

12,01

Динамический сдвиг линий ЯМР в наноструктурированном расплаве Ga–In–Sn

© А.В. Усков¹, Д.Ю. Нефедов¹, Е.В. Чарная¹, Д.Ю. Подорожкин¹, А.О. Антоненко¹, J. Haase², D. Michel², М.К. Lee³, L.J. Chang³, Ю.А. Кумзеров⁴, А.В. Фокин⁴, А.С. Бугаев⁵

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

² Faculty of Physics and Geosciences, Leipzig University, Leipzig, Germany

³ National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan

⁴ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

⁵ Московский физико-технический институт, Москва, Россия

E-mail: yskov@yandex.ru, charnaya@live.com

(Поступила в Редакцию 18 мая 2017 г.)

Проведены измерения спектра ЯМР и восстановления продольной ядерной намагниченности после инвертирующего импульса для изотопов ⁶⁹Ga и ⁷¹Ga в жидком эвтектическом сплаве Ga–In–Sn, внедренном в пористые стекла с размером пор 25 и 7 nm в сравнении с объемным расплавом в полях 9.4, 11.7 и 17.6 Т. Обнаружено различие формы и положения линий ЯМР в различных полях и для разных изотопов галлия в расплаве, внедренном в пористое стекло с размером пор 7 nm. Полученные в этом образце данные интерпретированы на основе теоретической модели динамического квадрупольного сдвига, в рамках которой найдено время корреляции атомного движения. Показана согласованность характеристик атомного движения, рассчитанных на основе модели динамического сдвига и на основе измерений спиновой релаксации.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-57-52009). Измерения частично проводились в Ресурсном центре „Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники“ Санкт-Петербургского государственного университета.

DOI: 10.21883/FTT.2017.12.45247.160

1. Введение

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию различных материалов, в том числе металлов и металлических сплавов, введенных в нанопористые матрицы [1]. Одним из информативных методов, чувствительных к локальным параметрам конденсированных сред, является ядерный магнитный резонанс (ЯМР), что обусловило его широкое применение для изучения материалов в порах. Большинство ЯМР-исследований проводников в условиях ограниченной геометрии проводилось для легкоплавких металлов, таких как галлий, индий, ртуть и их сплавы (см. [2–4] и ссылки в этих работах). Было выявлено существенное влияние размера пор и соответственно размера металлических частиц на атомную подвижность, электронную восприимчивость и фазовые переходы плавление–кристаллизация. Атомная подвижность представляет особый интерес, поскольку она напрямую связана с вязкостью и коэффициентом диффузии и отвечает за скорость протекания жидкостей через пористые среды. Для изучения атомной подвижности в жидкостях, заполняющих поры, была разработана методика измерения затухания спинового эха при приложении градиента магнитного поля [5]. Однако эта методика не применима

для расплавов металлов в связи с коротким временем ядерной релаксации. Альтернативой является методика, в которой измеряется восстановление продольной намагниченности ядер со спином $I > 1/2$ [6,7]. Она основана на выделении в общем процессе релаксации вклада квадрупольного механизма, обусловленного взаимодействием ядерного квадрупольного момента с динамическими градиентами электрических полей, возникающими при движении в жидкости.

Атомная подвижность сказывается также и на спектрах ЯМР. Изменение положения резонансных линий из-за внутренних движений в системе было впервые рассмотрено для электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Были получены выражения для ширины [8] и формы линии [9–13] ЭПР, которые нашли экспериментальное подтверждение. Изменение положения резонансной линии в связи с динамическими эффектами в системе получило название динамического сдвига. Динамические сдвиги наблюдаются при условии $\omega_0 \tau \geq 1$ [11], где ω_0 — резонансная частота, а τ — время корреляции атомного движения. В первое время динамические сдвиги наблюдались только в ЭПР-спектрах. Позднее, благодаря применению сильных квантующих полей в ЯМР-спектрометрах, стало возможным наблюдение динамического сдвига спектров ЯМР для вязких

жидкостей, обладающих ббльшим временем корреляции атомного движения [14–18], и для твердых тел с высокой атомной подвижностью [19].

Значительное продвижение в развитии методики ЯМР определения атомной подвижности в металлических жидкостях в условиях ограниченной геометрии может быть получено при комбинировании измерений статических характеристик (положения и формы линий ЯМР) и использованных ранее измерений ядерной спиновой релаксации [6]. В настоящей работе представлены результаты исследований методом ЯМР жидкого тройного сплава галлия, индия и олова, Ga–In–Sn, введенного в пористые стекла с различными размерами пор, с целью обнаружения динамических эффектов в положении и форме линий ЯМР и анализа атомной подвижности. Тройной сплав Ga–In–Sn изучен значительно слабее, чем бинарные сплавы металлов. ЯМР-исследований этого сплава ранее не проводилось, за исключением измерений спиновой релаксации в работе [7].

2. Образцы и эксперимент

Как и многие другие металлические сплавы, Ga–In–Sn имеет фазовую диаграмму эвтектического типа [20]. Эвтектическая точка соответствует составу 75 at.% Ga, 17 at.% In и 8 at.% Sn. В эвтектической точке сплав плавится при температуре около 285 К. В промышленности широко применяется сплав под названием „галинстан“, концентрация компонент в котором несколько отличается от приведенной выше за счет присутствия небольшого количества других элементов. Тройной сплав Ga–In–Sn также перспективен для использования в нанокompозитных системах, в частности, в ферроколлоидных суспензиях.

Исследуемые в настоящей работе образцы представляли собой пористые стекла со средним размером пор 25 и 7 нм, заполненные Ga–In–Sn, и объемный образец сплава. Пористые стекла были изготовлены путем выщелачивания натриево-боросиликатных заготовок. Размер пор определялся с помощью азотной адсорбционной порометрии и дополнительно контролировался методом ртутной порометрии. Заполнение пор сплавом производилось при комнатной температуре под давлением. Из заполненных пористых стекол вырезались кубики с ребром 4 мм. Чтобы избежать паразитного сигнала от объемного сплава, перед измерениями поверхность образцов тщательно очищалась. В качестве объемного расплава использовались капли порядка 0.5 мм в диаметре, помещенные в стеклянную капсулу.

ЯМР-исследования проводились на импульсных спектрометрах Avance 400, Avance 500 и Avance 750 производства Bruker в магнитных полях 9.4, 11.7 и 17.6 Т соответственно. Измерения производились для двух стабильных изотопов галлия ^{69}Ga и ^{71}Ga при комнатной температуре. Изотопы галлия ^{69}Ga и ^{71}Ga имеют близкую природную распространенность

(60 и 40% соответственно) и спин $I = 3/2$. Их гиромагнитные отношения γ и квадрупольные моменты Q равны $\gamma_{69} = 6.44 \cdot 10^7 \text{ rad s}^{-1}\text{T}^{-1}$, $Q_{69} = 17.1 \text{ fm}^2$ и $\gamma_{71} = 8.18 \cdot 10^7 \text{ rad s}^{-1}\text{T}^{-1}$, $Q_{71} = 10.7 \text{ fm}^2$. Для получения резонансных линий регистрировался сигнал свободной прецессии после 90-градусного импульса с последующим Фурье-преобразованием. Положение резонансных линий определялось по максимуму интенсивности и рассчитывалось относительно сигналов ЯМР галлия в водном растворе нитрата галлия III. Продольная спиновая релаксация наблюдалась по восстановлению сигнала ядерной намагниченности после инвертирующего 180-градусного импульса.

3. Результаты

Положение линий ЯМР для ядер ^{71}Ga и ^{69}Ga совпадало для всех спектрометров в случае объемного образца, что согласуется с известными данными для жидких металлов [2,7]. Относительный сдвиг резонансной частоты K_s (сдвиг Найта) равнялся 4460 ppm. Для образца на основе пористого стекла с размером пор 25 нм разница в положении линий изотопов галлия в разных полях также была меньше погрешности, хотя сдвиг Найта уменьшился по сравнению со сдвигом в объемном сплаве на 20 ppm. Форма линий ЯМР для объемного расплава и расплава в пористом стекле с размером пор 25 нм аппроксимировалась лоренцианом, причем для расплава в пористом стекле линии несколько уширились. Для Ga–In–Sn в порах с размером 7 нм прослеживается тенденция к зависимости положения максимумов резонансных линий от номера изотопа и от напряженности поля. Форма линий при этом заметно отличалась от лоренцевской. Линии были несимметричными и сильно уширенными, при этом уширение было

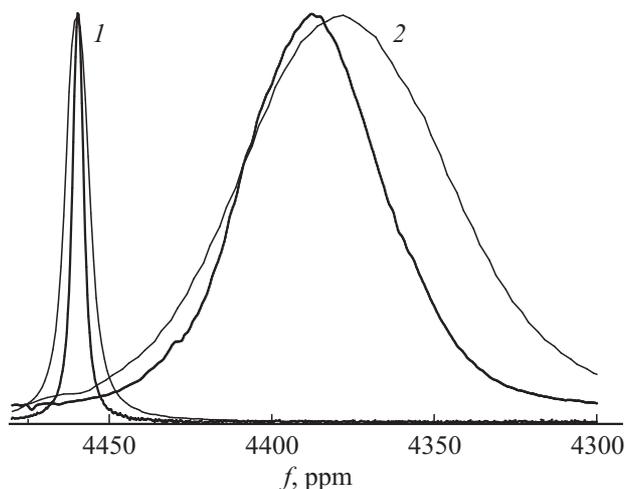


Рис. 1. Формы линий ЯМР ^{71}Ga для объемного эвтектического сплава Ga–In–Sn (1) и сплава Ga–In–Sn в пористом стекле с размером пор 7 нм (2) в полях 9.4 Т (тонкие линии) и 17.6 Т (жирные линии).

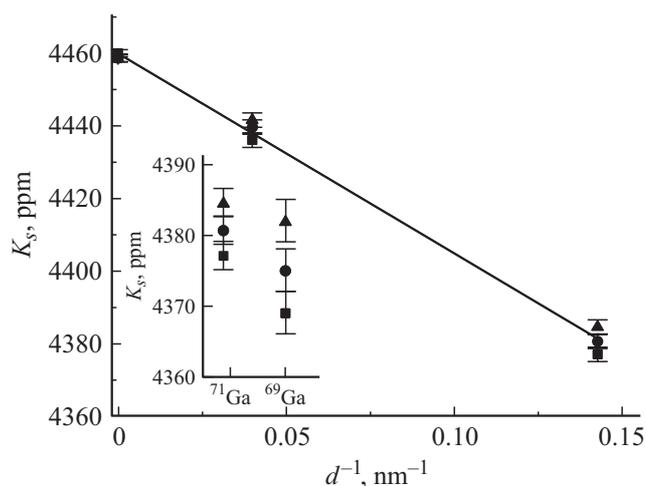


Рис. 2. Зависимость положения максимума линии изотопа ^{71}Ga от обратного размера пор для полей 9.4 Т (квадраты), 11.7 Т (кружки), 17.6 Т (треугольники). Прямая линия показывает линейную зависимость, полученную методом наименьших квадратов. На вставке представлены положения максимумов линий изотопов ^{69}Ga и ^{71}Ga в случае стекла 7 нм.

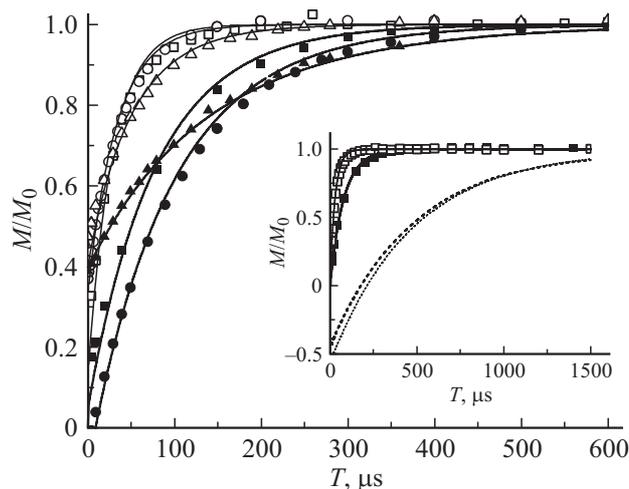


Рис. 3. Восстановление намагниченности для изотопов ^{71}Ga (заполненные символы) и ^{69}Ga (пустые символы) в сплаве Ga–In–Sn, внедренном в пористое стекло с размером пор 7 нм для полей 9.4 Т (квадраты), 11.7 Т (кружки), 17.6 Т (треугольники). Сплошными линиями показаны теоретические зависимости. На вставке представлены кривые восстановления намагниченности в объемном расплаве (штриховые линии) в сравнении с теоретическими (сплошные линии) и экспериментальными кривыми (квадраты) восстановления в расплаве, внедренном в пористое стекло с размером пор 7 нм в поле 9.4 Т. Изотопу ^{69}Ga соответствуют тонкие линии и пустые символы, изотопу ^{71}Ga соответствуют жирные линии и заполненные символы.

существенно больше для изотопа ^{69}Ga . На рис. 1 в качестве примера показаны линии ЯМР ^{71}Ga для объемного расплава и Ga–In–Sn, внедренного в пористое стекло с размером пор 7 нм, в полях 9.4 и 17.6 Т. Положения

максимумов линий ЯМР для изотопа ^{71}Ga в зависимости от обратного размера пор в разных магнитных полях представлено на рис. 2. Из графика видно, что сдвиг Найта приблизительно линейно уменьшается с ростом обратного размера пор.

Восстановление намагниченности после инвертирующего импульса в объемном расплаве для обоих изотопов происходило по экспоненциальному закону со временами релаксации, которые не зависели от напряженности поля и равнялись $T_{1,bulk}^{69} = 483 \pm 5 \mu\text{s}$ и $T_{1,bulk}^{71} = 437 \pm 5 \mu\text{s}$ в соответствии с данными, приведенными в [7]. Спин-решеточная релаксация для расплава в пористом стекле с размером пор 25 нм также была экспоненциальной и не зависела от магнитного поля. При этом релаксация была более быстрой, чем для объемного расплава, и описывалась временами $T_1^{69} = 143 \pm 10 \mu\text{s}$ и $T_1^{71} = 257 \pm 10 \mu\text{s}$. Однако для жидкого Ga–In–Sn в пористом стекле с размером пор 7 нм восстановление продольной намагниченности не описывалось одной экспонентой и происходило значительно быстрее, чем в объемном образце и в расплаве, введенном в поры размером 25 нм. Скорость релаксации зависела от магнитного поля. Кривые восстановления ядерной намагниченности для обоих изотопов в разных полях для расплава в стекле 7 нм показаны на рис. 3. Сравнение кривых восстановления для объемного расплава и в стекле 7 нм, измеренных на спектрометре Bruker Avance 400, представлено на вставке к рис. 3.

4. Обсуждение

Ускорение спиновой релаксации для расплава Ga–In–Sn в условиях ограниченной геометрии было впервые получено в работе [7] и трактовалось как следствие замедления атомного движения, приводящее к усилению роли квадрупольного механизма релаксации в соответствии с данными для других металлов и сплавов в нанопористых матрицах [6]. Неэкспоненциальная спиновая релаксация в образце на основе пористого стекла с размером пор 7 нм указывает, что в этом образце не выполняется приближение быстрого движения [21]. Таким образом, выявленная методом ЯМР зависимость положения линий ЯМР от магнитного поля для сплава Ga–In–Sn в стекле с размером пор 7 нм и различие положений резонансных линий изотопов галлия могут быть объяснены на основе теоретической модели динамического сдвига. При этом ответственным за динамический сдвиг является квадрупольное взаимодействие с градиентами переменных электрических полей, вызываемых атомным движением в расплаве. Отметим, что ранее зависимость положения резонансных линий от поля была экспериментально обнаружена для изотопов галлия в жидком сплаве Ga–In, введенном в пористое стекло с размером пор 5 нм [2].

Для интерпретации формы и положения линий ЯМР изотопов галлия в различных полях необходимо учесть, что для спина $I = 3/2$ резонансная линия в общем

случае представляет собой сумму двух компонент, имеющих вид лоренцианов [22],

$$g(\omega) = \frac{2T_{21}}{1 + (\omega - \omega_0 - \delta_1)^2 T_{21}^2} + \frac{3T_{22}}{1 + (\omega - \omega_0 - \delta_2)^2 T_{22}^2}, \quad (1)$$

где T_{21} и T_{22} — времена спин-спиновой релаксации для каждой из компонент, которые характеризуют ширину линии, а δ_1 и δ_2 — сдвиги максимумов компонент от резонансной частоты. Отметим, что в (1) резонансная частота ω_0 включает в себя сдвиг Найта. Времена T_{2i} и сдвиги компонент δ_i даются выражениями

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

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

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

$$\delta_2 = \frac{C\omega_0\tau^2}{2(1 + (\omega_0\tau)^2)}, \quad (3)$$

где C — параметр квадрупольного взаимодействия, введенный аналогично [7] и пропорциональный квадрату ядерного квадрупольного момента Q . В приближении быстрого атомного движения ($\omega_0\tau \ll 1$) выражения (2) и (3) упрощаются. В этом приближении динамические сдвиги δ_1 стремятся к нулю, а уширения компонент становятся близкими и слабыми. Таким образом, наблюдается одна узкая резонансная линия на частоте ω_0 . В обратном случае большого времени корреляции, т.е. медленного атомного движения, ($\omega_0\tau \gg 1$) выражения (2) и (3) также упрощаются и могут быть записаны следующим образом

$$T_{21} = \frac{8\omega_0^2\tau}{5C}, \quad T_2 = \frac{2}{C\tau}, \quad (4)$$

$$\delta_1 = -\frac{C}{4\omega_0}, \quad \delta_2 = \frac{C}{2\omega_0}, \quad (5)$$

Согласно (4) вторая компонента сильно уширяется и не наблюдается на эксперименте. Остается только одна компонента, сдвинутая на величину δ_1 . В промежуточном случае должны наблюдаться обе компоненты, сдвинутые относительно друг друга, что приводит к асимметрии суммарной резонансной линии.

При описании реальной экспериментальной линии ЯМР следует учитывать не только динамическое уширение, но и другие механизмы уширения, всегда присутствующие в спин-системе. В настоящей работе учитывались магнитное дипольное уширение, квадрупольное уширение, вызванное пространственной неоднородностью градиентов электрических полей на ядрах, и уширение, обусловленное распределением пор по размерам. Последнее связано с зависимостью сдвига Найта от размера пор, показанной на рис. 2. Дипольное и квадрупольное уширение учитывалось нами введением

гауссовской формы линии с подгоночными параметрами. Распределение пор по размерам было получено методом адсорбционной азотной порометрии. По нему пересчитывалась функция распределения резонансной частоты в предположении линейной зависимости сдвига Найта от обратного размера пор.

Суммарная форма линии с учетом динамического уширения находилась в виде свертки

$$G(\omega) = n \iiint g(\omega - \omega_2) e^{-\frac{(\omega_2 - \omega_1)^2}{2D^2}} e^{-\frac{-(\omega_2 - \omega_2)^2}{2(PQ)^2}} \times f(\omega_1) d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3, \quad (6)$$

где $f(\omega_1)$ — функция распределения резонансных частот из-за неоднородности сдвига Найта, полученная из распределения пор по размерам, D и P — подгоночные параметры, характеризующие неоднородное дипольное и квадрупольное уширение соответственно, n — нормировочный коэффициент. Используя экспериментально измеренные формы линии ЯМР для двух изотопов галлия в различных полях, можно найти значения всех подгоночных параметров. Отметим, что ларморовские частоты и квадрупольные параметры различны для разных изотопов галлия, причем $C_{69} = C_{71} Q_{69}^2 / Q_{71}^2$ [7]. На рис. 4 и 5 показаны результаты оптимального расчета кривых формы линий ЯМР для двух изотопов галлия в различных полях в сравнении с экспериментальными линиями. Положения максимумов экспериментальных линий ЯМР отмечены вертикальными линиями. Подгоночные параметры были равны $D = 0.8 \text{ rad}/\mu\text{s}$, $P = 0.007 \text{ rad}/\mu\text{s} \cdot \text{fm}^2$, $K_s = 4385 \text{ ppm}$, $C_{69} = 78 \pm 2 \mu\text{s}^{-2}$, $\tau = 0.66 \text{ ns}$.

С другой стороны, подгоночные параметры C_{69} и τ , согласно [7], должны соответствовать данным измерений продольной ядерной релаксации. Как известно, в расплавах проводников релаксация квадрупольных ядер идет за счет дипольного вклада, обусловленного взаимодействием ядерного магнитного дипольного момента с электронами проводимости, и квадрупольного вклада, обусловленного взаимодействием ядерного электрического квадрупольного момента с динамическими градиентами электрических полей, которые индуцируются движением в жидкости. Восстановление намагниченности для ядер со спином $3/2$ в зависимости от времени t описывается выражением [7]

$$\frac{M(t)}{M_0} = 1 - b \left[\frac{4}{5} \exp\left(-\frac{C\tau t}{1 + 4\omega_0^2\tau^2}\right) + \frac{1}{5} \exp\left(-\frac{C\tau t}{1 + \omega_0^2\tau^2}\right) \right] \exp\left(-\frac{t}{T_{1m}}\right), \quad (7)$$

где b — коэффициент, учитывающий неполное импульсное инвертирование намагниченности образца, T_{1m} — время магнитной релаксации, M и M_0 — зависящая от времени и равновесная намагниченности. Следуя методу, описанному в [7], можно получить $T_{1m}^{71} = (580 \pm 10) \mu\text{s}$ и $T_{1m}^{69} = (937 \pm 17) \mu\text{s}$. Шесть

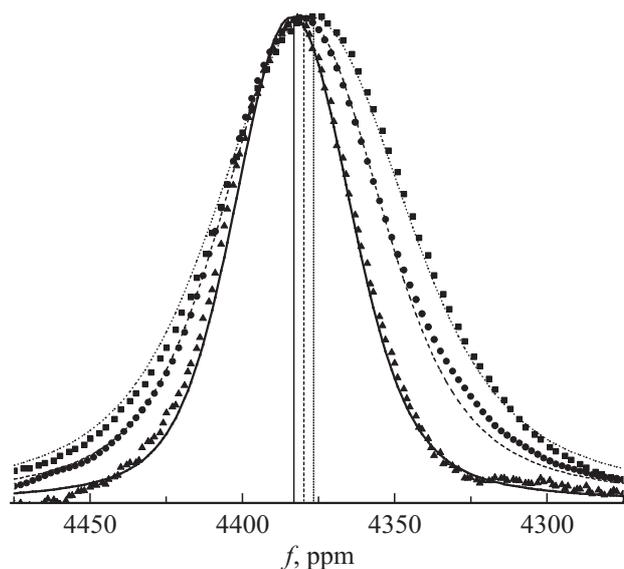


Рис. 4. Экспериментальные и теоретические формы линий ЯМР ^{71}Ga в сплаве Ga–In–Sn, внедренном в пористое стекло 7 nm, в полях 9.4 Т (квадраты и пунктирная линия), 11.7 Т (кружки и штриховая линия), 17.6 Т (треугольники и сплошная линия). Вертикальные линии показывают положения максимумов линий ЯМР.

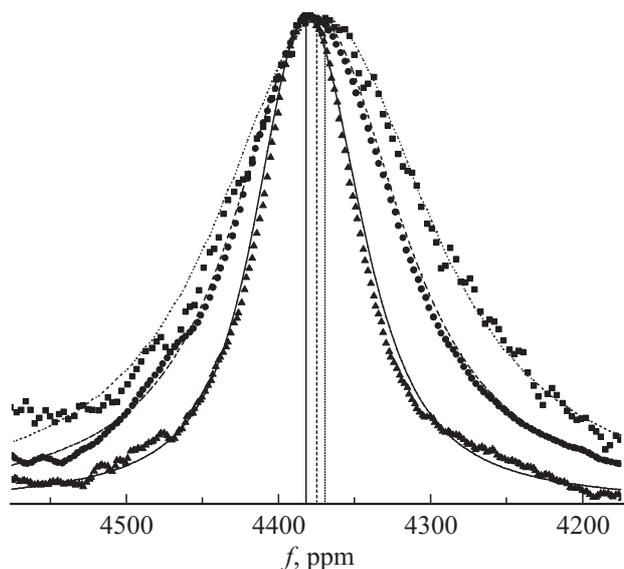


Рис. 5. Экспериментальные и теоретические формы линий ЯМР ^{69}Ga в сплаве Ga–In–Sn, внедренном в пористое стекло 7 nm, в полях 9.4 Т (квадраты и пунктирная линия), 11.7 Т (кружки и штриховая линия), 17.6 Т (треугольники и сплошная линия). Вертикальные линии показывают положения максимумов линий ЯМР.

экспериментальных зависимостей для намагниченности, показанные на рис. 3, были подогнаны на основе формулы (7). Подгоночные кривые также представлены на рис. 3. В результате подгонки было рассчитано время корреляции атомного движения τ и независимый квадрупольный параметр C_{69} . Найденные τ и C_{69}

совпали в пределах погрешности со значениями, полученными путем подгонки формы и положения линий ЯМР. Согласованность результатов, полученных из релаксационных измерений и измерений формы и положения линий ЯМР, показывает адекватность использованных подходов.

Таким образом, в настоящей работе показано, что модель динамического квадрупольного сдвига линии ЯМР может использоваться для определения параметров атомного движения в наноструктурированных расплавах проводников, для которых вследствие значительного уменьшения атомной подвижности перестает выполняться приближение экстремального сужения. Продемонстрирована согласованность результатов определения времени корреляции атомного движения на основе измерений ядерной спиновой релаксации и на основе модели динамического сдвига.

Список литературы

- [1] Yu.A. Kumzerov, S.B. Vakhrushev. In: Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology / Ed. H.S. Nalwa. American Science Publ. (2003). 810 p.
- [2] Д.Ю. Подорожкин, Е.В. Чарная, D. Michel, J. Haase, C. Tien, M.K. Lee, L.J. Chang, Ю.А. Кумзеров. ФТТ **54**, 1104 (2012).
- [3] E.V. Charnaya, C. Tien, W. Wang, M.K. Lee, D. Michel, D. Yaskov, S.Y. Sun, Y.A. Kumzerov. Phys. Rev. B **72**, 035406 (2005).
- [4] E.V. Charnaya, C. Tien, M.K. Lee, Yu.A. Kumzerov. Phys. Rev. B **75**, 212202 (2007).
- [5] M. Weber, A. Klemm, R. Kimmich. Phys. Rev. Lett. **86**, 4302 (2001).
- [6] E.V. Charnaya, T. Loeser, D. Michel, C. Tien, D. Yaskov, Y.A. Kumzerov. Phys. Rev. Lett. **88**, 097602 (2002).
- [7] Д.Ю. Нефедов, А.О. Антоненко, Д.Ю. Подорожкин, А.В. Усков, Е.В. Чарная, М.К. Lee, J.L. Chang, J. Haase, D. Michel, Ю.А. Кумзеров, А.В. Фокин, М.И. Самойлович, А.С. Бугаев. ФТТ **59**, 351 (2017).
- [8] A. Carrington, G.R. Luckhurst. Mol. Phys. **8**, 125 (1964).
- [9] M. Rubinstein, A. Baram, Z. Luz. Mol. Phys. **20**, 67 (1971).
- [10] A. Baram. J. Chem. Phys. **58**, 4558 (1973).
- [11] R. Poupko, A. Baram, Z. Luz. Mol. Phys. **27**, 1345 (1974).
- [12] S. Alexander, Z. Luz, Y. Naor, R. Poupko. Mol. Phys. **33**, 1119 (1977).
- [13] L. Werbelow, R.E. London. Concepts Magn. Reson. **8**, 325 (1996).
- [14] R.H. Tromp, J. Bleijser, J.C. Leyte. Chem. Phys. Lett. **175**, 568 (1990).
- [15] P.O. Westlund, H. Wennerström. J. Magn. Reson. **50**, 451 (1982).
- [16] U. Eliav, H. Shinar, G. Navon. J. Magn. Reson. **94**, 439 (1991).
- [17] A.G. Marshall, T.C.L. Wang, C.E. Cottrell, L.G. Werbelow. J. Am. Chem. Soc. **104**, 7665 (1982).
- [18] S.C. Shekar, J.A. Tang, A. Jerschow. Concepts Magn. Reson. A **36A**, 362 (2010).
- [19] T. Kurkiewicz, M.J. Thrippleton, S. Wimperis. Chem. Phys. Lett. **467**, 412 (2009).
- [20] D.S. Evans, A. Prince. Met. Sci. **12**, 411 (1978).
- [21] A. Abragam. Principles of Nuclear Magnetism. Clarendon Press, Oxford (1989). 618 p.
- [22] P.S. Hubbard. J. Chem. Phys. **53**, 985 (1970).