рассеяние нейтронов. В данной методике из общего процесса релаксации выделяется вклад квадрупольного механизма релаксации, который обусловлен взаимодействием ядерного квадрупольного момента с динамическими градиентами электрических полей, возникающими при движении жидкости. В электронном парамагнитном резонансе изменение положения резонансных линий, обусловленное внутренним движением в системе, получило название динамический сдвиг [62; 63; 64; 65; 66; 67]. Динамические сдвиги возможно наблюдать при выполнении условия $\omega_0\tau \geq 1$ [65], где ω_0 – резонансная частота, а τ – время корреляции атомного движения. Изначально динамические сдвиги наблюдали только в спектрах ЭПР, но позднее, с появлением сильных квантующих полей в ЯМР – спектрометрах, это стало возможно на ЯМР-спектрах вязких жидкостей с большим временем корреляции атомного движения [68; 69; 70; 71; 72] и твердых тел с высокой атомной подвижностью [73]. Комбинирование измерений статических характеристик (положение и форма линии ЯМР) и измерения спин-решеточной релаксации [60] способно улучшить качество определения атомной подвижности в расплавах в условиях наноконфайнмента.

В настоящей работе были проведены ЯМР измерения формы линии и времени спин-решеточной релаксации T_1 для двух изотопов галлия ^{71}Ga и ^{69}Ga в жидком сплаве Ga-In-Sn, введенном в нанопористые стекла с различным диаметром пор в различных магнитных полях.

Для интерпретации результатов была применена модель динамического сдвига линии ЯМР и было обнаружено, что результат определения времени корреляции атомного движения при помощи модели динамического сдвига линии ЯМР согласуется с результатом определения времени корреляции атомного движения на основе измерений ядерной спин-решеточной релаксации [78].

5.2 Образцы и эксперимент

В качестве образцов в настоящей главе использовались пористые стекла, заполненные сплавом Ga-In-Sn. Средний диаметр пор пористых стекол был равен 7 и 25 нанометрам. Также для сравнения исследовался объемный образец сплава Ga-In-Sn.

Приготовление боросиликатных пористых стекол и нанокompозитных образцов на их основе было описано в предыдущей главе. Единственное, что для данного исследования из заполненного пористого стекла вырезались образцы с ребрами примерно 4 мм, что сказывалось только на факторе заполнения катушки и интенсивности ЯМР сигнала по сравнению с исследованием в главе 4. В качестве объемного образца были использованы капли расплава порядка 0.5 mm в диаметре, помещенные в стеклянные капсулы.

ЯМР исследования проводились на импульсных ЯМР спектрометрах Avance 400, Avance 500 и Avance 750 фирмы Bruker с магнитными полями 9.4, 11.6 и 17.6 Т соответственно. Измерения проводились при комнатной температуре для обоих изотопов галлия ^{71}Ga и ^{69}Ga . Спин обоих изотопов равен $3/2$, а гиромангнитные отношения γ и квадрупольные моменты Q равны $\gamma_{69} = 6.44 \cdot 10^7 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$, $Q_{69} = 17.1 \text{ fm}^2$ и $\gamma_{71} = 8.18 \cdot 10^7 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$, $Q_{71} = 10.7 \text{ fm}^2$. ^{71}Ga и ^{69}Ga имеют близкую природную распространенность – 39.892% и 60.108% соответственно.

Для получения формы линии регистрировался сигнал свободной прецессии намагниченности образца после 90-градусного импульса с последующим применением преобразования Фурье. Положение линии определялось по положению максимума интенсивности относительно положения максимума интенсивности сигнала от монокристалла GaAs. Время спин-решеточной релаксации измерялось при помощи последовательности инвертирующего 180° и 90° импульсов. Для увеличения соотношения сигнал-шум, которое пропорционально \sqrt{n} , где n – количество сканов, применялось до 16000 сканов.

5.3 Результаты ЯМР исследования сплава Ga-In-Sn

В случае объемного образца положение линий ЯМР для изотопов ^{71}Ga и ^{69}Ga совпадало для всех спектрометров. Это согласуется с полученными ранее данными для жидких металлов [61; 141]. Положение линии относительно референса (сдвиг Найта) равнялось 4247.3 ppm. Для сплава в пористом стекле с диаметром пор 25 nm разница сдвигов Найта изотопов галлия в разных полях также была меньше погрешности, но сдвиг Найта уменьшился по сравнению со сдвигом в объемном сплаве на 20 ppm. Форма линии в случае объемного сплава и пористого стекла с диаметром пор 25 nm аппроксимировалась лоренцианом. В 25 нанометровых порах линии были несколько шире, чем в объемном случае. Для сплава в пористом стекле с диаметром пор 7 nm прослеживалась зависимость положения линии от номера изотопа и напряженности магнитного поля. При этом форма линии значительно отличалась от лоренцевской. Форма линий была не симметричной и значительно уширенной, при этом уширение для изотопа ^{69}Ga было значительно больше. В качестве примера, на рисунке 5.1 показаны линии ЯМР для ^{71}Ga в объемном сплаве и сплаве, введенном в пористое стекло с диаметром пор 7 nm, в магнитных полях 9.4 и 17.6 Т.

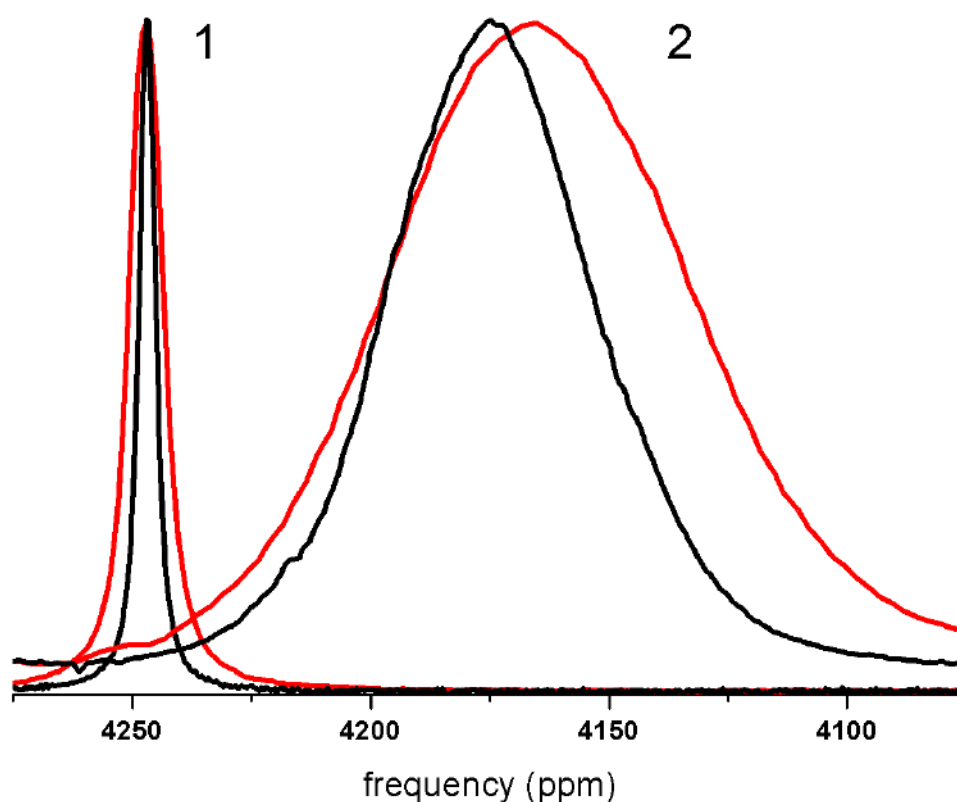


Рисунок 5.1 - Формы линии ЯМР для ^{71}Ga для объемного эвтектического сплава Ga-In-Sn (1) и сплава Ga-In-Sn в пористом стекле с размером пор 7 nm (2) в полях 9,4 Т (красные линии) и 17,6 Т (черные линии).

На графике 5.2 представлены зависимости положения линии ЯМР для ^{71}Ga от обратного размера пор в магнитных полях 9.4, 11.6 и 17.6 Т. Как видно из рисунка, сдвиг Найта почти линейно уменьшается с увеличением обратного размера пор.

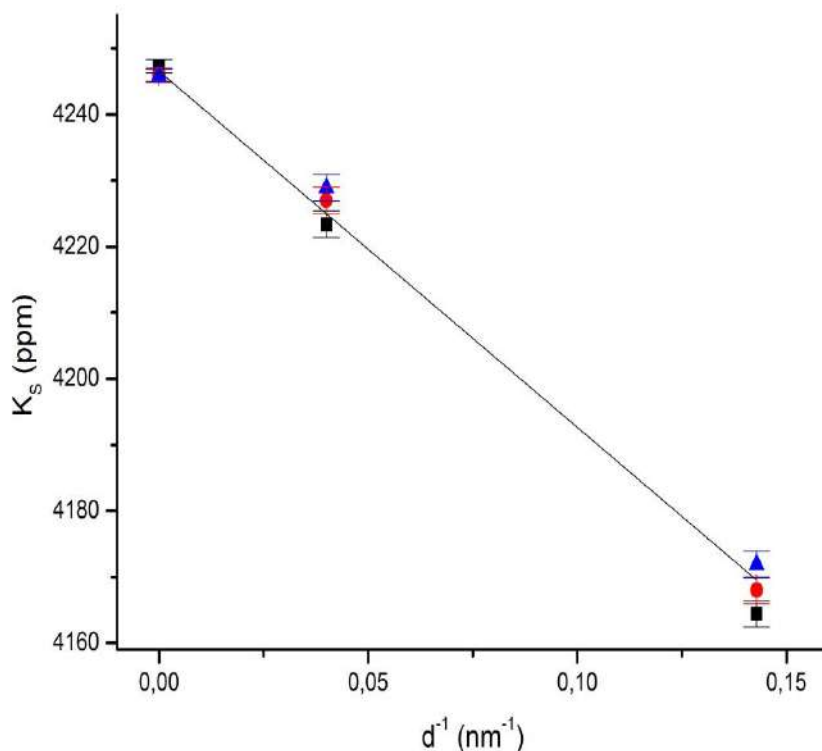


Рисунок 5.2 - Зависимость положения линии ЯМР изотопа ^{71}Ga от обратного размера пор для полей 9.4 Т (черные квадраты), 11.7 Т (красные круги) и 17.6 Т (синие треугольники). Прямая линия демонстрирует линейную зависимость, полученную методом наименьших квадратов.

На рисунке 5.3 представлены положения линий ЯМР изотопов ^{71}Ga и ^{69}Ga в случае пористого стекла с размером пор 7 nm в различных магнитных полях.

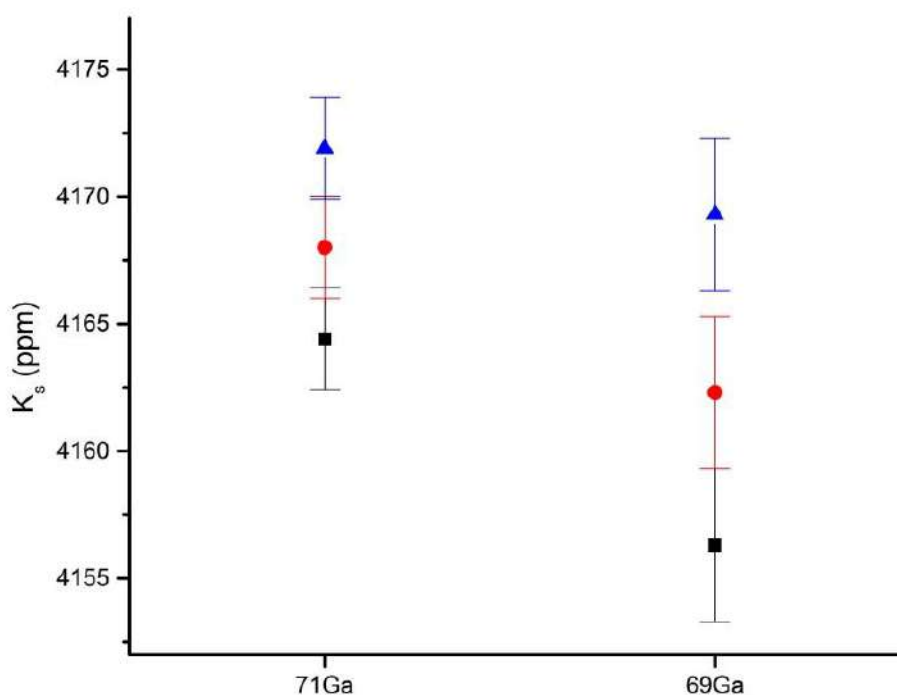


Рисунок 5.3 - Положения максимумов линии ЯМР изотопов ^{71}Ga и ^{69}Ga в случае стекла с диаметром пор 7 nm для полей 9.4 Т (черные квадраты), 11.7 Т (красные круги) и 17.6 Т (синие треугольники).

В объемном расплаве для обоих изотопов галлия восстановление продольной намагниченности после 180-градусного импульса происходило по экспоненциальному закону и время спин-решеточной релаксации равнялось $T_{1,\text{bulk}}^{69} = 483 \pm 10 \mu\text{s}$ и $T_{1,\text{bulk}}^{71} = 437 \pm 10 \mu\text{s}$. Полученные времена релаксации не зависели от напряженности магнитного поля и соответствовали данным из работы [61]. Также не зависела от магнитного поля и была экспоненциальной спин-решеточная релаксация для расплава в пористом стекле с размером пор 25 nm. При этом время спин-решеточной релаксации по сравнению с объемным случаем было короче и равнялось $T_1^{69} = 143 \pm 10 \mu\text{s}$ и $T_1^{71} = 257 \pm 10 \mu\text{s}$. В свою очередь в случае жидкого сплава Ga-In-Sn, введенного в пористое стекло с диаметром пор 7 nm, восстановление продольной намагниченности невозможно было описать одной экспонентой и оно происходило намного быстрее, чем в объемном случае и пористом стекле с диаметром пор 25 nm. Также для сплава в пористом стекле с диаметром пор 7 nm время спин-решеточной релаксации зависело от напряженности магнитного поля. На рисунке 5.4 изображены кривые восстановления продольной намагниченности для обоих изотопов галлия в разных полях для расплава в стекле с диаметром пор 7 nm. На вставке к рисунку 5.4 представлено сравнение кривых восстановления намагниченности для расплава в стекле 7 nm и для объемного расплава, измеренных на спектрометре Bruker Avance 400.

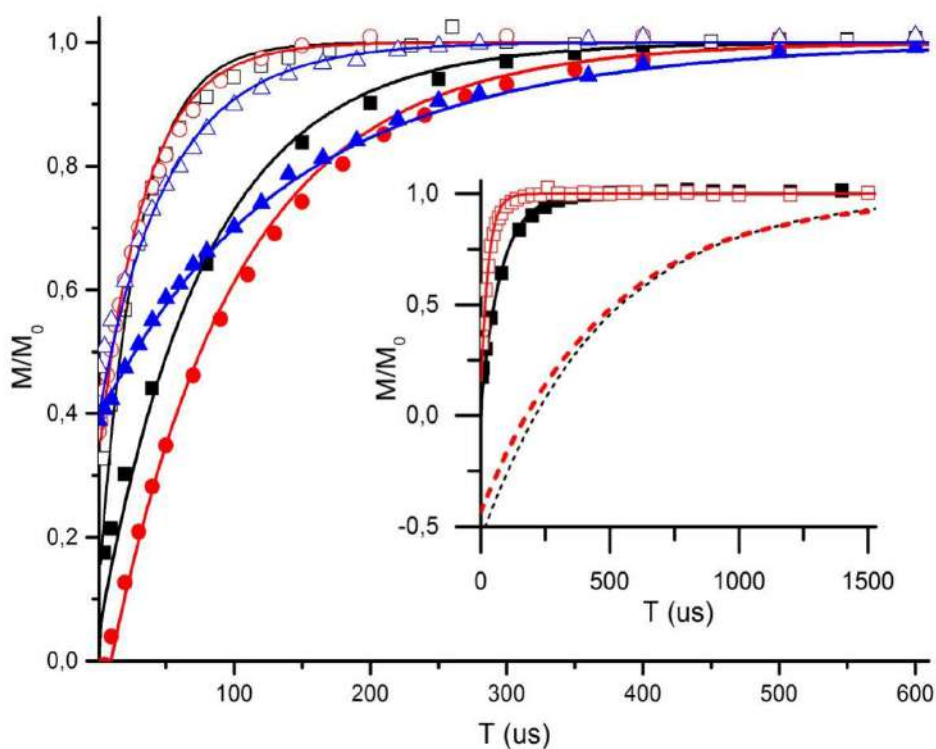


Рисунок 5.4 - Восстановление намагниченности для изотопов ^{71}Ga (заполненные символы) и ^{69}Ga (пустые символы) в сплаве Ga-In-Sn в пористом стекле с диаметром пор 7 нм в магнитных полях напряженностью 9.4 Т (черные квадраты), 11.7 Т (красные круги) и 17.6 Т (синие треугольники). Сплошными линиями изображены теоретические зависимости. На вставке представлены экспериментальные кривые восстановления намагниченности в расплаве, введенном в пористое стекло с диаметром пор 7 нм, для изотопа ^{71}Ga (заполненные черные квадраты) и изотопа ^{69}Ga (пустые красные квадраты) и теоретические кривые (сплошные линии) в сравнении с кривыми восстановления намагниченности объемного сплава для изотопа ^{71}Ga (черная штриховая линия) и изотопа ^{69}Ga (красная штриховая линия) в магнитном поле 9.4 Т.

5.4 Обсуждение и интерпретация результатов, сравнение характеристик атомного движения, рассчитанных на основе модели динамического квадрупольного сдвига и на основе измерений спиновой релаксации

Уменьшение времени спин-решеточной релаксации для расплава Ga-In-Sn в условиях ограниченной геометрии по сравнению с объемным случаем впервые наблюдалось в работе [61]. Это трактовалось как следствие замедле-

ния атомного движения, которое приводит к усилению роли квадрупольного механизма релаксации аналогично результатам для других металлов и сплавов в нанопористых матрицах [60]. Невозможность описать восстановление намагниченности в сплаве, введенном в пористое стекло с диаметром пор 7 nm, одной экспонентой указывает на то, что в этом образце не выполняется приближение экстремального сужения [140]. Поэтому, полученная зависимость положения линии ЯМР от напряженности магнитного поля для сплава Ga-In-Sn, введенного в пористое стекло с диаметром пор 7 nm, и различное положение резонансных линий изотопов галлия можно объяснить на основе теоретической модели динамического сдвига. За динамический сдвиг отвечает квадрупольное взаимодействие ядер с градиентами изменяющихся электрических полей, вызываемых атомным движением. Следует отметить, что зависимость положения линий от напряженности магнитного поля была экспериментально обнаружена ранее для изотопов галлия в расплаве Ga-In, введенном в пористое стекло с размером пор 5 nm [141]. Чтобы интерпретировать формы и положения линий ЯМР для изотопов галлия в различных магнитных полях, необходимо учесть, что в общем случае резонансная линия ядра со спином $I = 3/2$ представляет собой сумму двух компонент, имеющих лоренцевскую форму [99],

$$g(\omega) = \frac{2T_{21}}{1 + (\omega - \omega_0 - \delta_1)^2 T_{21}^2} + \frac{3T_{22}}{1 + (\omega - \omega_0 - \delta_{12})^2 T_{22}^2} \quad (5.1)$$

где T_{21} и T_{22} – времена спин-спиновой релаксации для каждой из компонент, характеризующие ширину линии, а δ_1 и δ_2 – сдвиги максимумов компонент от резонансной частоты. Следует отметить, что в (5.1) в резонансную частоту ω_0 включен сдвиг Найта. Времена T_{2i} и сдвиги компонент δ_i определяются выражениями

$$T_{21} = \frac{2}{C\tau \left(\frac{1}{1 + (\omega_0\tau)^2} + \frac{1}{1 + (2\omega_0\tau)^2} \right)},$$

$$T_{22} = \frac{2}{C\tau \left(\frac{1}{1 + (\omega_0\tau)^2} + 1 \right)}, \quad (5.2)$$

$$\delta_1 = \frac{C\omega_0\tau^2}{2} \left(\frac{2}{1 + (2\omega_0\tau)^2} - \frac{1}{1 + (\omega_0\tau)^2} \right),$$

$$\delta_2 = \frac{C\omega_0\tau^2}{2(1 + (2\omega_0\tau)^2)} \quad (5.3)$$

где C – квадрупольная константа, пропорциональная квадрату ядерного квадрупольного момента Q , которая введена аналогично [61]. Учитывая приближение экстремального сужения ($\omega_0\tau \ll 1$) выражения (5.2) и (5.3) упро-

щаются. При этом динамические сдвиги δ_i стремятся к нулю, ширины компонент становятся близкими друг к другу, а уширения линий малы. То есть, наблюдается одна узкая резонансная линия на частоте ω_0 . В случае медленного атомного движения, т. е. большого времени корреляции ($\omega_0\tau \gg 1$) выражения (5.2) и (5.3) также упрощаются и записываются следующим образом

$$T_{21} = \frac{8\omega_0^2\tau}{5C}, T_{22} = \frac{2}{C\tau} \quad (5.4)$$

$$\delta_1 = -\frac{C}{4\omega_0}, \delta_2 = \frac{C}{2\omega_0} \quad (5.5)$$

Согласно (5.4) вторая компонента значительно уширена и наблюдать ее экспериментально невозможно. Остается только одна компонента со сдвигом δ_1 . В промежуточном случае наблюдаются обе компоненты, сдвинутые друг относительно друга, что приводит к асимметрии суммарной линии ЯМР.

Помимо динамического уширения для описания экспериментальной линии ЯМР необходимо учитывать и прочие механизмы уширения, которые всегда присутствуют в спин-системе. В настоящем исследовании были учтены квадрупольное уширение, вызванное пространственной неоднородностью градиентов электрических полей на ядрах, магнитное дипольное уширение и уширение, обусловленное различным размером пор. С последним связана зависимость сдвига Найта от размера пор, изображенная на рис. 5.2. Дипольное и квадрупольное уширения были учтены при помощи введения гауссовской формы линии с подгоночными параметрами. Распределение пор по размерам было получено при помощи адсорбционной азотной порометрии. По данному распределению была пересчитана функция распределения резонансной частоты с учетом предполагаемой линейной зависимости сдвига Найта от обратного размера пор. Суммарная форма линии с учетом динамического уширения находилась в виде свертки

$$G(\omega) = n \iiint g(\omega - \omega_2) e^{-\frac{(\omega_2 - \omega_1)^2}{2D^2}} e^{-\frac{(\omega_3 - \omega_2)^2}{2(PQ)^2}} \times f(\omega_1) d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3 \quad (5.6)$$

где $f(\omega_1)$ – функция распределения резонансных частот из-за неоднородности сдвига Найта, полученная из распределения пор по размерам, D и P — подгоночные параметры, характеризующие неоднородное дипольное и квадрупольное уширения соответственно, n — нормировочный коэффициент. Подгоночные параметры могут быть получены при подгонке экспериментально измеренных форм линии ЯМР для изотопов галлия в различных полях. Напомним, что ларморовские частоты и квадрупольные параметры изотопов галлия различны, и квадрупольные константы связаны следующим отношением, $C_{69} = C_{71}Q_{69}^2/Q_{71}^2$ [61]. На рис. 5.5 и 5.6 показано сравнение полученных подгоночных кривых формы линий ЯМР для двух изотопов галлия в различных полях с экспериментальными линиями. Для удобства визуализа-

ции через положения максимумов экспериментальных линий ЯМР проведены вертикальные линии.

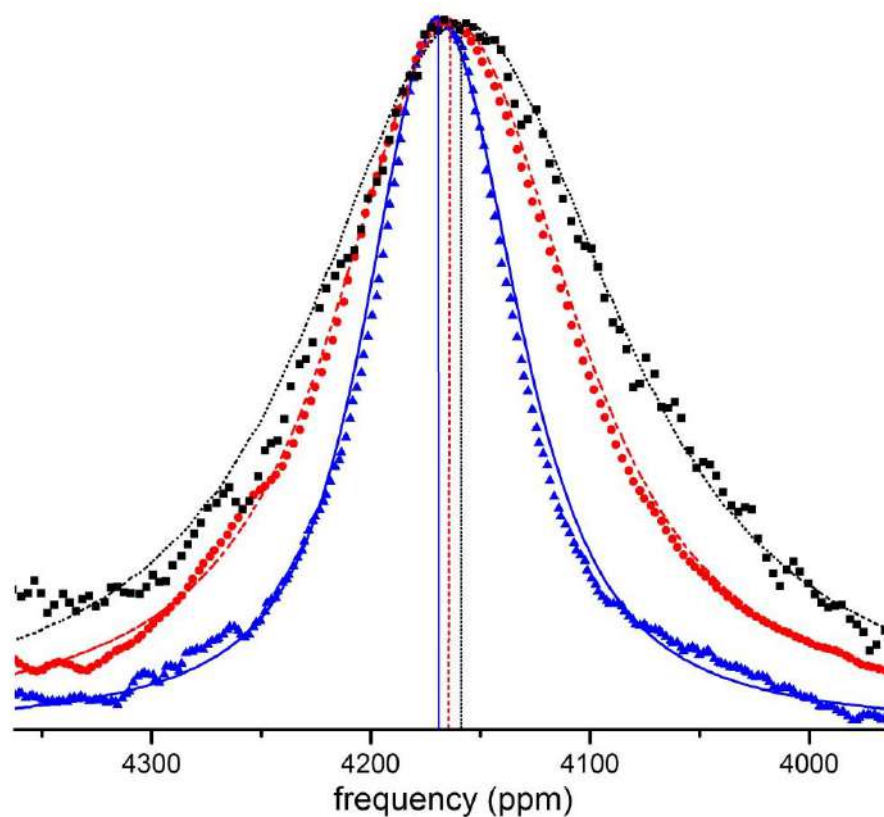


Рисунок 5.5 - Формы линий ЯМР (точки-эксперимент, линии-теоретическая подгонка) ^{69}Ga в сплаве Ga-In-Sn, введенном в пористое стекло с диаметром пор 7 нм, в полях 9.4 Т (квадраты и пунктирная линия), 11.7 Т (кружки и штриховая линия), 17.6 Т (треугольники и сплошная линия). Вертикальные линии соответствуют положениям максимумов сигналов ЯМР.

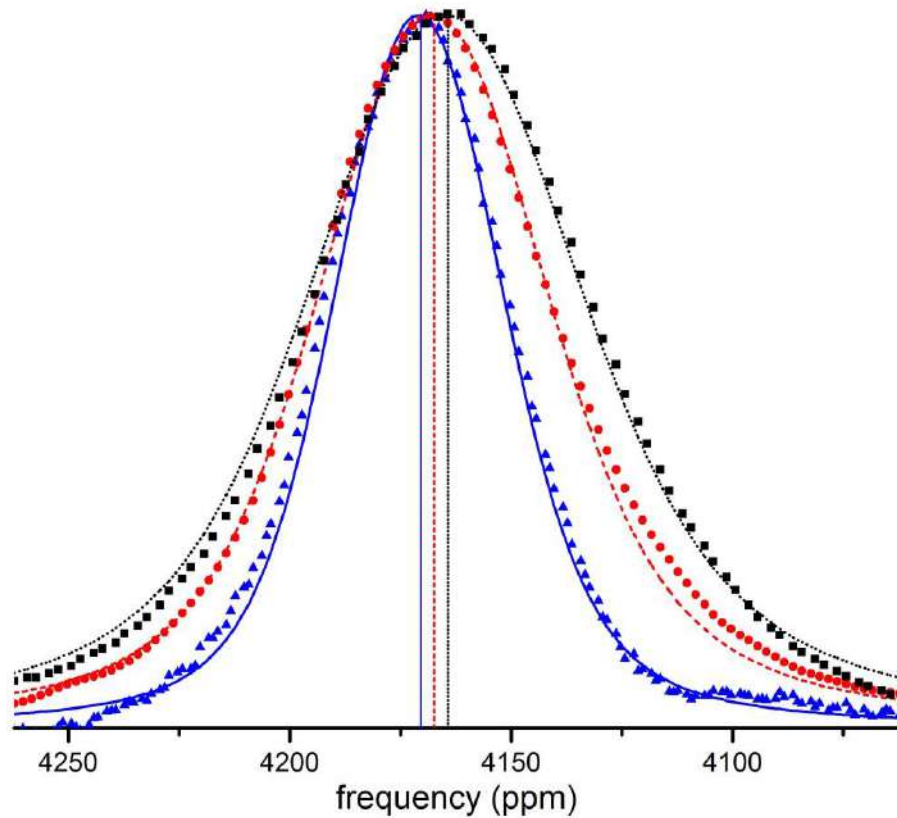


Рисунок 5.6 - Формы линий ЯМР (точки-эксперимент, линии-теоретическая подгонка) ^{71}Ga в сплаве Ga–In–Sn, введенном в пористое стекло с диаметром пор 7 nm, в полях 9.4 Т (квадраты и пунктирная линия), 11.7 Т (кружки и штриховая линия), 17.6 Т (треугольники и сплошная линия). Вертикальные линии соответствуют положениям максимумов сигналов ЯМР.

Подгоночные параметры были равны $D = 0.8 \text{ rad}/\mu\text{s}$, $P = 0.007 \text{ rad}/\mu\text{s} \cdot \text{fm}^2$, $K_s = 4385 \text{ ppm}$, $C_{69} = 78 \pm 2 \mu\text{s}^{-2}$, $\tau = 6.6 \cdot 10^{-10} \text{ s}$. Также, подгоночные параметры C_{69} и τ , согласно [61], должны соответствовать данным измерений спин-решеточной релаксации. Как известно, в расплавах проводников релаксация квадрупольных ядер происходит за счет дипольного вклада, обусловленного взаимодействием ядерного магнитного дипольного момента с электронами проводимости, и квадрупольного вклада, обусловленного взаимодействием ядерного квадрупольного момента с динамическими градиентами электрических полей, возникающими в результате движения в жидкости.

Зависимость восстановления продольной намагниченности для ядер со спином $3/2$ от времени t описывается выражением (1.9) из главы 1:

$$\frac{M(t)}{M_0} = 1 - b \cdot \left(\frac{4}{5} e^{\frac{-C \cdot \tau \cdot t}{1+4 \cdot \omega_0^2 \cdot \tau^2}} + \frac{1}{5} e^{\frac{-C \cdot \tau \cdot t}{1+\omega_0^2 \cdot \tau^2}} \right) \cdot e^{\frac{-t}{T_{1m}}} \quad (5.7)$$

где b — коэффициент, учитывающий неполное импульсное инвертирование намагниченности образца, T_{1m} — время релаксации, обусловленное вкладом в релаксацию магнитного механизма, M и M_0 — зависящая от времени и равновесная намагниченности. Следуя описанному в [61] методу по разделению времени спин-решеточной релаксации на магнитную и квадрупольную составляющие в объемном сплаве были получены $T_{1m}^{71} = (580 \pm 10) \mu\text{s}$ и $T_{1m}^{69} = (937 \pm 17) \mu\text{s}$. Далее шесть экспериментальных зависимостей восстановления продольной намагниченности, показанные на рис. 5.4, были подогнаны при помощи формулы (5.7). Подгоночные кривые также представлены на рис. 5.4. При помощи подгонки было получено время корреляции атомного движения τ и независимая квадрупольная константа C_{69} . В пределах погрешности полученные τ и C_{69} совпали с результатами подгонки формы и положения линий ЯМР. Результаты, полученные из релаксационных измерений и измерений формы и положения линий ЯМР, согласуются друг с другом и это свидетельствует об обоснованности применения данных подходов.

5.5 Заключение

В настоящей работе впервые было обнаружено различие частотного сдвига резонансной линии ЯМР для изотопов галлия ^{71}Ga и ^{69}Ga в тройном сплаве Ga-In-Sn, введенном в пористое стекло с размером пор 7 nm, при одинаковых температурах и в одинаковых магнитных полях, а также зависимость сдвига резонансной линии ЯМР от напряженности постоянного магнитного поля. Для объемного расплава и для нанокompозита с размером пор 25 nm такие эффекты не наблюдались. Обнаруженные явления интерпретировались при помощи модели динамического квадрупольного сдвига линии ЯМР. Кроме того, данная модель была использована для определения параметров атомного движения в наноструктурированных расплавах проводников, для которых вследствие сильного замедления атомной подвижности перестает выполняться приближение быстрого движения. Было показано, что результаты определения времени корреляции атомного движения, полученные на основе измерений ядерной спин-решеточной релаксации и на основе модели динамического сдвига, согласуются.

Заключение

Основные результаты, полученные в диссертационной работе:

1) Проведены температурные измерения формы линии ЯМР и спин-решеточной релаксации для изотопов галлия ^{69}Ga и ^{71}Ga и индия ^{115}In в жидком бинарном эвтектическом сплаве $\text{Ga}_{94}\text{In}_6$, введенном в поры искусственного опала. Выявлены существенные отличия фазовой диаграммы бинарного сплава Ga-In в условиях ограниченной геометрии от фазовой диаграммы объемного сплава Ga-In. Обнаружено, что кристаллизация сплава в порах происходит с образованием обогащенных галлием сегрегатов со структурой $\beta\text{-Ga}$. Выявлено смещение эвтектической точки в сторону меньшей концентрации индия.

2) Выявлено, что в части бинарного расплава $\text{Ga}_{94}\text{In}_6$ происходит фазовый переход по типу жидкость-жидкость, аналогичный фазовому переходу в переохлажденном чистом галлии в условиях наноконфайнмента. Было обнаружено, что при охлаждении в диапазоне температур 165-175 К различие сдвига Найта для двух фаз сплава $\text{Ga}_{94}\text{In}_6$ достигало 20 ppm, а различие времен спин-решеточной релаксации находилось в диапазоне 25-54 us.

3) Для эвтектического сплава $\text{Ga}_{94}\text{In}_6$, введенного в поры искусственного опала, показано, что в сегрегированной фазе со структурой $\beta\text{-Ga}$ в диапазоне температур 215-240 К спин-решеточная релаксация обусловлена двумя основными механизмами: взаимодействием ядерных квадрупольных моментов с динамическими градиентами электрических полей, возникающих при движении атомов, и взаимодействием магнитных моментов ядер с электронами проводимости. На основе измерения скорости релаксации была рассчитана энергия активации атомного движения $E_a = 7200 \text{ K} = 0.62 \text{ eV}$.

4) Выявлено уменьшение сдвига Найта для изотопов галлия ^{69}Ga и ^{71}Ga и индия ^{115}In в расплаве Ga-In-Sn, введенном в различные нанопористые матрицы, при комнатной температуре в различных магнитных полях (9,4, 11,7 и 17,6 Т) по сравнению с объемным расплавом. Показано, что уменьшение сдвига Найта растет с уменьшением характерного размера пор.

5) По измерениям скорости восстановления ядерной намагниченности изотопов галлия и индия рассчитаны времена корреляции атомного движения и выявлено замедление атомной диффузии в тройном расплаве Ga-In-Sn, введенном в нанопористые матрицы, по сравнению с объемным расплавом. При этом замедление диффузии коррелирует с характерным размером пор.

6) Обнаружено различие резонансного сдвига линии ЯМР для изотопов галлия ^{69}Ga и ^{71}Ga , а также зависимость сдвига резонансной линии ЯМР изотопов галлия от напряженности постоянного магнитного поля для тройного расплава Ga-In-Sn, введенного в поры нанопористого стекла с характерным размером пор 7nm. Данное явление было интерпретировано при помощи модели динамического квадрупольного сдвига. Вычислено время корреляции атомного движения в рамках модели динамического квадрупольного сдвига.

Показано, что полученный результат согласуется с данными, полученными при помощи измерения спин-решеточной релаксации.

Исследования методом ЯМР проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанозлектроники».

Список литературы

- [1] Okpala, C.C. The benefits and applications of nanocomposites // *Int. J. Adv. Eng. Tech.* - 2014. - 4. - 12-18.
- [2] Singh, R.P., Choi, J.-W., Tiwari, A., Pandey, A.C. Utility and Potential Application of Nanomaterials in Medicine, Biomedical Materials and Diagnostic Devices, - 2012, pp. 215-262.
- [3] Christenson, H.K. Confinement effects on freezing and melting // *Journal of Physics: Condensed Matter.* - 2001. - 13(11). - R95.
- [4] Xu, Q., Sharp, I., Yuan, C., Yi, D., Liao, C., Glaeser, A., Minor, A., Beeman, J., Ridgway, M., Kluth, P., Ager, J., Chrzan, D., Haller, E. Large melting-point hysteresis of Ge nanocrystals embedded in SiO₂ (vol 97, art no 155701, 2006) // *Physical Review Letters.* - 2006. - 97(20). - .
- [5] Petrov, O.V., Furó, I. NMR cryoporometry: Principles, applications and potential // *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy.* - 2009. - 54(2). - 97-122.
- [6] Charnaya, E., Tien, C., Lee, M., Kumzerov, Y. NMR studies of metallic tin confined within porous matrices // *Physical Review B.* - 2007. - 75(14). - .
- [7] Tien, C., Charnaya, E.V., Lee, M.K., Baryshnikov, S.V., Sun, S.Y., Michel, D., Böhlmann, W. Coexistence of melted and ferroelectric states in sodium nitrite within mesoporous sieves // *Physical Review B.* - 2005. - 72(10). - 104105.
- [8] Lefebvre, L.P., Banhart, J., Dunand, D.C. Porous Metals and Metallic Foams: Current Status and Recent Developments // *Adv. Eng. Mater.* - 2008. - 10(9). - 775-787.
- [9] Tavakoli, M., Malakooti, M.H., Paisana, H., Ohm, Y., Green Marques, D., Alhais Lopes, P., Piedade, A.P., de Almeida, A.T., Majidi, C. EGaIn-Assisted Room-Temperature Sintering of Silver Nanoparticles for Stretchable, Inkjet-Printed, Thin-Film Electronics // *Adv. Mater.* - 2018. - 30(29). - 1801852.
- [10] Dickey, M.D. Stretchable and Soft Electronics using Liquid Metals // *Adv. Mater.* - 2017. - 29(27). - 1606425.
- [11] Zhou, L.-Y., Gao, Q., Zhan, J.-F., Xie, C.-Q., Fu, J.-Z., He, Y. Three-Dimensional Printed Wearable Sensors with Liquid Metals for Detecting the Pose of Snakelike Soft Robots // *ACS Applied Materials & Interfaces.* - 2018. - 10(27). - 23208-23217.
- [12] Yang, Y., Sun, N., Wen, Z., Cheng, P., Zheng, H., Shao, H., Xia, Y., Chen, C., Lan, H., Xie, X., Zhou, C., Zhong, J., Sun, X., Lee, S.-T. Liquid-Metal-Based Super-Stretchable and Structure-Designable Triboelectric Nanogenerator for Wearable Electronics // *ACS Nano.* - 2018. - 12(2). - 2027-2034.
- [13] Aimi, J., Wang, P.-H., Shih, C.-C., Huang, C.-F., Nakanishi, T., Takeuchi, M., Hsueh, H.-Y., Chen, W.-C. A star polymer with a metallo-phthalocyanine core as a tunable charge storage material for nonvolatile transistor memory devices // *Journal of Materials Chemistry C.* - 2018. - 6(11). - 2724-2732.
- [14] Yadav, M., Velampati, R.S.R., Sharma, R. Colloidal Synthesized Cobalt Nanoparticles for Nonvolatile Memory Device Application // *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing.* - 2018. - 31(3). - 356-362.
- [15] Wadayama, H., Okabe, T., Taniguchi, J. Fabrication of multilayered structure of silver nanorod arrays for plasmon memory // *Microelectronic Engineering.* - 2018. - 193. - 47-53.
- [16] Liu, Y., Shang, T., Liu, Y., Liu, X., Xue, Z., Liu, X. Highly sensitive platinum nanoparticles-embedded porous graphene sensor for monitoring ROS from living cells upon oxidative stress // *Sensors and Actuators B: Chemical.* - 2018. - 263. - 543-549.
- [17] Gentile, A., Ruffino, F., Grimaldi, M.G. Complex-Morphology Metal-Based Nanostructures: Fabrication, Characterization, and Applications // *Nanomaterials.* - 2016. - 6(6). - 110.
- [18] Song, G., Yu, L., Duan, G., Wang, L. Strong Coupling in the Structure of Single Metallic Nanoparticle Partially Buried in Molecular J-Aggregates // *Plasmonics.* - 2018. - 13(3). - 743-747.
- [19] Xiong, Y., Lu, X. *Metallic nanostructures* // Springer International Publishing. DOI. - 2015. - 10. - 978-3.
- [20] Vogel, M. NMR studies on simple liquids in confinement // *The European Physical Journal Special Topics.* - 2010. - 189(1). - 47-64.
- [21] Ito, K., Moynihan, C.T., Angell, C.A. Thermodynamic determination of fragility in liquids and a fragile-to-strong liquid transition in water // *Nature.* - 1999. - 398. - 492-495.

- [22] Mallamace, F., Broccio, M., Corsaro, C., Faraone, A., Majolino, D., Venuti, V., Liu, L., Mou, C.-Y., Chen, S.-H. Evidence of the existence of the low-density liquid phase in supercooled, confined water // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. - 2007. - 104(2). - 424.
- [23] Mishima, O., Stanley, H.E. The relationship between liquid, supercooled and glassy water // *Nature*. - 1998. - 396. - 329-335.
- [24] Poole, P.H., Sciortino, F., Essmann, U., Stanley, H.E. Phase behaviour of metastable water // *Nature*. - 1992. - 360. - 324-328.
- [25] Monaco, G., Falconi, S., Crichton, W.A., Mezouar, M. Nature of the First-Order Phase Transition in Fluid Phosphorus at High Temperature and Pressure // *Physical Review Letters*. - 2003. - 90(25). - 255701.
- [26] Katayama, Y., Inamura, Y., Mizutani, T., Yamakata, M., Utsumi, W., Shimomura, O. Macroscopic Separation of Dense Fluid Phase and Liquid Phase of Phosphorus // *Science*. - 2004. - 306. - 848-851.
- [27] Glosli, J.N., Ree, F.H. Liquid-Liquid Phase Transformation in Carbon // *Physical Review Letters*. - 1999. - 82(23). - 4659-4662.
- [28] Togaya, M. Pressure Dependences of the Melting Temperature of Graphite and the Electrical Resistivity of Liquid Carbon // *Physical Review Letters*. - 1997. - 79(13). - 2474-2477.
- [29] Ivan, S.-V., Peter, H.P., Francesco, S. Fragile-to-strong transition and polyamorphism in the energy landscape of liquid silica // *Nature*. - 2001. - 412. - 514-517.
- [30] Poole, P.H., Hemmati, M., Angell, C.A. Comparison of Thermodynamic Properties of Simulated Liquid Silica and Water // *Physical Review Letters*. - 1997. - 79(12). - 2281-2284.
- [31] Aasland, S., McMillan, P.F. Density-Driven Liquid-Liquid Phase-Separation in the System Al₂O₃-Y₂O₃ // *Nature*. - 1994. - 369. - 633-636.
- [32] Greaves, G., Fearn, S., Langstaff, D., Kargl, F., Cox, S., Vu Van, Q., Majérus, O., Benmore, C., Weber, J.K.R., Wilding, M., Hennes, L. Detection of First-Order Liquid/Liquid Phase Transitions in Yttrium Oxide-Aluminum Oxide Melts // *Science (New York, N.Y.)*. - 2008. - 322. - 566-70.
- [33] Defrain, A., Chim, J. États métastables du gallium. Surfusion et polymorphisme // *Journal de chimie physique*. - 1977. - 74. - 851-862.
- [34] Bosio, L. Crystal structures of Ga(II) and Ga(III) // *Journal of Chemical Physics*. - 1978. - 68. - 1221-1223.
- [35] Soares, B.F., MacDonald, K.F., Fedotov, V.A., Zheludev, N.I. Light-Induced Switching between Structural Forms with Different Optical Properties in a Single Gallium Nanoparticulate // *Nano Letters*. - 2005. - 5(10). - 2104-2107.
- [36] Poloni, R., De Panfilis, S., Di Cicco, A., Pratesi, G., Principi, E., Trapananti, A., Filipponi, A. Liquid gallium in confined droplets under high-temperature and high-pressure conditions // *Physical Review B*. - 2005. - 71(18). - 184111.
- [37] Tien, C., Charnaya, E.V., Wang, W., Kumzerov, Y.A., Michel, D. Possible liquid-liquid transition of gallium confined in opal // *Physical Review B*. - 2006. - 74(2). - 024116.
- [38] Carvajal Jara, D.A., Fontana Michelon, M., Antonelli, A., de Koning, M. Theoretical evidence for a first-order liquid-liquid phase transition in gallium // *The Journal of Chemical Physics*. - 2009. - 130(22). - 221101.
- [39] Zu, F.-Q. Temperature-Induced Liquid-Liquid Transition in Metallic Melts: A Brief Review on the New Physical Phenomenon // *Metals*. - 2015. - 5(1). - 395-417.
- [40] Yu, Q., Wang, X.D., Su, Y., Cao, Q.P., Ren, Y., Zhang, D.X., Jiang, J.Z. Liquid-to-liquid crossover in the GaIn eutectic alloy // *Physical Review B*. - 2017. - 95(22). - 224203.
- [41] Yu, Q., Su, Y., Wang, X., Ståhl, K., Glazyrin, K., Liermann, H., Franz, H., Cao, Q., Zhang, D., Jiang, J. Structural evolution in liquid GaIn eutectic alloy under high temperature and pressure // *Journal of Applied Physics*. - 2019. - 126(1). - 015902.
- [42] Yu, Q., Ahmad, A.S., Ståhl, K., Wang, X.D., Su, Y., Glazyrin, K., Liermann, H.P., Franz, H., Cao, Q.P., Zhang, D.X., Jiang, J.Z. Pressure-induced structural change in liquid GaIn eutectic alloy // *Scientific Reports*. - 2017. - 7. - 1139.
- [43] Bosio, L., Cortes, R., Copley, J.R.D., Teuchert, W.D., Lefebvre, J. Phonons in metastable beta gallium: neutron scattering measurements // *Journal of Physics F: Metal Physics*. - 1981. - 11(11). - 2261.
- [44] Lee, M.K., Tien, C., Charnaya, E.V., Sheu, H.S., Kumzerov, Y.A. Structural variations in nanosized confined gallium // *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*. - 2010. - 374(13-14). - 1570-1573.
- [45] Charnaya, E.V., Tien, C., Lee, M.K., Kumzerov, Y.A. Slowdown of self-diffusion induced by partial freezing in confined liquid indium // *Physical Review B*. - 2007. - 75(21). - 212202.

- [46] Tien, C., Charnaya, E.V., Lee, M.-K., Kumzerov, Y.A. Influence of pore size on the Knight shift in liquid tin and mercury in a confined geometry // *Journal of Physics: Condensed Matter*. - 2007. - 19(10). - 106217.
- [47] Charnaya, E.V., Tien, C., Wang, W., Lee, M.K., Michel, D., Yaskov, D., Sun, S.Y., Kumzerov, Y.A. Atomic mobility in liquid gallium under nanoconfinement // *Physical Review B*. - 2005. - 72(3). - 035406.
- [48] Podorozhkin, D.Y., Charnaya, E.V., Lee, M.K., Chang, L.-J., Haase, J., Michel, D., Kumzerov, Y.A., Fokin, A.V. Diffusion slowdown in the nanostructured liquid Ga-Sn alloy // *ANNALEN DER PHYSIK*. - 2015. - 527(3-4). - 248-253.
- [49] Charnaya, E.V., Tien, C., Lee, M.K., Kumzerov, Y.A. Atomic mobility in nanostructured liquid Ga-In alloy // *Journal of Physics: Condensed Matter*. - 2010. - 22(19). - 195108.
- [50] AG, G.M., Galinstan Safety Data Sheet, 2011.
- [51] Knoblauch, M., Hibberd, J.M., Gray, J.C., Bel, A.J.E.v. A galinstan expansion femtosyringe for microinjection of eukaryotic organelles and prokaryotes // *Nat. Biotechnol.* - 1999. - 17. - 906-909.
- [52] Gerald, A.S.F., "Mercury relay," U.S. Patent 1773036, Aug. 12, 1930, 1930.
- [53] Fleitman, A.H., Weeks, J.R. Mercury as a nuclear coolant // *Nuclear Engineering and Design*. - 1971. - 16(3). - 266-278.
- [54] Clampitt, R., Jefferies, D.K. Miniature ion sources for analytical instruments // *Nuclear Instruments and Methods*. - 1978. - 149(1). - 739-742.
- [55] Cao, A., Yuen, P., Lin, L. Microrelays With Bidirectional Electrothermal Electromagnetic Actuators and Liquid Metal Wetted Contacts // *Journal of Microelectromechanical Systems*. - 2007. - 16(3). - 700-708.
- [56] Shaikh, K.A., Li, S., Liu, C. Development of a Latchable Microvalve Employing a Low-Melting-Temperature Metal Alloy // *Journal of Microelectromechanical Systems*. - 2008. - 17(5). - 1195-1203.
- [57] Sen, P., Kim, C.J. A Fast Liquid-Metal Droplet Microswitch Using EWOD-Driven Contact-Line Sliding // *Journal of Microelectromechanical Systems*. - 2009. - 18(1). - 174-185.
- [58] Sen, P., Kim, C.J. A Liquid-Solid Direct Contact Low-Loss RF Micro Switch // *Journal of Microelectromechanical Systems*. - 2009. - 18(5). - 990-997.
- [59] Weber, M., Klemm, A., Kimmich, R. Rayleigh-Bénard Percolation Transition Study of Thermal Convection in Porous Media: Numerical Simulation and NMR Experiments // *Physical Review Letters*. - 2001. - 86(19). - 4302-4305.
- [60] Charnaya, E.V., Loeser, T., Michel, D., Tien, C., Yaskov, D., Kumzerov, Y.A. Spin-Lattice Relaxation Enhancement in Liquid Gallium Confined within Nanoporous Matrices // *Physical Review Letters*. - 2002. - 88(9). - 097602.
- [61] Нефедов, Д., Антоненко, А., Подорожкин, Д., Усков, А., Чарная, Е., Кумзеров, Ю., Фокин, А., Самойлович, М., Бугаев, А. Атомная подвижность в тройном жидком сплаве Ga-In-Sn эвтектического состава // *Физика твердого тела*. - 2017. - 59(2). - 351-356.
- [62] Carrington, A., Luckhurst, G.R. Electron spin resonance line widths of transition metal ions in solution. Relaxation through zero-field splitting // *Molecular Physics*. - 1964. - 8(2). - 125-132.
- [63] Rubinstein, M., Baram, A., Luz, Z. Electronic and nuclear relaxation in solutions of transition metal ions with spin $S=3/2$ and $5/2$ // *Molecular Physics*. - 1971. - 20(1). - 67-80.
- [64] Baram, A., Luz, Z., Alexander, S. Resonance line shapes for semi-integer spins in liquids // *The Journal of Chemical Physics*. - 1973. - 58(10). - 4558-4564.
- [65] Poupko, R., Baram, A., Luz, Z. Dynamic frequency shift in the E.S.R. spectra of transition metal ions // *Molecular Physics*. - 1974. - 27(5). - 1345-1357.
- [66] Alexander, S., Luz, Z., Naor, Y., Poupko, R. Magnetic resonance lineshape in the presence of slow motion // *Molecular Physics*. - 1977. - 33(4). - 1119-1130.
- [67] Werbelow, L., London, R.E. Dynamic frequency shift // *Concepts Magn. Reson.* - 1996. - 8(5). - 325-338.
- [68] Tromp, R.H., de Bleijser, J., Leyte, J.C. Nuclear magnetic dynamic shift in an isotropic system // *Chemical Physics Letters*. - 1990. - 175(6). - 568-574.
- [69] Westlund, P.-O., Wennerström, H. NMR lineshapes of $I = 5/2$ and $I = 7/2$ nuclei. Chemical exchange effects and dynamic shifts // *Journal of Magnetic Resonance (1969)*. - 1982. - 50(3). - 451-466.
- [70] Eliav, U., Shinar, H., Navon, G. An observation of ^{23}Na NMR triple-quantum dynamic shift in solution // *Journal of Magnetic Resonance (1969)*. - 1991. - 94(2). - 439-444.
- [71] Marshall, A.G., Wang, T.C.L., Cottrell, C.E., Werbelow, L.G. First experimental demonstration of NMR dynamic frequency shifts: dispersion versus absorption (DISPA) line shape analysis of sodium-23

- in aqueous sodium laurate/lauric acid solution // *Journal of the American Chemical Society*. - 1982. - 104(26). - 7665-7666.
- [72] Shekar, S.C., Tang, J.A., Jerschow, A. Dynamics of $I = 3/2$ nuclei in isotropic slow motion, anisotropic and partially ordered phases // *Concepts in Magnetic Resonance Part A*. - 2010. - 36A(6). - 362-387.
- [73] Kurkiewicz, T., Thrippleton, M.J., Wimperis, S. Second-order quadrupolar shifts as an NMR probe of fast molecular-scale dynamics in solids // *Chemical Physics Letters*. - 2009. - 467(4). - 412-416.
- [74] Нефедов, Д.Ю., Чарная, Е.В., Усков, А.В., Подорожкин, Д.Ю., Антоненко, А.О., Кумзеров, Ю.А. Возможный переход жидкость–жидкость в расплаве Ga–In, введенном в опаловую матрицу // *Физика твердого тела*. - 2019. - 61(1). - 169-173.
- [75] Nefedov, D.Y., Podorozhkin, D.Y., Charnaya, E.V., Uskov, A.V., Haase, J., Kumzerov, Y.A., Fokin, A.V. Liquid-liquid transition in supercooled gallium alloys under nanoconfinement // *Journal of Physics Condensed Matter*. - 2019. - 31(25). - 255101.
- [76] Нефедов, Д.Ю., Чарная, Е.В., Усков, А.В., Антоненко, А.О., Подорожкин, Д.Ю., Кумзеров, Ю.А., Фокин, А.В. Атомная подвижность в кристаллической фазе наноструктурированного сплава Ga–In со структурой β -Ga // *Физика твердого тела*. - 2021. - 63(10). - 1675-1679.
- [77] Nefedov, D.Y., Charnaya, E.V., Uskov, A.V., Antonenko, A.O., Podorozhkin, D.Y., Haase, J., Kumzerov, Y.A., Fokin, A.V. Stabilization of β -Ga Structure in Nanostructured Ga–In Alloy // *Applied Magnetic Resonance*. - 2021. - 52. - 1721-1727.
- [78] Усков, А.В., Нефедов, Д.Ю., Чарная, Е.В., Подорожкин, Д.Ю., Антоненко, А.О., Кумзеров, Ю., Фокин, А., Бугаев, А. Динамический сдвиг линий ЯМР в наноструктурированном расплаве Ga–In–Sn // *Физика твердого тела*. - 2017. - 59(12). - 2452-2456.
- [79] Knight, W.D. Nuclear Magnetic Resonance Shift in Metals // *Phys. Rev.* - 1949. - 76(8). - 1259-1260.
- [80] Сликтер, Ч.П., Корст, Н.Н., Провоторов, Б.Н., Степанов, А.П. Основы теории магнитного резонанса, - Мир, 1981.
- [81] Микушев, В.М., Чарная, Е.В. Ядерный магнитный резонанс в твердом теле, - Автономная некоммерческая организация "Издательство Санкт-Петербургского университета", 1995.
- [82] Charnaya, E.V., Michel, D., Tien, C., Kumzerov, Y.A., Yaskov, D. The Knight shift in liquid gallium confined within porous glasses and opals // *Journal of Physics Condensed Matter*. - 2003. - 15. - 5469-5477.
- [83] Nagaev, É.L. Small metal particles // *Soviet Physics Uspekhi*. - 1992. - 35(9). - 747.
- [84] Slichter, C.P. The Knight shift—a powerful probe of condensed-matter systems // *Philosophical Magazine B*. - 1999. - 79(9). - 1253-1261.
- [85] Tong, Y.Y., Wieckowski, A., Oldfield, E. NMR of Electrocatalysts // *The Journal of Physical Chemistry B*. - 2002. - 106(10). - 2434-2446.
- [86] Makowka, C.D., Slichter, C.P., Sinfelt, J.H. NMR of platinum catalysts: Double NMR of chemisorbed carbon monoxide and a model for the platinum NMR line shape // *Physical Review B*. - 1985. - 31(9). - 5663-5679.
- [87] Vuissoz, P.A., Yonezawa, T., Yang, D., Kiwi, J., van der Klink, J.J. ^{103}Rh NMR in small rhodium particles // *Chemical Physics Letters*. - 1997. - 264(3). - 366-370.
- [88] Bercier, J.J., Jirousek, M., Graetzel, M., Van der Klink, J.J. Evidence from NMR for temperature-dependent Bardeen-Friedel oscillations in nanometre-sized silver particles // *Journal of Physics: Condensed Matter*. - 1993. - 5(44). - L571.
- [89] Vuissoz, P.A., Ansermet, J.P., Wieckowski, A. Probing by NMR the Effect of Surface Charges on the Chemisorption Bond // *Physical Review Letters*. - 1999. - 83(12). - 2457-2460.
- [90] Tong, Y.Y., Martin, G.A., Van der Klink, J.J. ^{195}Pt NMR observation of local density of states enhancement on alkali-promoted Pt catalyst surfaces // *Journal of Physics: Condensed Matter*. - 1994. - 6(36). - L533.
- [91] Charles, R.J., Harrison, W.A. Size Effect in Nuclear Magnetic Resonance // *Physical Review Letters*. - 1963. - 11(2). - 75-77.
- [92] Williams, M.J., Edwards, P.P., Tunstall, D.P. Probing the electronic structure of small copper particles: ^{63}Cu NMR at 1.5 K // *Faraday Discussions*. - 1991. - 92. - 199-215.
- [93] Ido, M., Hoshino, R. Surface Effect on NMR of Fine Copper Particles // *Journal of the Physical Society of Japan*. - 1974. - 36(5). - 1325-1329.
- [94] Charnaya, E.V., Tien, C., Kumzerov, Y.A., Fokin, A.V. Influence of confined geometry on nuclear spin relaxation and self-diffusion in liquid indium // *Physical Review B*. - 2004. - 70(5). - 052201.

- [95] Подорожкин, Д.Ю., Чарная, Е.В., Michel, D., Naase, J., Tien, C., Lee, M.K., Chang, L.J., Кумзеров, Ю.А. Влияние размерных эффектов на сдвиг Найта линий ЯМР в сплаве галлий-индий // ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА. - 2012. - 54(5). - 1035-1038.
- [96] Ruthven, D.M., Kärger, J., Theodorou, D.N. Diffusion in nanoporous materials, - John Wiley & Sons, 2012.
- [97] Kärger, J., Ruthven, D.M. Diffusion in zeolites and other microporous solids, - Wiley New York, 1992.
- [98] Konrad, H., Weissmüller, J., Birringer, R., Karmonik, C., Gleiter, H. Kinetics of gallium films confined at grain boundaries // Physical Review B. - 1998. - 58(4). - 2142-2149.
- [99] Hubbard, P.S. Nonexponential Nuclear Magnetic Relaxation by Quadrupole Interactions // The Journal of Chemical Physics. - 1970. - 53(3). - 985-987.
- [100] Bosse, J., Quitmann, D., Wetzel, C. Mode-coupling theory of field-gradient correlation functions: The quadrupolar relaxation rate in liquids // Phys. Rev. A. - 1983. - 28(4). - 2459-2473.
- [101] Абрагам, А. Ядерный магнетизм, - YoYo Media, (Москва, 1963), 2013.
- [102] Suzuki, K., Uemura, O. Knight shift, magnetic susceptibility and electrical resistivity of pure gallium and gallium-indium eutectic alloy in the normal and the supercooled liquid state // Journal of Physics and Chemistry of Solids. - 1971. - 32(8). - 1801-1810.
- [103] Baskes, M.I., Chen, S.P., Cherne, F.J. Atomistic model of gallium // Physical Review B. - 2002. - 66(10). - 104107.
- [104] Cadien, A., Hu, Q.Y., Meng, Y., Cheng, Y.Q., Chen, M.W., Shu, J.F., Mao, H.K., Sheng, H.W. First-Order Liquid-Liquid Phase Transition in Cerium // Physical Review Letters. - 2013. - 110(12). - 125503.
- [105] Wei, S., Yang, F., Bednarcik, J., Kaban, I., Shuleshova, O., Meyer, A., Busch, R. Liquid-liquid transition in a strong bulk metallic glass-forming liquid // Nat Commun. - 2013. - 4. - .
- [106] Stolpe, M., Jonas, I., Wei, S., Evenson, Z., Hembree, W., Yang, F., Meyer, A., Busch, R. Structural changes during a liquid-liquid transition in the deeply undercooled Zr_{58.5}Cu_{15.6}Ni_{12.8}Al_{10.3}Nb_{2.8} bulk metallic glass forming melt // Physical Review B. - 2016. - 93(1). - 014201.
- [107] Xu, W., Sandor, M.T., Yu, Y., Ke, H.-B., Zhang, H.-P., Li, M.-Z., Wang, W.-H., Liu, L., Wu, Y. Evidence of liquid-liquid transition in glass-forming La₅₀Al₃₅Ni₁₅ melt above liquidus temperature // Nature Communications. - 2015. - 6. - 7696.
- [108] Богомолов, В., Курдюков, Д., Парфеньева, Л., Прокофьев, А., Самойлович, С., Смирнов, И., Ежовский, А., Муха, Я., Мисерек, Х. Особенности теплопроводности синтетических опалов // Физика твердого тела. - 1997. - 39(2). - 392-398.
- [109] Арутюнян, Л., Богомолов, В., Картенко, Н., Курдюков, Д., Попов, В., Прокофьев, А., Смирнов, И., Шаренкова, Н. Теплопроводность нового типа сред--нанокмозитов с правильной структурой: PbSe в порах опала // Физика твердого тела. - 1997. - 39(3). - 586-590.
- [110] Богомолов, В., Картенко, Н., Парфеньева, Л., Прокофьев, А., Смирнов, И., Мисерек, Х., Муха, Я., Ежовский, А. Теплопроводность трехмерных регулярных структур кристаллического и аморфного селена, введенного в поры синтетического опала // Физика твердого тела. - 1998. - 40(3). - 573-576.
- [111] Anderson, T.J., Ansara, I. The Ga-In (gallium-indium) system // Journal of phase equilibria. - 1991. - 12(1). - 64-72.
- [112] Pirozerskii, A.L., Charnaya, E.V., Lee, M.K., Chang, L.J., Nedbai, A.I., Kumzerov, Y.A., Fokin, A.V., Samoilovich, M.I., Lebedeva, E.L., Bugaev, A.S. Acoustic and NMR investigations of melting and crystallization of indium-gallium alloys in pores of synthetic opal matrices // Acoustical Physics. - 2016. - 62(3). - 306-312.
- [113] Unruh, K.M., Huber, T.E., Huber, C.A. Melting and freezing behavior of indium metal in porous glasses // Physical Review B. - 1993. - 48(12). - 9021-9027.
- [114] Borisov, B.F., Charnaya, E.V., Plotnikov, P.G., Hoffmann, W.D., Michel, D., Kumzerov, Y.A., Tien, C., Wur, C.S. Solidification and melting of mercury in a porous glass as studied by NMR and acoustic techniques // Physical Review B. - 1998. - 58(9). - 5329-5335.
- [115] Pirozerskii, A.L., Charnaya, E.V., Latysheva, E.N., Nedbai, A.I., Kumzerov, Y.A., Bugaev, A.S. Acoustic studies of melting and crystallization of indium-gallium alloy in porous glass // Acoustical Physics. - 2011. - 57. - 637-641.
- [116] Lu, H., Shuai, J., Meng, X. Size-Dependent Eutectic Temperature of Ag-Pb Alloy Nanoparticles // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. - 2013. - 13(2). - 1480-1483.

- [117] Yasuda, H., Mori, H. Phase diagrams in nanometer-sized alloy systems // *Journal of Crystal Growth*. - 2002. - 237-239. - 234-238.
- [118] Liu, S., Sweatman, K., McDonald, S., Nogita, K. Ga-Based Alloys in Microelectronic Interconnects: A Review // *Materials*. - 2018. - 11(8). - 1384.
- [119] Chen, C., Lee, J.-G., Arakawa, K., Mori, H. Quantitative analysis on size dependence of eutectic temperature of alloy nanoparticles in the Ag–Pb system // *Applied Physics Letters*. - 2011. - 98(8). - 083108.
- [120] Charnaya, E.V., Tien, C., Lee, M.K., Kumzerov, Y.A. Superconductivity and structure of gallium under nanoconfinement // *Journal of Physics Condensed Matter*. - 2009. - 21. - 455304.
- [121] Tien, C., Wur, C.S., Lin, K.J., Hwang, J.S., Charnaya, E.V., Kumzerov, Y.A. Properties of gallium in porous glass // *Physical Review B*. - 1996. - 54(17). - 11880-11882.
- [122] Giordano, V.M., Monaco, G. Inelastic x-ray scattering study of liquid Ga: Implications for the short-range order // *Physical Review B*. - 2011. - 84(5). - 052201.
- [123] Bizid, A., Defrain, A., Bellissent, R., Tourand, G. Neutron diffraction investigation and structural model for liquid gallium from room temperature up to 1303 K // *J Phys (Paris)*. - 1978. - 39(5). - 554-560.
- [124] Kerlin, A.L., Clark, W.G. Nuclear magnetic resonance and relaxation in liquid Ga and GaSb // *Physical Review B*. - 1975. - 12(9). - 3533-3546.
- [125] Segel, S.L., Heyding, R.D., Seymour, E.F.W. Nuclear Electric Quadrupole Resonance in β -Gallium // *Physical Review Letters*. - 1972. - 28(15). - 970-971.
- [126] Valič, M.I., Williams, D.L. A nuclear magnetic resonance study of gallium single crystals—I: Low field spectra // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. - 1969. - 30(10). - 2337-2348.
- [127] Di Cicco, A. Phase Transitions in Confined Gallium Droplets // *Physical Review Letters*. - 1998. - 81(14). - 2942-2945.
- [128] Uskov, A.V., Nefedov, D.Y., Charnaya, E.V., Haase, J., Michel, D., Kumzerov, Y.A., Fokin, A.V., Bugaev, A.S. Polymorphism of Metallic Sodium under Nanoconfinement // *Nano Letters*. - 2016. - 16(1). - 791-794.
- [129] Taneja, P., Banerjee, R., Ayyub, P., Dey, G.K. Observation of a hexagonal (4H) phase in nanocrystalline silver // *Physical Review B*. - 2001. - 64(3). - 033405.
- [130] Ayyub, P., Palkar, V.R., Chattopadhyay, S., Multani, M. Effect of crystal size reduction on lattice symmetry and cooperative properties // *Physical Review B*. - 1995. - 51(9). - 6135-6138.
- [131] Sharma, A., Varshney, M., Saraswat, H., Chaudhary, S., Parkash, J., Shin, H.-J., Chae, K.-H., Won, S.-O. Nano-structured phases of gallium oxide (GaOOH, α -Ga₂O₃, β -Ga₂O₃, γ -Ga₂O₃, δ -Ga₂O₃, and ϵ -Ga₂O₃): fabrication, structural, and electronic structure investigations // *International Nano Letters*. - 2020. - 10. - 71-79.
- [132] Knight, A.W., Kalugin, N.G., Coker, E., Ilgen, A.G. Water properties under nano-scale confinement // *Scientific Reports*. - 2019. - 9. - 8246.
- [133] Titman, J.M. Nuclear magnetic resonance in liquid metals and alloys // *Physics Reports*. - 1977. - 33(1). - 1-50.
- [134] Tokuhiro, T. Nuclear quadrupole relaxation of spin-32 // *Journal of Magnetic Resonance* (1969). - 1988. - 76(1). - 22-29.
- [135] Mehrer, H. *Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes*, - Springer Science & Business Media, 2007.
- [136] Carter, A., Wilson, C. Self diffusion in gallium // *Journal of Physics D: Applied Physics*. - 1968. - 1(4). - 515.
- [137] Evans, D.S., Prince, A. Thermal analysis of Ga-In-Sn system // *Metal Science*. - 1978. - 12(9). - 411-414.
- [138] Speckbrock, G., Kamitz, S., Alt, M., Schmitt, H., Low melting gallium, indium, and tin eutectic alloys, and thermometers employing same, U.S. Patent No. 6,019,509, 2000.
- [139] Liu, T., Sen, P., Kim, C.J. Characterization of Nontoxic Liquid-Metal Alloy Galinstan for Applications in Microdevices // *Journal of Microelectromechanical Systems*. - 2012. - 21(2). - 443-450.
- [140] Abragam, A. *The principles of nuclear magnetism*, - Oxford university press, 1961.
- [141] Podorozhkin, D.Y., Charnaya, E.V., Michel, D., Haase, J., Tien, C., Lee, M.K., Chang, L.J., Kumzerov, Y.A. Influence of size effects on the Knight shift of NMR lines in the gallium-indium alloy // *Physics of the Solid State*. - 2012. - 54(5). - 1104-1107.