

Санкт-Петербургский государственный университет

*На правах рукописи*

Подорожкин Дмитрий Юрьевич

**Исследование методом ядерного магнитного  
резонанса фазовых переходов и атомной подвижности  
в нанокпозиционных материалах**

Специальность 01.04.07-Физика конденсированного состояния

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор

Чарная Елена Владимировна

Санкт-Петербург - 2014

## Оглавление

<b>Введение</b>	<b>4</b>
<b>Глава 1. Обзор</b>	<b>13</b>
1.1. Сдвиг Найта	14
1.2. Спин-решеточная релаксация	23
1.3. Размерные эффекты при фазовых переходах	26
1.3.1. Фазовый переход плавление-кристаллизация	26
1.3.2. Сегнетоэлектрический фазовый переход	29
<b>Глава 2. Влияние ограниченной геометрии на сдвиг Найта в сплавах Ga-In и Ga-Sn</b>	<b>34</b>
2.1. Введение	34
2.2. Образцы и эксперимент	35
2.3. Величина сдвига Найта в исследованных образцах при комнатной температуре	39
2.4. Температурная зависимость сдвига Найта для галлий-индиевого сплава	50
2.5. Обсуждение изменений сдвига Найта в условиях наноконфайнмента	52
2.6. Заключение	55
<b>Глава 3. Исследование атомной подвижности в индий-галлиевом сплаве</b>	<b>56</b>
3.1. Введение	56
3.2. Образцы и описание эксперимента	57
3.3. Экспериментальные результаты	58
3.4. Интерпретация результатов	63
3.5. Поперечная релаксация	70
3.6. Заключение	73
<b>Глава 4. Исследование атомной подвижности в сплаве Ga-Sn</b>	<b>74</b>
4.1. Введение	74
4.2. Образцы и описание эксперимента	74
4.3. Экспериментальные результаты	75
4.4. Интерпретация результатов	82
4.5. Поперечная релаксация	88
4.6. Заключение	92

<b>Глава 5. Исследование подвижности и структурного перехода в наночастицах нитрита натрия, введённых в пористый оксид алюминия</b>	<b>93</b>
5.1. Введение.....	93
5.2. Описание образцов и эксперимента.....	94
5.3. Результаты экспериментальных исследований нитрита натрия в пористом оксиде алюминия.....	96
5.4. Обсуждение результатов для нитрита натрия в пористом оксиде алюминия.....	104
5.5. Заключение.....	110
<b>Заключение</b>	<b>111</b>
<b>Основные публикации по теме диссертации</b>	<b>114</b>
<b>Список цитируемой литературы</b>	<b>116</b>

## Введение

Одной из наиболее существенных проблем, стоящих перед современной физикой конденсированного состояния, является изучение особенностей физических свойств наноструктур и наноматериалов, связанных с понижением характерных размеров. В последнее время значительные усилия были направлены на исследования сегнетоэлектрических, металлических, полупроводниковых и магнитоупорядоченных низкоразмерных систем. Было показано, что в системах пониженной размерности многие статические и динамические свойства значительно изменяются по сравнению со свойствами соответствующих объемных материалов.

В частности, размерные эффекты влияют на фазовые переходы различной природы, приводя к смещению температур переходов, их размытию, изменениям в типах переходов и их последовательности. При понижении размеров может нарушаться структура материалов и возникать кристаллические модификации, ненаблюдаемые в объеме. Для низкоразмерных систем были выявлены изменения в атомной и молекулярной подвижности, как в жидком, так и в твердом состоянии, что сказывается на скорости диффузионных процессов.

Решение проблемы влияния размерных эффектов на физические свойства материалов имеет большое прикладное значение в связи с задачей миниатюризации приборов, устройств и элементов. Такая проблема особо остро стоит в области разработки новых методов передачи, записи и считывания информации, так как результатом ее решения может быть увеличение скорости и качества этих процессов.

Системы пониженной размерности можно создать, в частности, вводя исследуемые вещества в поры нанопористых матриц. В полученных таким образом нанокompозитах формируются ансамбли частиц, размеры, форма и свойства которых определяются геометрией пор, их связностью и степенью заполнения. У нанокompозитов на основе пористых матриц есть ряд преимуществ, в числе которых фиксированный размер частиц, задаваемый размерами пор, возможность создания упорядоченных (на основе опаловых матриц, молекулярных сит, пористого оксида алюминия) или наоборот хаотичных (на основе пористых стёкол) ансамблей наночастиц, экранирование от воздействия окружающей среды. Кроме того, для таких

нанокompозитов возможно использовать экспериментальные методики, разработанные для объёмных материалов. Наряду с преимуществами нанокompозитов на основе пористых матриц для исследования размерных эффектов, они представляют интерес как новый класс наноструктур, перспективных для практических применений. В связи с этим за последнее время количество публикаций, посвященных изучению нанопористых матриц, заполненных различными веществами, растет экспоненциально [1]. В том числе большое внимание уделяется изучению свойств введенных в поры сегнетоэлектрических и металлических материалов, связанных со структурными особенностями и изменениями атомной подвижности в условиях наноконфайнмента. Среди экспериментальных методов, используемых для исследований нанокompозитов на основе пористых матриц, выделяется метод ЯМР, достоинством которого является чувствительность к локальным изменениям в веществе в твердом и жидком состоянии [2,3].

Несмотря на большое количество исследований многие вопросы, относящиеся к области физики наноструктурированных материалов, по-прежнему далеки от решения и остаются открытыми. В частности, в [4,8-11] методом ЯМР было выявлено сильное замедление атомной подвижности в расплавленных металлах при понижении размеров частиц в порах, однако эксперименты проводились только для чистых металлов, а именно для индия и галлия, а также для галлий-индиевого сплава в порах одного типа пористых стекол с размером пор 5 nm. Галлий удобен тем, что он имеет два изотопа, со слегка различающейся распространенностью и спином  $3/2$ , но с разными магнитными и квадрупольными моментами, что облегчает интерпретацию экспериментальных результатов, построение теоретических моделей и расчёт необходимых характеристик, особенно при измерениях в разных магнитных полях. Эксперименты с галлий-индиевым сплавом могут дать дополнительные возможности для изучения влияния наноконфайнмента на атомную подвижность, что обусловлено наличием разных изотопов – галлия и индия. Однако эти возможности не были полностью реализованы в работе [9] из-за ограничений, связанных с использованием только одного типа нанокompозита и измерений в одном поле. При исследованиях расплавов металлов методом ЯМР в работах [4-9] было обнаружено изменение сдвига Найта в условиях наноконфайнмента, однако наблюдалось это только для описанных выше материалов, а также для чистых металлических ртути и олова. Как известно, сдвиг Найта является

очень важной характеристикой, поскольку содержит в себе информацию об электронных свойствах исследуемых материалов.

Также недавно были исследованы наночастицы нитрита натрия, введенные в связные сетки пор силикатных опалов и пористых стёкол (см. [12–17] и ссылки в них), а также в каналы силикатных молекулярных сит MCM-41 и SBA-15 (см. [17–19] и ссылки в этих работах). Результаты этих исследований противоречивы. В работах [12–15,17, 18] было выявлено существование сегнетоэлектричества в нитрите натрия в нанопорах с некоторым понижением температуры фазового перехода и сосуществование кристаллической фазы и фазы с быстрой атомной подвижностью [17, 18]. В то же время в работе [16] был сделан вывод об отсутствии сегнетоэлектричества в пористом стекле с нитритом натрия в порах, а в работе [20] сообщалось о резком росте подвижности для всего объема нитрита натрия в нанопористой матрице. Таким образом, несмотря на то, что для нитрита натрия в пористых матрицах было получено много данных, роль условий ограниченной геометрии в изменении его свойств остаётся недостаточно изученной. Можно ожидать, что введение нитрита натрия в другие пористые матрицы с геометрией пор, отличной от геометрии ранее использованных матриц, может привести к свойствам, отличным от тех, что наблюдались ранее, и прояснить дискуссионные вопросы возникновения сегнетоэлектричества и атомной подвижности.

Таким образом, значительный интерес представляет более детальное исследование атомной подвижности и сдвига Найта в галлий-индиевом сплаве для различных пористых матриц и в различных внешних полях и распространение исследований на другие металлические сплавы. Также большой интерес представляют исследования атомной подвижности и сегнетоэлектрического перехода в частицах сегнетоэлектрика  $\text{NaNO}_2$ , введённых в пористые матрицы, отличающиеся от применяемых ранее. Эти исследования составляют актуальную задачу физики конденсированного состояния.

В связи с этим целью настоящей диссертационной работы является изучение атомной подвижности и сдвига Найта в эвтектических сплавах Ga-In и Ga-Sn в условиях наноконфайнмента, а также исследование подвижности, плавления и структурного перехода в наночастицах нитрита натрия, введённых в пористый оксид алюминия с изолированными цилиндрическими порами.

В соответствии с целью диссертационной работы были поставлены следующие **задачи:**

1. Изучить влияние наноконфайнмента на сдвиг Найта и форму линий ЯМР для изотопов галлия и индия в сплавах Ga-In и Ga-Sn, введённых в различные пористые матрицы в разных магнитных полях.
2. Исследовать изменение атомной подвижности в жидком галлий-индиевом сплаве, введенном в пористые стёкла с размерами пор 200 nm и 5 nm, в различных магнитных полях в сравнении с объемными расплавами.
3. Исследовать атомную подвижность в сплаве Ga-Sn в условиях наноконфайнмента в различных магнитных полях при введении в следующие матрицы: пористые стёкла с размерами пор 7 nm и 18 nm, а также опаловые матрицы с диаметром шаров 210 nm.
4. Исследовать влияние наноконфайнмента на фазовые переходы (сегнетоэлектрический и плавление-кристаллизация), структуру и атомную подвижность в наночастицах нитрита натрия, введённых в пористый оксид алюминия.

Для решения поставленных задач необходимо проведение следующих **экспериментов:**

1. Измерения сдвигов Найта для двух изотопов галлия ( $^{71}\text{Ga}$  и  $^{69}\text{Ga}$ ) в жидких сплавах Ga-In и Ga-Sn и изотопа индия ( $^{115}\text{In}$ ) в жидком галлий-индиевом сплаве при комнатной температуре на спектрометрах Avance 400 и Avance 750 в магнитных полях 9.4 и 17.6 Т, соответственно.
2. Измерения температурной зависимости сдвига Найта  $^{71}\text{Ga}$  для расплава Ga-In, введенного в пористое стекло с размером пор 200 nm, в диапазоне температур от 400 К до полного замерзания галлий-индиевого сплава в порах в сравнении с температурной зависимостью для объёмного жидкого сплава.
3. Измерения скорости ядерной спиновой релаксации для двух изотопов галлия ( $^{71}\text{Ga}$  и  $^{69}\text{Ga}$ ) и изотопа индия ( $^{115}\text{In}$ ) в жидком сплаве Ga-In, введенном в пористые стёкла с порами 200 nm и 5 nm, а также в объёмном

галлий-индиевом сплаве при комнатной температуре на спектрометрах Avance 400 и Avance 750 в магнитных полях 9.4 и 17.6 Т, соответственно.

4. Измерения восстановления ядерной намагниченности после инверсии для двух изотопов галлия  $^{71}\text{Ga}$  и  $^{69}\text{Ga}$  в жидком сплаве Ga-Sn для четырёх образцов (сплава, введённого в поры опала с размером шаров 210 nm, сплава, введенного в пористые стёкла с размерами пор 18 nm и 7 nm, и объёмного Ga-Sn) при комнатной температуре на спектрометрах Avance 400 и Avance 750 в магнитных полях 9.4 и 17.6 Т, соответственно.
5. Измерения форм линий ЯМР для  $^{71}\text{Ga}$  и  $^{69}\text{Ga}$  в сплавах Ga-Sn и Ga-In, а также  $^{115}\text{In}$  в галлий-индиевом сплаве при введении сплавов в различные нанопористые матрицы.
6. Измерение температурной зависимости скорости восстановления продольной ядерной намагниченности и формы линии ЯМР для  $^{23}\text{Na}$  в наночастицах  $\text{NaNO}_2$ , введенных в пористый оксид алюминия, в температурном диапазоне от 295 до 520 К.

### **Научная новизна.**

1. Впервые проведены детальные исследования влияния наноконфайнмента на сдвиг Найта линий ЯМР галлия и индия для жидкого галлий-индиевого сплава, введенного в пористые стекла с размером пор 5 и 200 nm, а также линий ЯМР галлия для сплава Ga-Sn, введённого в опал с диаметром шаров 210 nm и пористые стёкла с размером пор 7 и 18 nm в магнитных полях 9.4 и 17.6 Т. Выявлено уменьшение сдвига Найта изотопов галлия и индия в условиях наноконфайнмента по сравнению с объёмным сплавом. Показано, что сдвиг Найта монотонно уменьшается при уменьшении размера пор. Впервые обнаружено различие сдвигов линий ЯМР галлия для ряда наноконфайнментов с порами 5 и 7 nm в магнитных полях 9.4 и 17.6 Т.
2. Впервые на основании измерений спин-решеточной релаксации в различных полях проведено детальное исследование изменения времени корреляции атомной подвижности в индий-галлиевом сплаве, введённом в пористые стёкла с размерами пор 5 nm и 200 nm, которое свидетельствует



о значительном замедлении атомной диффузии в условиях наноконфайнмента.

3. Впервые методом ЯМР проведено исследование атомной подвижности в сплаве Ga-Sn, введённом в различные нанопористые матрицы. Выявлено увеличение времени корреляции атомной подвижности в зависимости от размеров пор. Измерение в различных полях существенно повысило точность определения характеристик квадрупольной спин-решеточной релаксации ядер галлия, что позволило рассчитать уменьшение коэффициента диффузии в условиях ограниченной геометрии.
4. Впервые проведены исследования уширения линий ЯМР для  $^{71}\text{Ga}$  и  $^{69}\text{Ga}$  в жидких сплавах Ga-Sn и Ga-In, а также  $^{115}\text{In}$  в жидком галлий-индиевом сплаве при введении сплавов в различные нанопористые матрицы. Обнаружено уширение более чем на порядок величины по сравнению с объемными сплавами. Выделен вклад динамического уширения за счет увеличения квадрупольного вклада в спиновую релаксацию.
5. Впервые проведено детальное исследование атомной подвижности и фазовых переходов (сегнетоэлектрического и плавление-кристаллизация) в наночастицах нитрита натрия, введённых в пористый оксид алюминия. Обнаружено наличие разупорядоченной фазы наряду с упорядоченной, претерпевающей сегнетоэлектрический фазовый переход при температуре выше, чем в объёмном  $\text{NaNO}_2$ , в противоположность полученному для других типов пористых матриц [12–15, 17, 18]. Рассчитано время корреляции атомного движения для разупорядоченной фазы. Выявлено существенное понижение температуры плавления для нитрита натрия в пористом оксиде алюминия.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Сдвиг Найта линий ЯМР  $^{71}\text{Ga}$  и  $^{69}\text{Ga}$  для жидкого галлий-индиевого сплава, введенного в пористые стекла с размером пор 5 и 200 nm, и для сплава Ga-Sn, введённого в опал с диаметром шаров 210 nm и пористые стёкла с размером пор 7 и 18 nm, монотонно уменьшается по сравнению со сдвигом в объёмных сплавах в зависимости от размеров пор. Сдвиг Найта  $^{115}\text{In}$  в

жидком сплаве Ga-In, введенном в пористое стекло с размером пор 200 nm, уменьшается по сравнению со сдвигом в объемном сплаве.

2. Сдвиги Найта обоих изотопов галлия в галлий-индиевом сплаве, введенном в пористое стекло 5 nm, и  $^{71}\text{Ga}$  в сплаве Ga-Sn в порах 7 nm существенно различаются в магнитных полях 9.4 и 17.6 Т.
3. Спиновая релаксация галлия для жидких сплавов Ga-Sn и Ga-In и индия в жидком сплаве Ga-In в условиях ограниченной геометрии ускоряется за счет возрастания вклада квадрупольного механизма. Скорость релаксации растёт с уменьшением размера пор и увеличивается на порядок величины и более для сплавов в порах 5 и 7 nm.
4. Атомная подвижность в условиях наноконфайнмента в жидком галлий-индиевом сплаве, введенном в пористые стёкла с размерами пор 200 nm и 5 nm, и в жидком сплаве галлий-олово, введенном в пористые стёкла с размером пор 7 nm и 18 nm и в поры опала, замедляется. Время корреляции атомного движения увеличивается более, чем в десять раз, для наноконфайнментов с меньшими порами.
5. Ширина линий ЯМР для обоих изотопов галлия в сплавах Ga-Sn и Ga-In и для  $^{115}\text{In}$  в сплаве Ga-In существенно увеличивается при уменьшении размеров пор, что вызвано, в частности, увеличением квадрупольного вклада в релаксацию.
6. Нитрит натрия в порах оксида алюминия находится одновременно в двух фазах: объемноподобной кристаллической и разупорядоченной, с высокой подвижностью. Кристаллическая часть является сегнетоэлектриком и претерпевает фазовый переход при температуре на 5 К выше, чем в объемном нитрите натрия. Время корреляции атомного движения в разупорядоченной части имеет активационную температурную зависимость. Доля разупорядоченной части растёт с повышением температуры.
7. Температура плавления  $\text{NaNO}_2$  в порах оксида алюминия существенно понижается по сравнению с объемным нитритом натрия и равна 510 К.

**Научная и практическая значимость.**

Результаты работы представляют несомненный интерес и могут найти практическое применение при использовании эвтектических сплавов Ga-In и Ga-Sn в изготовлении различных наноустройств, печатных полупроводниковых схем, солнечных батарей, гибких электронных элементов для светодиодов, а также при изготовлении и использовании наноструктурированных сегнетоэлектрических композитов.

Полученные результаты могут быть использованы в учебном процессе в качестве частей лекционных курсов или практических работ, в частности, по исследованию влияния размерных эффектов на физические свойства наноструктурированных материалов.

Диссертация построена следующим образом. В **главе 1** представлен краткий обзор основных представлений, которые необходимы для анализа экспериментальных данных. Первая часть посвящена сдвигу Найта линий ЯМР в металлах и сплавах, а также его особенностям в условиях наноконфайнмента. Вторая часть посвящена ядерной спин-решеточной релаксации в жидких металлах. Рассматривается случай спин-решеточной релаксации за счет вкладов двух механизмов: взаимодействия ядерных дипольных моментов с электронами проводимости и взаимодействия ядерных квадрупольных моментов с динамическими градиентами электрических полей для ядер со спином  $I=3/2$ . В третьей части приведен краткий обзор теоретических подходов к рассмотрению влияния размерных эффектов на фазовые переходы в сегнетоэлектриках и на плавление.

**Глава 2** посвящена исследованию влияния ограниченной геометрии на сдвиг Найта в сплавах Ga-In и Ga-Sn, измеренный методом ЯМР. Представлены экспериментальные результаты исследований сдвига Найта линий ЯМР для галлий-индиевого сплава и сплава галлий-олово, введенных в пористые наноматрицы с различным размером пор, в двух различных полях: 9.4 и 17.6 Т. Это позволило выявить размерные зависимости в изменении сдвига Найта для сплавов, а также обнаружить зависимость сдвига Найта от величины магнитного поля для случая малых пор.

**Глава 3** посвящена исследованию атомной подвижности в галлий-индиевом сплаве. Представлены данные ЯМР-исследований спиновой релаксации в сплаве Ga-In состава 90 at.% Ga и 10 at.% In, введенном в пористые стёкла с размерами пор 200 nm и 5 nm, в двух магнитных полях, 9.4 Т и 17.6 Т. Детально описана модель, позволившая

разделить магнитный и квадрупольный вклады в релаксацию для двух изотопов галлия и одного изотопа индия, а также рассчитать времена корреляции атомного движения и квадрупольные константы для галлий-индиевого сплава, введенного в поры различного размера. В дальнейшем эта модель используется в **четвертой главе**, посвященной исследованию атомной подвижности в сплаве галлий-олово, введенном в различные пористые матрицы в различных магнитных полях, для разделения одновременных вкладов в релаксацию для двух изотопов галлия.

В **пятой главе** приведены результаты исследований влияния условий наноконфайнмента на сегнетоэлектрический фазовый переход и фазовый переход плавление-кристаллизация, структуру и атомную подвижность в наночастицах  $\text{NaNO}_2$ , введенных в пористый оксид алюминия. Измерения температурной зависимости ядерной спиновой релаксации и формы линии ЯМР для  $^{23}\text{Na}$  в наночастицах нитрита натрия, введенных в пористый оксид алюминия в температурном диапазоне от 295 до 520 К, позволили выявить сосуществование двух фаз нитрита натрия (разупорядоченной и упорядоченной) при температурах ниже температуры плавления объемного  $\text{NaNO}_2$ . Найдено, что упорядоченная часть претерпевает сегнетоэлектрический фазовый переход при температуре на 5 К выше, чем объемный  $\text{NaNO}_2$ . Для разупорядоченной части рассчитано время корреляции атомного движения.

**Заключение** содержит в себе основные результаты данной работы. В конце диссертации приведен список основных публикаций и список цитируемой литературы.

## Глава 1

### Обзор

В этой главе представлен краткий обзор теоретических моделей и представлений, которые необходимы для анализа экспериментальных данных. Первая часть посвящена сдвигу Найта в металлах и сплавах, а также его особенностям в условиях наноконфайнмента. Вторая часть посвящена спин-решеточной релаксации. После небольшого введения в основы, мы рассмотрим только случай спин-решеточной релаксации за счет вкладов двух механизмов: взаимодействия ядерных дипольных моментов с электронами проводимости и взаимодействия ядерных квадрупольных моментов с динамическими градиентами электрических полей для ядер со спином  $I=3/2$ . Рассматривается только случай быстрого атомного движения с одним временем корреляции, характерный для жидких образцов. Учитывается также влияние взаимодействия дипольных спинов с электронами проводимости. В третьей части приведен краткий обзор теоретических подходов к рассмотрению влияния размерных эффектов на фазовые переходы: сегнетоэлектрический переход и плавление.

Как было описано выше, все эксперименты, описанные в данной работе, проводились методом ЯМР. Явление ядерного магнитного резонанса было открыто в 1938 году Исааком Раби в молекулярных пучках, за что он был удостоен Нобелевской премии 1944 года. В 1946 году Феликс Блох и Эдвард Миллз Парселл получили ядерный магнитный резонанс в жидкостях и твердых телах (нобелевская премия 1952 года). С этого времени ЯМР оформился в один из наиболее мощных методов изучения структуры жидкостей и твердых тел и установления механизмов физических и химических процессов в конденсированных средах.

В частности, ЯМР является очень мощным инструментом для исследования различных свойств наноструктурированных материалов, поскольку, как отмечено выше, этот метод чувствителен к локальным изменениям в веществе в твердом и жидком состоянии [2,3].

### 1.1. Сдвиг Найта

Одной из важных характеристик является сдвиг Найта, поскольку он даёт ценную информацию об электронных свойствах вещества. Сдвигом Найта называется сдвиг резонансной частоты в проводящих средах, в основном обусловленный взаимодействием ядерных магнитных моментов с электронами проводимости. Как было показано в [21-22], преобладающий вклад в это взаимодействие вносит контактное скалярное взаимодействие, обусловленное присутствием спиновой плотности на ядре. При этом ядерный спин «чувствует» магнитное поле, создаваемое всеми электронами образца, поскольку электроны проводимости делокализованы. Для вычисления среднего поля, действующего на ядро, следует, таким образом, проводить усреднение по ансамблю. Сдвиг Найта для расплавов металлов с заполненными внутренними электронными оболочками в рамках общепринятых приближений [22] дается выражением

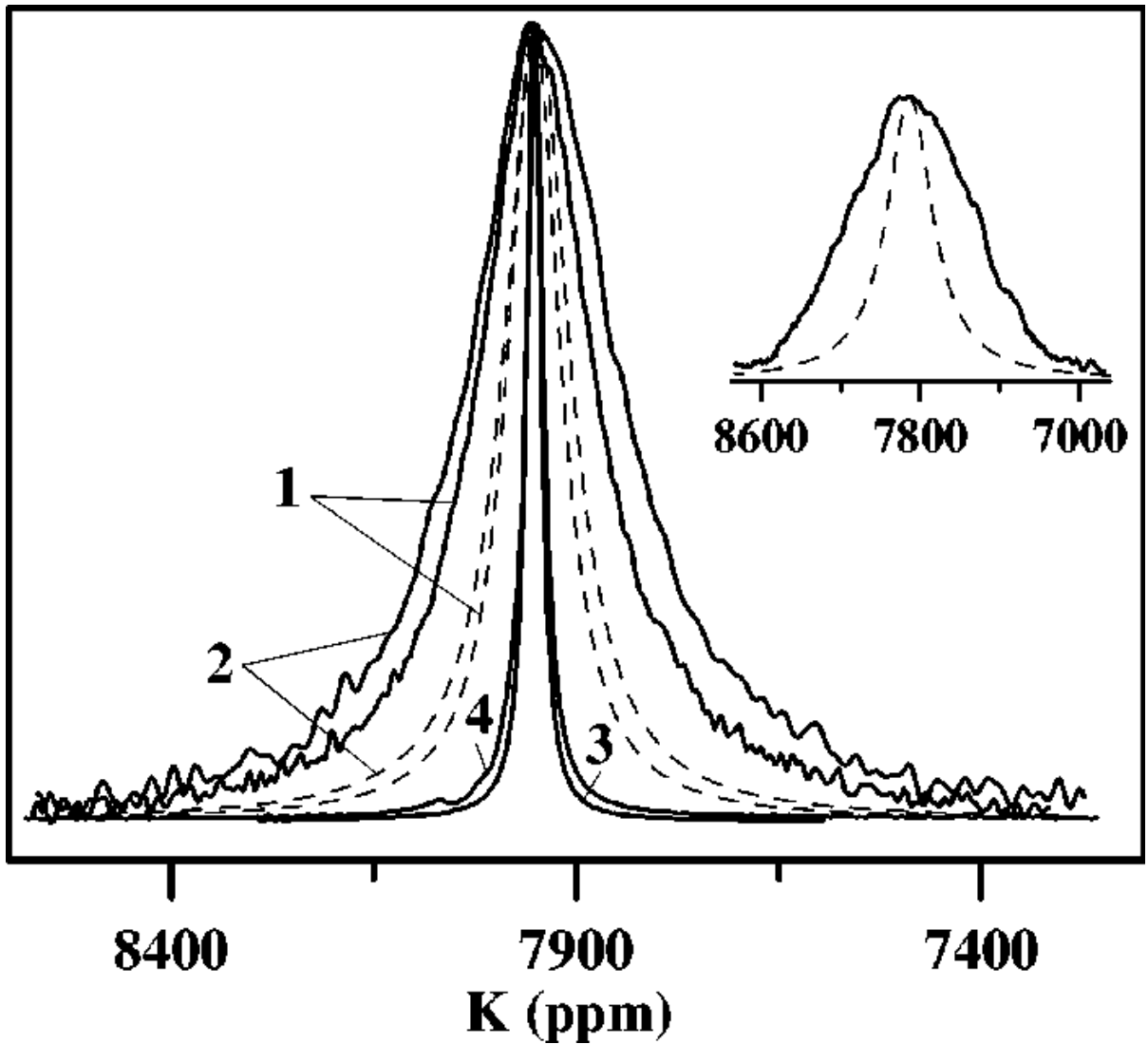
$$K_s = \frac{8}{3} \pi \chi_s \Omega \langle |\Psi_F(0)|^2 \rangle \quad (1.1)$$

где  $\chi_s$  — электронная восприимчивость,  $\Omega$  — объем, приходящийся на один атом,  $\langle |\Psi_F(0)|^2 \rangle$  — плотность вероятности  $s$ -электронов на поверхности Ферми в месте расположения ядра.

Таким образом, измерения сдвига Найта для металлов, согласно уравнению (1.1), дают информацию об электронной восприимчивости, а его измерения в условиях наноконфайнмента дают информацию о влиянии размерных эффектов на электронные свойства вещества.

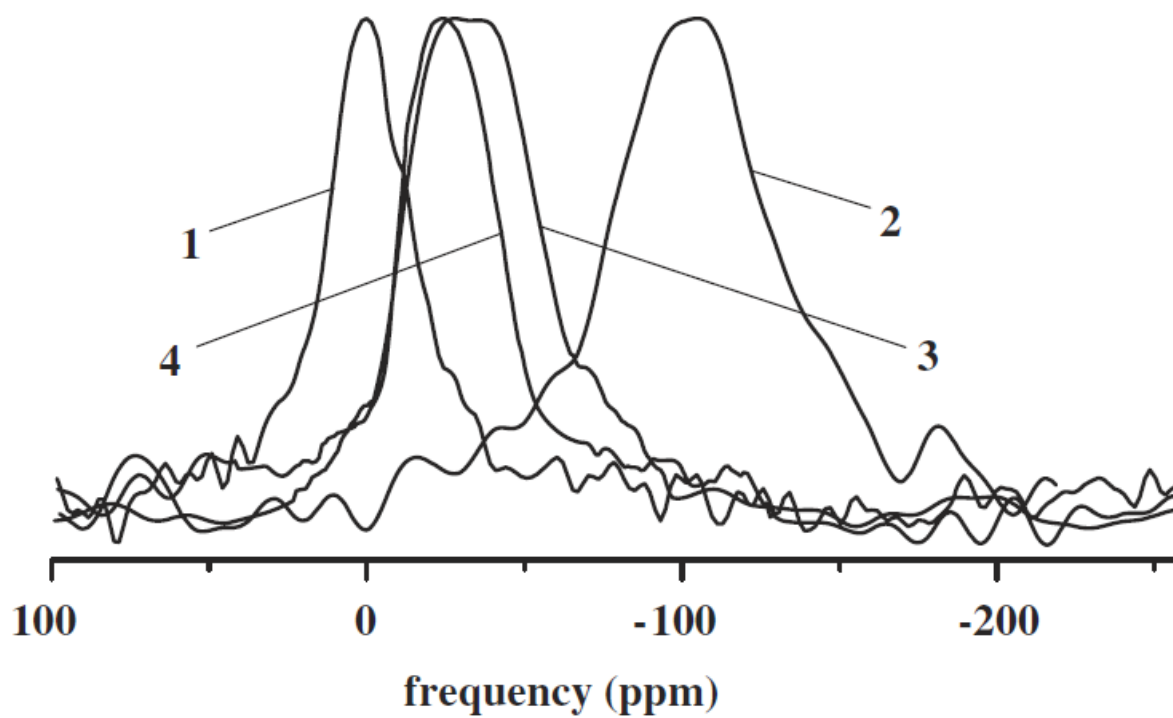
Сдвиг Найта в условиях наноконфайнмента исследовался для жидких металлов, таких как галлий, индий, олово и ртуть [5-8], а также для галлий-индиевого сплава [9]. В работе [5] исследовался сдвиг Найта для жидкого индия, введенного в опаловые матрицы с размеров шаров 240 nm и 210 nm (Opal-1 и Opal-2), а также в пористое стекло с размером пор 7 nm. Линии ЯМР для  $^{115}\text{In}$ , полученные в работе [5] приведены на рисунке 1.1. Как видно из вставки на графике, сдвиг Найта в порах обоих опалов был в пределах экспериментальной погрешности таким же, как и в объёмном случае, в то время как сдвиг Найта в порах пористого стекла 7 nm уменьшался примерно на 100 ppm, что составляет около 1 % от величины сдвига в объёмном жидком индии.

На рисунках 1.2 и 1.3. приведены результаты исследований сдвига Найта для жидких олова и ртути, введенных в нанопористые матрицы, полученные в работе [7]. В качестве матриц использовались опаловая матрица с радиусом октаэдрических и тетраэдрических пор 30 nm и 18 nm, соответственно, а также пористые стекла с

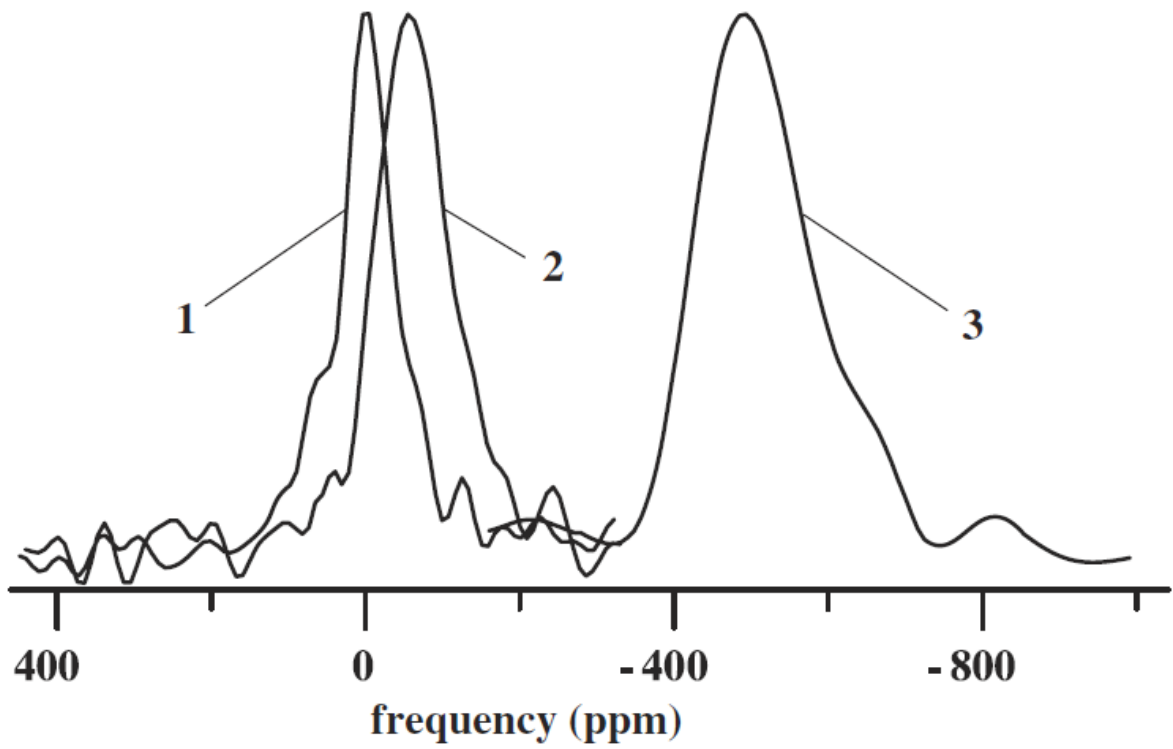


**Рис. 1.1.** Линии ЯМР для  $^{115}\text{In}$  в порах опалов Opal-2 (1) и Opal-1 (2), для объемного индия (3) и жидкого индия на поверхности Opal-1 (4). На вставке показана линия ЯМР для  $^{115}\text{In}$  в пористом стекле. Пунктирные линии соответствуют теоретическим линиям. График взят из работы [5]





**Рис. 1.2.** Линии ЯМР  $^{119}\text{Sn}$  для объёмного олова (1), олова в порах пористого стекла (2) и опала с фактором заполнения 85 % (3) и 40 % (4).



**Рис. 1.3.** Линии ЯМР  $^{199}\text{Hg}$  для объёмной ртути (1), ртути в порах опала (2) и пористого стекла (3).

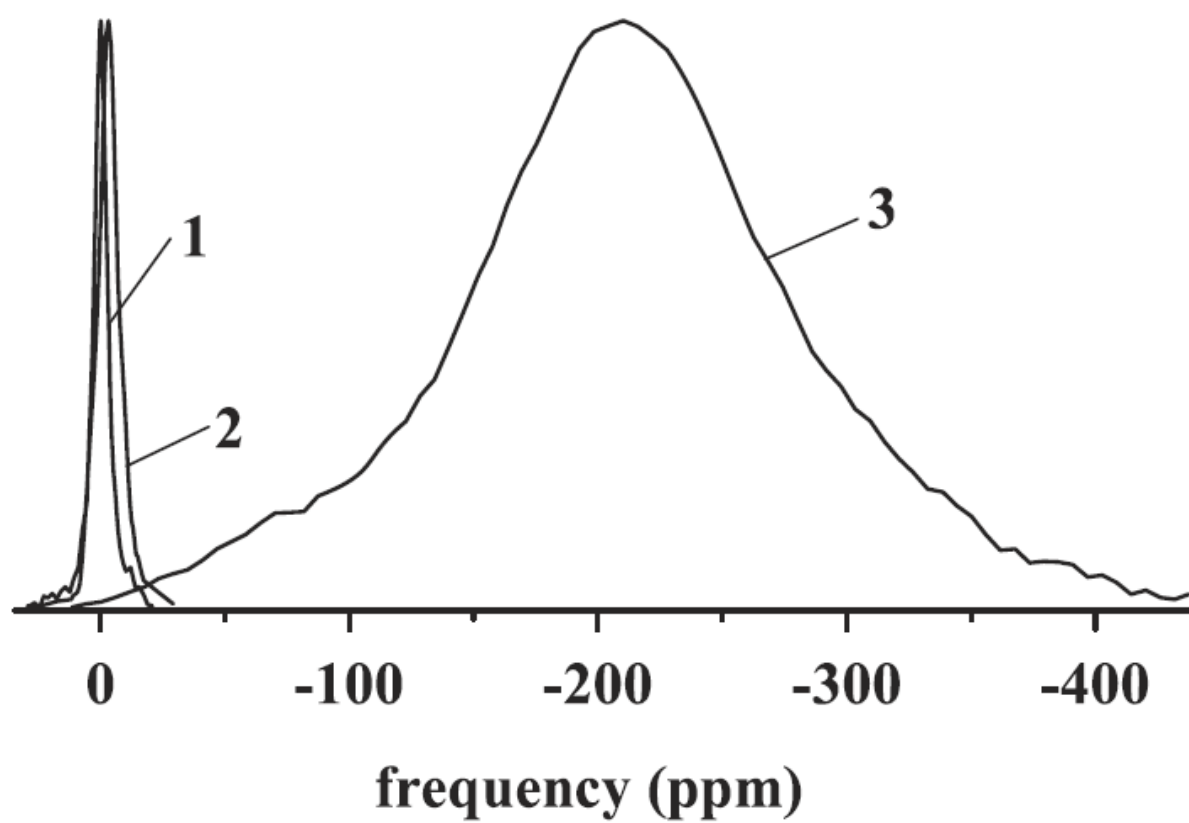
радиусом пор 3 nm и 4 nm. Как видно из графиков, линии ЯМР для всех образцов смещались по сравнению с объемными случаями. Разница увеличивалась с уменьшением размеров пор.

В работе [6] исследовались сдвиги Найта для двух изотопов галлия  $^{71}\text{Ga}$  и  $^{69}\text{Ga}$  в жидком галлии, введенном в различные нанопористые матрицы. В качестве матриц использовались пористые стёкла с различными размерами пор, приготовленные различными способами, а также опаловые матрицы. В таблице 1.1. представлены результаты, полученные в работе [6]. Как видно из таблицы, сдвиг Найта в целом уменьшался с уменьшением размера пор.

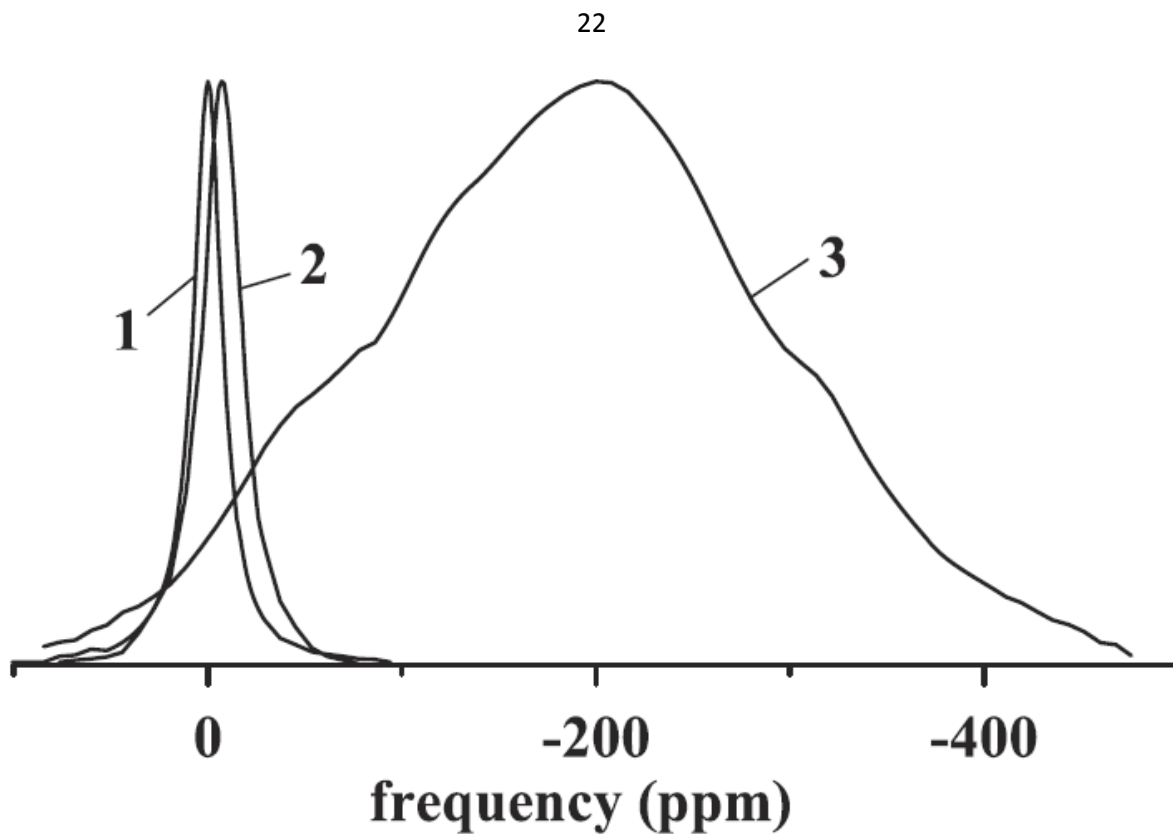
Исследования галлий-индиевого сплава, введенного в пористое стекло с размером пор 5 nm [9] также выявили изменение сдвига Найта для двух изотопов галлия  $^{71}\text{Ga}$  и  $^{69}\text{Ga}$ , а также для  $^{115}\text{In}$ . Линии ЯМР, полученные в [9] для  $^{71}\text{Ga}$  и  $^{115}\text{In}$ , приведены на Рисунках 1.4 и 1.5.

Sample	Bulk	Porous glasses						Vycor glass	Opals	
Pore size (nm)		3.5	4	5	8	200 (8 nm)	200 (200 nm)	6	100 <sup>a</sup>	250 <sup>a</sup>
$\Delta K$ (ppm)	0	192	137	74	54	74	17	143	71	14
$dK/dT$ (ppm K <sup>-1</sup> )	-0.29	-0.58	-0.77	0 <sup>b</sup>	-0.32	-0.76	-0.66 <sup>b</sup>	-0.22	-0.46	-0.31

**Таблица 1.1.** Изменение сдвига Найта  $\Delta K$  относительно сдвига Найта в объёмном галлии [6].



**Рис. 1.4.** Линии ЯМР  $^{71}\text{Ga}$  для галлий-индиевого сплава в объеме (1), в порах 5 нм (3) и на поверхности образца (2).



**Рис. 1.5.** Линии ЯМР  $^{115}\text{In}$  для галлий-индиевого сплава в объеме (1), в порах 5 нм (3) и на поверхности образца (2).

## 1.2. Спин-решеточная релаксация.

Атомная подвижность является одной из самых важных характеристик веществ в жидком состоянии. Для исследования в настоящей диссертации применяется метод исследования спин-решеточной релаксации. Следует подчеркнуть, что для исследования наших образцов применим только этот метод. Градиентная техника, которая применима для неметаллических жидкостей, в нашем случае не подходит из-за малых времен релаксации [23,24]. С другой стороны, рассеяние нейтронов тоже не подходит, как было показано в работе [11] для галлия в тонких пленках.

Система ядерных спинов, выведенная из равновесия, например, радиочастотным импульсом, возвращается в исходное состояние по прошествии определенного времени. Процесс установления равновесия между спиновой системой и «решеткой» называется спин-решеточной релаксацией. Этот процесс в большинстве случаев описывается временем спин-решеточной релаксации  $T_1$ . Под «решеткой» следует понимать резервуар, включающий в себя тепловые движения атомов или молекул как в твердых телах, так и в жидкостях, с теплоёмкостью гораздо большей, чем теплоёмкость спиновой системы. Большая теплоёмкость «решетки» гарантирует то, что её температура остаётся постоянной в процессе релаксации. Спин-решеточная релаксация происходит за счёт возникновения переменных магнитных и электрических полей вследствие колебаний кристаллической решетки для твердых тел и молекулярного движения (переориентация, трансляция) в твердых телах и жидкостях. Эти движения включают в себя также вращения одиночных молекул, их относительное движение, перемещение групп атомов между молекулами из-за химического обмена. Переменные магнитные и электрические поля взаимодействуют с дипольными и квадрупольными моментами ядер и индуцируют переходы между спиновыми уровнями.

Для наблюдения спин-решеточной релаксации самыми распространенными являются методики наблюдения временной зависимости восстановления намагниченности после полного насыщения и после инверсии. Мы использовали процедуру наблюдения восстановления ядерной намагниченности после 180-градусного инвертирующего импульса, который обычно используется для жидких образцов.

В нашей работе мы рассматриваем случай релаксации в жидких металлах и расплавах, в которых спиновая релаксация происходит за счет двух основных

взаимодействий: взаимодействия ядерных магнитных диполей с электронами проводимости и взаимодействия электрических квадрупольных моментов с динамическими градиентами электрических полей, возникающими из-за движения атомов (см. [58] и ссылки в ней). Кроме того, на основе такой же теоретической модели рассматривается спин-решеточная релаксация для разупорядоченной части нитрита натрия в нанопористой матрице.

Интерпретация наших экспериментальных результатов основана на работе Пола Хаббарда [26], в которой автор описывает функцию релаксации в случае квадрупольных связей.

В этой работе показано, что для спина  $I=3/2$  продольная квадрупольная релаксация после  $\theta$ -градусного импульса описывается суммой двух экспонент.

$$\langle M_z \rangle - \langle M_z \rangle^T = \langle M_z \rangle^T (\cos \theta - 1) \left[ \frac{4}{5} \exp(-a_1 t) + \frac{1}{5} \exp(-a_2 t) \right], \quad (1.2)$$

где

$$a_1 = 2(eQ/\hbar)^2 J_{-22}(2\omega_0)$$

$$a_2 = -2(eQ/\hbar)^2 J_{-11}(2\omega_0)$$

$\langle M_z \rangle^T$  - равновесная намагниченность,  $Q$ - квадрупольный момент ядер,  $e$  - заряд электрона,  $\omega_0$  - частота ларморовской прецессии в магнитном поле  $B_0$ .  $J_{lk}(\omega)$ - спектральная плотность

$$J_{lk}(\omega) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} C_{lk}(t) \exp(i\omega t) dt \quad (1.3)$$

$C_{lk}(t)$  - функция корреляции



Если использовать простую модель  $\exp(-t/\tau_c)$  для функции корреляции [26], то экспоненты в выражении 1.2 можно переписать в виде  $-\frac{C\tau_c t}{(1+k^2\omega_0^2\tau_c^2)}$ , где  $k=1, 2$ . Здесь  $\tau_c$  - время корреляции.

В случае быстрого атомного движения, для которого применимо приближение экстремального сужения  $\omega_0\tau_c \ll 1$ , экспоненты в уравнении 1.2 сводятся к  $-Ct\tau_c$  [27]. Здесь  $C$ - квадрупольная константа, которая зависит от структуры исследуемого материала и пропорциональна  $Q^2$ . Процесс восстановления ядерной намагниченности описывается одной экспонентой и в этом случае  $C\tau_c$  имеет смысл обратного времени квадрупольной спин-решеточной релаксации  $T_{1q}^{-1}$ :

$$C\tau_c = 1/T_{1q} \quad (1.4)$$

В нашем случае необходимо также учитывать магнитный вклад в релаксацию. Как известно [21], магнитная релаксация является одноэкспоненциальной и характеризуется временем магнитной релаксации  $T_{1m}$ . Тогда выражение для полной релаксации, в соответствии с [10], может быть записано следующим образом.

$$\frac{M(t)}{M_0} = 1 - 2 \left[ \frac{4}{5} \exp\left(-\frac{C\tau_c t}{1+4\omega_0^2\tau_c^2}\right) + \frac{1}{5} \exp\left(-\frac{C\tau_c t}{1+\omega_0^2\tau_c^2}\right) \right] \exp\left(-\frac{t}{T_{1m}}\right) \quad (1.5)$$

где  $M(t)$  и  $M_0$  - зависящая от времени и равновесная намагниченности, соответственно,  $e$ -заряд электрона,  $\omega_0$  - ларморовская частота,  $C$  и  $\tau_c$  -квадрупольная постоянная и время корреляции, соответственно. Эта формула соответствует случаю полной инверсии.

В нашей работе мы используем уравнение 1.5 для анализа экспериментальных данных для спин-решеточной релаксации галлия в сплавах галлий-индий и галлий-олово а также для натрия в нитрите натрия.

Как показано в работе [26], квадрупольное и магнитное спиновые взаимодействия оказывают влияние также на поперечную релаксацию, что является основной причиной уширения экспериментальных линий в большинстве жидкостей.

Для того, чтобы оценить теоретический вклад в уширение линий ЯМР мы используем следующее выражение для поперечной релаксации [9,26]:

$$B_1(t) = \exp\left(\frac{-t}{T_{1m}}\right) \cdot \left[ \frac{3}{5} \exp\left[\frac{-C \cdot t}{2} \cdot \left(\tau + \frac{\tau}{1 + \omega_0^2 \cdot \tau^2}\right)\right] + \frac{2}{5} \exp\left[\frac{-C \cdot t}{2} \cdot \left(\frac{\tau}{1 + 4 \cdot \omega_0^2 \cdot \tau^2} + \frac{\tau}{1 + \omega_0^2 \cdot \tau^2}\right)\right] \right] \quad (1.6)$$

### 1.3 Размерные эффекты при фазовых переходах

ЯМР также использовался для исследования сегнетоэлектриков введенных в пористые матрицы для наблюдения сегнетоэлектрических ф.п., процессов плавления-кристаллизации и атомной подвижности. Большие возможности открывают измерения спин-решеточной релаксации, что обусловлено высокой чувствительностью релаксации к сегнетоэлектрическому фазовому переходу и динамике решетки в объемном  $\text{NaNO}_2$  (см [28] и ссылки в ней)

Ниже приведен краткий обзор теоретических подходов к рассмотрению влияния размерных эффектов на фазовые переходы в сегнетоэлектриках и на фазовый переход плавление-кристаллизация.

Для анализа экспериментальных данных особенностей физических свойств наночастиц в порах при фазовых переходах (плавление-кристаллизация и структурные) обычно используются теоретические модели, разработанные для изолированных малых частиц.

#### 1.3.1 Фазовый переход плавление-кристаллизация.

Первые идеи о размерных эффектах на малые частицы были выдвинуты П. Павловым в 1909 г [29, 95]. Он предложил рассматривать плавление как тройную точку, в которой находятся в равновесии твердое тело, расплав и пар. Для малых частиц он предложил учесть энергию поверхности в связи с увеличившимся отношением поверхность-объем. При этом анализировалась энергия тонкого слоя на поверхности сферической малой частицы. Плавление этого слоя моделировалось как перенос тонкого слоя с твердой частицы на жидкую с тем же самым радиусом:

Для этого процесса закон сохранения энергии запишется в виде

$$4\pi R^2 \gamma_{sv} + 4\pi R^2 \gamma_{lv} + N' \mu_s = 4\pi (R + \delta)^2 \gamma_{lv} + N' \mu_l + 4\pi (R - \delta)^2 \gamma_{sv}, \quad (1.7)$$

где  $\gamma_{sv}$  и  $\gamma_{lv}$  – коэффициенты поверхностного натяжения на границе раздела твердое тело-пар и жидкость-пар, соответственно,  $N'$  – число частиц в слое,  $\delta$  – толщина слоя,  $\mu_s$  и  $\mu_l$  – химический потенциал твердого тела и жидкости, соответственно. В этом выражении пренебрегается различием плотностей твердого тела и жидкости.

В результате вычислений получается следующее выражение:

$$\frac{\Delta T}{T_b} = \frac{2(\gamma_{sv} - \gamma_{lv})}{L\rho R}, \quad (1.8)$$

Полученное соотношение связывает изменение температуры плавления малой частицы относительно точки плавления объемного материала с размером частицы. Поскольку обычно  $\gamma_{sv} > \gamma_{lv}$ , то полученное соотношение предсказывает понижение температуры плавления с уменьшением радиуса частицы.

Позднее Семенченко рассмотрел плавление малой частицы, находящейся в расплаве и получил для температуры плавления [30]

$$T_m = T_b \exp\left(-\frac{2\gamma_{sl}}{\rho LR}\right),$$

которое приблизительно записывается как

$$\frac{\Delta T}{T_b} = \frac{2\gamma_{sl}}{L\rho R}. \quad (1.9)$$

Часто для интерпретации изменения температуры плавления малой частицы исходят из уравнения Гиббса-Томпсона, что приводит к выражению (см., например, [31-32]):

$$\frac{\Delta T}{T_b} = \frac{2\gamma_{sl}}{L\rho R}.$$

В ряде работ предлагалось писать закон сохранения энергии частицы до и после плавления, что приводит к выражению [33]:

$$\frac{\Delta T}{T_b} = \frac{3(\gamma_{sv} - \gamma_{lv})}{L\rho R}. \quad (1.10)$$

В более продвинутых моделях плавления предусматривалось образование расплавленного слоя на поверхности малой частицы.

В результате для связи температуры плавления от толщины слоя в работе [34] было получено следующее выражение:

$$L\rho \frac{\Delta T}{T_b} = \frac{2\gamma_{sl}}{R-\delta} \left(1 - e^{-\frac{\delta}{\xi}}\right) + (\gamma_{sv} - \gamma_{lv} - \frac{(R-\delta)^2}{R^2} \gamma_{sl}) \frac{R^2}{(R-\delta)^2} \frac{e^{-\frac{\delta}{\xi}}}{\xi} \quad (1.11)$$

Плавление начинается при  $\delta=0$ , когда

$$L\rho \frac{\Delta T}{T_b} = (\gamma_{sv} - \gamma_{lv} - \gamma_{sl}) \frac{1}{\xi}. \quad (1.12)$$

где  $\xi$  длиной экстраполяции, которая учитывает скорость убывания влияния твердого тела на свойства границы раздела жидкость-пар

Полученное соотношение предсказывает понижение плавления при условии

$$\gamma_{sv} - \gamma_{lv} - \gamma_{sl} > 0$$

и возрастание при условии

$$\gamma_{sv} - \gamma_{lv} - \gamma_{sl} < 0.$$

Кроме того, температура плавления должна быть меньше, чем температура плавления без образования жидкого слоя. Таким образом

$$(\gamma_{sv} - \gamma_{lv} - \gamma_{sl}) \frac{1}{\xi} > \frac{2(\gamma_{sv} - \gamma_{lv})}{R}.$$

Полученное условие налагает ограничение на минимальный размер частицы, которая плавится с образованием жидкого слоя на поверхности. Отметим, что это условие никогда не может выполняться при условии  $\gamma_{sv} - \gamma_{lv} - \gamma_{sl} < 0$ . И, следовательно, модель не предсказывает повышения температуры плавления с образованием жидкого слоя.

### 1.3.2. Сегнетоэлектрический фазовый переход.

Много работ было посвящено теоретическому описанию сегнетоэлектрического фазового перехода в тонких пленках (см., например, [35-38] и ссылки в них). Теоретическое описание сегнетоэлектрического фазового перехода в малых частицах развито значительно меньше. В литературе есть работы, в которых описание размерных эффектов было обобщено с тонких плёнок на изолированные сферические и цилиндрические наночастицы [39,40], а также ансамбль наночастиц в мезопористых матрицах [41]. В этом параграфе мы сначала рассмотрим сегнетоэлектрический фазовый переход в изолированных наночастицах, а затем в наночастицах, введенных в пористые матрицы.

Для изолированных наночастиц были разработаны феноменологическая модель (основанная на теории Ландау) влияния размерных эффектов [39, 42] и теория, основанная на модели Изинга [40]. Результаты, полученные с помощью этих теорий, хорошо согласуются друг с другом для сегнетоэлектрических частиц. Они показывают, что свойства малых частиц изменяются в сравнении с объемными материалами. Температура фазового перехода сдвигается по сравнению с температурой в объемном случае, поляризация уменьшается при уменьшении размеров частиц и в конечном итоге исчезает совсем, из-за распределения размеров частиц происходит размытие фазового перехода. Обе теории были частично подтверждены результатами экспериментальных исследований (см, например, [43-47]).

Как упоминалось ранее, теоретические модели для малых частиц являются обобщением теории, развитой для тонких пленок. Феноменологическая модель, основанная на теории Ландау, была разработана с помощью добавления поверхностного вклада в выражение для свободной энергии  $F$ . В статьях [39, 42, 48] для свободной энергии  $F$  использовалось следующее выражение

$$F = \int \left[ \frac{1}{2} A(T - T_{\infty}) P_s^2 + \frac{1}{4} B P_s^4 + \frac{1}{6} C P_s^6 + \frac{1}{2} D (\nabla P_s)^2 \right] dV + \int \frac{1}{2} D \delta^{-1} P_s^2 dS, \quad (1.13)$$

где  $P_s$ - спонтанная поляризация,  $T_{\infty}$  - температура Кюри для объемного случая,  $\delta$  -длина экстраполяциии, характеризующая поведение спонтанной поляризации на поверхности.

На рис 1.6 и 1.7. приведены графики пространственного распределения поляризации для сферической частицы с положительным и отрицательным  $\delta$ ,

соответственно [42]. В случае  $\delta > 0$ , поляризация на поверхности уменьшается по сравнению с поляризацией в объемном образце, а в случае  $\delta < 0$  -увеличивается. При уменьшении температуры, поляризация в центре частицы приближается к поляризации в объемном случае и разница между её значением в центре и на поверхности возрастает. В случае  $\delta < 0$ , поляризация может существовать выше температуры Кюри.

В результате сравнения теоретических и экспериментальных результатов для титаната бария, авторы статьи [42] описали зависимость температуры Кюри следующим эмпирическим уравнением:

$$T_c = T_{c\infty} - \frac{6D}{\delta Ad} \quad (1.14)$$

Уравнение 1.14 имеет похожую форму с эмпирическим выражением  $T_c = T_{c\infty} - \frac{Const}{d - d_{crit}}$ , которая была получена ранее другими авторами [43-45].

Для описания размерных эффектов для наночастиц в пористых матрицах часто можно использовать модель, разработанную для изолированных частиц. Однако в работах [49,12, 17, 18] было показано, что свойства некоторых материалов, введенных в нанопористые матрицы, не соответствуют теоретическим оценкам, сделанным с помощью теории для изолированных наночастиц. Например, температура фазового перехода в некоторых случаях смещается по сравнению с объёмным случаем, а в других она оказывается близка к температуре фазового перехода в объемных материалах.

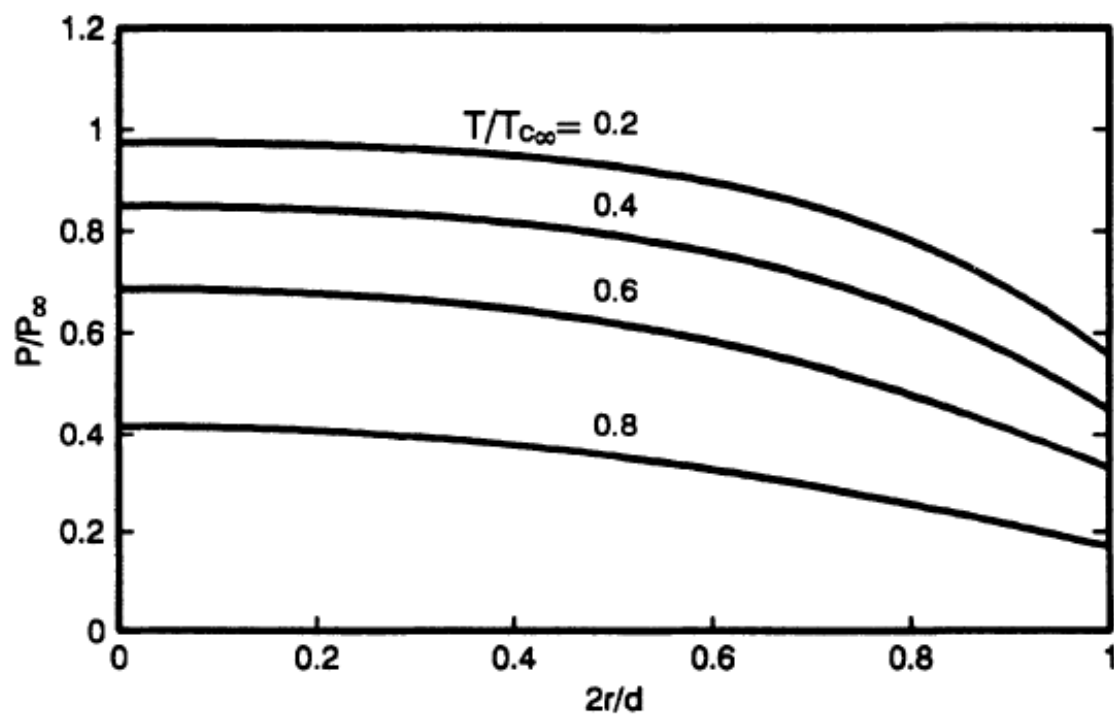
Ввиду дальнедействующего характера электрических сил, можно предположить, что на частицы в порах, оказывают значительное влияние частицы из соседних пор [41].

В результате, в рамках сделанных в работе приближений, было получено следующее выражение для температуры фазового перехода в нанопористых матрицах.

$$T_c' = T_c(V_0) - \frac{2KV_0g^2}{\alpha_0}, \quad (1.15)$$

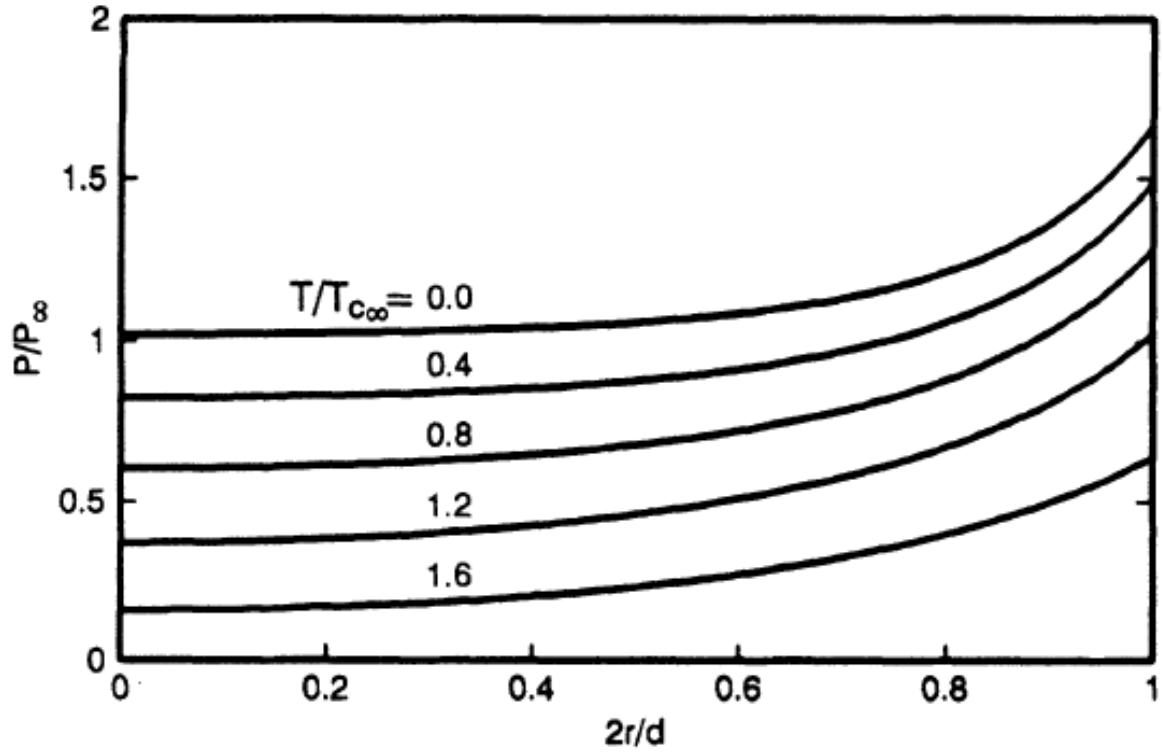
где коэффициент  $\alpha_0 > 0$ ,  $V_0$ -объем изолированной частицы,  $K$  – величина, учитывающая геометрию пор и направление поляризации,  $g$  – коэффициент, учитывающий влияние деполяризации.

Оценка коэффициента  $K$ , который приводит к изменению  $T_c'$  в сравнении с температурой фазового перехода для изолированных малых частиц, может быть сделана для некоторых конкретных видов пористых матриц [41].



**Рис. 1.6.** Пространственное распределение поляризации в сферической частице в случае положительной длины экстраполяции  $\delta=15$  [42].





**Рис. 1.7.** Пространственное распределение поляризации в сферической частице в случае отрицательной длины экстраполяциии  $\delta = -15$  [42].

## Глава 2

### Влияние ограниченной геометрии на сдвиг Найта

#### в сплавах Ga-In и Ga-Sn

##### 2.1. Введение

Интерес к особенностям физических свойств и структуры различных веществ, введенных в нанопористые матрицы, постоянно растет [50]. С одной стороны, это связано с тем, что исследования веществ в ограниченной геометрии дают информацию о различных размерных эффектах, обусловленных малым размером пор и, следовательно, малым размером частиц в порах. С другой стороны, нанокпозиционные материалы на основе пористых матриц являются перспективными для практических приложений, что также стимулирует их изучение.

Большое количество экспериментальных исследований было проведено методами ЯМР, поскольку этот метод чувствителен к локальным изменениям в веществе в твердом и жидком состоянии [2,3]. В частности, было показано, что условия наноконфайнмента существенно сказываются на сдвиге Найта линии ЯМР в расплавах ряда металлов [4–8]. Для легкоплавких металлов, таких как галлий, индий, ртуть и олово, было обнаружено уменьшение сдвига Найта в расплавах, введенных в пористые стекла и опалы, с уменьшением размера пор. В [9] аналогичное уменьшение наблюдалось для галлия и индия в жидком галлий-индиевом сплаве. Поскольку сдвиг Найта пропорционален магнитной восприимчивости электронов, уменьшение сдвига Найта свидетельствует об уменьшении электронной восприимчивости в условиях ограниченной геометрии. Этот факт представляется важным, поскольку он показывает изменение распределения электронной плотности для расплавов металлов в нанопорах. До настоящего времени размерные эффекты в сдвиге Найта для жидких сплавов (сплава индий-галлий) исследовались только в одном магнитном поле - в поле 9.4 Т, соответствующем спектрометрам ЯМР, имеющим частоту 400 МГц для протонов. В настоящей работе проведены исследования сдвига Найта линий ЯМР для галлий-индиевого сплава и сплава галлий-олово, введенных в пористые наноматрицы с

различным размером пор, в двух различных полях: 9.4 и 17.6 Т. Это позволило выявить размерные зависимости в изменении сдвига Найта для сплавов, а также обнаружить зависимость сдвига Найта от величины магнитного поля для случая малых пор. В качестве нанопористых матриц для галлий-индиевого сплава были использованы два вида пористых стекол с различным размером пор, а для сплава галлий-олово использовались два вида пористых стекол, а также опаловая матрица. Результаты исследований сравнивались с результатами для объемных сплавов. Исследования проводились для двух изотопов галлия,  $^{71}\text{Ga}$  и  $^{69}\text{Ga}$ , а также для  $^{115}\text{In}$ .

## 2.2. Образцы и эксперимент.

В качестве нанопористых матриц были использованы пористые стекла со средним размером пор  $d = 5$  и  $200$  nm для галлий-индиевого сплава, а для сплава галлий-олово использовались пористые стекла со средним размером пор  $d = 7$  и  $18$  nm, а также опал, представляющий собой плотную упаковку шаров из аморфного кремнезема  $\text{SiO}_2$  диаметром  $D = 210$  nm с двумя типами полостей между касающимися шарами. Диаметр пор для пористых стекол определялся методом ртутной порометрии. Размер полостей в опаловой матрице определяется геометрией плотной упаковки шаров: октаэдрические полости (О-полости) имеют характерный размер  $d_o = 86$  nm и тетраэдрические полости (Т-полости) имеют размер  $d_t = 48$  nm. Каналы, соединяющие поры между собой, имеют наименьший размер  $d_b = 31$  nm. При спекании опаловых матриц, однако, происходит незначительное уменьшение размеров полостей обоих типов.

Ga-In сплав состава 90 at.% Ga и 10 at.% In и сплав Ga-Sn состава 80 wt% Ga и 20 wt% Sn вводились в поры под давлением при комнатной температуре. После заполнения пор поверхность матриц очищалась, и вырезались образцы для исследований размером около  $0.2 \text{ cm}^3$ . Затем поверхность образцов очищалась снова от остатков объемного сплава. Фактор заполнения пор определялся по взвешиванию до и после заполнения и составлял около 70 % для пористых стёкол со средним размером пор  $d = 5$  и  $200$  nm, а также для опала и около 80 % для пористых стёкол со средним размером пор  $d = 7$  и  $18$  nm. Для сравнения исследовались объемные Ga-In и Ga-Sn сплавы того же состава. В соответствии с фазовыми диаграммами [51-52], представленными на рисунках 2.1-2.2, сплавы Ga-In и Ga-Sn кристаллизуются с образованием стабильной модификаций

$\alpha$ -Ga и практически чистых фаз индия или олова. При специальных режимах охлаждения возможно образование метастабильной фазы  $\beta$ -Ga, фазовые диаграммы для которой также представлены на Рис 2.1-2.2. Температура ликвидуса для галлий-индиевого сплава данного состава, близкого к эвтектической точке, согласно Рис 2.1 равна приблизительно 20°C. Температура солидуса равна 15.3 °C для  $\alpha$ -Ga и -28.8 °C для  $\beta$ -Ga [51]. Для сплава галлий-олово, также близкого к эвтектической точке, температура ликвидуса согласно фазовой диаграмме (Рис 2.2), приведенной в [52], составляет приблизительно 50°C. . Температура солидуса равна 26.6 °C для  $\alpha$ -Ga и -23.38 °C для  $\beta$ -Ga. Однако, как следует из проведенных исследований, при заполнении пор температура ликвидуса для обоих сплавов понижается в соответствии с имеющимися экспериментальными данными для плавления других металлов и сплавов (см [53-55] и ссылки в них), так что при комнатной температуре оба сплава в порах находятся в состоянии расплава. Это также согласуется с результатами акустических исследований галлий-индиевого сплава данного состава, представленными в работе [56].

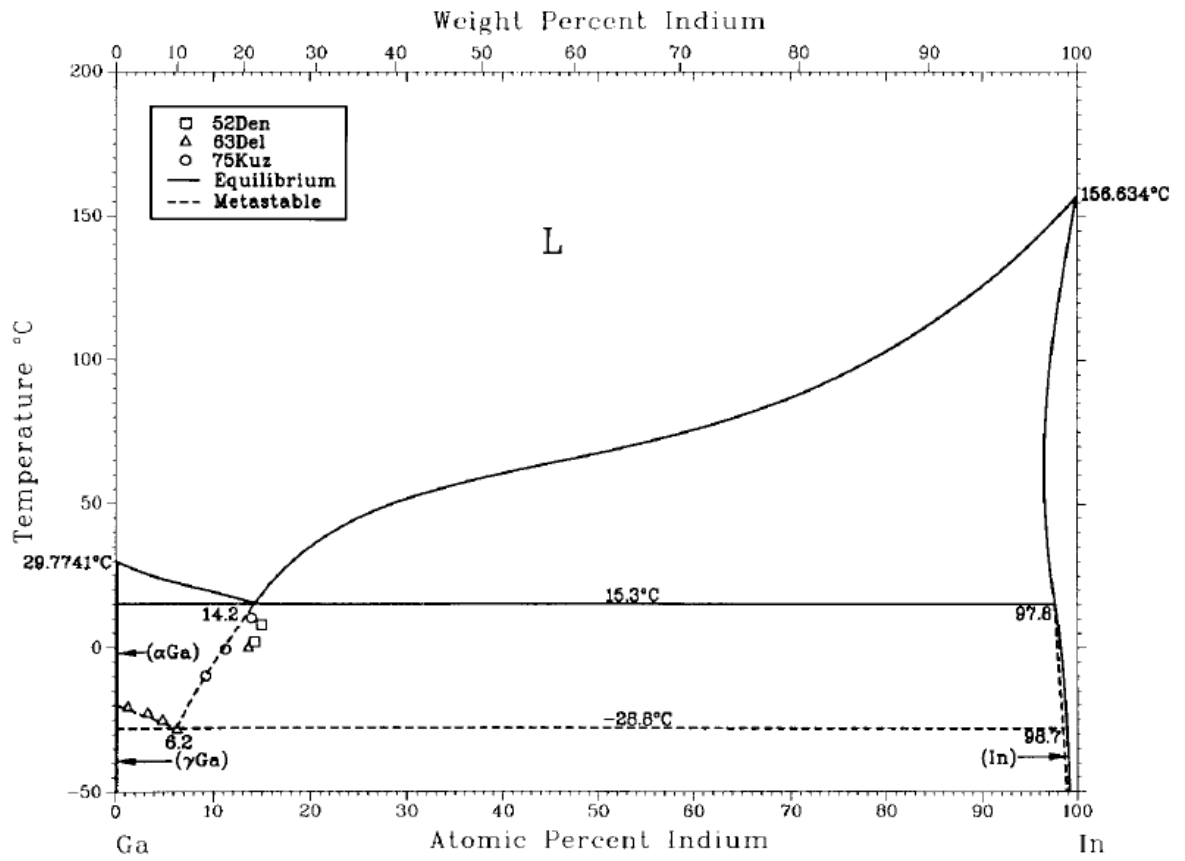


Рис.2.1. Фазовая диаграмма для сплава Ga-In [51].

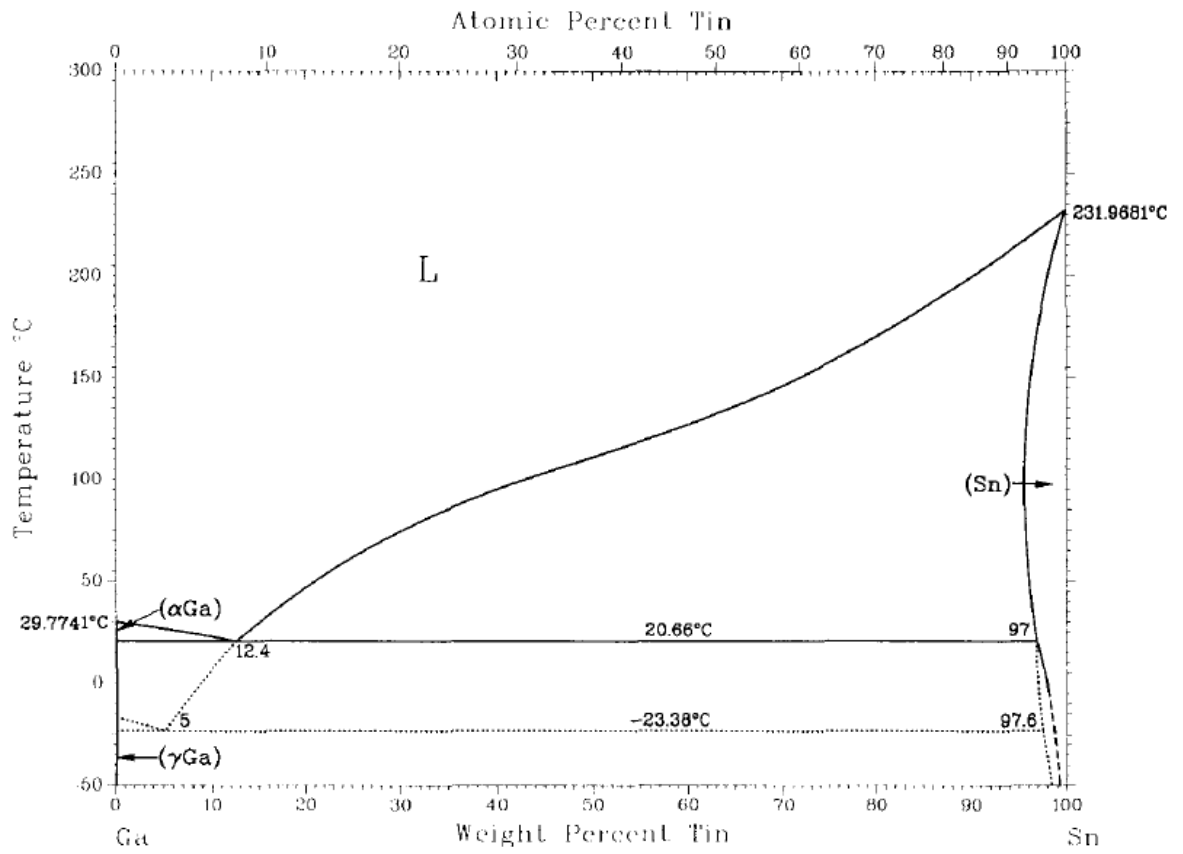


Рис.2.2. Фазовая диаграмма для сплава Ga-Sn [52].

Сдвиги Найта для двух изотопов галлия ( $^{71}\text{Ga}$  и  $^{69}\text{Ga}$ ) в обоих жидких сплавах и индия ( $^{115}\text{In}$ ) в жидком галлий-индиевом сплаве измерялись при комнатной температуре по положению максимума линии ЯМР на спектрометрах Avance 400 и Avance 750 в магнитных полях 9.4 и 17.6 Т, соответственно. Для детектирования сигналов ЯМР использовались одноимпульсные последовательности с циклированием фазы. Из-за слабости сигналов ЯМР для расплавов в нанопорах количество накоплений изменялось от 2 до 10 тысяч. Сдвиг Найта для изотопов галлия определялся относительно позиций сигналов ЯМР для монокристалла GaAs при комнатной температуре. Для  $^{115}\text{In}$  сдвиг Найта определялся относительно сигнала от одномолярного раствора сульфата индия при комнатной температуре. Два изотопа галлия со слегка различающейся распространенностью имеют спин 3/2 и разные гиромагнитные отношения:  $\gamma(71) = 8.18 \cdot 10^7 \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  и  $\gamma(69) = 6.44 \cdot 10^7 \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  для  $^{71}\text{Ga}$  и  $^{69}\text{Ga}$  соответственно. Ядра  $^{115}\text{In}$  имеют спин 9/2 и гиромагнитное отношение  $\gamma(\text{In}) = 5.90 \cdot 10^7 \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Квадрупольные моменты этих ядер равны  $Q_{71} = 0.107 \text{ b}$ ,  $Q_{69} = 0.171 \text{ b}$  и  $Q_{115} = 0.81 \text{ b}$  для  $^{71}\text{Ga}$ ,  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{115}\text{In}$  соответственно.

Дополнительно исследовалась температурная зависимость сдвига Найта  $^{71}\text{Ga}$  для сплава Ga–In, введенного в пористое стекло с размером пор 200 nm. Измерения проводились в температурном диапазоне от 220 до 400 К.

### **2.3. Величина сдвига Найта в исследованных образцах при комнатной температуре.**

В результате введения галлий-индиевого расплава в пористые матрицы линии ЯМР для всех трех исследованных изотопов значительно уширялись и сдвигались к низким частотам, что соответствует уменьшению сдвига Найта. Аналогичная ситуация наблюдалась и для обоих изотопов галлия в сплаве Ga–Sn, введенном в поры пористых стёкол и опала. В качестве примеров на рисунке 2.3 приведены линии ЯМР для изотопа  $^{71}\text{Ga}$  в объемном галлий-индиевом расплаве и расплаве в пористых стеклах с размером пор 5 и 200 nm, а на рисунке 2.4 приведены линии ЯМР для изотопа  $^{71}\text{Ga}$  в объемном расплаве Ga–Sn и расплаве в пористых стеклах с размером пор 7 и 18 nm и опале.

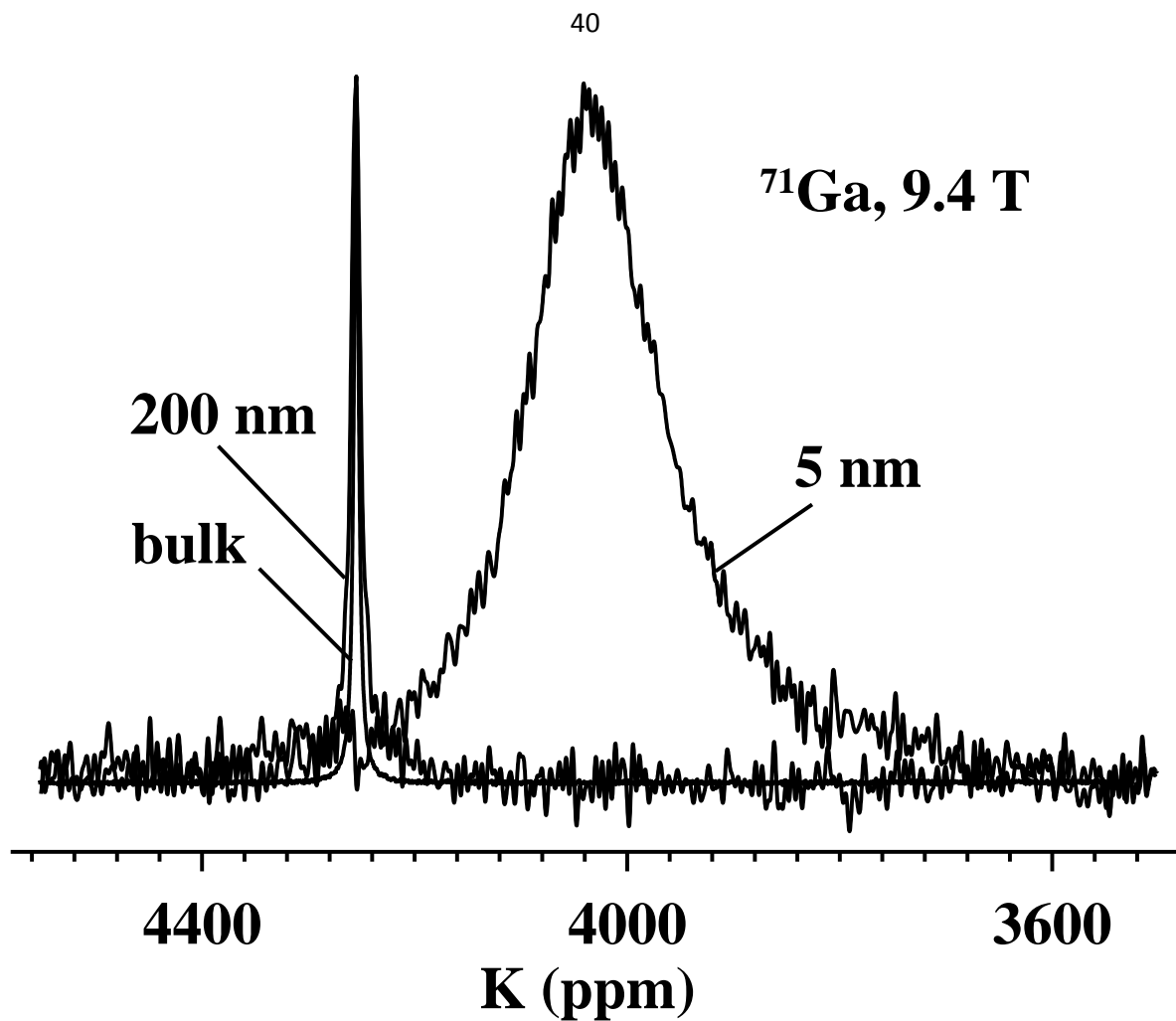


Рис.2.3. Линии ЯМР  $^{71}\text{Ga}$  для Ga-In сплава в исследованных образцах в поле 9.4 Т.



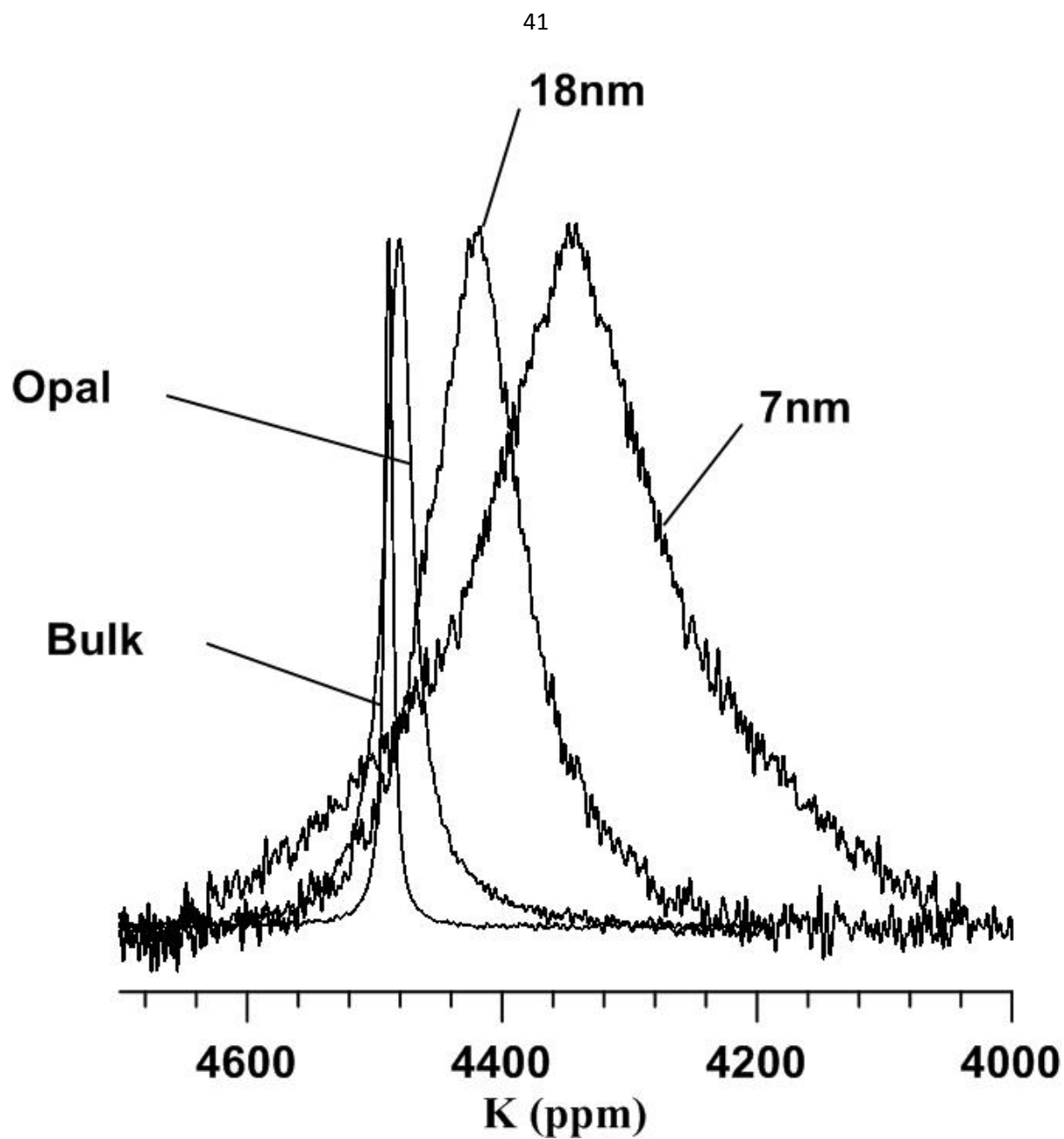


Рис.2.4. Линии ЯМР  $^{71}\text{Ga}$  для Ga-Sn сплава в исследованных образцах в поле 9.4 Т.

Полученные экспериментальные данные для величин сдвига Найта сведены в таблицу 2.1 для галлий-индиевого сплава и таблицу 2.2 для сплава Ga-Sn. Уширение линий росло с уменьшением размера пор и ростом ядерного квадрупольного момента из-за увеличения квадрупольного вклада в ядерную спиновую релаксацию в соответствии с исследованиями, проведенными для обоих сплавов в настоящей работе и для чистого галлия и индия и их сплава в условиях ограниченной геометрии в работах [4,5,9]. Вследствие этого было невозможно наблюдать сигналы ЯМР от  $^{115}\text{In}$  для расплава Ga-In в пористом стекле с размером пор 5 nm.

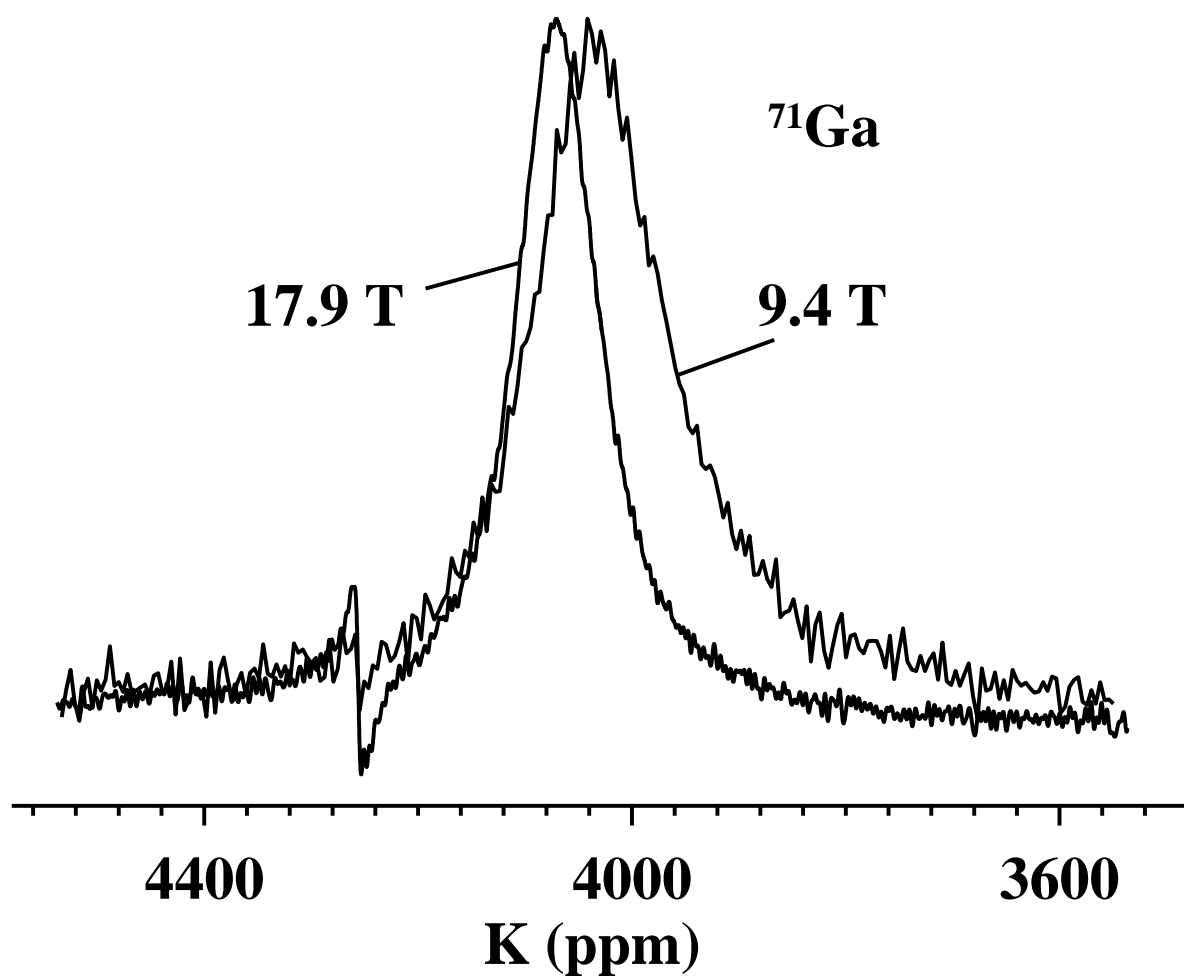
Обращает на себя внимание значительное различие сдвигов Найта для двух изотопов галлия в разных магнитных полях для галлий-индиевого сплава в порах диаметром 5 nm, а также для  $^{71}\text{Ga}$  в сплаве Ga-Sn в порах диаметром 7 nm, существенно превышающее экспериментальную погрешность. Для обоих изотопов галлия в сплаве Ga-Sn в порах 18 nm также имеет место различие сдвигов Найта в разных магнитных полях, однако это различие значительно менее существенное, чем для Ga-Sn сплава в стекле с порами 7 nm и для Ga-In сплава в порах 5 nm. Для подтверждения этого различия на рисунках 2.5 и 2.6 приведены линии ЯМР изотопа  $^{71}\text{Ga}$  в магнитных полях 9.4 и 17.6 Т для галлий-индиевого расплава, введенного в пористое стекло с размером пор 5 nm и для расплава Ga-Sn, введенного в пористое стекло с размером пор 7 nm, соответственно. На рисунке 2.5 видны также слабые линии в области 4250 ppm от небольшого количества объемного Ga-In-сплава, оставшегося на поверхности образцов. В то время как линии ЯМР, измеренные в разных полях, для объемного Ga-In сплава совпадают, изменение сдвига Найта резонансной линии для сплава в нанопорах относительно положения для объемного галлия в поле 9.4 Т значительно больше, чем в поле 17.6 Т. Результаты, приведенные в таблице, показывают, что аналогичное различие наблюдается и для изотопа  $^{69}\text{Ga}$  в сплаве Ga-In в порах 5 nm. При этом в пределах экспериментальной погрешности сдвиг Найта изотопов  $^{71}\text{Ga}$  и  $^{69}\text{Ga}$  для сплава Ga-In в пористом стекле с порами 5 nm совпадает по отдельности в разных полях.

**Таблица 2.1.** Величины сдвига Найта К для Ga-In сплава в исследованных образцах.

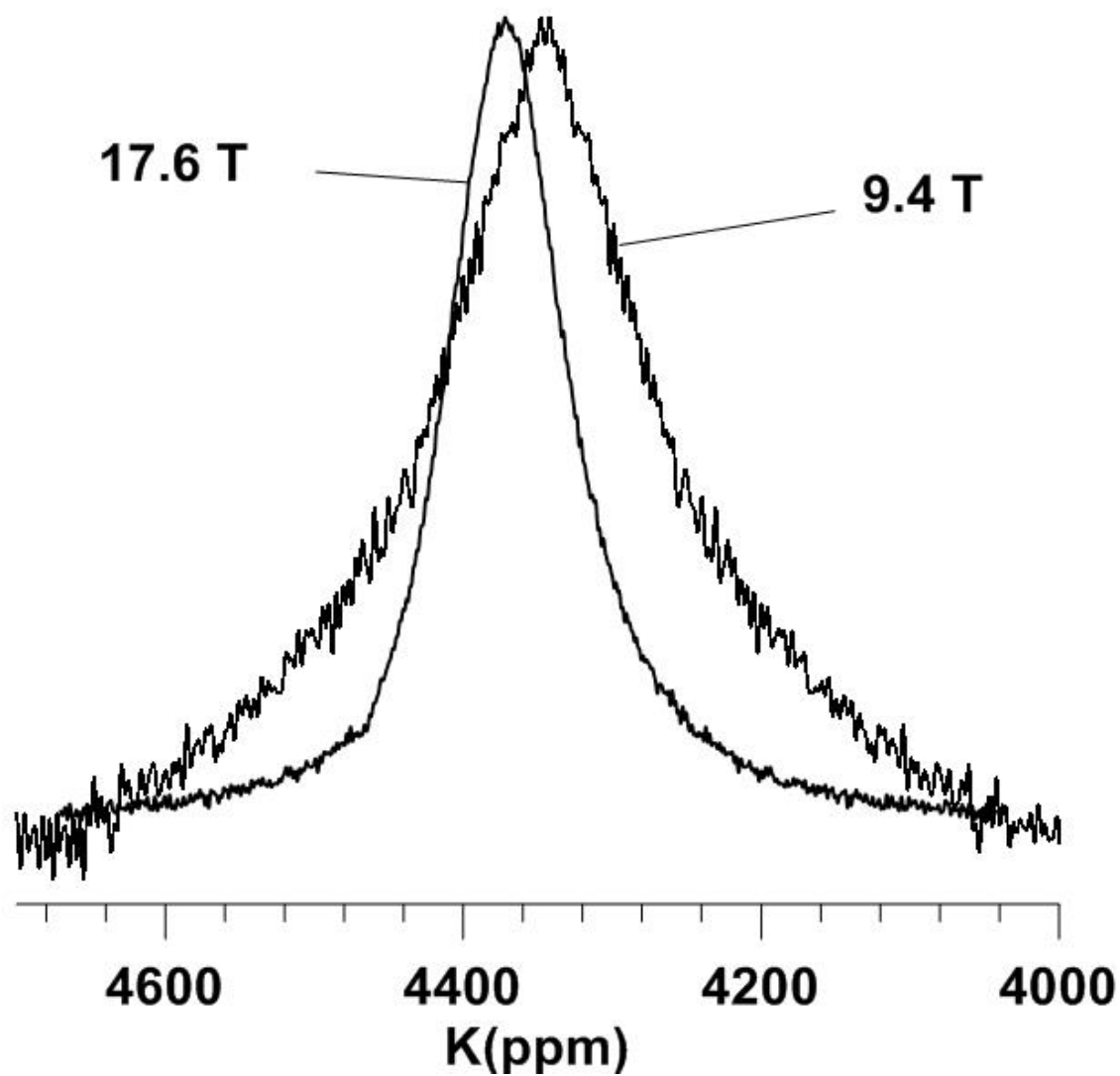
	Isotope	<sup>71</sup> Ga			<sup>69</sup> Ga			<sup>115</sup> In	
Field (T)	sample	Bulk	200 nm	5 nm	Bulk	200 nm	5 nm	Bulk	200 nm
17.6 T	К (ppm)	4256±1	4254±1	4070±5	4257±1	4254±1	4065±8	8505±1	8499±2
9.4 T		4255±1	4255±1	4035±5	4255±1	4255±1	4027±10	8502±2	8495±3

**Таблица 2.2.** Величины сдвига Найта К для Ga-Sn сплава в исследованных образцах

	Isotope	<sup>71</sup> Ga				<sup>69</sup> Ga			
Field (T)	sample	Bulk	Opal	18 nm	7 nm	Bulk	Opal	18 nm	7 nm
17.6 T	K (ppm)	4262±1	4254±1	4198±3	4144±5	4261±1	4253±1	4190±5	
9.4 T		4263±1	4254±1	4194±5	4117±5	4263±1	4251±1	4172±10	4152±10



**Рис.2.5.** Линии ЯМР  $^{71}\text{Ga}$  для галлий-индиевого сплава, введенного в пористое стекло с размером пор 5 nm, полученные на спектрометрах Avance 400 (9.4 T) и Avance 750 (17.6 T). Слабые линии на краю соответствуют небольшому количеству сплава на поверхности образца.



**Рис.2.6.** Линии ЯМР  $^{71}\text{Ga}$  для сплава Ga-Sn, введенного в пористое стекло с размером пор 7 нм, полученные на спектрометрах Avance 400 (9.4 T) и Avance 750 (17.6 T).

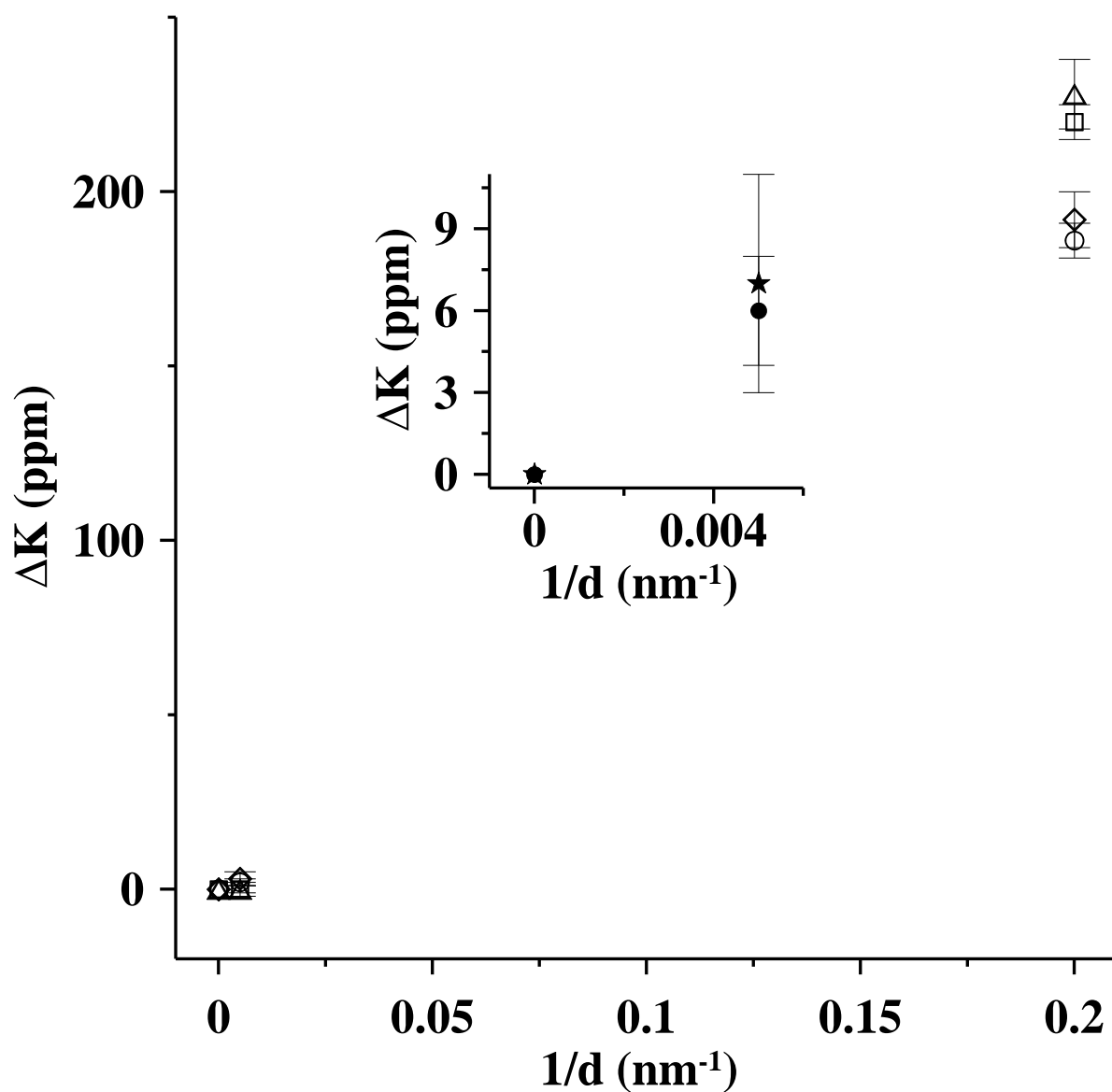
Размерные зависимости изменения  $\Delta K$  сдвига Найта линии ЯМР изотопов  $^{71}\text{Ga}$  и  $^{69}\text{Ga}$  для сплава в порах относительно сдвига Найта в объемном сплаве

$$\Delta K = K_{bulk} - K_{conf} \quad (2.1)$$

приведены на рисунках 2.7 и 2.8 для сплава Ga-In и Ga-Sn, соответственно. На них объемному сплаву соответствует  $d^{-1} = 0$ . Для галлий-индиевого сплава, введенного в поры 200 nm, наблюдается только тенденция к уменьшению сдвига Найта, но все изменения лежат в пределах экспериментальной погрешности. Для образца с размером пор 5 nm уменьшение сдвига Найта в более слабом поле превышает 200 ppm, что составляет примерно 5 % от сдвига в объемном сплаве.

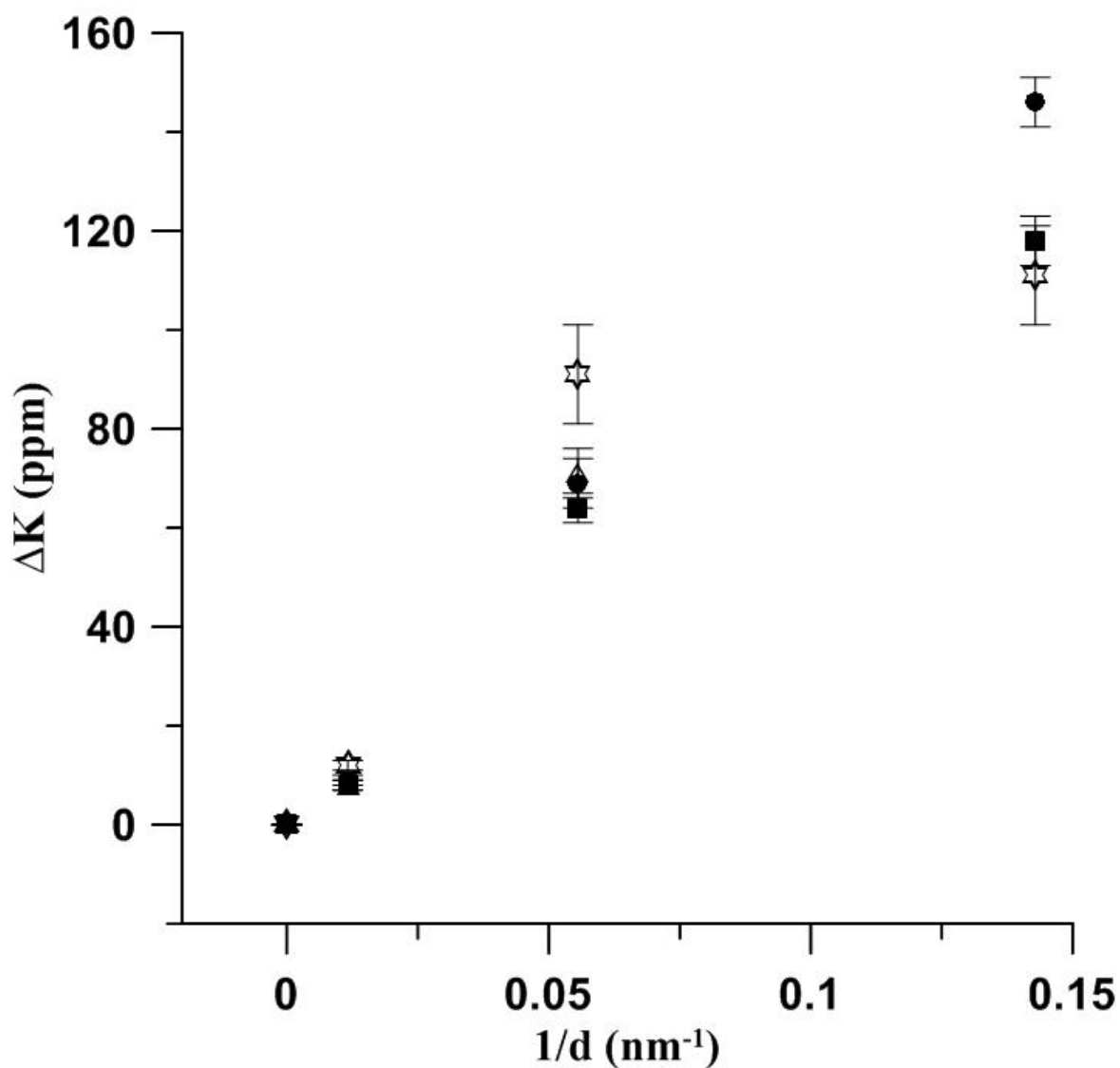
Изменение сдвига линий ЯМР для ядер  $^{115}\text{In}$  для сплава, введенного в поры 200 nm, не превышает погрешность измерений. Отметим, что резонансные линии для ядер индия сильнее уширены из-за более короткого времени спиновой релаксации по сравнению с линиями ЯМР для изотопов галлия. Это приводит к большей экспериментальной погрешности в определении сдвига Найта. Изменение сдвига в поле 9.4 Т несколько превышает  $\Delta K$  в поле 17.6 Т, но разница лежит в пределах ошибки измерений.

Для сплава Ga-Sn в порах опала наблюдается небольшое уменьшение сдвига Найта, тогда как для пористых стекол с размерами пор  $d=7$  и 18 nm  $\Delta K$  становится более существенным и достигает 1.5 % от сдвига в объемном сплаве для пор 18 nm и 3.5 % для пор 7 nm.



**Рис.2.7.** Изменение сдвига Найта  $\Delta K$  изотопов галлия для сплава Ga-In в пористых стеклах. Изменение сдвига для объемного сплава ( $1/d=0$ ) равно нулю. Светлые кружки и квадраты - <sup>71</sup>Ga в полях 17.6 и 9.4 Т соответственно. Ромбы и треугольники - <sup>69</sup>Ga в полях 17.6 и 9.4 Т, соответственно. На вставке показано изменение сдвига Найта для индия. Темные кружки и звездочки показывают  $\Delta K$  в полях 17.6 и 9.4 Т, соответственно.

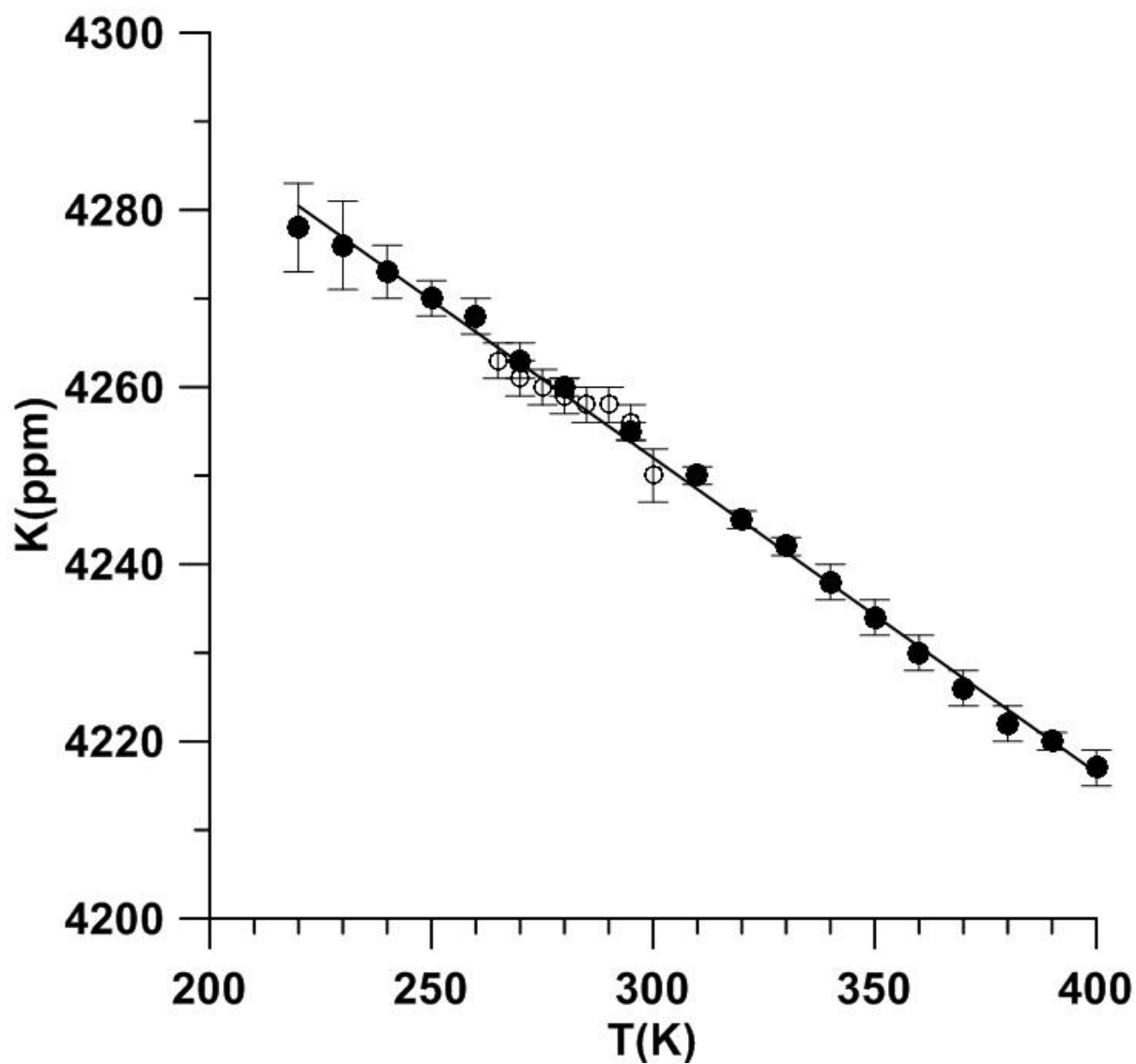




**Рис.2.8.** Изменение сдвига Найта  $\Delta K$  изотопов галлия для сплава Ga-Sn в пористых матрицах. Изменение сдвига для объемного сплава ( $1/d=0$ ) равно нулю. Темные квадраты и кружки - <sup>71</sup>Ga в полях 17.6 и 9.4 Т соответственно. Светлые треугольники и звездочки - <sup>69</sup>Ga в полях 17.6 и 9.4 Т, соответственно.

#### 2.4. Температурная зависимость сдвига Найта для галлий-индиевого сплава.

Зависимость сдвига Найта от температуры исследовалась на примере ядер  $^{71}\text{Ga}$  для сплава, введенного в пористое стекло с размером пор 200 nm, в режиме охлаждения в диапазоне температур от 400 К до полного замерзания галлий-индиевого сплава в порах. Такие исследования выявили линейный рост сдвига Найта с уменьшением температуры. На рисунке 2.9 представлена полученная температурная зависимость в сравнении с данными, полученными ранее для объемного сплава Ga-In. Как видно из рисунка, зависимость сдвига Найта  $^{71}\text{Ga}$  для Ga-In сплава, введенного в пористое стекло с размером пор 200 nm, в данном температурном диапазоне такая же, как и в случае объемного сплава Ga-In. На основе полученных данных для сдвига Найта при различных температурах был рассчитан температурный коэффициент  $\frac{1}{K} \frac{dK}{dT} = (-8.2 \pm 0.3) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , который получился близким к температурному коэффициенту в объемном сплаве  $\frac{1}{K} \frac{dK}{dT} = (-9 \pm 2) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , рассчитанным по данным, представленным на рисунке 2.9.



**Рис.2.9.** Температурная зависимость сдвига Найта. Черные кружки – сдвиг  $^{71}\text{Ga}$  для Ga-In, введенного в пористое стекло с размером пор 200 nm. Светлые кружки - сдвиг  $^{71}\text{Ga}$  для объемного сплава Ga-In.

## 2.5. Обсуждение изменений сдвига Найта в условиях наноконфайнмента.

Как было описано в главе 1, для расплавов металлов с заполненными внутренними электронными оболочками сдвиг Найта в основном обусловлен контактным взаимодействием электронов проводимости с ядрами (см., например, [57–59]) и дается выражением

$$K_s = \frac{8}{3} \pi \chi_s \Omega \langle |\Psi_F(0)|^2 \rangle \quad (2.2)$$

где  $\chi_s$  — электронная восприимчивость,  $\Omega$  — объем, приходящийся на один атом,  $\langle |\Psi_F(0)|^2 \rangle$  — плотность вероятности  $s$ -электронов на поверхности Ферми в месте расположения ядра. Дополнительные вклады в сдвиг Найта от орбитального сверхтонкого взаимодействия и поляризации электронной оболочки малы. Согласно выражению (2.2), сдвиг Найта прямо пропорционален электронной восприимчивости. Таким образом, измерения сдвига Найта линии ЯМР для металлов в условиях наноконфайнмента дают информацию о влиянии размерных эффектов на изменение электронной восприимчивости.

Теоретическое рассмотрение влияния уменьшения размеров на сдвиг Найта проводилось для малых частиц и тонких слоев в твердом состоянии [60–62]. При низких температурах сдвиг Найта для малых кластеров изменяется за счет квантовых размерных эффектов, связанных с увеличением расстояния между энергетическими уровнями электронов проводимости (см [63] и ссылки в ней). Для более высоких температур основной вклад вносят пространственные изменения электронной плотности на уровне Ферми вблизи поверхности, которые заметно влияют на электронную восприимчивость благодаря увеличению отношения поверхности к объему [64]. В случае простых металлов с заполненными электронными оболочками теоретические расчеты предсказывают увеличение магнитной восприимчивости электронов вблизи поверхности по сравнению с объемной восприимчивостью. Однако сильное уширение резонансных линий для малых твердых частиц Pb, Cu и Ag не дало возможности выявить влияние размерного эффекта на сдвиг Найта [63, 65].

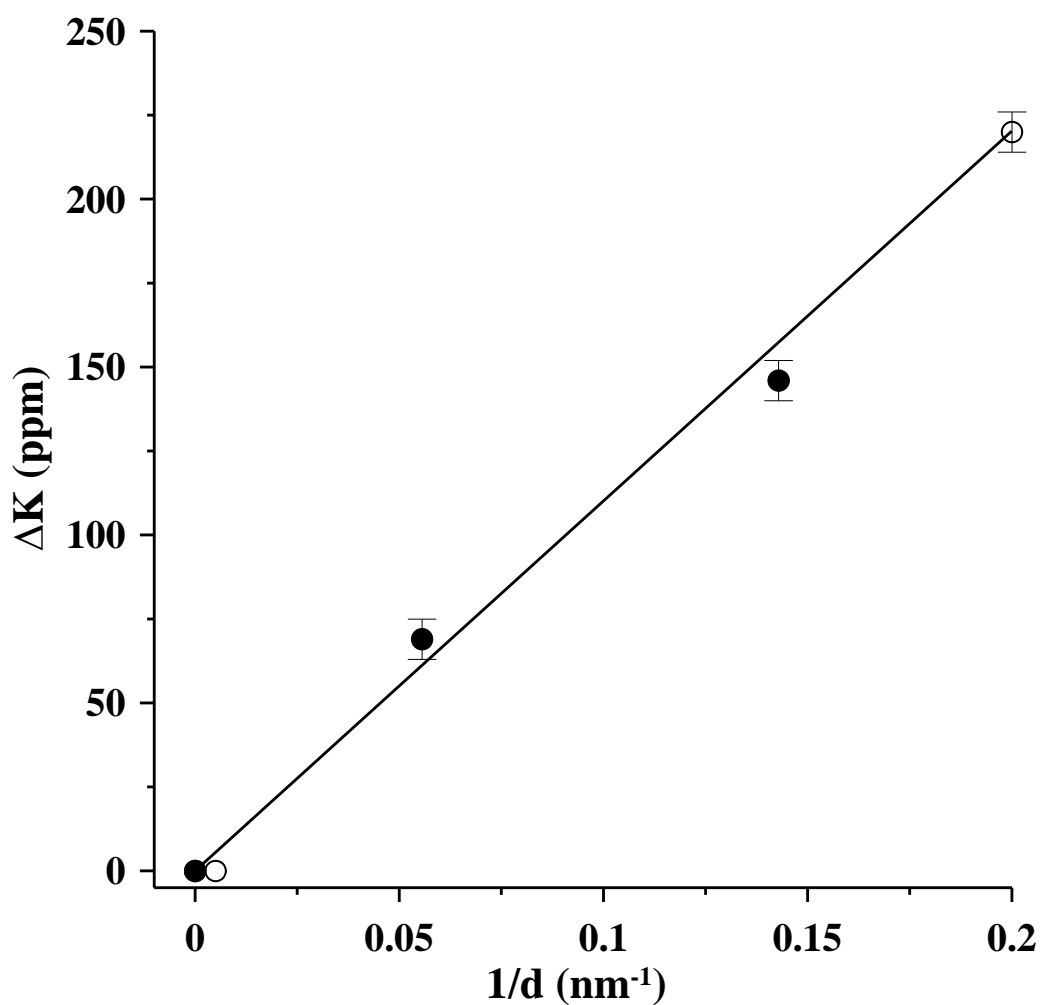
В противоположность случаю твердых металлических частиц резонансные линии для жидких частиц сужаются за счет атомного движения. Измеряемый сдвиг Найта соответствует усредненному изотропному сдвигу для частиц в целом. При этом

согласно теоретическим расчетам [64], следует ожидать увеличения сдвига при уменьшении размера частиц в порах. Однако, экспериментальные исследования показали уменьшение сдвига Найта и, соответственно, электронной восприимчивости для расплавов галлия, индия, ртути, олова и галлий-индиевого сплава [4–9], что подтверждается и результатами настоящей работы.

Кроме того, как видно из данных для изотопов галлия, приведенных в таблицах 2.1 и 2.2 и на рисунках 2.5-2.8, электронная намагниченность зависит от магнитного поля, что проявляется в различии сдвигов Найта в разных полях. Этот ранее неизвестный эффект, как и уменьшение сдвига Найта при уменьшении размера пор, нуждается в теоретическом анализе.

Следует также отметить, что абсолютные значения изменения сдвига Найта для ядер галлия и индия для сплава Ga-In в пористом стекле с порами 200 nm относительно объемных значений существенно различаются. Однако, как отмечалось в [9], более информативным является отношение  $\Delta K / K_{\text{bulk}}$ , которое для многих металлов в порах оказывается близким. В соответствии с этим, поскольку сдвиг Найта для индия в жидком сплаве приблизительно в 2 раза больше, чем для галлия, то для индия в сплаве, введенном в пористое стекло с порами 200 nm следует ожидать примерно удвоенного значения  $\Delta K$  по сравнению с галлием.

Примечательно, что изменение сдвига Найта для обоих изотопов галлия в обоих сплавах, введенных в пористые стекла с разным размером пор, растет монотонно с уменьшением размера пор (рис. 2.10).



**Рис.2.10.** Изменение сдвига Найта  $\Delta K$  в поле 9.4 Т изотопов галлия для сплавов Ga-Sn (темные кружки) и Ga-In (светлые кружки) в пористых стеклах относительно сдвига Найта в объемных сплавах как функция обратного размера пор. Изменение сдвига для объемного сплава ( $1/d=0$ ) равно нулю.

## 2.6. Заключение

Результаты исследований сдвига Найта линий ЯМР галлия и индия для жидкого галлий-индиевого сплава, введенного в пористые стекла с размером пор 5 и 200 nm, а также для сплава Ga-Sn, введенного в опал с диаметром шаров 210 nm и пористые стекла с размером пор 7 и 18 nm, выявили уменьшение сдвигов относительно их значений в объемном расплаве, которое возрастало с уменьшением размера пор. Для галлий-индиевого сплава, введенного в поры 200 nm изменение сдвига Найта линии ЯМР индия, было значительно больше, чем для галлия. Для галлий-индиевого сплава в образце с размером пор 5 nm, а также для  $^{71}\text{Ga}$  в сплаве Ga-Sn в порах диаметром 7 nm, было обнаружено существенное различие величин сдвига Найта обоих изотопов галлия в магнитных полях 9.4 и 17.6 Т, свидетельствующее о зависимости электронной восприимчивости сплава от магнитного поля в условиях наноконфайнмента.

## Глава 3

### Исследование атомной подвижности в индий-галлиевом сплаве

#### 3.1. Введение

Эвтектический сплав галлия и индия имеет широкое практическое применение, начиная от несодежащих ртуть термометров и заканчивая гибкими электронными элементами для светодиодов. Также сплав Ga-In используется в печатных полупроводниковых схемах и солнечных батареях. Расширение возможностей применения галлий-индиевых сплавов для наноструктур требует лучшего понимания влияния размерных эффектов на их физические свойства. Важной характеристикой любого расплава является атомная подвижность, которая непосредственно связана с процессами атомной диффузии и вязкости. Возможные изменения атомной подвижности под влиянием размерных эффектов, влияют, в частности, на введение расплава в узкие каналы для производства гибких электронных компонентов [66]

Для многих жидких металлов и сплавов время корреляции атомной подвижности может быть найдено с помощью ЯМР-исследований ядерной спиновой релаксации [58,67]. Для жидких объемных галлия и индия, а также для их сплавов, коэффициент самодиффузии в районе температуры плавления, имеет порядок  $10^{-9} m^2 / s$  [68], а время корреляции  $10^{-11} s$  [17]. Однако было показано [4, 8, 10, 11], что атомная подвижность в тонких пленках и малых частицах, введенных в пористые матрицы, для жидкого галлия и индия изменяется коренным образом. Следуя этим данным, можно также ожидать замедления атомной подвижности для наноструктурированных галлий-индиевых эвтектических сплавов.

В плане исследования влияния наноконфайнмента на атомную подвижность галлий-индиевые сплавы дают дополнительную информацию, поскольку спиновые релаксационные процессы можно изучать как на изотопах галлия, так и на изотопе индия.

В данной главе диссертационной работы представлены данные новых ЯМР-исследований атомной подвижности Ga-In сплава состава 90 at.% Ga и 10 at.% In, введенного в пористые стёкла. Ограниченная геометрия имеет ряд преимуществ для исследования размерных эффектов, так как обеспечивает необходимые размеры



введенных частиц, препятствует их объединению и в определённой степени экранирует от окружающей среды. В работах [9,56] были исследованы некоторые свойства сплава Ga-In такого же состава. Было показано [56], что сплав, введенный в пористое стекло, кристаллизуется постепенно ниже комнатной температуры, с образованием двух стабильных модификации галлия,  $\alpha$ -Ga и  $\beta$ -Ga, и ярко выраженным понижением температуры плавления и кристаллизации как для  $\alpha$ -Ga, так и для  $\beta$ -Ga, причем последний метастабилен в объемном состоянии [69]. Методом ЯМР было найдено, что жидкий Ga-In сплав, введенный в пористое стекло с размером пор 5 nm, имеет намного более быструю ядерную спиновую релаксацию, чем объемный сплав [9]. Последние данные рассматриваются как свидетельство размерно-зависимого замедления атомной подвижности. В противоположность [9], в настоящей диссертационной работе изучается ядерная спиновая релаксация в галлий-индиевом сплаве, введенном в два различных пористых стекла с размерами пор 200 nm и 5 nm в двух магнитных полях, 9.4 Т и 17.6 Т. Использование различных полей и размеров пор позволяет намного более точно оценить времена корреляции и изменения градиентов электрического поля на ядрах, чем это было сделано в [9]

### 3.2. Образцы и описание эксперимента

В качестве нанопористых матриц были использованы пористые стекла со средним размером пор  $d = 5$  и  $200$  nm, подробно описанные в главе 2

Ядерная спиновая релаксация для двух изотопов галлия ( $^{71}\text{Ga}$  и  $^{69}\text{Ga}$ ) и индия ( $^{115}\text{In}$ ) в жидком сплаве измерялась при комнатной температуре на спектрометрах Avance 400 и Avance 750 в магнитных полях 9.4 и 17.6 Т, соответственно. Продольная релаксация спинов наблюдалась при помощи восстановления ядерной намагниченности после инвертирующего импульса. Восстановление намагниченности наблюдалось несколько раз, чтобы оценить средние параметры релаксации. Для детектирования сигналов ЯМР использовались одноимпульсные последовательности с циклированием фазы. Из-за слабости сигналов ЯМР для расплавов в нанопорах количество накоплений изменялось от 2 до 10 тысяч.

Два изотопа галлия  $^{71}\text{Ga}$  и  $^{69}\text{Ga}$  со спином  $3/2$  и  $^{115}\text{In}$  со спином  $9/2$  имеют гиромагнитные отношения и квадрупольные моменты, указанные в главе 2.

### 3.3. Экспериментальные результаты.

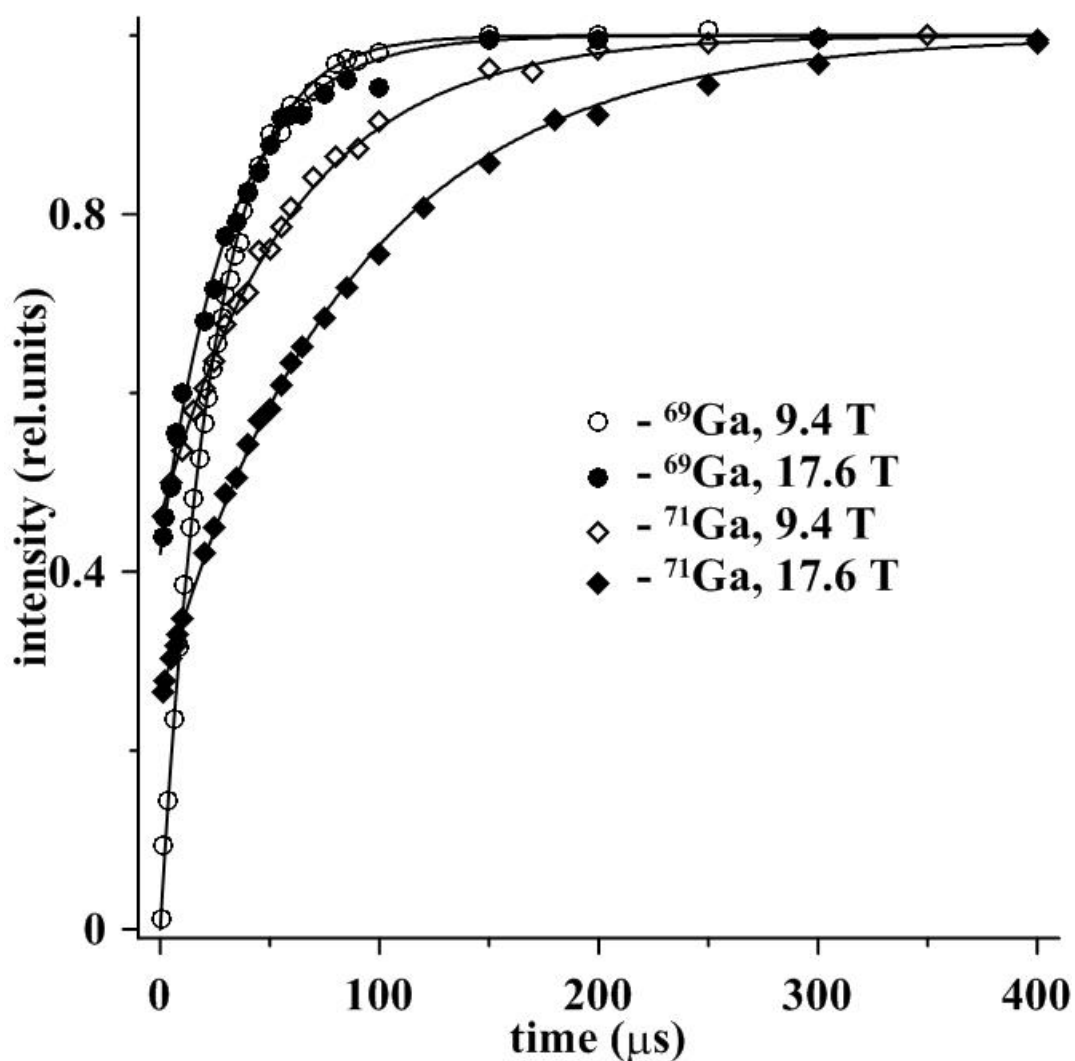
Восстановление продольной ядерной намагниченности для изотопов галлия и индия в объемном сплаве было одноэкспоненциальным, также как и для других объемных металлов и сплавов [58], и скорость релаксации была одинаковой в обоих полях в пределах экспериментальной погрешности. Одноэкспоненциальная и независимая от поля релаксация соответствует случаю экстремального сужения, что также согласуется с узкими резонансными линиями [70]. Приближение экстремального сужения резонансных линий также действует для сплава, введенного в поры 200 nm, где релаксация совсем немного быстрее и линии слегка шире, чем в объемном сплаве. Таким образом, продольная релаксация в сплаве, введенном в поры размером 200 nm, также как и в объемном сплаве, может быть характеризована с помощью времен релаксации. Усредненные по нескольким измерениям данные для времен релаксаций приведены в таблице 3.1. На рисунке 3.2 для примера приведена кривая восстановления ядерной намагниченности для  $^{69}\text{Ga}$  в сплаве, введенном в пористое стекло со средним размером пор  $d = 200 \text{ nm}$  в поле 17.6 Т.

Для жидкого галлий-индиевого сплава, введенного в поры размером 5 nm, продольная релаксация для обоих изотопов галлия была намного быстрее, чем в объемном случае. Экспериментальные кривые восстановления ядерной намагниченности для  $^{71}\text{Ga}$  и  $^{69}\text{Ga}$  для сплава, введенного в пористое стекло с размером пор 5 nm, приведены на рисунке 3.1. Можно увидеть, что восстановление ядерной намагниченности заметно быстрее в поле 9.4 Т для обоих изотопов. Зависимость скорости релаксации от величины магнитного поля свидетельствует о том, что приближение экстремального сужения больше не работает для сплава, введенного в поры размером 5 nm. В этом случае, восстановление ядерной намагниченности нельзя описать одной экспонентой и в данном случае, при значении спина равном 3/2, описывается суммой двух экспонент [26]. Однако, как было показано в работе [71], кривые восстановления остаются по-прежнему очень похожи на одноэкспонентные и могут быть приблизительно охарактеризованы временами релаксации, что облегчает сравнение с релаксацией в объемном сплаве и сплаве в порах большого диаметра. Времена, определенные из кривых на рисунке 3.1 также приведены в таблице 3.1. Примечательно, что время релаксации для сплава, введенного в поры 5 nm, короче для

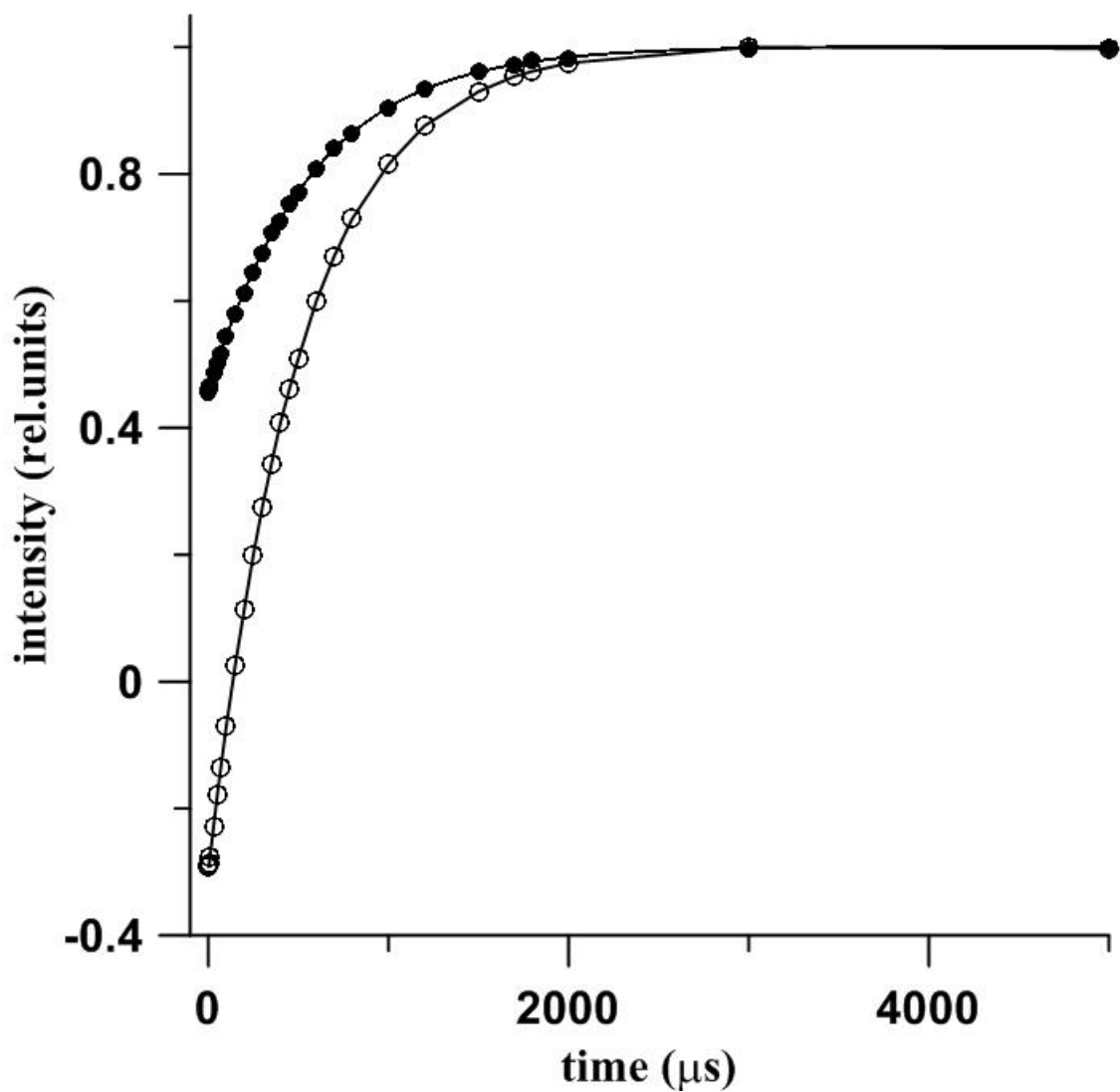
$^{69}\text{Ga}$  с большим квадрупольным моментом, в то время как спин-решеточная релаксация в объемном сплаве и сплаве в порах большего диаметра быстрее для изотопа  $^{71}\text{Ga}$  с большим гиромагнитным отношением.

**Таблица 3.1.** Сдвиг Найта (K), ширина линий на половине высоты ( $\Delta$ ), время продольной релаксации ( $T_1$ ), квадрупольная константа (C), времена магнитного ( $T_{1m}$ ) и квадрупольного ( $T_{1q}$ ) вкладов в релаксацию для галлий-индиевого сплава.  $C(10^{12} \text{ s}^{-2})$

Isotope	$^{71}\text{Ga}$				$^{69}\text{Ga}$				$^{115}\text{In}$	
	Bulk	200 nm	5 nm		Bulk	200 nm	5 nm		Bulk	200 nm
			17.6 T	9.4 T			17.6 T	9.4 T		
K (ppm)	4256±1	4255±1	4070±5	4035±5	4257±1	4254±1	4065±8	4027±10	8504±1	8498±2
$\Delta$ (ppm)	6.0±0.5	10±1	80±5	130±5	6.5±0.5	11±1	140±10	230±15	18±1	30±2
$T_1$ ( $\mu\text{s}$ )	519±3	509±10	88±10	59±10	617±5	580±30	32±10	24±10	220±8	201±15
$T_{1m}$ ( $\mu\text{s}$ )	586±9				946±15				410	
$T_{1q}$ ( $\mu\text{s}$ )	4500±800	3800±600	103±14	66±12	1800±400	1500±300	33±10	25±10	490±40	400±50
$C(10^{12} \text{ s}^{-2})$	15,7	15,7	51		40,2	40,2	130		146	146



**Рис. 3.1.** Кривые восстановления ядерной намагниченности для  $^{71}\text{Ga}$  (ромбы) и  $^{69}\text{Ga}$  (кружки) для сплава, введенного в пористое стекло с размером пор 5 nm в поле 9.4Т (светлые символы) и 17.6 Т (темные символы).



**Рис.3.2.** Кривая восстановления ядерной намагниченности для  $^{69}\text{Ga}$  (темные кружки) и  $^{71}\text{Ga}$  (светлые кружки) в сплаве, введенном в пористое стекло со средним размером пор  $d = 200 \text{ nm}$  в поле 17.6Т.

### 3.4. Интерпретация результатов

ЯМР-исследования объемных жидких металлов и сплавов, как упоминалось в главе 1, показали, что спиновая релаксация в них происходит за счет двух основных взаимодействий: взаимодействия ядерных магнитных диполей с электронами проводимости и взаимодействия электрических квадрупольных моментов с динамическими градиентами электрических полей, возникающими из-за движения атомов. Магнитная релаксация в объемных жидких расплавах обычно вносит основной вклад. Квадрупольная релаксация в объемных жидких металлах и сплавах даёт меньший вклад из-за быстрой атомной подвижности, в результате которой уменьшается спектральная плотность корреляционной функции электрического поля на ларморовской частоте. Из-за короткого времени корреляции для электронов проводимости и быстрой атомной подвижности приближение экстремального сужения справедливо как для магнитной, так и для квадрупольной спиновой релаксации, и в итоге восстановление продольной намагниченности описывается одной экспонентой.

Одновременные вклады в релаксацию можно легко разделить для объемного расплава чистого галлия, так как галлий имеет два изотопа  $^{71}\text{Ga}$  и  $^{69}\text{Ga}$ , с отличающимися друг от друга гиромагнитными отношениями и квадрупольными моментами. Так как квадрупольная релаксация напрямую связана с атомной подвижностью, измерения спиновой релаксации дают информацию о величине времени корреляции атомного движения. Такие соображения были использованы для того чтобы продемонстрировать замедление атомной подвижности в металлическом галлии в условиях наноконфайнмента и тонких поверхностных пленках галлия [4,10]. Однако, разделение магнитного и квадрупольного вкладов намного менее очевидно для индия, который имеет два изотопа с близкими гиромагнитными отношениями и квадрупольными моментами. Для чистого жидкого индия информация об изменении атомной подвижности в условиях наноконфайнмента может быть получена только с помощью теоретических оценок магнитного и квадрупольного вкладов [5]. В жидком Ga-In сплаве магнитный и квадрупольный вклады были довольно однозначно определены в [9] путем объединения данных для трёх изотопов в объеме и поверхностной плёнке.

Используя измерения спиновой релаксации в сплаве, введенном в два пористых стекла с различными размерами пор, в двух различных магнитных полях, мы намного

более точно оценим скорость квадрупольной релаксации и время корреляции атомной подвижности для галлия и индия в сплаве Ga-In. Данные для сплава в пористом стекле с размерами пор 200 nm мы будем использовать для получения времени корреляции атомной подвижности в этом образце и для оценки квадрупольного и магнитного вкладов в релаксацию для индия. Далее мы оценим время корреляции для сплава, введенного в поры диаметром 5 nm, путем подгонки кривых восстановления продольной намагниченности для галлия в двух магнитных полях.

Рассмотрим результаты для двух изотопов галлия в объемном сплаве и сплаве в порах размером 200 nm. Время релаксации  $T_{lb}^{71}$  для  $^{71}\text{Ga}$  может быть записано следующим образом:

$$(T_{lb}^{71})^{-1} = (T_{mb}^{71})^{-1} + (T_{Qb}^{71})^{-1}, \quad (3.1)$$

где индексы m и Q соответствуют магнитному и квадрупольному вкладу соответственно. Аналогичное уравнение может быть записано для времени релаксации  $T_{lb}^{69}$  для  $^{69}\text{Ga}$ , в котором следует учесть отношения для квадрупольного и магнитного вкладов для двух изотопов [72]:

$$T_{Qb}^{69} = T_{Qb}^{71} Q_{71}^2 / Q_{69}^2 \quad (3.2)$$

и

$$T_{mb}^{69} = T_{mb}^{71} \gamma_{71}^2 / \gamma_{69}^2 \quad (3.3)$$

Времена магнитной и квадрупольной спин-решеточной релаксации, которые были найдены из этих уравнений, представлены в таблице 3.1. Времена хорошо согласуются с результатами, полученными в [9]. В рамках приближения экстремального сужения время квадрупольной релаксации  $T_{Qb}^{71}$  обратно пропорционально времени корреляции атомной подвижности в объемном сплаве  $\tau_b$  [58, 73]. Тогда уравнение 1.4 для  $^{71}\text{Ga}$  в объемном сплаве переписывается в виде:

$$T_{Qb}^{71} = 1 / (C_b^{71} \tau_b), \quad (3.4)$$



где величина  $C_b^{71}$  определяет квадрупольное взаимодействие в низкочастотном приближении и пропорциональна квадрату ядерного квадрупольного момента. Аналогичное выражение справедливо и для  $^{69}\text{Ga}$  с  $C_b^{69} = C_b^{71} Q_{69}^2 / Q_{71}^2$ .

Время корреляции, используя коэффициент диффузии  $D$ , было найдено в [9] равным  $\tau_b = 1.4 \times 10^{-11} \text{ s}$ . Эта величина согласуется с более ранними оценками для различных жидких металлов [58]. Таким образом, можно найти  $C_b^{71}$  и  $C_b^{69}$  (см. таблицу 3.1)

Уравнения (3.1)-(3.4) также применимы для случая 200 nm, так как приближение экстремального сужения также справедливо для таких размеров пор. С другой стороны, из соотношения Корринги [74]  $T_{1m} T K^2 = \text{const} / (\gamma \alpha)$  ( $T$  - температура,  $\alpha$  - поправочный коэффициент, учитывающий эффекты электронного обмена и корреляции), учитывая что сдвиг Найта в жидком сплаве в случае 200 nm пор был практически таким же, как и в объемном случае, можно сделать вывод, что магнитная релаксация в сплаве, введенном в 200 nm поры, не менялась по сравнению с объемным сплавом. Предполагая инвариантность времен магнитной релаксации для обоих изотопов галлия, можно оценить времена квадрупольной релаксации (см. таблицу 3.1). Можно видеть, что полученные значения удовлетворяют уравнениям (3.1)-(3.3) в пределах точности эксперимента, а значит, оценки являются самосогласованными.

Времена квадрупольной релаксации для сплава в пористом стекле с диаметром пор 200 nm короче, чем в объемном сплаве (таблица 3.1). Время релаксации для  $^{71}\text{Ga}$  в случае 200 nm можно записать так же, как в формуле (3.4)

$$T_{1Q200}^{71} = 1 / (C_{200}^{71} \tau_{200}) \quad (3.4.a)$$

Тогда ускорение квадрупольной релаксации может быть вызвано увеличением времени корреляции  $\tau_{200}$  атомной подвижности или квадрупольной константы  $C_{200}^{71}$ . Последняя определяется структурой жидкости, которая обычно принимается неизменной до размеров пор в несколько нанометров [75, 76]. Таким образом, можно заключить, что эффект в основном связан с увеличением времени корреляции. Тогда  $\tau_{200} = 1.7 \times 10^{-11} \text{ s}$  и  $\tau_{200} / \tau_b = 1.2$ . Следует подчеркнуть, что соотношение между временами корреляции не зависит от предполагаемой величины  $\tau_b$ .

Полученная величина времени корреляции в сплаве, введенном в поры 200 nm, может быть использована для оценки квадрупольного и магнитного вкладов в спиновую релаксацию ядер индия. Время магнитной релаксации для  $^{115}\text{In}$  в 200 nm, из-за совсем небольшого изменения найтовского сдвига (таблица 3.1), такое же, как и в объемном случае согласно соотношению Корринги. Времена релаксации для индия в объемном сплаве и сплаве в 200 nm порах, описываются выражениями:

$$\begin{aligned} (T_{1b}^h)^{-1} &= C_b^h \tau_b + (T_{1mb}^h)^{-1} \\ (T_{1,200}^h)^{-1} &= C_b^h \tau_{200} + (T_{1mb}^h)^{-1}, \end{aligned} \quad (3.5)$$

где предполагается, что квадрупольная константа одинакова для объемного сплава и сплава в 200 nm порах. Уравнения (3.5) позволяют оценить величины  $C_b^h$  и  $T_{1mb}^h$ . Полученные данные представлены в таблице 3.1. Следует отметить, что полученные времена релаксации в объемном сплаве  $(T_{1Qb}^h)^{-1} = C_b^h \tau_b = 2044 \text{ s}^{-1}$  находятся между двумя теоретическими оценками для жидкого индия  $3200 \text{ s}^{-1}$  и  $1900 \text{ s}^{-1}$  [77]. Величины  $T_{1mb}^h$  и  $T_{1Qb}^h$ , найденные здесь используя ЯМР-измерения в объемном сплаве и сплаве, введенном в 200 nm поры, прекрасно согласуются с оценками, сделанными в [9] путем объединения данных для объемного случая и поверхностных плёнок.

Для сплава, введенного в пористое стекло с диаметром пор 5 nm, рисунок 3.1 и таблица 3.1 показывают резкое ускорение спин-решеточной релаксации для двух изотопов галлия и её выраженную зависимость от магнитного поля. Такое ускорение релаксации не может быть вызвано увеличением магнитного вклада в релаксацию, так как сдвиг Найта в этом образце уменьшался всего лишь на около 200 ppm или на 5 % от величины сдвига в объемном сплаве. В рамках точности модели и оценок можно предположить, что магнитная релаксация такая же, как и в объемном сплаве. Следовательно, также как для чистого объемного галлия и индия в [4, 5, 8, 10] и в Ga-In сплаве в [9], а также для оценок для 200 nm пор, сделанных выше, мы можем приписывать ускорение релаксации в 5 nm порах заметному увеличению квадрупольного вклада. Это заключение согласуется с тем фактом, что для этого образца спин-решеточная релаксация для  $^{69}\text{Ga}$  с большим квадрупольным моментом и

меньшим гиромагнитным отношением значительно быстрее, чем для  $^{71}\text{Ga}$ , в отличие от объемного сплава.

Зависимость релаксации от поля в 5 nm порах, свидетельствует о том, что приближение экстремального сужения более не справедливо. Таким образом, для квадрупольной релаксации можно использовать общие выражения, описанные в главе 1. Для  $^{71}\text{Ga}$  в порах 5 nm выражение 1.5 для восстановления продольной намагниченности может быть переписано в следующем виде:

$$\frac{M(t)}{M_0} = 1 - a \left[ \frac{4}{5} \exp\left(-\frac{C_5^{71} \tau_5 t}{1 + 4\omega_{71}^2 \tau_5^2}\right) + \frac{1}{5} \exp\left(-\frac{C_5^{71} \tau_5 t}{1 + \omega_{71}^2 \tau_5^2}\right) \right] \exp\left(-\frac{t}{T_{1mb}^{71}}\right), \quad (3.6)$$

где  $M(t)$  и  $M_0$  - зависящая от времени и равновесная намагниченности, соответственно,  $(1-a)$  - относительная намагниченность непосредственно после 180-градусного импульса,  $e$ -заряд электрона,  $\omega_{71}$  - ларморовская частота,  $C_5^{71}$  и  $\tau_5$  - квадрупольная постоянная и время корреляции для сплава в 5 nm порах, соответственно.

В уравнении (3.6) предполагалось, что функция корреляции атомной подвижности представлена как  $\exp(-t/\tau_5)$  [70]. Аналогичное выражение может быть записано для  $^{69}\text{Ga}$ . Два уравнения для релаксации  $^{71}\text{Ga}$  и  $^{69}\text{Ga}$  имеют, по сути, только два подгоночных параметра,  $C_5^{71}$  и  $\tau_5$ , так как квадрупольная постоянная для  $^{69}\text{Ga}$  связана с  $C_5^{71}$  соотношением  $C_5^{69} = C_5^{71} Q_{69}^2 / Q_{71}^2$ . Необходимо учесть, что частота Лармора в уравнении (3.6) различна для различных полей.

Результаты подгонки экспериментальных кривых восстановления намагниченности с теоретическими соотношениями показаны на рисунке 3.1. В результате было найдено время корреляции  $\tau_5 = 3.7 \times 10^{-10}$  s и квадрупольные константы, представленные в таблице 3.1. Эти данные являются намного более точными, чем оценки, которые сделаны в [9], используя данные только для одного магнитного поля. Хорошая подгонка для четырех экспериментальных кривых, только с двумя подгоночными параметрами, также подтверждает справедливость использованной теоретической модели.

Можно видеть, что время корреляции градиентов электрических полей для Ga-In сплава в порах 5 nm значительно длиннее, чем в объемном сплаве или сплаве, введенном в поры 200 nm, что свидетельствует о значительном замедлении атомной

подвижности в условиях наноконфайнмента. Следует подчеркнуть, что квадрупольная константа также значительно меняется для сплава в узких порах (см. таблицу 3.1). Это свидетельствует о сильном изменении градиентов электрических полей, вызванном структурными изменениями в расплаве, введенном в 5 nm поры. Для того чтобы сделать более очевидным возрастание квадрупольного вклада для сплава в порах 5 nm по сравнению со сплавом в 200 nm порах, приблизительные времена релаксации, вычисленные используя формулы  $(T_{1Q5}^{71,69})^{-1} = (T_{1,5}^{71,69})^{-1} - (T_{1m5}^{71,69})^{-1}$  также представлены в таблице 3.1. Эти величины показывают, что квадрупольная релаксация в 5 nm порах примерно в 40 раз быстрее, чем в объемном сплаве. Полученные времена корреляции для сплавов, введенных в пористые стекла, приведены в таблице 3.2.

Время корреляции атомной подвижности  $\tau$  напрямую связано с коэффициентом диффузии  $D$ :

$$\tau = d^2 / 6D \quad (3.7)$$

где  $d$  – среднее расстояние скачка. Таким образом, возрастание времени корреляции означает уменьшение скорости диффузии в условиях наноконфайнмента.

alloy	Bulk	200 nm	5 nm
$\tau$ ( $10^{-6}\mu\text{s}$ )	14	17	370
$\tau/\tau_b$	1	1,2	26

**Таблица 3.2.** Рассчитанные времена корреляции и их отношение к величине в объёмном сплаве

### 3.5. Поперечная релаксация.

Увеличение времени корреляции атомной подвижности для сплава в нанопорах также влияет на квадрупольный вклад в поперечную релаксацию для изотопов галлия и индия. Это, в частности, должно приводить к уширению экспериментальных резонансных линий с уменьшением размеров пор, как это наблюдалось для чистого галлия и индия и их сплава в условиях ограниченной геометрии в работах [4,5,9]. Результаты экспериментальных ширин линий приведены в (таблице 3.1), из которой видно, что ширина экспериментальных линий существенно увеличивается при уменьшении размеров пор: приблизительно в 1.5 раза для 200 nm для обоих изотопов галлия, в 13 и 22 раза в поле 17.6 Т для  $^{71}\text{Ga}$  и  $^{69}\text{Ga}$  соответственно, а также в 22 и 35 раз в поле 9.4 Т для  $^{71}\text{Ga}$  и  $^{69}\text{Ga}$  соответственно.

Как было описано в главе 1, для ядер со спином  $I=3/2$  поперечная релаксация может быть описана суммой двух экспонент. Для  $^{71}\text{Ga}$  в порах 5 nm уравнение 1.6 должно быть переписано в следующем виде:

$$B_1(t) = \exp\left(\frac{-t}{T_{1mb}^{71}}\right) \cdot \left[ \frac{3}{5} \exp\left[ \frac{-C_5^{71} \cdot t}{2} \cdot \left( \tau_5 + \frac{\tau_5}{1 + \omega_{71}^2 \cdot \tau_5^2} \right) \right] + \frac{2}{5} \exp\left[ \frac{-C_5^{71} \cdot t}{2} \cdot \left( \frac{\tau_5}{1 + 4 \cdot \omega_{71}^2 \cdot \tau_5^2} + \frac{\tau_5}{1 + \omega_{71}^2 \cdot \tau_5^2} \right) \right] \right] \quad (3.9)$$

Используя данные для времён корреляции и квадрупольных констант  $C$ , которые были получены в предыдущих параграфах, можно оценить скорость поперечной релаксации. Приблизительно описывая кривую затухания поперечной намагниченности, даваемую соотношением 3.9, экспонентой с временем релаксации  $T_2$ , можно оценить теоретический вклад в уширение линии ЯМР ускорения спиновой релаксации. Для теоретического расчёта ширины линии можно использовать следующую формулу:

$$D(ppm) = \frac{2 \cdot 10^6}{T_2 \cdot \omega} \quad (3.10)$$

В таблице 3.3 представлены результаты расчётов ширины линий ЯМР и времён поперечной релаксации  $T_2$  при использовании теоретических уравнений 3.9 -3.10. Как видно из таблицы, для стёкол с размерами пор 200 nm и 5 nm, линии ЯМР существенно шире, чем следует из теоретических оценок. Вклад динамического уширения составляет приблизительно 50 % для обоих изотопов галлия в образце с размерами пор 200 nm,

порядка одной трети для  $^{71}\text{Ga}$  в образце с размерами пор 5 nm в полях 17.6 Т и 9.4 Т соответственно, а также более половины для  $^{69}\text{Ga}$  в 5 nm порах в полях 17.6 Т и 9.4 Т. Похожее превышение экспериментальных ширин линий над теоретическими оценками наблюдалось ранее для чистого жидкого галлия и индия в нанопорах [4,5,10], и возможно вызвано неоднородным уширением из-за различия сдвигов Найта в порах различных размеров.

**Таблица 3.3** Экспериментальная ширина линий  $\Delta_{\text{exp}}$  и ширина линий, рассчитанная с помощью теоретических уравнений  $\Delta_t$ .

	$^{71}\text{Ga}$				$^{69}\text{Ga}$				$^{115}\text{In}$	
	Bulk	200 nm	5 nm		Bulk	200 nm	5 nm		Bulk	200 nm
			17.6 T	9.4 T			17.6 T	9.4 T		
$\Delta_{\text{exp}}$ (ppm)	6.0±0.5	10±1	80±5	130±5	6.5±0.5	11±1	140±10	230±15	18±1	30±2
$\Delta_t$ (ppm)	5	5	25	51	5	6	77	157	16	18



### 3.6. Заключение

Таким образом, ЯМР-исследования изотопов  $^{71}\text{Ga}$ ,  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{115}\text{In}$  в жидком галлий-индиевом сплаве введенном в пористые стёкла с размерами пор 200 nm и 5 nm в двух магнитных полях, 9.4 Т и 17.6 Т, показали размерно-зависимое замедление атомной подвижности в условиях наноконфайнмента. Для жидкого сплава в 5 nm порах замедление атомной подвижности приводит к тому, что приближение экстремального сужения становится не применимым, в то время как оно справедливо для объемных металлических расплавов, о чем свидетельствует выраженная зависимость скорости релаксации от магнитного поля. Данные для релаксации в разных магнитных полях позволяют улучшить точность расчетов времени корреляции. Найдено, что времена корреляции в порах 200 nm и 5 nm, длиннее, чем для объемного сплава, в 1.2 и 26 раз соответственно. ЯМР-исследования также позволили разделить магнитный и квадрупольный вклады в продольную релаксацию индия для объемного сплава и сплава в 200 nm порах.

## Глава 4

### Исследование атомной подвижности в сплаве Ga-Sn

#### 4.1. Введение

Эвтектический сплав галлия и олова, также как и галлий-индиевый сплав, описанный в главе 3, имеет широкое практическое применение. Его используют в производстве жидкометаллических теплоносителей, системах раннего оповещения возгораний (датчики температуры, клапаны пожаротушения и др.), как рабочее тело для термометров различных типов. Кроме того, сплавы Ga-Sn широко используются в нанoeлектронике. Для расширения возможностей применения таких сплавов в этой области, также как и в случае сплава Ga-In, требуется лучшее понимание влияния размерных эффектов на их физические свойства.

Одной из наиболее важных характеристик любого расплава, как упоминалось в главе 3, является атомная подвижность, которая непосредственно связана с процессами атомной диффузии и вязкости. Однако, как было описано во введении данной работы, до настоящего времени исследования атомной подвижности проводились только для чистых металлов, а именно для индия и галлия, а также для галлий-индиевого сплава в порах одного типа силикатной матрицы.

В данной главе диссертационной работы представлены данные новых ЯМР-исследований атомной подвижности в жидком сплаве Ga-Sn состава 80 wt% Ga и 20 wt% Sn, введенном в два различных пористых стекла со средним размером пор  $d = 7$  и  $18$  nm, а также опал со средним диаметром силикатных шаров  $D = 210$  nm.

#### 4.2. Образцы и описание эксперимента

В качестве нанопористых матриц были использованы пористые стекла со средним размером пор  $d = 7$  и  $18$  nm, а также опал, представляющий собой плотную упаковку шаров  $SiO_2$  диаметром  $D = 210$  nm, подробно описанные в главе 2.

Ядерная спиновая релаксация для двух изотопов галлия  $^{71}Ga$  и  $^{69}Ga$  в жидком сплаве измерялась при комнатной температуре на спектрометрах Avance 400 и Avance

750 в магнитных полях 9.4 и 17.6 Т, соответственно. Продольная релаксация спинов наблюдалась при помощи восстановления ядерной намагниченности после инвертирующего импульса. Восстановление намагниченности наблюдалось несколько раз, чтобы оценить средние параметры релаксации. Для детектирования сигналов ЯМР использовались одноимпульсные последовательности с циклированием фазы. Из-за слабости сигналов ЯМР для расплавов в нанопорах количество накоплений изменялось от 2 до 10 тысяч.

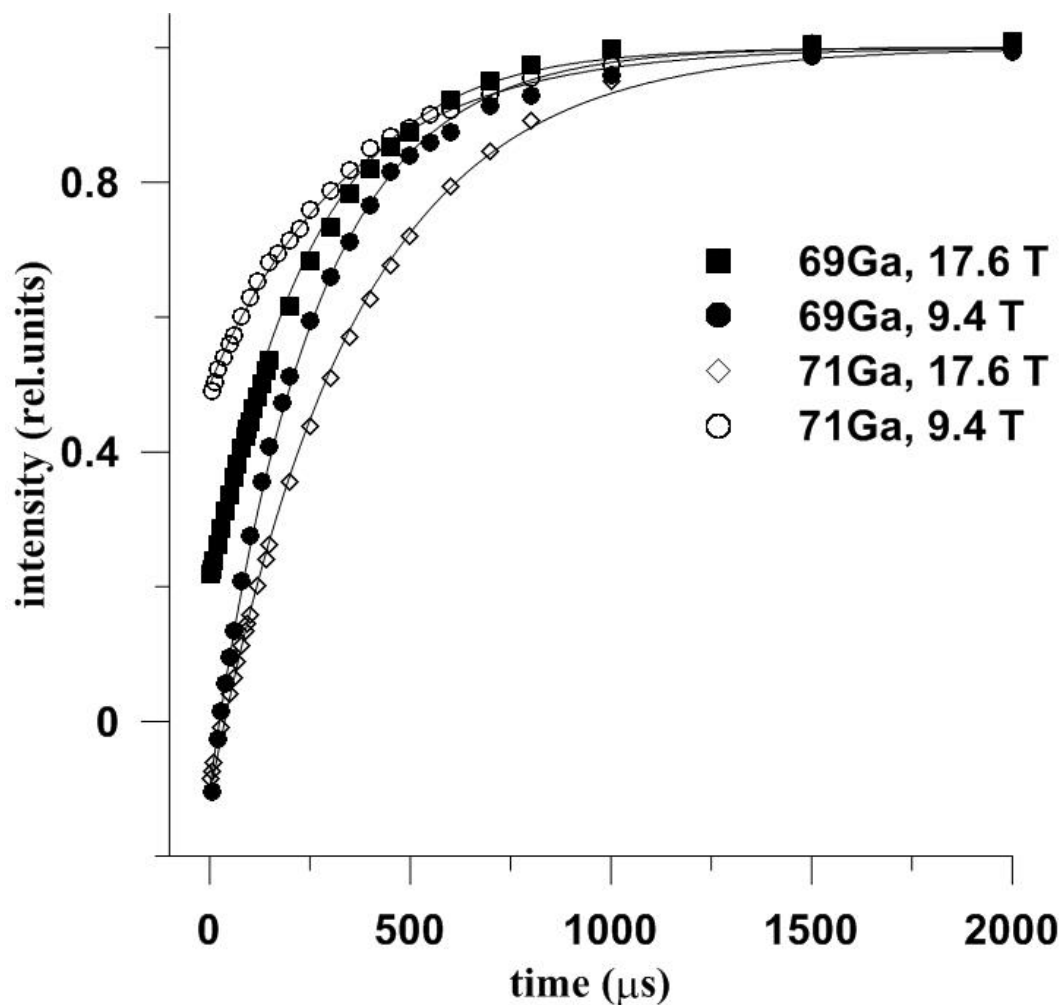
Два изотопа галлия  $^{71}\text{Ga}$  и  $^{69}\text{Ga}$  со спином  $3/2$  имеют гироманнитные отношения, и квадрупольные моменты, указанные в главе 2.

### 4.3. Экспериментальные результаты.

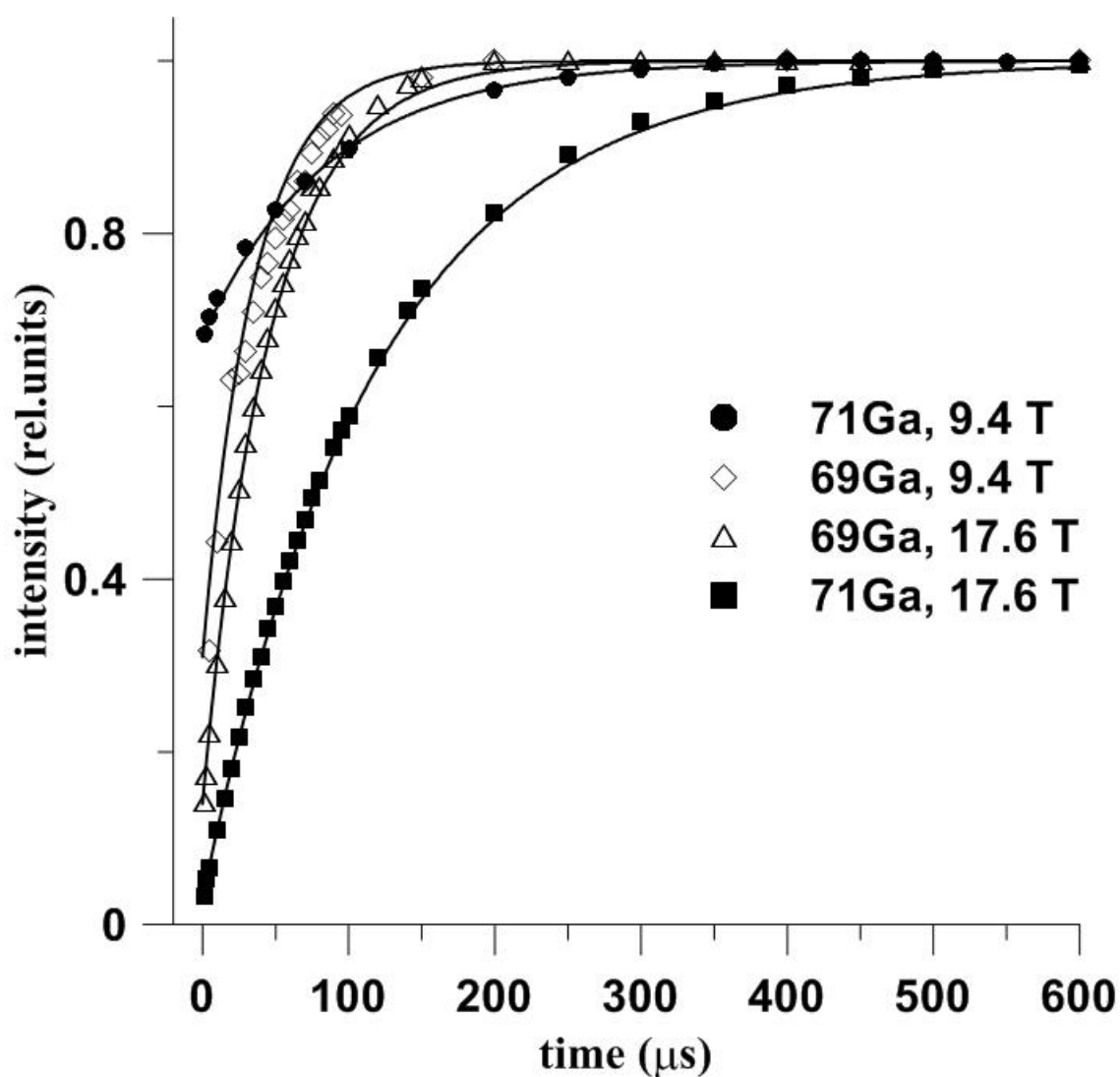
Восстановление продольной ядерной намагниченности для изотопов галлия в объемном сплаве Ga-Sn было одноэкспоненциальным также как и для галлий-индиевого сплава, обсуждаемого в главе 3, и других объемных металлов и сплавов [58] и скорость релаксации была одинаковой в обоих полях в пределах экспериментальной погрешности. Одноэкспоненциальная и независимая от поля релаксация соответствует случаю экстремального сужения, что также согласуется с узкими резонансными линиями [70]. Приближение экстремального сужения резонансных линий также справедливо для сплава Ga-Sn, введенного в поры опала. Таким образом, продольная релаксация в сплаве, введенном в поры опала, также как и в объемном сплаве может быть характеризована с помощью времен релаксации. Усредненные по нескольким измерениям данные приведены в таблицах 4.1-4.2.

Для жидкого сплава Ga-Sn, введенного в поры с размерами 7 nm и 18 nm и в поры опала, продольная релаксация для обоих изотопов галлия была намного быстрее, чем в объемном случае. Экспериментальные кривые восстановления ядерной намагниченности для  $^{71}\text{Ga}$  и  $^{69}\text{Ga}$  для сплава, введенного в пористые стекла с размерами пор 7 nm и 18 nm, а также для сплава, введенного в поры опала, приведены на рисунках 4.1-4.3. Можно увидеть, что восстановление ядерной намагниченности заметно быстрее в поле 9.4 Т для обоих изотопов галлия в порах 7 nm и 18 nm, в то время как скорость релаксации в порах опала одинакова для разных полей в пределах экспериментальной погрешности. Это говорит о том, что приближение экстремального сужения справедливо для сплава в порах опала. Тогда как для сплава в порах пористых стёкол с

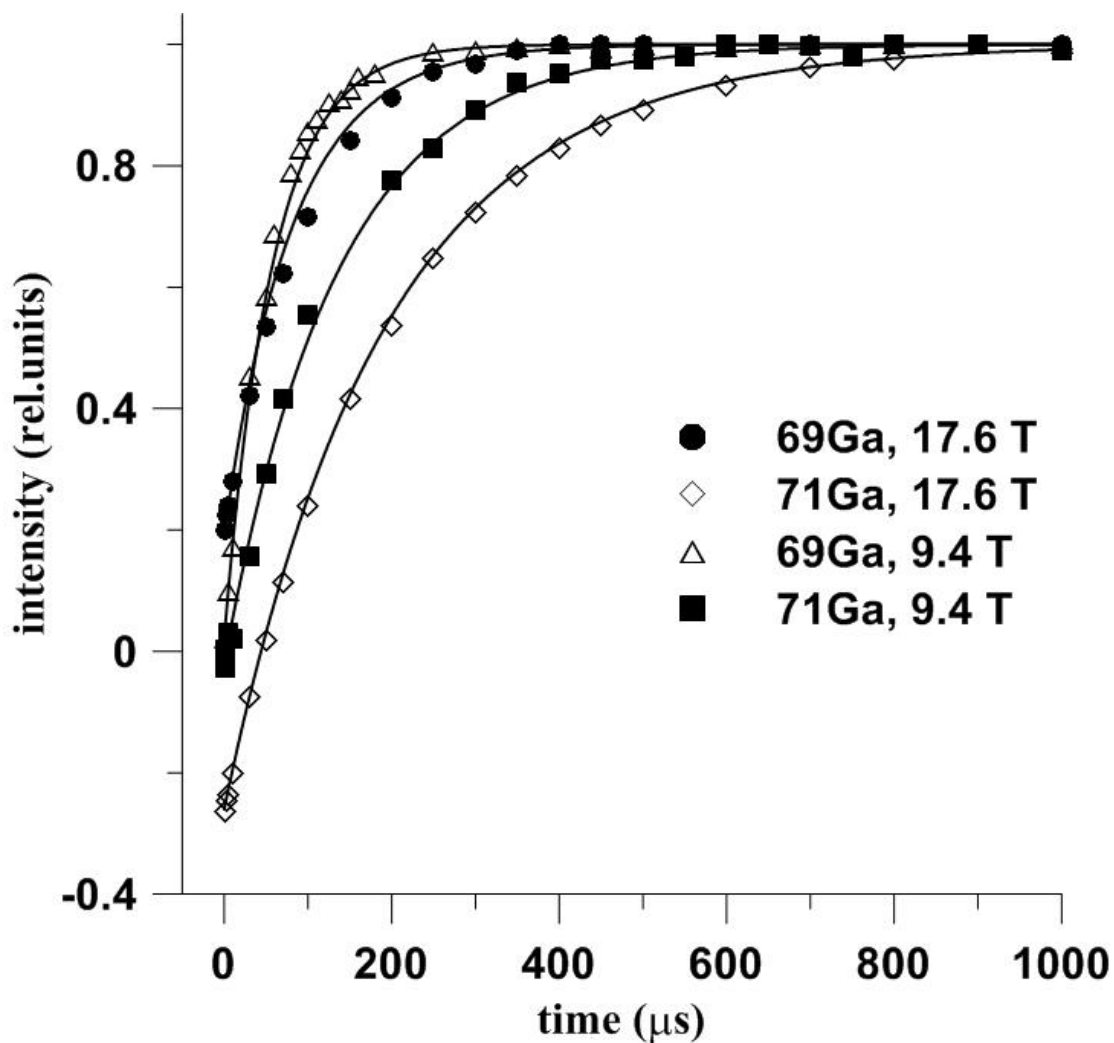
размерами пор 7 nm и 18 nm зависимость скорости релаксации от поля свидетельствует о том, что это приближение больше не выполняется. Зависимость скорости релаксации от величины магнитного поля свидетельствует, что приближение экстремального сужения больше не работает для сплава, введенного в пористые стекла с размерами пор 7 nm и 18 nm. В этом случае, восстановление ядерной намагниченности нельзя описать одной экспонентой и в данном случае, при значении спина равном  $3/2$ , описывается суммой двух экспонент [26]. Однако, как было показано в работе [71], кривые восстановления остаются по-прежнему очень похожи на одноэкспонентные и могут быть приблизительно охарактеризованы временами релаксации, что облегчает сравнение с релаксацией в объемном сплаве. Времена, определенные из кривых на рисунках 4.1-4.3, также приведены в таблицах 4.1-4.2. Примечательно, что время релаксации для сплава в порах опала и пористых стёкол короче для  $^{69}\text{Ga}$  с большим квадрупольным моментом, в то время как спин-решеточная релаксация в объемном сплаве быстрее для изотопа  $^{71}\text{Ga}$ , с большим гиромагнитным отношением.



**Рис. 4.1.** Кривые восстановления ядерной намагниченности для  $^{71}\text{Ga}$  и  $^{69}\text{Ga}$  в сплаве, введенном в поры опала в полях 9.4Т и 17.6 Т (темные кружки и квадраты- $^{71}\text{Ga}$  в 9.4Т и 17.6 Т соответственно, светлые треугольники и ромбы -  $^{69}\text{Ga}$  в 9.4Т и 17.6 Т соответственно).



**Рис. 4.2.** Кривые восстановления ядерной намагниченности для  $^{71}\text{Ga}$  и  $^{69}\text{Ga}$  в сплаве, введенном в пористое стекло с размером пор 7 nm в полях 9.4Т и 17.6Т (темные кружки и квадраты -  $^{71}\text{Ga}$  в 9.4Т и 17.6 Т соответственно, светлые ромбы и треугольники -  $^{69}\text{Ga}$  в 9.4Т и 17.6 Т соответственно).



**Рис. 4.3.** Кривые восстановления ядерной намагниченности для  $^{71}\text{Ga}$  и  $^{69}\text{Ga}$  в сплаве, введенном в пористое стекло с размером пор 18 nm в полях 9.4Т и 17.6Т (темные квадраты и кружки -  $^{69}\text{Ga}$  в 9.4Т и 17.6 Т соответственно, светлые треугольники и ромбы -  $^{71}\text{Ga}$  в 9.4Т и 17.6 Т соответственно).

**Таблица 4.1.** Сдвиг Найта  $K$ ), ширина линий на половине высоты ( $\Delta$ ), время продольной релаксации ( $T_1$ ), квадрупольная константа ( $C$ ), времена магнитного ( $T_{1m}$ ) и квадрупольного ( $T_{1q}$ ) вкладов в релаксацию для  $^{71}\text{Ga}$  в сплаве Ga-Sn.

Isotope	$^{71}\text{Ga}$							
sample	Bulk		Opal		18 nm		7 nm	
	17.6 T	9.4 T	17.6 T	9.4 T	17.6 T	9.4 T	17.6 T	9.4 T
$K$ (ppm)	4262±1	4263±1	4254±1	4254±1	4198±3	4194±5	4144±5	4117±5
$\Delta$ (ppm)	9.0±0.5	8.0±0.5	20±1	27±1	40±3	85±5	94±5	160±10
$T_1$ ( $\mu\text{s}$ )	510±5		355±30	345±20	198±5	140±20	115±10	70±20
$T_{1m}$ ( $\mu\text{s}$ )	589±10							
$T_{1q}$ ( $\mu\text{s}$ )	3800±500		890±190	830±120	298±12	180±30	143±15	80±30



**Таблица 4.2.** Сдвиг Найта (K), ширина линий на половине высоты ( $\Delta$ ), время продольной релаксации ( $T_1$ ), квадрупольная константа (C), времена магнитного ( $T_{1m}$ ) и квадрупольного ( $T_{1q}$ ) вкладов в релаксацию для  $^{69}\text{Ga}$  в сплаве Ga-Sn.

Isotope	$^{69}\text{Ga}$							
sample	Bulk		Opal		18 nm		7 nm	
	17.6 T	9.4 T	17.6 T	9.4 T	17.6 T	9.4 T	17.6 T	9.4 T
K (ppm)	4261±1	4263±1	4253±1	4251±1	4190±5	4172±10		4152±10
$\Delta$ (ppm)	6±0.5	8±0.5	22±1	42±1	68±5	130±10		160±10
$T_1$ ( $\mu\text{s}$ )	580±5		265±20	255±10	98±10	50±10	44±10	40±10
$T_{1m}$ ( $\mu\text{s}$ )	950±15							
$T_{1q}$ ( $\mu\text{s}$ )	1500±200		365±40	350±20	109±12	53±11	46±10	42±10

#### 4.4. Интерпретация результатов

ЯМР-исследования объемных жидких металлов и сплавов, как уже описывалось в главе 3 (см [58] и ссылки в ней) показали, что спиновая релаксация в них происходит за счет двух основных взаимодействий: взаимодействие ядерных магнитных диполей с электронами проводимости, которое обычно вносит основной вклад, и взаимодействие электрических квадрупольных моментов с динамическими градиентами электрических полей, возникающими из-за движения атомов, дающее меньший вклад. Как было описано в главе 3, приближение экстремального сужения в этом случае справедливо как для магнитной, так и для квадрупольной спиновой релаксации, и в итоге восстановление продольной намагниченности описывается одной экспонентой со временем релаксации  $T_1$ .

Аналогично тому, как были разделены одновременные вклады в релаксацию для обоих изотопов галлия в галлий-индиевом сплаве в главе 3, мы разделим вклады в релаксацию в сплаве Ga-Sn, что позволит нам, в частности, рассчитать времена корреляции атомного движения

Путем подгонки кривых восстановления продольной намагниченности для галлия в сплаве, введенном в два пористых стекла с различными размерами пор, в двух различных магнитных полях, мы оценим скорость квадрупольной релаксации и время корреляции атомной подвижности для галлия в сплаве Ga-Sn.

Рассмотрим результаты для двух изотопов галлия в объемном сплаве. Используя уравнения 3.1-3.3 и теоретические соображения аналогичные тем, что были приведены в главе 3, мы можем разделить магнитный и квадрупольный вклад в релаксацию для обоих изотопов галлия в объемном сплаве Ga-Sn. Точно таким же образом мы можем разделить вклады в релаксацию для обоих изотопов галлия в порах опала, так как приближение экстремального сужения также справедливо для этого образца. Полученные времена магнитной и квадрупольной спин-решеточной релаксации представлены в таблицах 4.1-4.2. Как описано ниже, времена магнитной релаксации для обоих изотопов галлия, как и в главе 3 для Ga-In, в пределах точности модели и оценок, можно считать постоянными для всех образцов. Отметим, что их значения получаются близкими к временам магнитной релаксации в Ga-In сплаве (таблица 3.1).

Время квадрупольной релаксации для обоих изотопов галлия уменьшалось с уменьшением размеров пор, что также согласуется с результатами, полученными для Ga-In сплава в главе 3. Используя значение коэффициента диффузии для олова, найденное в [78]  $D = 2.05 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \times \text{s}^{-1}$ , можно рассчитать время корреляции в соответствии с уравнением 3.7:  $\tau_{sn} = 6.8 \times 10^{-11} \text{ s}$ . Однако, из графика концентрационной зависимости коэффициента диффузии для сплава индий-олово [79], представленной на рисунке. 4.4, следует, что коэффициент диффузии для этого сплава слабо меняется при изменении концентрации. Слабая зависимость коэффициента диффузии от концентрации была обнаружена также и для других бинарных металлических сплавов. Таким образом, можно предположить, что в сплаве галлий-олово данного состава коэффициент диффузии также близок к коэффициенту диффузии для чистого галлия. Следовательно, можно предположить, что время корреляции атомного движения для сплава галлий-олово такое же, как и для объёмного галлия. Используя уравнение 3.4 и время корреляции, найденное для чистого галлия в [10] равным  $\tau_b = 1.4 \times 10^{-11} \text{ s}$ , мы также можем оценить величины  $C_b^{71}$  и  $C_b^{69}$ , определяющие квадрупольное взаимодействие в низкочастотном приближении и пропорциональные квадратам ядерных квадрупольных моментов. Рассчитанные значения для квадрупольных констант приведены в таблице 4.3.

Как было сказано выше, для сплава, введенного в пористые стекла с диаметром пор 7 nm и 18 nm, а также в поры опала, рисунки 4.1-4.3 и таблицы 4.1-4.2 показывают резкое ускорение спин-решеточной релаксации для двух изотопов галлия и её выраженную зависимость от магнитного поля для сплава в пористых стёклах. В соответствии с соотношением Корринги [74]  $T_{1m}TK^2 = \text{const}/(\gamma\alpha)$  (Т- температура,  $\alpha$  - поправочный коэффициент, учитывающий эффекты электронного обмена и корреляции), такое ускорение релаксации не может быть вызвано увеличением магнитного вклада в релаксацию, так как сдвиг Найта в этих образцах уменьшался не более чем на 150 ppm или на 3.5 % от величины сдвига в объёмном сплаве. В рамках точности модели и оценок, можно предположить, что скорость магнитной релаксации для всех образцов такая же как и в объёмном сплаве. Следовательно, также как для чистого объёмного галлия и индия в [4,5,8,10] и в Ga-In сплаве в [9] и главе 3, а также для оценок для Ga-In сплава в порах 200 nm, сделанных в главе 3, мы можем

приписывать ускорение релаксации в Ga-Sn сплаве в порах опала и пористых стёкол к заметному увеличению квадрупольного вклада. Это заключение согласуется с тем фактом, что для этих образцов, спин-решеточная релаксация для  $^{69}\text{Ga}$  с большим квадрупольным моментом и меньшим гиромагнитным отношением, значительно быстрее, чем для  $^{71}\text{Ga}$ , в отличие от объемного сплава.

Зависимость релаксации от поля для сплава в пористых стёклах с диаметром пор 7 nm и 18 nm, свидетельствует о том, что приближение экстремального сужения более не справедливо для этих образцов. Таким образом, для квадрупольной релаксации можно использовать общие выражения [26, 80]. Для  $^{71}\text{Ga}$  в 7 nm порах уравнение 1.5 для восстановления продольной намагниченности переписывается в следующем виде:

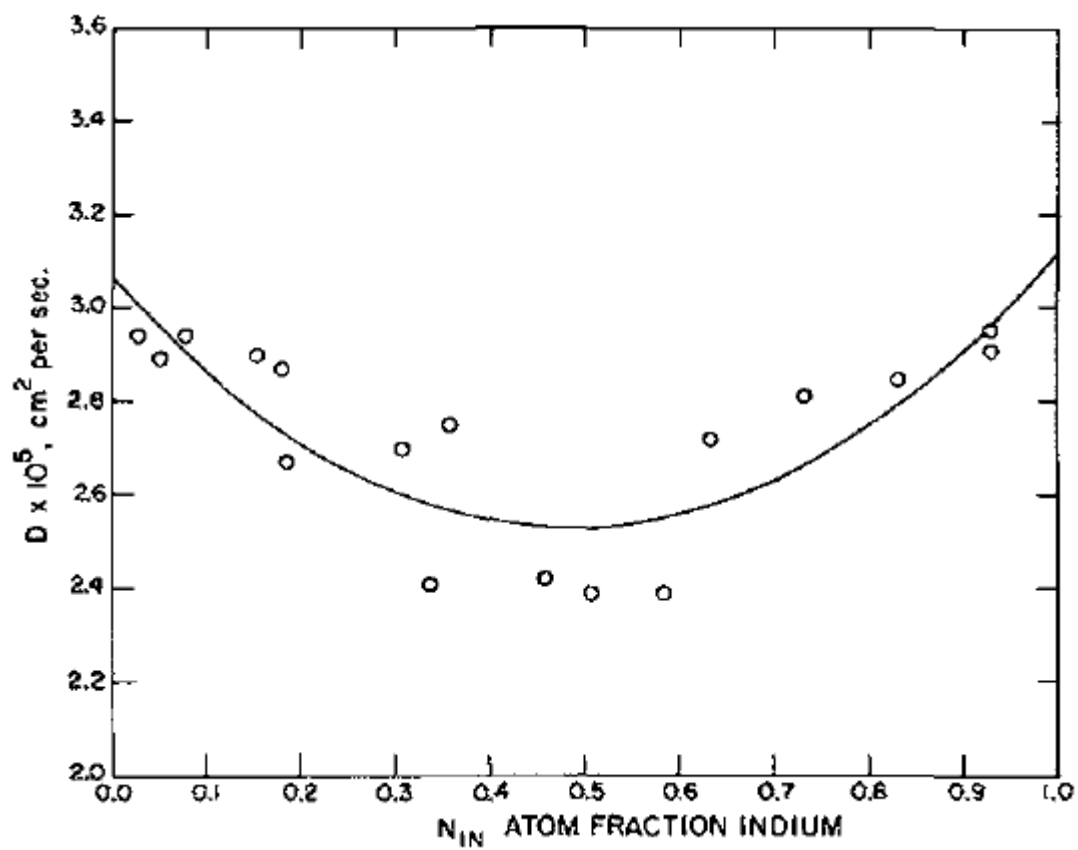
$$\frac{M(t)}{M_0} = 1 - a \left[ \frac{4}{5} \exp\left(-\frac{C_7^{71} \tau_7 t}{1 + 4\omega_{71}^2 \tau_7^2}\right) + \frac{1}{5} \exp\left(-\frac{C_7^{71} \tau_7 t}{1 + \omega_{71}^2 \tau_7^2}\right) \right] \exp\left(-\frac{t}{T_{1mb}^{71}}\right). \quad (4.1)$$

где  $M(t)$  и  $M_0$  - зависящая от времени и равновесная намагниченности, соответственно,  $(1-a)$  - относительная намагниченность непосредственно после 180-градусного импульса,  $e$ -заряд электрона,  $\omega_{71}$  - ларморовская частота,  $C_7^{71}$  и  $\tau_7$  - квадрупольная постоянная и время корреляции для сплава в 7 nm порах, соответственно.

В уравнении (4.1) предполагалось, что функция корреляции атомной подвижности представлена как  $\exp(-t/\tau_7)$  [70]. Аналогичное выражение может быть записано для  $^{69}\text{Ga}$ . Два уравнения для релаксации  $^{71}\text{Ga}$  и  $^{69}\text{Ga}$  имеют, по сути, только два подгоночных параметра,  $C_7^{71}$  и  $\tau_7$ , так как квадрупольная постоянная для  $^{69}\text{Ga}$  связана с  $C_7^{71}$  соотношением  $C_7^{69} = C_7^{71} Q_{69}^2 / Q_{71}^2$

Необходимо учесть, что частота Лармора в уравнении (4.1) различна для различных полей. Аналогичные соображения справедливы и для сплава, ведённого в пористое стекло с размером пор 18 nm.

Результаты подгонки экспериментальных кривых восстановления намагниченности с теоретическими соотношениями показаны на рисунках 4.1-4.3. В результате были найдены времена корреляции и квадрупольные константы, представленные в таблице 4.3.



**Рис. 4.4.** Концентрационная зависимость коэффициента диффузии  $D$  для сплава индий-олово[79].

Alloy	Bulk	Opal	18 nm	7 nm
$\tau(10^{-6}\mu\text{s})$	14	67	390	450
$\tau/\tau_b$	1	4	28	32
$C(10^{12}\text{s}^{-2})$	18.7	18.7	18.7	35

**Таблица 4.3.** Рассчитанные времена корреляции и их отношение к величине в объёмном сплаве, а также квадрупольная константа  $C$  для  $^{71}\text{Ga}$ .

Приближение экстремального сужения справедливо для объёмного случая и для сплава в опаловой матрице, где произведение  $\omega\tau \ll 1$  и им в уравнении 4.1 можно пренебречь. Тогда время квадрупольной релаксации  $T_{1Qb}^{71}$  обратно пропорционально времени корреляции атомной подвижности в объёмном сплаве  $\tau_b$  [58, 73]:

$$T_{1Qb}^{71} = 1/(C_b^{71}\tau_b) \quad (4.2)$$

Аналогичное уравнение справедливо также и для сплава в порах опала. Однако в случае сплава, введённого в поры пористых стёкол с диаметром пор 18 nm и 7 nm, этим произведением пренебречь нельзя, что свидетельствует о том, что приближение экстремального сужения более не справедливо. С этим согласуется тот факт, что скорость спин-решеточной релаксации зависит от величины приложенного постоянного магнитного поля.

Из таблицы 4.3 можно видеть, что время корреляции градиентов электрических полей для Ga-Sn сплава в порах 7 nm, 18 nm, а также для сплава в порах опала значительно длиннее, чем в объёмном сплаве, что свидетельствует о значительном замедлении атомной подвижности в условиях наноконфайнмента. Также можно подчеркнуть, что квадрупольная константа также значительно меняется для сплава в порах стёкол 7 nm (см. таблицу 4.1). Это свидетельствует о сильном изменении в градиентах электрических полей, вызванном структурными изменениями в расплаве, введённом в поры. Для того чтобы сделать более очевидным возрастание квадрупольного вклада для сплава в порах 7 nm, 18 nm и сплава в порах опала по сравнению с объёмным сплавом, приблизительные времена релаксации, вычисленные используя формулы  $(T_{1Q7,18,opal}^{71,69})^{-1} = (T_{1,7,18,opal}^{71,69})^{-1} - (T_{1m7,18,opal}^{71,69})^{-1}$  также представлены в таблицах 4.1-4.2. Эти величины показывают, что квадрупольная релаксация в 7 nm порах примерно в 30, в 18 nm порах в 15, и в порах опала в 4 раз быстрее, чем в объёмном сплаве. Полученные времена корреляции для сплавов, введённых в поры опала и пористых стёкол, также приведены в таблице 4.3.

Время корреляции атомной подвижности  $\tau$  связано с коэффициентом диффузии  $D$  уравнением 3.7. Таким образом, возрастание времени корреляции означает уменьшение скорости диффузии в условиях наноконфайнмента

#### 4.5. Поперечная релаксация.

Также как и в главе 3 для галлий–индиевого сплава, увеличение времени корреляции атомной подвижности для сплава в нанопорах влияет на квадрупольный вклад в поперечную релаксацию для изотопов галлия в сплаве Ga-Sn. Это, в частности, должно приводить к уширению экспериментальных резонансных линий с уменьшением размеров пор, как это наблюдалось для чистого галлия и индия и их сплава в условиях ограниченной геометрии в работах [4,5,9], и рассмотрено для сплава Ga-In в главе 3 данной работы. Результаты экспериментальных ширин линий приведены в таблицах 4.1-4.2, из которых видно, что ширина экспериментальных линий для сплава в порах существенно увеличивается по сравнению с объемным сплавом и это уширение растет с уменьшением размеров пор. Например, линии для  $^{69}\text{Ga}$  уширяются в несколько раз в порах опала, тогда как для пористых стёкол с порами 7 nm и 18 nm наблюдается уширение более чем на порядок величины.

Для ядер со спином  $I=3/2$ , в соответствии с главой 3 поперечная релаксация может быть описана уравнением 3.9.

Используя данные для времён корреляции и квадрупольных констант  $C$ , которые были получены в предыдущих параграфах данной главы, можно оценить скорость поперечной релаксации. Используя уравнения 3.9-3.10 и методику расчета из главы 3, мы оценим теоретический вклад в уширение линии ЯМР ускорения спиновой релаксации.

Результаты этих расчетов приведены в таблицах 4.4-4.5. Как видно из таблиц, для опала и обоих стёкол экспериментальные линии ЯМР существенно шире, чем следует из теоретических оценок. Вклад динамического уширения составляет порядка одной трети от экспериментальной ширины для  $^{69}\text{Ga}$  в порах опала для обоих полей, для  $^{69}\text{Ga}$  в порах 18 nm приблизительно 50 % и 20 % в поле 17.6 Т и 9.4 Т соответственно, для  $^{69}\text{Ga}$  в порах 7 nm порядка двух третей в поле 9.4Т. Для  $^{71}\text{Ga}$  вклад динамического уширения в порах 18 nm составляет приблизительно 25 % и 15 % в поле 17.6 Т и 9.4 Т соответственно, а в порах 7 nm приблизительно 30 % и 20 % в поле 17.6 Т и 9.4 Т соответственно. Похожее превышение экспериментальных ширин линий на теоретическими оценками наблюдалось ранее для чистого жидкого галлия и индия в



нанопорах [4, 5, 10], а также для галлий индиевого сплава в главе 3 и возможно вызвано неоднородным уширением из-за различия сдвигов Найта в порах различных размеров.

**Таблица 4.4.** Экспериментальная ширина линий  $\Delta_{\text{exp}}$  и ширина линий  $\Delta_t$ , рассчитанная с помощью теоретических уравнений, для  $^{71}\text{Ga}$ .

	$^{71}\text{Ga}$							
	Bulk		Opal		18 nm		7 nm	
	17.6 T	9.4 T	17.6 T	9.4 T	17.6 T	9.4 T	17.6 T	9.4 T
$\Delta_{\text{exp}}$ (ppm)	9±0.5	8±1	20±2	27±2	40±5	85±5	94±10	160±10
$\Delta_t$ (ppm)	3	5	3	8	10	11	34	41

**Таблица 4.5.** Экспериментальная ширина линий  $\Delta_{\text{exp}}$  и ширина линий  $\Delta_t$ , рассчитанная с помощью теоретических уравнений, для  $^{69}\text{Ga}$ .

	$^{69}\text{Ga}$							
	Bulk		Opal		18 nm		7 nm	
	17.6 T	9.4 T	17.6 T	9.4 T	17.6 T	9.4 T	17.6 T	9.4 T
$\Delta_{\text{exp}}$ (ppm)	6±1	8±1	22±2	42±5	68±5	130±10		160±15
$\Delta_t$ (ppm)	3	6	6	13	27	31	106	123

#### 4.6. Заключение

Таким образом, ЯМР-исследования изотопов  $^{71}\text{Ga}$ ,  $^{69}\text{Ga}$  в жидком сплаве галлий-олово, введенном в пористые стёкла с размером пор 7 nm, 18 nm и в поры опала в двух магнитных полях, 9.4 Т и 17.6 Т, показали размерно-зависимое замедление атомной подвижности в условиях наноконфайнмента. Для жидкого сплава в порах пористых стёкол замедление атомной подвижности приводит к тому, что приближение экстремального сужения становится не применимым, в то время как оно справедливо для объемных металлических расплавов, о чем свидетельствует выраженная зависимость скорости релаксации от магнитного поля. Данные для релаксации в разных магнитных полях позволяют улучшить точность расчетов времени корреляции. Найдено, что времена корреляции в порах, длиннее, чем для объемного сплава, в 4 раза для пор опала, в 28 раз для 18 nm и в 32 раза для 7 nm.

## Глава 5

### Исследование подвижности и структурного перехода в наночастицах нитрита натрия, введённых в пористый оксид алюминия

#### 5.1. Введение

Известно, что пористый оксид алюминия широко используется для синтеза различных полимерных, металлических и полупроводниковых наноструктур и композитов нанометрового диапазона, так как имеет достаточно регулярную структуру цилиндрических пор, перпендикулярных поверхности с узким разбросом размеров пор и межпористого пространства (см. для примера [81, 82]). В недавнее время внутри массива пор оксида алюминия были успешно выращены сегнетова соль и монокристаллы нитрата калия [49, 83]. Результаты, полученные в [49, 83] предполагают, что пористый алюминий может также служить шаблоном и для сегнетоэлектрических наноструктур. Однако, насколько нам известно, никакие другие сегнетоэлектрики не вводились в поры оксида алюминия до времени проведения наших экспериментов, так что влияние конфайнмента в пористом оксиде алюминия на полярные свойства, фазовые переходы и кристаллическую структуру сегнетоэлектрических материалов оставалось до настоящего времени мало изученной.

В настоящей работе приводятся ЯМР-исследования нитрита натрия, введённого в пористый оксид алюминия. В недавнее время были проведены исследования наночастиц нитрита натрия, сформированных в связанной сетке пор силикатных опалов и пористых стёкол (см. [12–17] и ссылки в них), а также внутри каналов силикатных молекулярных сит MCM-41 и SBA-15 (см. [17–19] и ссылки в этих работах). Диэлектрические и ЯМР-исследования выявили существование сегнетоэлектричества в нитрите натрия в нанопорах с некоторым понижением температуры фазового перехода. [12–15, 17, 18]. С помощью ЯМР было выявлено сосуществование кристаллической и расплавленной фаз [17, 18]. Можно ожидать, что введение нитрита натрия в пористый оксид алюминия, с отличной от ранее использованных пористых матриц геометрией полностью

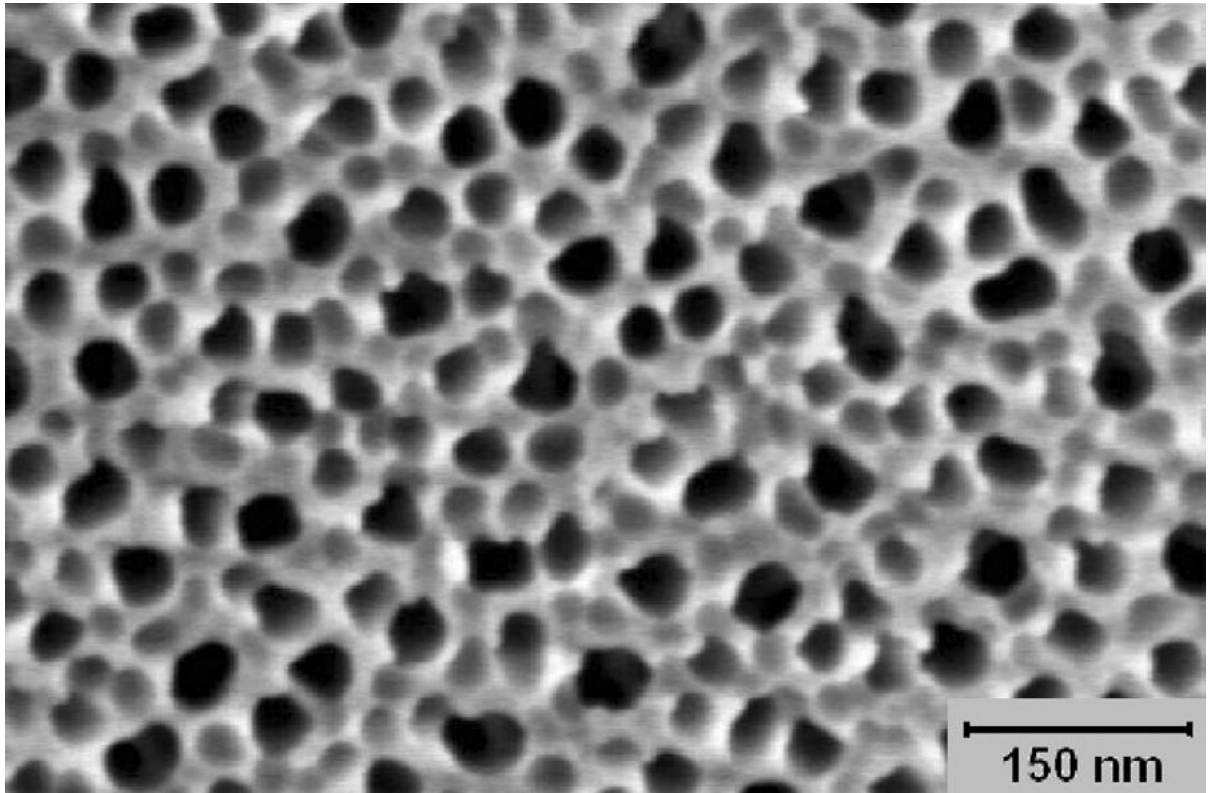
изолированных цилиндрических пор, может привести к свойствам, отличным от тех, что наблюдались ранее.

Для исследования нитрита натрия, введенного в пористый оксид алюминия, мы используем метод ЯМР. ЯМР является мощным инструментом для изучения материалов в условиях ограниченной геометрии в силу того, что метод чувствителен к локальным изменениям в веществе (см., например, [18, 84, 85]). Здесь с помощью ЯМР мы покажем, что нитрит натрия в порах оксида алюминия обладает сегнетоэлектричеством с температурой сегнетоэлектрического фазового перехода выше, чем в объемном  $\text{NaNO}_2$ , в то время как фазовый переход плавление-кристаллизация заметно размывается и смещается к более низким температурам по сравнению с точкой плавления объемного  $\text{NaNO}_2$ . Из-за размытого процесса плавления, нитрит натрия в порах оксида алюминия, находящийся в разупорядоченной, с высокой атомной подвижностью, фазе, сосуществует в широком температурном диапазоне с сегнетоэлектрической кристаллической фазой.

## 5.2. Описание образцов и эксперимента.

В качестве матрицы использовалась тонкая пленка пористого оксида алюминия, толщиной около 0.7  $\mu\text{m}$ , образованная путем анодного окисления поверхности чистой алюминиевой фольги толщиной 0.5 mm. Строение поверхности плёнки пористого оксида алюминия определялось с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) (рис. 5.1). Средний размер пор составлял 40 nm.

Приготовленная пленка на подложке промывалась, высушивалась, и погружалась в расплав нитрита натрия. После этого образец с расплавом медленно охлаждался до комнатной температуры, что приводило к кристаллизации  $\text{NaNO}_2$  в порах плёнки оксида алюминия. В конце плёнка оксида алюминия протиралась влажной хлопковой материей, для того чтобы удалить остатки твёрдого нитрита натрия, образовавшегося за пределами пор. Перед началом измерений образец просушивался в течение нескольких часов при температуре 420K, чтобы испарилась адсорбированная вода.



**Рис. 5.1.** Изображение пористой пленки оксида алюминия со средним размером пор около 40 nm, сделанное с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM).

ЯМР-исследования  $^{23}\text{Na}$  для нитрита натрия, введенного в пористый оксид алюминия, проводились на импульсном ЯМР-спектрометре Avance 400 фирмы Bruker в поле 9.4 Т в температурном диапазоне от комнатной температуры до 520 К. Ларморовская частота прецессии составляла 105.8 МГц. Продольная релаксация ядерной намагниченности  $^{23}\text{Na}$  наблюдалась при помощи восстановления намагниченности после инвертирующего импульса. Использование для изучения нитрита натрия в нанопорах ядерной спиновой релаксации обусловлено высокой чувствительностью релаксации к сегнетоэлектрическому фазовому переходу и динамике решетки в объемном  $\text{NaNO}_2$  (см [28] и ссылки в ней). В дополнение к релаксации также измерялась температурная зависимость формы линии ЯМР для  $^{23}\text{Na}$ . Положение линии определялось относительно положения линии  $^{23}\text{Na}$  в одномолярном водном растворе  $\text{NaCl}$  при комнатной температуре. Для сравнения также исследовался порошок  $\text{NaNO}_2$ . Точность стабилизации температуры в процессе измерений была лучше, чем 0.5 К.

Объемный  $\text{NaNO}_2$  является сегнетоэлектриком при комнатной температуре. Он претерпевает два последовательных структурных перехода из сегнетоэлектрической в антисегнетоэлектрическую несоизмерную фазу и в параэлектрическую фазу при 436 и 437.5 К соответственно [86]. Точка плавления для объемного  $\text{NaNO}_2$  находится на температуре 544 К.

### **5.3. Результаты экспериментальных исследований нитрита натрия в пористом оксиде алюминия.**

ЯМР спектр  $^{23}\text{Na}$  (spin  $I=3/2$ ) в порах оксида алюминия при температурах от 400 до 480 К представляет собой одну линию, также как и в объемном поликристаллическом порошке нитрита натрия [87]. На рисунке 5.2 представлен пример линии при  $T=460$  К. Одиночная линия соответствует центральному переходу  $1/2 \leftrightarrow -1/2$ , уширенная за счет квадрупольного взаимодействия второго порядка. Однако, при повышении температуры, ЯМР линия  $^{23}\text{Na}$  для нитрита натрия в порах оксида алюминия расщепляется на две компоненты с разными ширинами, а при 510 К и выше, остаётся только узкая компонента (рис. 5.2), в противоположность тому, какой спектр наблюдается для объемного порошка нитрита натрия. Изменение спектра ЯМР



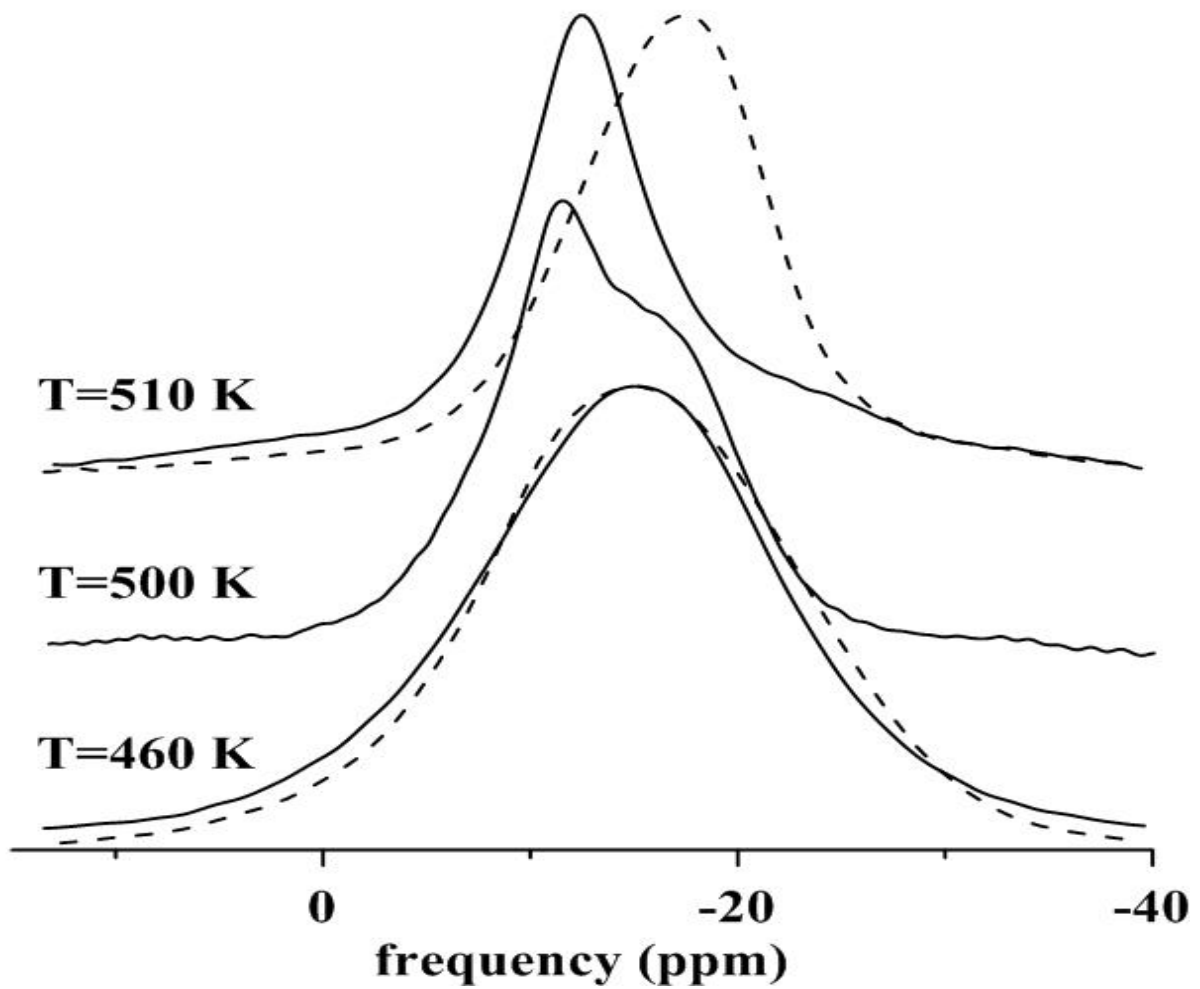
проиллюстрировано на рисунке 5.3, на котором показана температурная зависимость положения пика линии ЯМР.

Исследования спин-решеточной релаксации ядер  $^{23}\text{Na}$  для нитрита натрия в пористом оксиде алюминия выявили две ступени релаксационного процесса с сильно различающимися временами релаксации. На рисунке 5.4 для примера приведена кривая восстановления ядерной намагниченности в логарифмическом масштабе при 455 К.

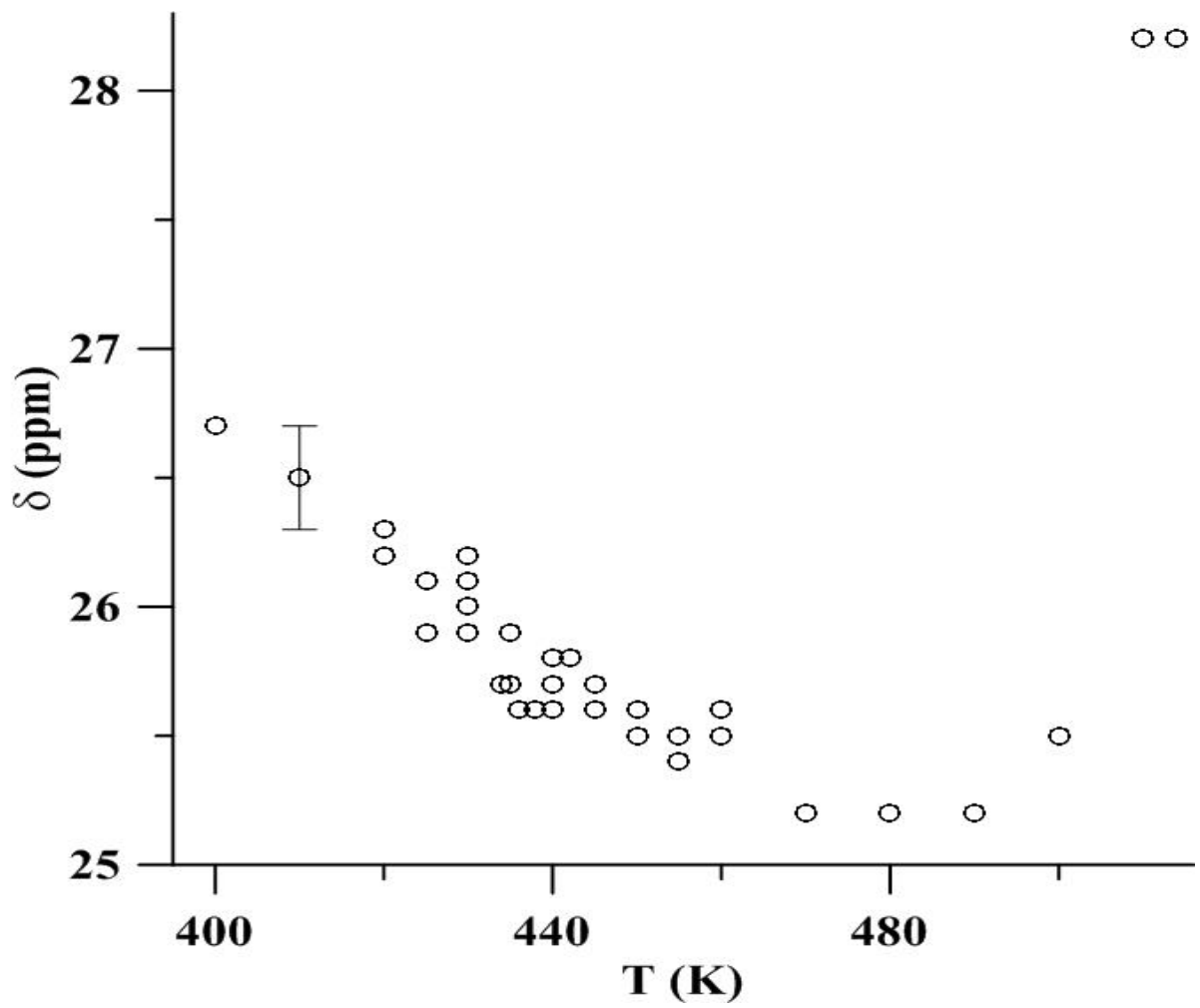
Зависимость нормированной ядерной намагниченности  $I = M_z(\Delta t) / M_{z0}$  от времени  $\Delta t$  в исследуемом температурном диапазоне описывается формулой:

$$I = 1 - b(a \exp(-\Delta t R_{1,slow}) + (1 - a) \exp(-\Delta t R_{1,fast})) \quad (5.1)$$

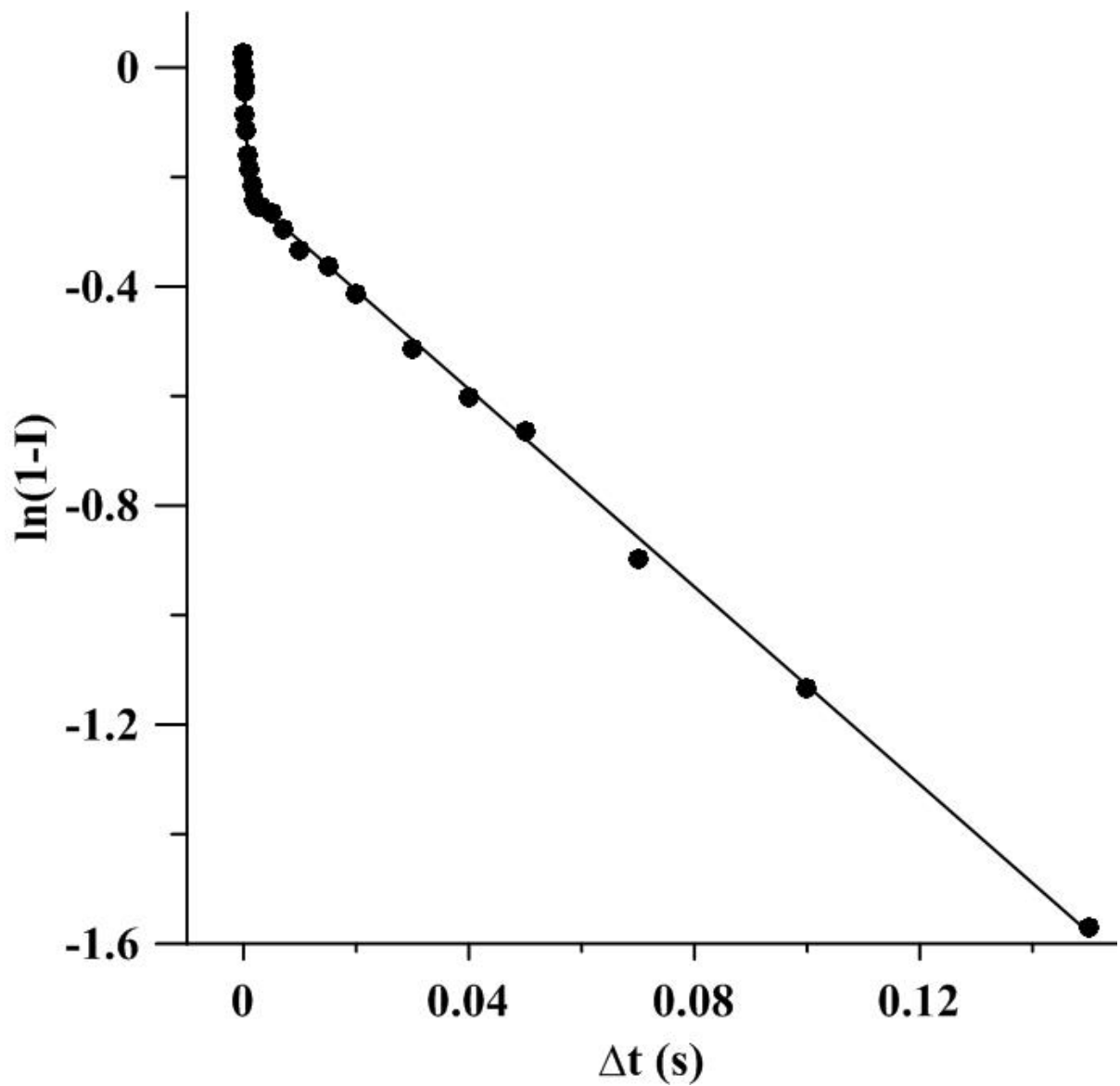
где  $1-b$  – интенсивность сигнала ЯМР непосредственно после инверсии намагниченности.  $R_{slow}$  и  $R_{fast}$  – скорости релаксации медленной и быстрой компонент, соответственно,  $a$  – доля медленно релаксирующей компоненты. На рисунке 5.4 сплошной линией также указана расчетная кривая при  $T = 455$  К. Температурные зависимости скоростей релаксации быстро и медленно релаксирующих компонент для  $\text{NaNO}_2$  в пористом оксиде алюминия представлены на рисунках 5.5-5.7. Обращает на себя внимание тот факт, что времена релаксации отличаются друг от друга на два порядка. В противоположность случаю для нитрита натрия в порах оксида алюминия, спин-решеточная релаксация  $^{23}\text{Na}$  в объемном порошке нитрита натрия была одноэкспонентной при всех температурах, что согласуется с более ранними исследованиями [28].



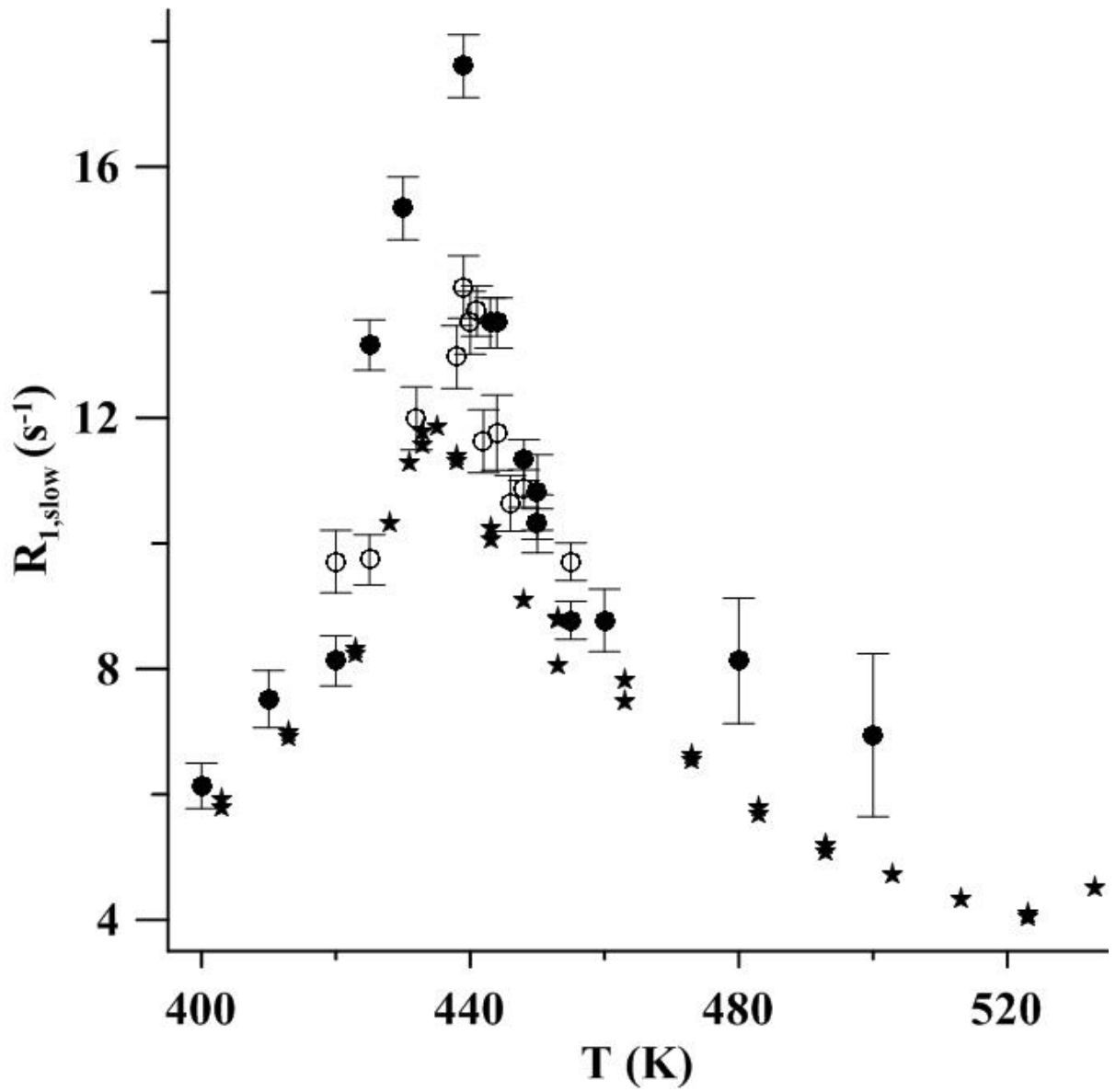
**Рис. 5.2.** Линии ЯМР  $^{23}\text{Na}$  при различных температурах для нитрита натрия в порах оксида алюминия (сплошные линии) и в порошке (пунктирные линии).



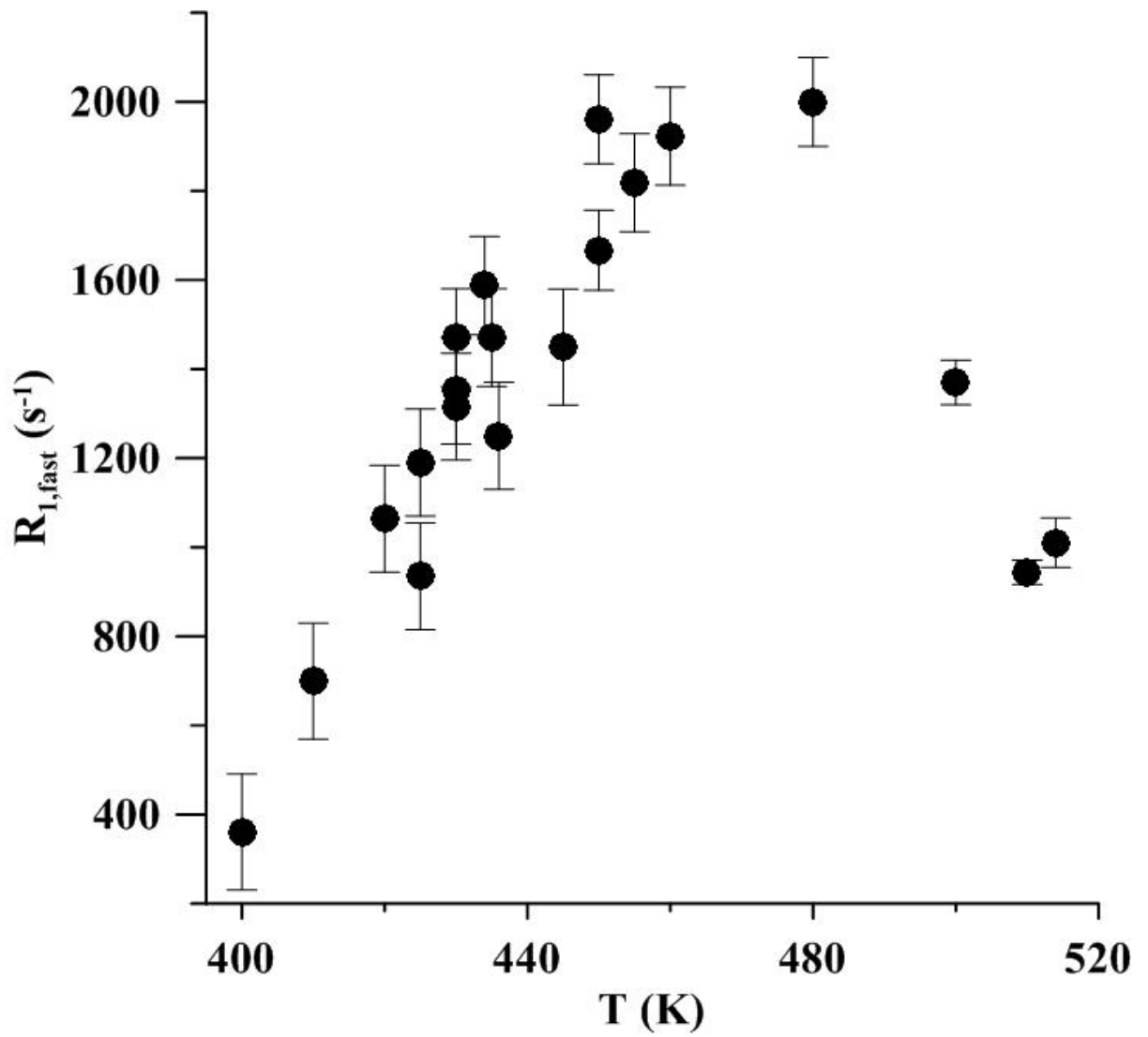
**Рис. 5.3.** Зависимость положения максимума линии ЯМР  $^{23}\text{Na}$  от температуры. Погрешность для всех измерений одинакова.



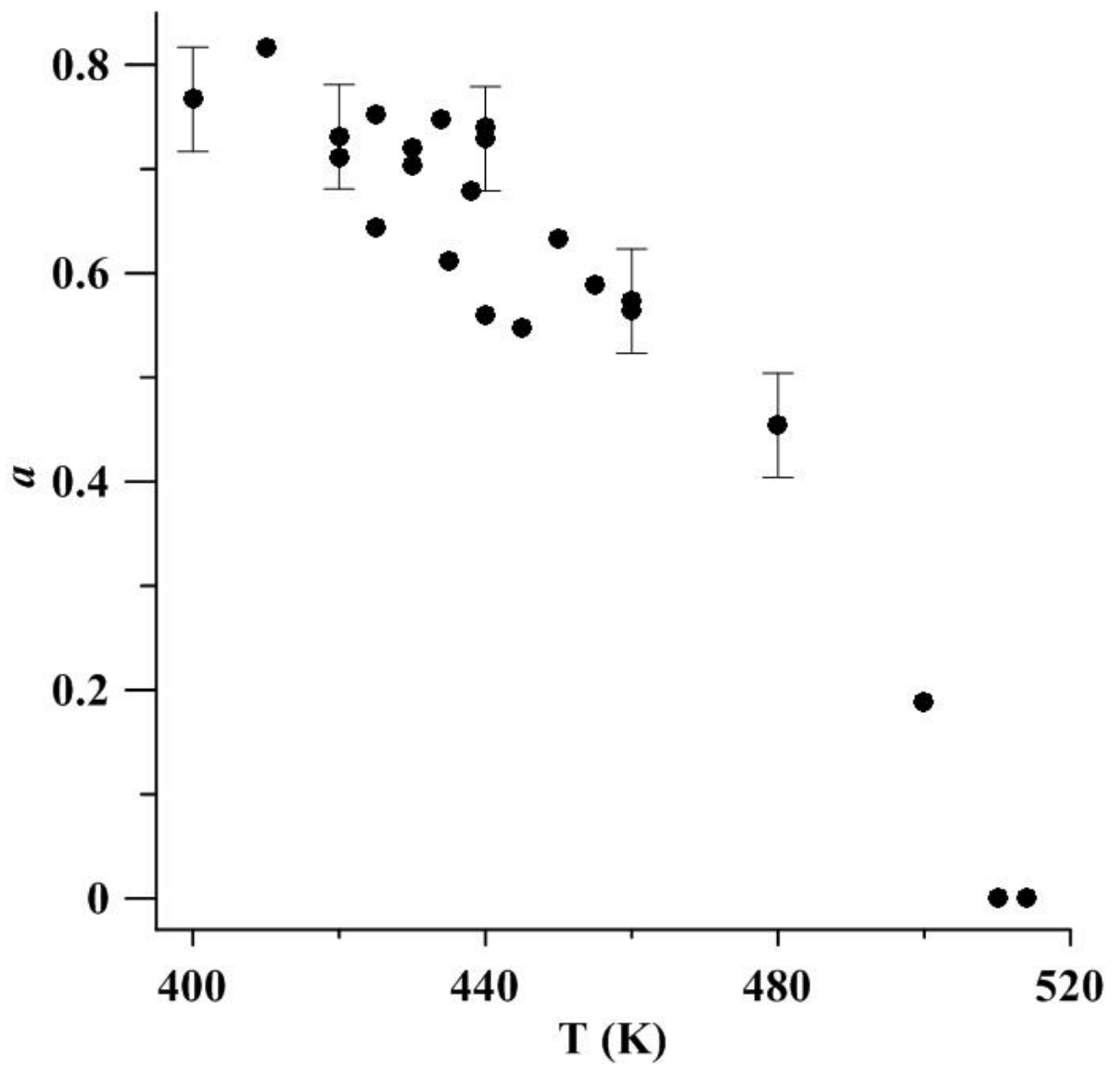
**Рис. 5.4.** Зависимость  $\ln(1-I)$  от времени  $t$  между 180 и 90-градусными импульсами для нитрита натрия в порах алюминия при температуре 455 К. Сплошная линия – биэкспоненциальная подгонка.



**Рис. 5.5.** Температурная зависимость величины  $R_{1,slow}$  для двух нагревов (тёмные и светлые круги) для твёрдой части нитрита натрия в порах оксида алюминия и величины  $R_1$  для порошка  $NaNO_2$  (звёзды).



**Рис. 5.6.** Температурная зависимость величины  $R_{1,fast}$  для двух нагревов для расплавленной части нитрита натрия в порах оксида алюминия.



**Рис. 5.7.** Температурная зависимость доли  $a$  твердого нитрита натрия в порах оксида алюминия.

#### 5.4. Обсуждение результатов для нитрита натрия в пористом оксиде алюминия.

Расщепление линии ЯМР при высоких температурах и исчезновение низкочастотной компоненты, которая доминировала при температурах ниже 480 К (см. рис. 5.2 и 5.3), свидетельствует о постепенной трансформации нитрита натрия в порах оксида алюминия. Значительное сходство линий ЯМР для объемного порошка нитрита натрия и  $\text{NaNO}_2$ , введенного в поры оксида алюминия при температурах ниже 480 К, свидетельствует о близком сходстве кристаллической структуры объемного порошка и  $\text{NaNO}_2$  в условиях наноконфайнмента.

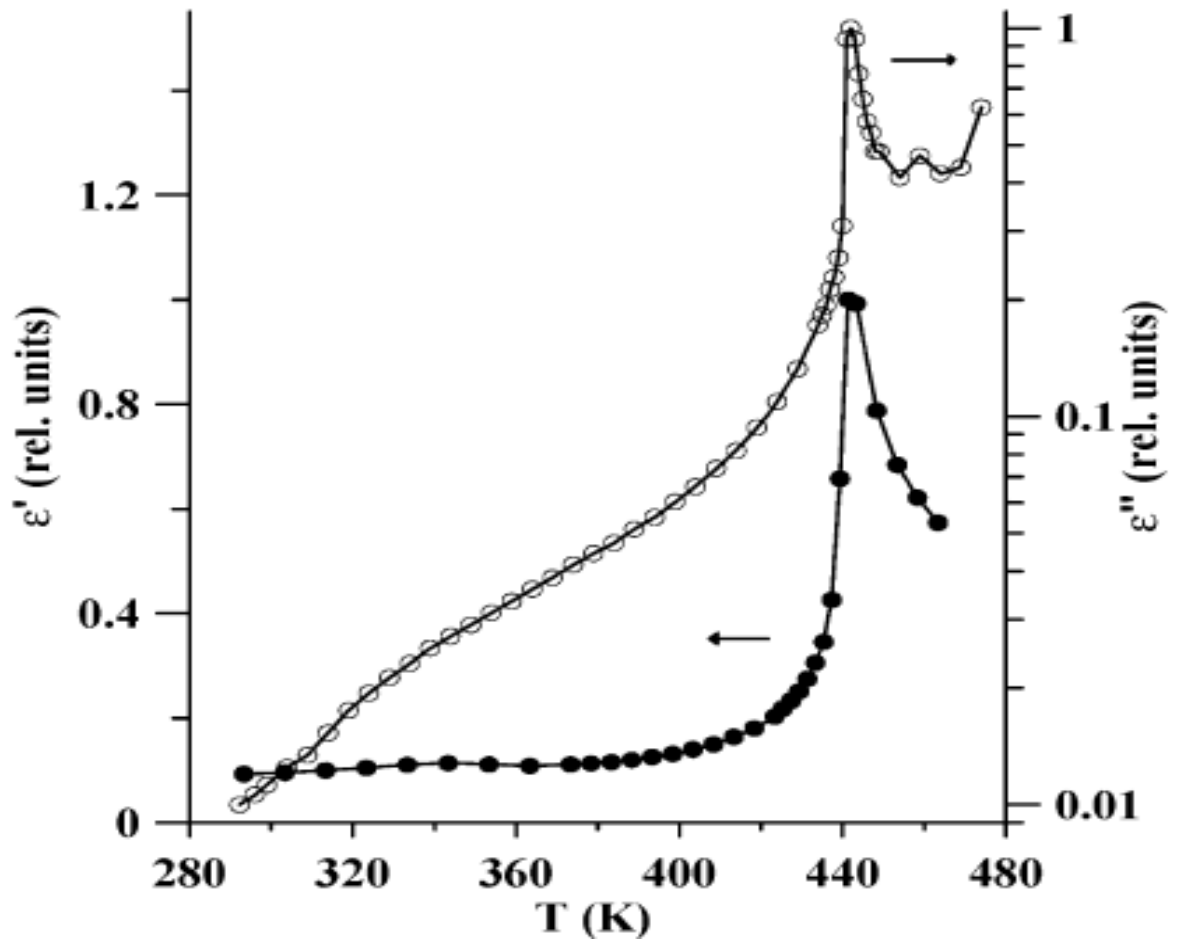
Вторая, высокочастотная компонента появляется в спектре при повышении температуры и становится значительной при температурах выше 480 К. Эта компонента узкая и её форма близка к Лоренцевой, что характерно для веществ с высокой атомной и молекулярной подвижностью, например, для жидкостей. Анализ восстановления ядерной намагниченности после 180-градусного инвертирующего импульса показал, что низкочастотная (объёмоподобная) и высокочастотная компоненты соответствуют медленной и быстрой компонентам ядерной релаксации. Уменьшение доли медленно релаксирующей компоненты  $a$  при повышении температуры согласуется с ростом вклада узкой, высокочастотной компоненты в спектр ЯМР.

Скорость медленной компоненты релаксации  $R_{1,slow}$ , как можно видеть на рисунке 5.5, практически такая же, как скорость спин-решёточной релаксации  $R_1$  в объемном порошке  $\text{NaNO}_2$ . Сходство между  $R_{1,slow}$  и  $R_1$  подтверждает, что структура кристаллизованной части нитрита натрия в пористом оксиде алюминия совпадает со структурой объемного  $\text{NaNO}_2$ . Хорошо известно, что максимальная скорость спин-решёточной релаксации в  $\text{NaNO}_2$  наблюдается при температуре сегнетоэлектрического фазового перехода (см [28, 87] и ссылки в них). Ускорение релаксации около сегнетоэлектрического фазового перехода приписывается влиянию длинноволновых флуктуаций параметра порядка (электрической поляризации), связанных с термически активированными случайными прыжками группы  $\text{NO}_2$  [19, 28]. Как видно из рисунка 5.5, та часть  $\text{NaNO}_2$  в порах, которая соответствует медленной спиновой релаксации, претерпевает сегнетоэлектрический фазовый переход при температуре выше, чем объемный  $\text{NaNO}_2$ . Из рисунка 5.5 видно, что сегнетоэлектрический фазовый переход в



нитрите натрия, введенном в поры оксида алюминия, сдвигается по сравнению с объемным порошком примерно на 5 К, что подтверждает результаты диэлектрических исследований, проведенных в [80] и представленных на рисунке 5.8. Положительный знак сдвига не согласуется с теоретическими расчетами для малых сферических сегнетоэлектрических частиц в неполярном окружении и экспериментальными исследованиями размерных эффектов в различных сегнетоэлектриках (см [40, 42, 88] и ссылки в них). В соответствии с феноменологической и микроскопической моделью, следует ожидать отрицательного сдвига температуры сегнетоэлектрического фазового перехода при уменьшении размера частиц. Отрицательные сдвиги вследствие размерных эффектов наблюдались в более ранних исследованиях наночастиц  $\text{NaNO}_2$ , введенных в фотонные кристаллы и пористые стёкла (см. [12-15, 17] и ссылки в них). Температура фазового перехода в нитрите натрия, введенном в молекулярные сита [17-19] также была ниже или очень близка к температуре в объемном  $\text{NaNO}_2$ . Однако для сегнетовой соли, выращенной в порах анодированного оксида алюминия, температура сегнетоэлектрического фазового перехода возрастала, и этот сдвиг перехода к более высоким температурам рассматривался как следствие электростатического эффекта стенок пор оксида алюминия [49]. Можно предположить, что возрастание температуры сегнетоэлектрического фазового перехода для  $\text{NaNO}_2$  в порах оксида алюминия может также быть связано с взаимодействием со стенками пор. Повышение температуры фазового перехода может также быть связано с цилиндрической формой каналов в пористом оксиде алюминия. Как было показано в [89], температура сегнетоэлектрического фазового перехода зависит от формы частиц и может быть выше в наностержнях, чем в объемном случае.

Вторая часть  $\text{NaNO}_2$  в пористом оксиде алюминия имеет очень быструю релаксацию со скоростью релаксации  $R_{1,fast}$  и слегка сдвинутой линией ЯМР (см. рис. 5.2 и рис. 5.6). Количество быстро релаксирующего нитрита натрия относительно мало при температурах ниже и около сегнетоэлектрического фазового перехода и постепенно возрастает с повышением температуры (рис. 5.7). Выше 510 К весь нитрит натрия в порах переходит в состояние с быстрой релаксацией. Высокая скорость релаксации была также найдена для нитрита натрия в порах молекулярных сит и пористых стёкол [17-19] и была приписана высокой молекулярной подвижности в разупорядоченной части введенного в поры материала.



**Рис. 5.8.** Температурная зависимость величины мнимой (светлые кружки) и действительной (темные кружки) частей диэлектрической восприимчивости [80].

Полученные данные для формы линии и релаксации  $^{23}\text{Na}$  для нитрита натрия в пористом оксиде алюминия позволяют нам сделать аналогичное предположение.

В этом случае ядерная спиновая квадрупольная релаксация должна рассматриваться в рамках формализма корреляционной функции градиентов электрического поля [70]. Для спина  $I = 3/2$  восстановление ядерной намагниченности описывается суммой двух экспонент [26].

$$\frac{M_z(t)}{M_{z0}} = 1 - b \left[ \frac{4}{5} \exp \left( -2 \left( \frac{eQ}{\eta} \right)^2 J_{-22}(2\omega_0)t \right) + \frac{1}{5} \exp \left( 2 \left( \frac{eQ}{\eta} \right)^2 J_{-11}(\omega_0)t \right) \right] \quad (5.2)$$

где  $e$  – заряд электрона,  $\omega_0$  – частота Лармора,  $Q$  – ядерный квадрупольный момент,  $J_{-ii}(\omega)$  – спектральная плотность функции корреляции градиента электрического поля в месте расположения ядра. Предполагая, что функция корреляции представляет собой экспоненту  $\exp(-t/\tau_c)$  [70] ( $\tau_c$  – время корреляции градиентов электрических полей), мы можем переписать уравнение 5.2:

$$\frac{M_z(t)}{M_{z0}} = 1 - b \left[ \frac{4}{5} \exp \left( -\frac{2}{5} \pi^2 C_q^2 \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} t \right) + \frac{1}{5} \exp \left( -\frac{2}{5} \pi^2 C_q^2 \frac{\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} t \right) \right] \quad (5.3)$$

где  $C_q$  – квадрупольная константа. Как было показано в [71], временная зависимость в выражении 5.3 очень близка к одноэкспонентной, поэтому в уравнении 5.1 можно использовать одну экспоненту, характеризующую  $R_{1,fast}$ .

Время корреляции  $\tau_c$  флуктуаций градиента электрического поля в месте расположения натрия при различных температурах, может быть оценено с помощью подгонки теоретической зависимости, даваемой уравнением 5.3, экспериментальной зависимости для быстрой компоненты релаксации, соответствующей второму члену в правой части уравнения 5.1. В соответствии с уравнением 5.3 максимальная скорость релаксации должна наблюдаться при  $\omega_0 \tau_c \cong 0.55$  или  $\tau_c \cong 8.3 \times 10^{-10} \text{ s}$ . Эти условия должны соответствовать максимуму  $R_{1,fast}$  на рисунке 5.6 и позволяют нам оценить квадрупольную константу  $C_q$ :  $C_q = 1.13 \text{ MHz}$ . Найденное значение практически совпадает с квадрупольной константой для объемного  $\text{NaNO}_2$  [87, 90]. Температурная

зависимость  $\tau_c$  представлена на рисунке 5.9. Изменение  $\tau_c$  с температурой хорошо описывается уравнением Аррениуса

$$\tau_c = \tau_0 \exp(H_a / k_B T), \quad (5.4)$$

где  $H_a$  - энтальпия активации  $H_a=0.54$  eV. Полученная оценка  $H_a$  соответствует величине, найденной для диффузии в расплавах солей [91].

Полученная оценка времени корреляции  $\tau_c$  типична для вязких жидкостей (см., например, [92-94]). Это подтверждает предположение о том, что короткие времена релаксации для  $R_{1,fast}$  соответствуют релаксации в расплавленной части  $\text{NaNO}_2$  в порах оксида алюминия. Понижение температуры плавления для  $\text{NaNO}_2$  в порах оксида алюминия по сравнению с объемным  $\text{NaNO}_2$  может быть связано с влиянием термодинамических размерных эффектов на фазовые переходы (см. [8, 76] и ссылки в этих работах). Обращает на себя внимание тот факт, что доля расплавленного нитрита натрия при разных температурах (рис. 5.7) того же порядка величины, что и для нитрита натрия в порах молекулярных сит [18], несмотря на большое различие в размерах пор.

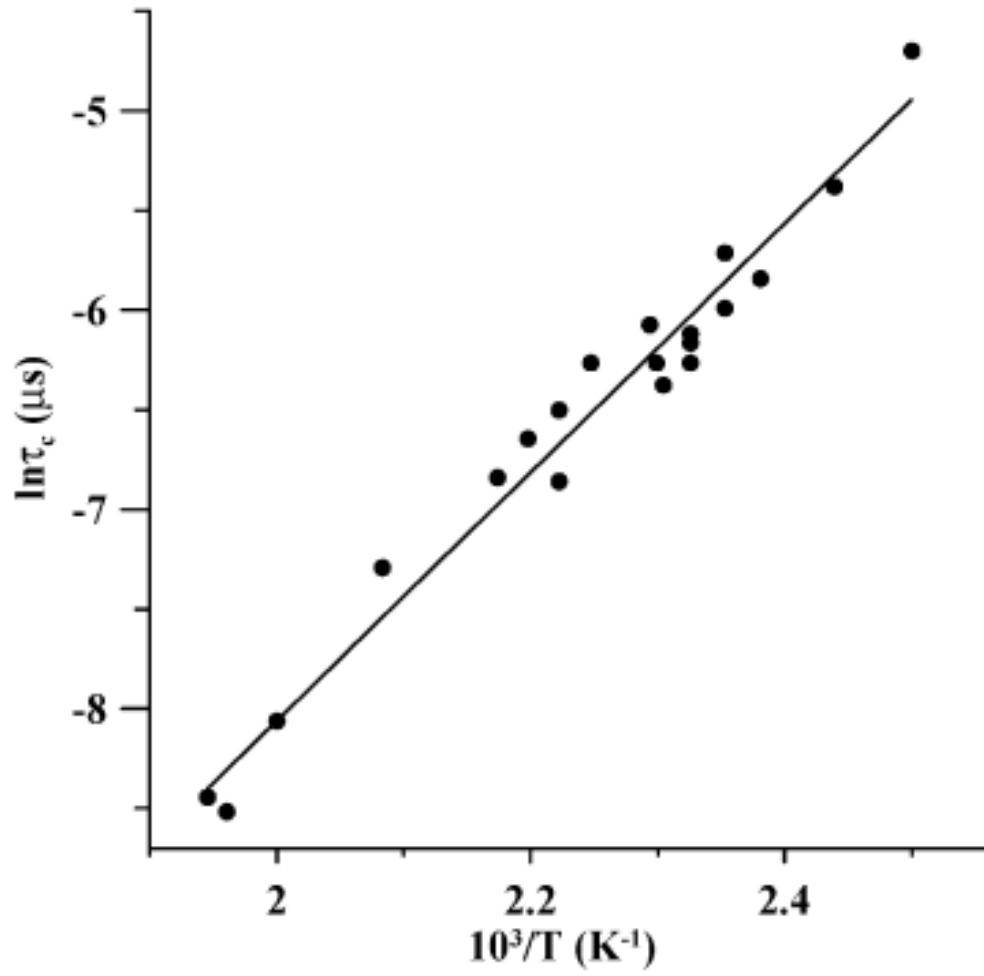


Рис. 5.9. Температурная зависимость времени корреляции  $\tau_c$ .

### 5.5. Заключение

Приведенные ЯМР-исследования показали, что ниже температуры плавления объемного  $\text{NaNO}_2$  нитрит натрия в порах оксида алюминия находится одновременно в двух фазах: объемоподобной кристаллической и разупорядоченной с высокой атомной подвижностью. Кристаллическая часть является сегнетоэлектриком и претерпевает фазовый переход при температуре на 5 К выше, чем в объемном нитрите натрия. Было найдено, что время корреляции молекулярных прыжков в расплавленной части имеет активационную температурную зависимость с энтальпией активации, равной  $H_a = 0.54$  eV. Количество разупорядоченной части постепенно меняется с повышением температуры, и температура, при которой  $\text{NaNO}_2$  в порах полностью переходит в расплавленное состояние, равна 510 К, что существенно ниже температуры плавления объемного  $\text{NaNO}_2$ , равной 544 К.

## Заключение

Основные результаты, приведенные в данной диссертационной работе, можно сформулировать следующим образом:

- Проведены измерения сдвигов Найта для двух изотопов галлия ( $^{71}\text{Ga}$  и  $^{69}\text{Ga}$ ) в жидких сплавах Ga-Sn и Ga-In и индия ( $^{115}\text{In}$ ) в жидком галлий-индиевом сплаве при комнатной температуре в двух магнитных полях (9.4 и 17.6 Т) в условиях ограниченной геометрии. Выявлено уменьшение сдвига Найта изотопов галлия и индия в условиях наноконфайнмента по сравнению с объёмными сплавами. Показано, что сдвиг Найта монотонно уменьшается при уменьшении размера пор. Максимальное изменение сдвига Найта (около 5 %) было обнаружено для галлия в сплаве Ga-In в порах с размером 5 nm в поле 9.4 Т. Выявлено различие сдвигов Найта изотопов галлия в разных магнитных полях для сплавов Ga-In и Ga-Sn, введенных в пористые стекла с размером пор 5 и 7 nm, соответственно. Показано, что температурный коэффициент сдвига Найта  $^{71}\text{Ga}$  для сплава Ga-In в пористом стекле с размером пор 200 nm в интервале от 400 К до полного замерзания сплава в порах близок к температурному коэффициенту в объёмном сплаве.
- Проведены измерения спин-решеточной релаксации для  $^{71}\text{Ga}$ ,  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{115}\text{In}$  в жидком галлий-индиевом сплаве, введенном в пористые стекла с размером пор 5 nm и 200 nm, а также в объёмном сплаве, в двух магнитных полях (9.4 и 17.6 Т) при комнатной температуре. Разделены магнитный и квадрупольный вклады в релаксацию для обоих изотопов галлия во всех образцах и для  $^{115}\text{In}$  в объёмном сплаве, а также сплаве в порах 200 nm. На основании данных, полученных для скорости квадрупольной релаксации, рассчитаны значения времён корреляции атомного движения для галлий-индиевого сплава в нанопористых матрицах. Показано, что время корреляции атомного движения растёт с уменьшением размера пор и достигает значения, в 26 раз превышающего время корреляции в объёмном сплаве, в нанокompозите с размером пор 5 nm. Это позволило выявить значительное замедление атомной диффузии в условиях наноконфайнмента.
- Проведено исследование атомной подвижности в сплаве Ga-Sn, введённом в различные нанопористые матрицы, на основе измерений ядерной спин-

решеточной релаксации изотопов галлия при комнатной температуре. Разделены магнитный и квадрупольный вклады в релаксацию для  $^{71}\text{Ga}$  и  $^{69}\text{Ga}$  во всех изученных образцах с использованием измерений в двух магнитных полях (9.4 и 17.6 Т). Выявлено значительное ускорение спиновой релаксации в условиях наноконфайнмента. Рассчитано время корреляции атомной подвижности в сплавах в зависимости от размеров пор. Показано, что оно сильно возрастает для сплава в пористых матрицах и превышает время корреляции атомного движения для объемного сплава более, чем в 30 раз, для случая композита с порами 7 нм, что свидетельствует о существенном замедлении атомной диффузии в условиях наноконфайнмента.

- Проведены измерения форм линий ЯМР для двух изотопов галлия ( $^{71}\text{Ga}$  и  $^{69}\text{Ga}$ ) в жидких сплавах Ga-Sn и Ga-In и индия ( $^{115}\text{In}$ ) в жидком галлий-индиевом сплаве при введении сплавов в нанопористые матрицы. Обнаружено уширение линий по сравнению с объемными случаями для всех трех изотопов. Для случая малых пор наблюдается уширение более, чем на порядок величины. Выделен вклад динамического уширения за счет увеличения квадрупольного вклада в поперечную спиновую релаксацию.
- Проведено детальное исследование температурных зависимостей скорости спин-решеточной релаксации и формы линии ядер  $^{23}\text{Na}$  в наночастицах нитрита натрия, введенных в пористый оксид алюминия, в диапазоне от комнатной температуры до 520 К. Показано, что ЯМР спектр  $^{23}\text{Na}$  при температурах ниже 480 К представляет собой одну линию, которая при повышении температуры расщепляется на две компоненты с разной шириной, а при 510 К и выше остаётся только узкая компонента. Выявлено две ступени релаксационного процесса с сильно различающимися временами релаксации.
- По экспериментальным данным для спин-решеточной релаксации  $^{23}\text{Na}$  рассчитаны температурные зависимости времен релаксаций для двух вкладов – быстрого и медленного. Показано, что медленный вклад в релаксацию обусловлен объемоподобной фракцией нитрита натрия в порах и соответствующая скорость релаксации максимальна при температуре 440 К, что означает повышение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода в этой фазе на 5 градусов по сравнению с объемным нитритом натрия.



Продемонстрировано, что быстрый вклад в спиновую релаксацию, обусловленный существованием разупорядоченной фракции нитрита натрия в порах, имеет термоактивационный характер, и рассчитаны времена корреляции атомного движения и энтальпия активации. Доля разупорядоченной фазы растет с температурой и становится доминирующей выше 480 К. Показано, что температурная эволюция формы линии  $^{23}\text{Na}$  также обусловлена возрастанием с температурой доли разупорядоченной фазы с быстрым атомным движением. Обнаружено, что нитрит натрия в пористом оксиде алюминии плавится при температурах, существенно меньших точки плавления объемного  $\text{NaNO}_2$ .

## Основные публикации по теме диссертации

1. D. Yu. Podorozhkin , Cheng Tien , E.V. Charnaya, M.K. Lee, L.J. Chang, D. Michel, J. Haase, Yu. A. Kumzerov, “Slowdown of atomic diffusion in liquid gallium–indium alloy under different nanoconfinements”, *Physica B* 407, 2063 (2012).
2. Д.Ю. Подорожкин, Е.В. Чарная, D. Michel, J. Haase, С. Tien, М.К. Lee , L.J. Chang, Ю.А. Кумзеров, “Влияние размерных эффектов на сдвиг Найта линий ЯМР в сплаве галлий–индий”, *Физика твердого тела*, том 54, вып. 5 (2012).
3. Cheng Tien, E. V. Charnaya, D. Yu. Podorozhkin, M. K. Lee, and S. V. Baryshnikov, “Ferroelectricity and gradual melting in NaNO<sub>2</sub> particles confined within porous alumina”, *Physica Status Solidi B* **246**, No. 10, 2346 (2009)
4. Д.Ю.Подорожкин, Е.В. Чарная, Ch. Tien, М.К. Lee, D. Michel, Yu.A. Kumzerov, “Атомная подвижность в наноструктурированном индий-галлиевом сплаве”, *Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ’10)*, 22-24 сентября 2010 г Труды международной научно-технической конференции, стр.128 (2010).
5. Е.В. Чарная, С.В. Барышников, Д. Подорожкин, Cheng Tien, М.К. Lee, D. Michel, “Структурные особенности нанокристаллов нитрита натрия и сегнетовой соли в порах молекулярных сит”, XIII Национальная конференция по росту кристаллов, Москва. 17- 21 ноября 2008, Тезисы докладов, М.: ИК РАН, с. 418 (2008).
6. Podorozhkin D.Yu., Charnaya E.V., Tien Ch., Lee M.K., Michel D, Kumzerov Yu.A., “Atomic mobility in nanostructured liquid Ga-In alloy”, *Conference abstracts, International Student Conference “Science and Progress”*, p.97 (2010).
7. Подорожкин Д.Ю., Чарная Е.В., Барышников С.В., Tien Ch., Lee М.К., Michel D., “ЯМР-исследования нанопористых матриц, заполненных нитритом натрия”, 5-я Зимняя молодежная школа-конференция «Магнитный резонанс и его приложения». Санкт-Петербург, 1-5 декабря 2008, Материалы конференции, с. 159, (2008).
8. Подорожкин Д.Ю., Чарная Е.В., Барышников С.В., Tien Ch., Lee М.К., Michel D., “Ядерный магнитный резонанс нитрита натрия в условиях ограниченной геометрии”, 6-я Зимняя молодежная школа-конференция "Магнитный резонанс и его приложения", Санкт-Петербург, 30 ноября – 4 декабря 2009, Материалы конференции, стр.198, (2009).

9. Подорожкин Д.Ю. , Чарная Е.В. , Tien Ch. , Lee M.K. , Michel D. , Kumzerov Yu.A., “Атомная подвижность в наноструктурированном индий-галлиевом сплаве.”, 7-я Зимняя молодежная школа-конференция "Магнитный резонанс и его приложения", Санкт-Петербург, 29 ноября - 4 декабря 2010, Материалы конференции, стр 180, (2010).
10. Подорожкин Д.Ю., Чарная Е.В., Michel D., Haase J., Cheng Tien, Min Kai Lee, Кумзеров Ю.А, “Температурные ЯМР-исследования жидких металлов в низкоразмерных матрицах”. 9-я Зимняя молодежная школа-конференция "Магнитный резонанс и его приложения", Санкт-Петербург, 3-8 декабря 2012 , Материалы конференции, стр. 159, (2012).

## Список цитируемой литературы

1. Louis-Philippe Lefebvre, John Banhart, David C. Dunand, “Porous Metals and Metallic Foams: Current Status and Recent Developments”, *Advanced Engineering Materials*, 10, No. 9, 775 (2008)
2. M. Vogel, “NMR studies on simple liquids in confinement”, *Eur. Phys. J. Special Topics* 189, 47 (2010).
3. O.V. Petrov, Istvan Furo, “NMR cryoporometry: Principles, applications and potential”, *Progr. Nucl. Magn. Res. Spectr.* 54, 97 (2009).
4. E.V. Charnaya, T. Loeser, D. Michel, C. Tien, D. Yaskov, Yu.A. Kumzerov, “Spin-Lattice Relaxation Enhancement in Liquid Gallium Confined within Nanoporous Matrices”, *Phys. Rev. Lett.* 88, 097602 (2002).
5. E.V. Charnaya, C. Tien, Yu.A. Kumzerov, A.V. Fokin, “Influence of confined geometry on nuclear spin relaxation and self-diffusion in liquid indium”, *Phys. Rev. B* 70, 052201 (2004).
6. E.V. Charnaya, D. Michel, C. Tien, Yu.A. Kumzerov, D. Yaskov, “The Knight shift in liquid gallium confined within porous glasses and opals”, *J. Phys.: Condens. Matter* 15, 5469 (2003).
7. C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, Yu.A. Kumzerov, “Influence of pore size on the Knight shift in liquid tin and mercury in a confined geometry”, *J. Phys.: Condens. Matter* 19, 106217 (2007).
8. E.V. Charnaya, C. Tien, M.K. Lee, Yu.A. Kumzerov, “NMR studies of metallic tin confined within porous matrices”, *Phys. Rev. B* 75, 144 101 (2007).
9. E.V. Charnaya, C. Tien, M.K. Lee, Yu.A. Kumzerov, “Atomic mobility in nanostructured liquid Ga–In alloy”, *J. Phys.: Condens. Matter* 22, 195108 (2010).
10. E.V. Charnaya, C. Tien, W. Wang, M.K. Lee, D. Michel, D. Yaskov, S.Y. Sun, Yu.A. Kumzerov, “Coexistence of melted and ferroelectric states in sodium nitrite within mesoporous sieves”, *Phys. Rev. B* 72, 035406 (2005).
11. H. Konrad, J. Weissmuller, R. Birringer, C. Karmonik, H. Gleiter, “Kinetics of gallium films confined at grain boundaries”, *Phys. Rev. B* 58 2142 (1998).

12. S. V. Pankova, V. V. Poborchii, and V. G. Solovev, "The giant dielectric constant of opal containing sodium nitrate nanoparticles", *J. Phys.: Condens. Matter* 8, L203 (1996).
13. Z. Kutnjak, B. Vodopivec, R. Blinc, A. V. Fokin, Y. A. Kumzerov, and S. B. Vakhrushev, "Calorimetric and dielectric studies of ferroelectric sodium nitrite confined in a nanoscale porous glass matrix", *J. Chem. Phys.* 123, 084708 (2005).
14. E. Rysiakewicz-Pasek, R. Poprawski, J. Polanska, A. Urbanowicz, and A. Sieradzki, "Properties of porous glasses with embedded ferroelectric materials", *J. Non-Cryst. Solids* 352, 4309 (2006).
15. M. Kinka, J. Banys, and A. Naberezhnov, "Dielectric Properties of Sodium Nitrite Confined in Porous Glass", *Ferroelectrics* 348, 67 (2007).
16. S. B. Vakhrushev, Yu. A. Kumzerov, A. Fokin, A. A. Naberezhnov, B. Zalar, A. Lebar, and R. Blinc, "Na-23 spin-lattice relaxation of sodium nitrite in confined geometry", *Phys. Rev. B* 70, 132102 (2004).
17. S. V. Baryshnikov, E. V. Stukova, E. V. Charnaya, C. Tien, M. K. Lee, W. Bohlmann, and D. Michel, "Dielectric and NMR studies of nanoporous matrices loaded with sodium nitrite", *Phys. Solid State* 48, 593 (2006).
18. Ch. Tien, E. V. Charnaya, M. K. Lee, S. V. Baryshnikov, S. Y. Sun, D. Michel, and W. Bohlmann, "Coexistence of melted and ferroelectric states in sodium nitrite within mesoporous sieves", *Phys. Rev. B* 72, 104105 (2005).
19. Ch. Tien, E. V. Charnaya, M. K. Lee, S. V. Baryshnikov, D. Michel, and W. Bohlmann, "Nature of the  $^{23}\text{Na}$  Spin Relaxation Increase Near the Ferroelectric Phase Transition in Bulk and Confined Sodium Nitrite", *Ferroelectrics* 366, 74 (2008).
20. A. V. Fokin, Yu. A. Kumzerov, N. M. Okuneva, A. A. Naberezhnov, S. B. Vakhrushev, I. V. Golosovsky, A. I. Kurbakov, "Temperature Evolution of Sodium Nitrite Structure in a Restricted Geometry", *Phys. Rev. Letters*, vol. 89, 17, 175503 (2002).
21. Абрагам А., *Ядерный магнетизм*. (Москва, 1963)
22. В. М. Микушев, Е. В. Чарная, *Ядерный магнитный резонанс в твердом теле* (СПб, 1995)
23. Jörg Kärger, Douglas Morris Ruthven, *Diffusion in zeolites and other microporous solids*, (1992).

24. Jörg Kärger , Douglas M. Ruthven , Doros N. Theodorou, *Diffusion in Nanoporous Materials*, (2012).
25. A. Avogadro, G. Bonera, and A. Rigamonti, “Critical dynamics at structural phase-transitions in  $\text{NaNbO}_3$  and  $\text{NaNbO}_3$  and quadrupole relaxation  $T_1$  and  $T_{1\rho}$  in high fields”, *J. Magn. Reson.* 20, 399 (1975).
26. P.S. Hubbard, “Nonexponential Nuclear Magnetic Relaxation by Quadrupole Interactions”, *J. Chem. Phys.* 53, 985, (1970).
27. Bosse J., Quitmann D., and Wetzl C., “Mode-coupling theory of field-gradient correlation-functions - the quadrupolar relaxation rate in liquids”, *Physical Review A* 28, 2459 (1983).
28. L. Pandey and D. G. Hughes, “Interpretation of the temperature dependence of the quadrupole spin-lattice relaxation of  $^{23}\text{Na}$  in  $\text{NaNbO}_3$ ”, *J. Phys.: Condens. Matter* 4, 6889 (1992).
29. P. Pawlow, “The dependency of the melting point on the surface energy of a solid body”, *Z. Phys. Chem.* 65, 545 (1909)
30. V.K. Semenchenko, *Surface Phenomena in Metals and Alloys* (Pergamon, Oxford, United Kingdom, 1961)
31. Скрипов В.П., Файзуллин М.З, *Фазовые переходы кристалл-жидкость-пар и термодинамическое подобие* (Физмалит, Москва, 2003).
32. Петров Ю.И. М, *Физика малых частиц* (Наука, Москва, 1982).
33. Molz E., P.Y.Wong, M.H.W.Chan, J.R.Beamish, “Freezing and melting of fluids in porous glasses”, *Phys. Rev. B*, V.48, 9, 5741 (1993).
34. T. Ben David , Y. Lereah , G. Deutscher , R. Kofman & P. Cheyssac, “Solid-liquid transition in ultra-fine lead particles”, *Philosophical Magazine A*, 71, 5, 1135 (1995)
35. Setter N., and Colla E. L., *Ferroelectric Ceramics: Tutorial Reviews, Theory, Processing and Applications* (Birkhaeuser, Basel, 1993).
36. Pertsev N. A., Kukhar V. G., Kohlstedt H., and Waser R., “Phase diagrams and physical properties of single-domain epitaxial  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  thin films”, *Physical Review B* 67, 054107 (2003).
37. Pertsev N. A., and Salje E. K. H., “Thermodynamics of pseudoproper and improper ferroelastic inclusions and polycrystals: Effect of elastic clamping on phase transitions”, *Physical Review B* 61, 902 (2000).

38. Wang X. S., Wang C. L., Zhong W. L., and Xue X. Y., "Temperature Dependence of the Critical Size of Ferroelectric Thin Films", *Ferroelectrics* 282, 49 (2003).
39. Jiang B., and Bursill L. A., "Phenomenological theory of size effects in ultrafine ferroelectric particles of lead titanate", *Physical Review B* 60, 9978 (1999).
40. C. L. Wang, Y. Xin, X. S. Wang, and W. L. Zhong, "Size effects of ferroelectric particles described by the transverse Ising model", *Phys. Rev. B* 62, 11423 (2000).
41. Charnaya E. V., Pirozerskii A. L., Tien C., and Lee M. K., "Ferroelectricity in an Array of Electrically Coupled Confined Small Particles", *Ferroelectrics* 350, 75 (2007).
42. W. L. Zhong, Y. G. Wang, P. L. Zhang, and B. D. Qu, "Phenomenological study of the size effect on phase transitions in ferroelectric particles", *Phys. Rev. B* 50, 698 (1994).
43. Ishikawa K., Yoshikawa K., and Okada N., "Size effect on the ferroelectric phase transition in PbTiO<sub>3</sub> ultrafine particles", *Physical Review B* 37, 5852 (1988).
44. Uchino K., Sadanaga E., and Hirose T., "Dependence of the crystal-structure on particle-size in barium-titanate", *Journal of the American Ceramic Society* 72, 1555 (1989).
45. Zhong W. L., Jiang B., Zhang P. L., Ma J. M., Cheng H. M., Yang Z. H., and Li L. X., "Phase transition in PbTiO<sub>3</sub> ultrafine particles of different sizes", *Journal of Physics: Condensed Matter* 5, 2619 (1993).
46. Chattopadhyay S., Ayyub P., Palkar V. R., Gurjar A. V., Wankar R. M., and Multani M., "Finite-size effects in antiferroelectric PbZrO<sub>3</sub> nanoparticles", *Journal of Physics: Condensed Matter* 9, 8135 (1997).
47. Jiang B., Peng J. L., Bursill L. A., and Zhong W. L., "Size effects on ferroelectricity of ultrafine particles of PbTiO<sub>3</sub>", *Journal of Applied Physics* 87, 3462 (2000).
48. Ishikawa K., and Uemori T., "Surface relaxation in ferroelectric perovskites", *Physical Review B* 60, 11841 (1999).
49. D. Yadlovker and S. Berger, "Uniform orientation and size of ferroelectric domains", *Phys. Rev. B* 71, 184112 (2005).
50. J. Riikonen, J. Salonen, V.-P. Lehto, "Utilising thermoporometry to obtain new insights into nanostructured materials", *J. Therm. Anal. Calorim.* 105, 811 (2011).
51. T.J. Anderson, "The Ga-In (Gallium - Indium) System", *Journal of Phase Equilibria* Vol.12 No. 1 (1991)

52. T.J. Anderson, "The Ga-Sn (Gallium - Tin) System", *Journal of Phase Equilibria* Vol.13 No. 2 (1992)
53. E.V. Charnaya, D. Michel, C. Tien, Yu.A. Kumzerov, D. Yaskov, "The Knight shift in liquid gallium confined within porous glasses and opals", *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003) 5469.
54. K.M. Unruh, T.E. Huber, and C.A. Huber, "Melting and freezing behaviour of indium metal in porous glasses", *Phys. Rev. B* 48, 9021 (1993).
55. B.F. Borisov, E.V. Charnaya, P.G. Plotnikov, W.-D. Hoffmann, D. Michel, Yu.A. Kumzerov, C. Tien, and C.-S. Wur, "Solidification and melting of mercury in a porous glass as studied by NMR and acoustic techniques", *Phys. Rev. B* 58, 5329 (1998).
56. A.L. Pirozerskii, E.V. Charnaya, E.N. Latysheva, A.I. Nedbai, Yu.A. Kumzerov, A.S. Bugaev, "Acoustic studies of melting and crystallization of indium-gallium alloy in porous glass", *Acoust. Phys.* 57 (2011) 637.
57. G.C. Carter, L.H. Bennett, D.J. Kahan, *Metallic shifts in NMR*. (Pergamon, Oxford, 1977).
58. J.M. Titman, "Nuclear magnetic resonance in liquid metals and alloys", *Phys. Rep.* 33, 1 (1977).
59. W.D. Knight, A.G. Berger, HEINE, V, "Nuclear resonance in solid and liquid metals – a comparison of electronic structures", *Ann. Phys.* 8, 173 (1959).
60. E.L. Nagaev, "Equilibrium and quasi-equilibrium properties of small particles" *Phys. Rep.* 222, 199 (1992).
61. C.P. Slichter, "The Knight shift - a powerful probe of condensed-matter systems" *Phil. Mag.* B 79, 1253 (1999).
62. J.J. Van der Klink, "NMR in metals, metal particles and metal cluster compounds", *H.B. Brom. Prog. Nucl. Magn. Res. Spectr.* 36, 89 (2000).
63. Kimura K, "Deviation of spin susceptibility of small metallic particles as predicted by the random-matrix theory", *Phys. Rev. B* 42 6939 (1990)
64. M.C. Desjonqueres, D. Spanjaard, *Concepts in surface physics*. (Springer, Berlin–Heidelberg–N.Y., 1998).
65. M.J. Williams, P.P. Edwards, D.P. Tunstall, "Probing the electronic-structure of small copper particles -  $^{63}\text{Cu}$  NMR at 1.5-K", *Discuss. Faraday Soc.* 92, 199 (1991).



66. M.D. Dickey, R.C. Chiechi, R.J. Larsen, E.A. Weiss, D.A. Weitz, G.M. Whitesides, "Eutectic gallium-indium (EGaIn): A liquid metal alloy for the formation of stable structures in microchannels at room temperature", *Adv. Funct. Mater.* 18, 1097 (2008).
67. A. Feinauer, G. Majer, "Diffusion of  $^{23}\text{Na}$  and  $^{39}\text{K}$  in the eutectic melt  $\text{Na}_{0.32}\text{K}_{0.68}$ ", *Phys. Rev. B* 64, 134302 (2001).
68. R. Derebail, J.N. Koster, "Visualization study of melting and solidification in convecting hypoeutectic Ga-In alloy", *Int. J. Heat Mass Transfer* 41, 2537 (1998).
69. C.E.T. White, H. Okamoto, *Phase diagrams of indium alloys and their engineering applications*, Monograph Ser. on alloy phase diagrams, (ASM International, Materials Park, OH, 1992).
70. A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism*, (Clarendon Press, Oxford, 1989).
71. T. Tokuhiko, "Nuclear-quadrupole relaxation of spin-3/2", *J. Magn. Reson.* 76 (1988) 22.
72. A.L. Kerlin, W.G. Clark, "Nuclear magnetic-resonance and relaxation in liquid Ga and GaSb", *Phys. Rev. B* 12, 3533 (1975).
73. C.A. Sholl, "Nuclear quadrupolar relaxation in liquid-metals", *J. Phys. F.: Met. Phys* 4, 1556 (1974).
74. J. Winter, *Magnetic Resonance in Metals* (Oxford University Press, New York, 1971).
75. J.M. Drake, J. Klafter, P.E. Levitz, R.M. Overney, M. Urbakh (Eds.), *Dynamics in Small Confining Systems V* (Warrendale, PA, MRS, 2001).
76. H.K. Christenson, "Confinement effects on freezing and melting", *J. Phys.: Condens. Matter* 13, R95 (2001).
77. F.A. Rossini, E. Geissler, E.M. Dickson, W.D. Knight, "Nuclear spin lattice relaxation and electric field gradient in liquid indium", *Adv. Phys.* 16, 287 (1967).
78. Norman H. Nachtrieb, "Self-diffusion in liquid metals", *Advances in Physics*, 16, 62, 309 (1967)
79. J.C. Wenger and F.O. Shuck, "Diffusion in liquid In-Sn alloys at 300° C", *Metallurgical and Materials transactions Vol. 2*, 867 (1971).
80. C. Tien, E.V. Charnaya, D.Yu. Podorozhkin, M.K. Lee, S.V. Baryshnikov, "Ferroelectricity and gradual melting in  $\text{NaNO}_2$  particles confined within porous alumina", *Phys. Status Solidi B* 246, 2346 (2009).

81. Ch. R. Martin, "Nanomaterials: A Membrane-Based Synthetic Approach", *Science* 266, 1961 (1994).
82. M. Steinhart, Ch. Liang, G. W. Lynn, U. Gsele, and Sh. Dai, "Direct synthesis of mesoporous carbon microwires and nanowires", *Chem. Mater.* 19, 2383 (2007).
83. D. Yadlovker and S. Berger, "Ferroelectric single-crystal nano-rods grown within a nano-porous aluminum oxide matrix", *J. Electroceram.* 22, 281 (2009).
84. J. Karger and D. M. Ruthven, *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids* (Wiley, New York, 1992).
85. Ch. Tien, E. V. Charnaya, M. K. Lee, S. V. Baryshnikov, D. Michel, and W. Bohlmann, "NMR studies of structure and ferroelectricity for Rochelle salt nanoparticles embedded in mesoporous sieves", *J. Phys.: Condens. Matter* 20, 215205 (2008).
86. M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and applications of ferroelectrics and related materials* (Clarendon Press, Oxford, 2001).
87. J. K. Jung, O. H. Han, and S. H. Choh, "Temperature dependence of  $^{23}\text{Na}$  NMR quadrupole parameters and spin-lattice relaxation rate in  $\text{NaNO}_2$  powder", *Solid State Commun.* 110, 547 (1999).
88. Zh. Zhao, V. Buscaglia, M. Viviani, M. T. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, M. Nygren, M. Johnsson, and P. Nanni, "Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline  $\text{BaTiO}_3$  ceramics", *Phys. Rev. B* 70, 024107 (2004).
89. A.N. Morozovska, E. A. Eliseev, and M. D. Glinchuk, "Ferroelectricity enhancement in confined nanorods: Direct variational method", *Phys. Rev. B* 73, 214106 (2006).
90. S. H. Choh, J. Lee, and K. H. Kang, "Magnetic-resonance of  $^{14}\text{N}$  and  $^{23}\text{Na}$  in  $\text{NaNO}_2$  single-crystal and powder", *Ferroelectrics* 36, 297 (1981).
91. G. X. Li, C. S. Liu, and Z. G. Zhu, "Scaling law for diffusion coefficients in simple melts", *Phys. Rev. B* 71, 094209 (2005).
92. S. Sen and J. F. Stebbins, "Na-ion transport in borate and germanate glasses and liquids: A Na-23 and B-11 NMR spin-lattice-relaxation study", *Phys. Rev. B* 55, 3512 (1997).
93. P. Porion, M. P. Faugere, E. Lecolier, B. Gherardi, and A. Delville, "Na-23 nuclear quadrupolar relaxation as a probe of the microstructure and dynamics of aqueous clay dispersions: An application to laponite gels", *J. Phys. Chem.* 102, 3477 (1998).

94. Y. Inagaki, H. Maekawa, T. Yokokawa, and S. Shimokawa, "Nmr-study of the dynamics of network-glass-forming-systems- $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ", *Phys. Rev. B* 47, 674 (1993).
95. P. Pawlow, "On the melting temperature of the corons of salol.", *Z. Phys. Chem.* 74, 562 (1910)