01,10

Замедление диффузии в наноструктурированном расплаве Ga–Ag

© Д.Ю. Нефедов[1], А.В. Усков[1], Е.В. Чарная[1,¶], Ю.А. Кумзеров[2], А.В. Фокин[2]

[1] Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
[2] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: e.charnaya@spbu.ru

Поступила в редакцию 18 октября 2026 г.
В окончательной редакции 26 октября 2026 г.
Принята к публикации 26 октября 2026 г.

Представлены результаты исследования методом ядерного магнитного резонанса изменения атомной подвижности в жидком сплаве Ga–As в условиях наноконфайнмента. Состав сплава был близок к эвтектической точке в области малых концентраций серебра. Наблюдалось восстановление после инверсии продольной ядерной намагниченности двух изотопов галлия, ^{71}Ga и ^{69}Ga, для расплава, введенного в поры синтетического опала и двух пористых стекол, а также для объемного расплава. Были разделены вклады в спиновую релаксацию магнитного дипольного и электрического квадрупольного взаимодействий. Рассчитано время корреляций атомного движения. Показано замедление атомной диффузии, усиливающееся с уменьшением размера пор.

Ключевые слова: расплав Ga–Ag, наноконфайнмент, ядерная спиновая релаксация, время корреляции атомного движения, диффузия.

DOI: 10.61011/FTT.2026.10.64083.10853

1. Введение

Наноструктурирование металлов и металлических сплавов существенно изменяет их свойства. Одним из способов наноструктурирования жидких и твердых металлических материалов является их введение в поры различных матриц. Заполненные пористые матрицы представляют собой нанокомпозиты, перспективные как для практических применений, так и для фундаментальных исследований в области нанофизики. Условия наноконфайнмента определяют размеры наночастиц в порах и экранируют их от воздействия окружающей среды. Однако, в отличие от случая изолированных металлических частиц, на свойства материалов, являющих компонентами нанокомпозитов на основе пористых матриц, кроме размерных эффектов и поверхностных явлений, дополнительно влияют связность частиц в пористых матрицах, взаимодействие частиц друг с другом и со стенками пор. В последнее время, кроме известного понижения температуры плавления металлических частиц и стабильного переохлаждения (см. обзоры [1,2] и ссылки в них), были выявлены новые особенности жидких и твердых металлов и их сплавов в нанопористых матрицах. Галлий в нанопорах демонстрирует полиморфизм с образованием кристаллических модификаций, не наблюдаемых в объемном галлии [3]. Для эвтектического сплава калия и натрия в пористом стекле обнаружена температурная область обратимого плавления [4]. Наночастицы натрия испытывают полиморфный переход при значительно более высоких температурах по сравнению с объемным металлом [5,6]. Температуры сверхпроводящих переходов в галлии и галлиевых сплавах значительно превышают температуру сверхпроводимости для α-Ga за счет полиморфизма, индуцированного наноконфайнментом (см. работы [3,7] и ссылки в них). В эвтектическом сплаве In–Ag в пористом стекле обнаружен ферромагнетизм, влияющий на сверхпроводящие свойства сплава [8,9]. Для галлия и галлиевых сплавов с индием в условиях наноконфайнмента наблюдался переход жидкость–жидкость (структурный переход в расплаве) (см. работы [10,11] и ссылки в них).

В работе [12] методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) было обнаружено замедление атомной диффузии в расплаве галлия, введенном в пористые силикатные матрицы. Изменение скорости диффузии регистрировалось по увеличению времени корреляции атомного движения, которое приводило к значительному возрастанию квадрупольного вклада в ядерную спин-решеточную релаксацию изотопов ^{71}Ga и ^{69}Ga и ускорению суммарной релаксации. Индуцированный наноконфайнментом эффект замедления атомной диффузии был позднее исследован для галлия в других пористых матрицах, для индия, натрия и ряда эвтектических металлических сплавов (см. работы [13–15] и ссылки в них). Результаты исследований показали, что изменение подвижности в нанорасплавах зависели от конкретных металлических материалов и от морфологии пористых матриц. Многие особенности замедления диффузии в металлических расплавах в условиях наноконфайнмента изучены недостаточно. Не разработано теоретическое описание эффекта, что связано, в частности, с ограни-

ченным количеством исследованных расплавов. Атомная подвижность расплава Ga–Ag до настоящего времени не рассматривалась.

Сплав Ga–Ag, как и другие сплавы галлия, важен для современных применений благодаря сочетанию низкой температуры плавления, высокой электропроводности и малой токсичности [16,17]. Легкоплавкие сплавы галлия получили широкое распространение в гибкой электронике, мягкой робототехнике и медицине. Они также рассматриваются для разнообразного будущего использования, как в объемном, так и в наноструктурированном виде [18]. Ввиду перспектив применения жидкого Ga–Ag в нанотехнологии, исследование изменения атомной подвижности вследствие наноструктурирования имеет существенное значение.

В настоящей работе методом ЯМР проведены экспериментальные исследования замедления атомной диффузии для сплава Ga–Ag, введенного в три различные пористые матрицы: синтетический опал и пористые стекла с разным размером пор. Результаты сравниваются с атомной подвижностью в объемном расплаве. Состав расплава был близок к эвтектической точке в области высокой концентрации галлия.

2. Образцы и эксперимент

Синтетические опалы представляют собой плотную кубическую упаковку аморфных шаров кремнезема. Диаметр шаров 350 nm определялся на сканирующем электронном микроскопе Zeiss Merlin. Между шарами имеются два вида пор, октаэдрические и тетраэдрические. Размер пор для идеальной плотной упаковки равен приблизительно 145 и 79 nm соответственно. Общий объем пор составляет 26 %. Спекание опалов может, однако, несколько уменьшить поры.

Пористые стекла были получены из натрий боросиликатных заготовок путем ликвации и кислотного выщелачивания [19]. Средний размер пор и пористость определялись методом азотной порометрии на анализаторе Quantachrome Instruments Quadrasorb SI. Две стеклянные матрицы имели размер пор 12 и 7 nm и пористость приблизительно 20 и 23 % соответственно. Из опаловой и стеклянных пористых матриц вырезались параллелепипеды $2 \times 3 \times 5$ mm для заполнения сплавом.

Бинарный сплав галлия и серебра имел состав 97 at.% Ga и 3 at.% Ag. Такая концентрация сплава близка к эвтектической точке в области с малым количеством серебра [20]. Расплавленный Ga–Ag вводился в нанопористые матрицы под давлением до 20 kbar. После вдавливания расплава матрицы охлаждались до комнатной температуры. Поверхность образцов очищалась от остатков сплава. Заполнение пор находилось взвешиванием пустых и заполненных матриц и составляло примерно 90 %. Для сравнения со сплавом в условиях наноконфайнмента исследовался также и объемный образец такого же состава.

Согласно фазовой диаграмме эвтектического сплава Ga–Ag [21,22], в области малых концентраций серебра при температурах ниже солидуса сплав состоит из сегрегатов интерметаллика Ag_3Ga_2 с симметрией $Pmmm$ [23] и сегрегатов галлия с небольшим количеством серебра. Температура солидуса приблизительно равна 299 K. Для сплава в нанопористых матрицах линия солидуса понижается за счет размерных эффектов.

Измерения методом ЯМР проводились на импульсном спектрометре Bruker Avance400 в магнитном поле 9.4 T при комнатной температуре. Линии ЯМР изотопов галлия ^{71}Ga и ^{69}Ga были получены преобразованием Фурье-сигналов свободной прецессии, возбуждаемых 90° импульсами. Сдвиг резонансных линий (сдвиг Найта) измерялся относительно положения резонансных линий в высокоомном кристалле GaAs. Скорость ядерной спин-решеточной релаксации исследовалась по восстановлению ядерной намагниченности после инвертирующего 180° импульса (inversion recovery protocol). Изотопы галлия имеют спин 3/2. Гиромагнитные отношения и квадрупольные моменты ^{71}Ga и ^{69}Ga равны $\gamma_{71} = 8.18 \cdot 10^7\,\mathrm{rad \cdot T^{-1}s^{-1}}$ $\gamma_{69} = 6.64 \cdot 10^7\,\mathrm{rad \cdot T^{-1}s^{-1}}$ и $Q_{71} = 0.107$ b, $Q_{69} = 0.171$ b соответственно. Различие в величине гиромагнитных отношений и квадрупольных моментов позволяет разделять в релаксации эффекты, обусловленные магнитным дипольным и электрическим квадрупольным взаимодействиями.

3. Результаты и обсуждение

Линии ЯМР для обоих изотопов галлия в сплаве Ga–Ag в нанопористых матрицах значительно уширены в сравнении с линиями для объемного сплава. На рис. 1 в качестве примера показаны резонансные линии для изотопа ^{71}Ga. Из рис. 1 также видно, что линии ЯМР для сплава в пористых матрицах смещаются в сторону низких частот относительно линии для объемного образца. Изменение сдвига Найта максимально для нанокомпозита на базе стекла с размером пор 7 nm. График зависимости сдвига Найта от обратного диаметра пор показан на рис. 2. В качестве оценки для диаметра пор в опале выбрано среднее значение 100 nm, рассчитанное с учетом того, что тетраэдрических пор в опаловой матрице в два раза больше, чем октаэдрических. Прямая линия на рис. 2 демонстрирует линейную зависимость между сдвигом Найта и обратным диаметром пор для нанокомпозитов на основе стекла. Отклонение сдвига Найта для нанокомпозита на основе опаловой матрицы связано, главным образом, с другой геометрией пор. Монотонное изменение сдвига Найта нелинейного характера наблюдалось ранее для галлия, введенного в пористые стекла с различным размером пор [24,25].

Кривые восстановления продольной намагниченности после инверсии для всех исследованных образцов показаны на рис. 3. Восстановление намагниченности после инверсии было экспоненциальным для обоих изотопов в объемном сплаве (см. рис. 3, *d*) в соответствии с

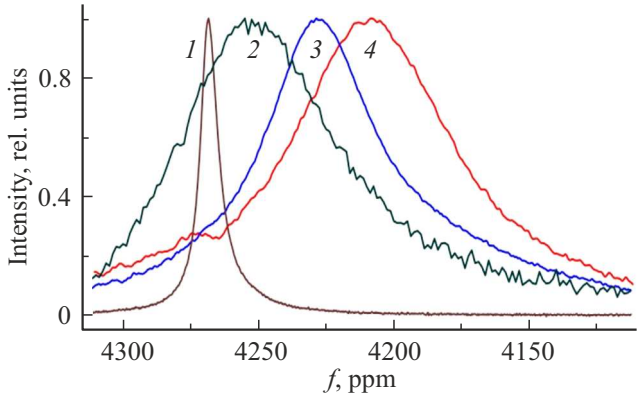


Рис. 1. Линии ЯМР изотопа ^{71}Ga в объемном расплаве (*1*), опаловой матрице (*2*), пористом стекле с размером пор 12 nm (*3*) и пористом стекле с размером пор 7 nm (*4*).

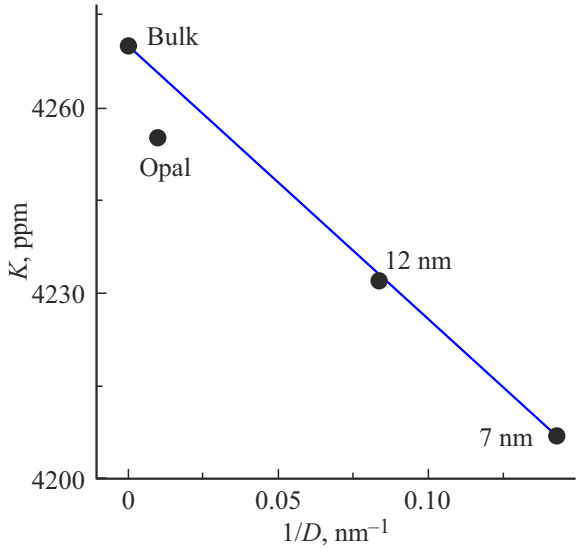


Рис. 2. Зависимость сдвига Найта K от обратного диаметра D пор. Прямая линия показывает линейную зависимость для случая матриц пористых стекол.

данными для жидких металлов и их сплавов [26]. Соответствующие величины времен релаксаций T_1^{71} и T_1^{69} для изотопов ^{71}Ga and ^{69}Ga равнялись 540 ± 5 и $696 \pm 5\,\mu$s соответственно. Подчеркнем, что релаксация быстрее для изотопа ^{71}Ga, имеющего большее гиромагнитное отношение. Спин-решеточная релаксация значительно ускорялась для сплава, введенного в нанопористые матрицы. При этом для всех нанокомпозитов релаксация была быстрее для изотопа ^{69}Ga. Для интерпретации результатов по спин-решеточной релаксации галлия для сплавов в условии наноконфайнмента следует использовать общий подход, разработанный в работе [27] для спина 3/2.

Два механизма вносят основной вклад в ядерную спиновую релаксацию в металлических расплавах: взаимодействие ядерных дипольных магнитных моментов с электронами проводимости и взаимодействие квадрупольных моментов ядер с динамическими градиентами электрических полей, возникающих из-за термоактивационного движения атомов [26]. Магнитная составляющая релаксации всегда удовлетворяет приближению сильного сужения резонансных линий из-за высокой подвижности электронов проводимости. Поэтому магнитная компонента релаксации экспоненциальная и описывается временем релаксации. Для двух изотопов галлия времена T_{1m} магнитной релаксации связаны соотношением [26]

$$T_{1m}^{69}\gamma_{69}^2 = T_{1m}^{71}\gamma_{71}^2. \qquad (1)$$

Квадрупольный вклад в продольную релаксацию в общем случае описывается выражением через спектральные плотности корреляционных функций градиентов электрических полей на одинарной или удвоенной ларморовской частоте ω_0 [27]. В рамках приближения экспоненциальной функции корреляций, описываемой одним временем корреляции τ_c, суммарный процесс релаксации за счет магнитного и квадрупольного вкладов описывается формулой

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

Здесь t — время после первого инвертирующего импульса, $M(t)$ и M_0 — текущее и равновесное значения

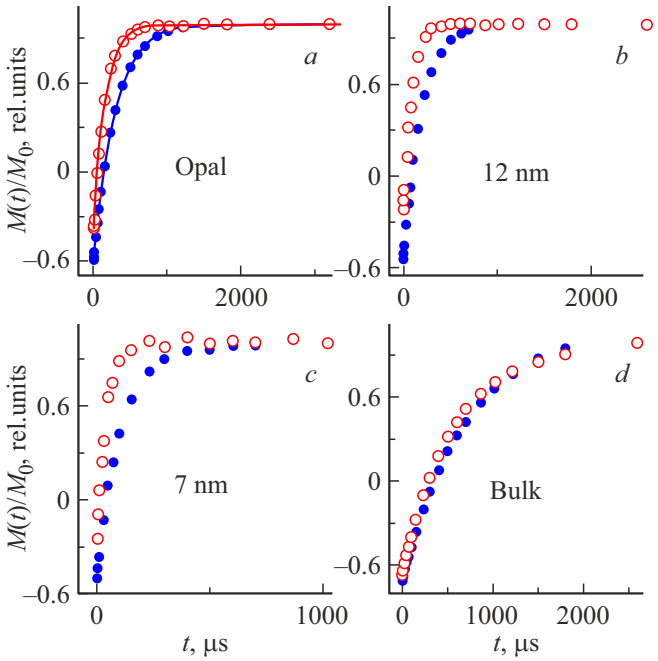


Рис. 3. Кривые восстановления ядерной намагниченности после инверсии для расплава Ga–Ag в опаловой матрице (*a*), в пористых стеклах с размером пор 12 nm (*b*) и 7 nm (*c*), в объемном расплаве (*d*). Темные символы — ^{71}Ga, светлые символы — ^{69}Ga. Сплошные линии — теоретическая аппроксимация.

продольной намагниченности,

$$C = \frac{2}{5}\pi^2 C_q^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right), \quad (3)$$

где C_q — квадрупольная константа, а множитель b учитывает неполную инверсию.

В случае быстрого атомного движения произведение $\omega_0\tau_c$ много меньше единицы и выражение (2) значительно упрощается, описывая экспоненциальную релаксацию с временем спин-решеточной релаксации T_1, удовлетворяющим соотношению

$$T_1^{-1} = T_{1Q}^{-1} + T_{1m}^{-1}, \quad (4)$$

где $T_{1Q} = 1/(C\tau_c)$ — время квадрупольной релаксации. Такой подход реализуется для объемного сплава. Учитывая соотношение (1) и вытекающую из (3) связь времен квадрупольной релаксации для изотопов галлия

$$T_{1Q}^{69} Q_{69}^2 = T_{1Q}^{71} Q_{71}^2, \quad (5)$$

можно рассчитать времена магнитной и квадрупольной релаксации для обоих изотопов, используя экспериментальные данные для времен полной релаксации. Для магнитной релаксации рассчитанные времена равны $T_{1m}^{71} = 720\,\mu$s и $T_{1m}^{69} = 1170\,\mu$s. Для квадрупольной релаксации можно оценить произведение $C\tau_c$. Время корреляции атомного движения в сплаве Ga–Ag было для дальнейших расчетов принято таким же, как и для объемного сплава галлия, $\tau_c = 1.4 \cdot 10^{-11}$ s. При этом для параметра C получаются следующие оценки: $C_{71} = 2.2 \cdot 10^{13}\,\mathrm{s}^{-2}$ и $C_{69} = 5.5 \cdot 10^{13}\,\mathrm{s}^{-2}$. Теоретические кривые восстановления ядерной намагниченности для объемного расплава Ga–Ag показаны на рис. 3, *d*. Порядок найденных величин близок к результатам для объемных расплавов галлия и его эвтектических сплавов с индием и оловом [12–14]. Однако квадрупольные параметры для объемного сплава Ga–Ag несколько превышают параметры C для ранее исследованного жидкого галлия, что согласуется с ростом квадрупольного вклада в спиновую релаксацию в сплавах [28].

Для интерпретации данных по ядерной спиновой релаксации в нанокомпозитах необходимо пользоваться полным выражением (2). Времена магнитной релаксации можно принять такими же, как и в объемном расплаве. Такое допущение полностью оправдывается относительно небольшим изменением сдвига Найта при наноструктурировании, так как сдвиг Найта и время магнитной релаксации связаны уравнением Корринги [26]. В рамках предположения, что структура расплавов не изменяется при введении их в нанопористые матрицы, можно использовать в расчетах параметры C, найденные для объемного жидкого сплава. Теоретические кривые, полученные подгонкой экспериментальных данных по восстановлению продольной намагниченности, представлены на рис. 3, *a–c*. Найденные времена корреляции атомного движения в нанокомпозитах и их отношение к времени корреляции для объемного расплава приведены в таблице. Видно значительное увеличение времени корреляции с уменьшением размера пор.

Времена корреляции атомного движения τ_c и отношения времен корреляции для расплава Ga–Ag в пористых матрицах к времени корреляции в объемном расплаве τ_c/τ_c (bulk)

Образец	bulk	opal	12 nm	7 nm
τ_c (10^{-11} s)	1.4	10.1	20	67
τ_c/τ_c (bulk)	1	7.2	14	48

Рост времени корреляции атомного движения в условиях наноконфайнмента показывает замедление диффузии в расплавах Ga–Ag. Коэффициент диффузии D связан со временем корреляции атомного движения в жидкости соотношением $D = a^2/(6\tau_c)$, где a — средняя длинна прыжка. Таким образом, проведенные исследования продемонстрировали монотонное замедление диффузии в расплаве, усиливающееся с уменьшением размеров пор. Для нанокомпозита на основе стеклянной матрицы с размером пор 7 nm коэффициент диффузии сокращается почти в 50 раз.

4. Заключение

Применение методики ЯМР для разделения вкладов магнитной дипольной и электрической квадрупольной продольной ядерной спин-решеточной релаксации галлия позволило обнаружить замедление атомной подвижности в расплаве Ga–Ag, введенном в нанопористые матрицы, в сравнении с объемным расплавом. Получено, что времена корреляции атомного движения значительно увеличивались в условиях наноконфайнмента. Максимальное возрастание времени корреляции и соответствующее замедление атомной диффузии было найдено для расплава Ga–Ag в стеклянной матрице с размером пор 7 nm. Индуцированное наноконфайнментом замедление атомной подвижности при наноструктурировании расплавов имеет значение для практического применения сплава галлия и серебра. Показано также монотонное уменьшение сдвига Найта резонансных линий галлия с уменьшением размера пор.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке СПбГУ, шифр проекта 158736072. Измерения методами ЯМР и азотной порометрии проводились на оборудовании Ресурсного центра „Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники“ Научного парка СПбГУ. Снимки на сканирующем электронном микроскопе получены в Ресурсном центре по направлению „Нанотехнологии“ Научного парка СПбГУ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] H.K. Christenson. J. Phys.: Condens. Matter **13**, R95 (2001).
[2] F.C. Meldrum, C. O'Shaughnessy. Adv. Mater. **32**, 2001068 (2020).
[3] E.V. Charnaya, C. Tien, M.K. Lee, Yu.A. Kumzerov. J. Phys.: Condens. Matter **21**, 455304 (2009).
[4] E.V. Charnaya, M.K. Lee, C. Tien, L.J. Chang, Z.-J. Wu, Yu.A. Kumzerov, A.S. Bugaev. Phys. Rev. B **87**, 155401 (2013).
[5] A.V. Uskov, D.Yu. Nefedov, E.V. Charnaya, J. Haase, D. Michel, Yu.A. Kumzerov, A.V. Fokin, A.S. Bugaev. Nano Lett. **16**, 791 (2016).
[6] A. Ghaffar, W. Pichl, G. Krexner, R. Schuster. Appl. Mech. Mater. **313-314**, 93 (2013).
[7] E.V. Charnaya, C. Tien, K.J. Lin, C.S. Wur, Y.A. Kumzerov. Phys. Rev. B **58**, 467 (1998).
[8] М.В. Лихолетова, Е.В. Чарная, П.Д. Лозанская, Ю.А. Кумзеров, А.В. Фокин. ФТТ **67**, 1847 (2025).
[9] M.V. Likholetova, E.V. Charnaya, E.V. Shevchenko, Y.A. Kumzerov, A.V. Fokin. Nanomaterials **14**, 1792 (2024).
[10] C. Tien, E.V. Charnaya, W. Wang, Yu.A. Kumzerov, D. Michel. Phys. Rev. B **74**, 024116 (2006).
[11] A.A. Vasilev, D.Yu. Nefedov, E.V. Charnaya, Yu.A. Kumzerov, A.V. Fokin. Appl. Magn. Reson. **55**, 795 (2024).
[12] E.V. Charnaya, T. Loeser, D. Michel, C. Tien, D. Yaskov, Yu.A. Kumzerov. Phys. Rev. Lett. **88**, 097602 (2002).
[13] D.Y. Podorozhkin, E.V. Charnaya, M.K. Lee, L.J. Chang, J. Haase, D. Michel, Yu.A. Kumzerov, A.V. Fokin. Ann. Phys. **527**, 248 (2015).
[14] E.V. Charnaya, C. Tien, M.K. Lee, Yu.A. Kumzerov. J. Phys.: Condens. Matter **22**, 195108 (2010).
[15] A.V. Uskov, D.Yu. Nefedov, E.V. Charnaya, V.M. Mikushev, M.K. Lee, L.-J. Chang, Yu.A. Kumzerov, A.V. Fokin. Appl. Magn. Reson. **54**, 905 (2023).
[16] M.D. Dickey. Adv. Mater. **29**, 1606425 (2017).
[17] Z. Li, X. Han, X. Guo, L. Ma, J. Sun, Y. Wen, Y. Guo. Nanomaterials **16**, 471 (2026).
[18] C.A. Echeverria, J. Tang, Z. Cao, D. Esrafilzadeh, K. Kalantar-Zadeh. ACS Appl. Nano Mater. **5**, 6820 (2022).
[19] Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Отв. ред. Б.Г. Варшал. Наука, Л., 1991. 275 с.
[20] A.E. Gunnaes, O.B. Karlsen, A. Olsen, P.T. Zagierski. J. Alloys Compd. **297**, 144 (2000).
[21] F. Weibke, K. Meisel, L. Weigels. Z. Anorg. Allg. Chem. **226**, 201 (1932).
[22] B. Predel, D.W. Stein. Metallurgica **20**, 681 (1972).
[23] Y. Zhang, J.-B. Li, J.K. Liang, Q.L. Liu, Y.G. Xiao, Q. Zhang, G.H. Rao, C.R. Li. Calphad: Comput. Coupling Ph. Diagr. Thermochem. **30**, 316 (2006).
[24] Д.Ю. Подорожкин, Е.В. Чарная, D. Michel, J. Haase, C. Tien, M.K. Lee, L.J. Chang, Ю.А. Кумзеров. ФТТ **54**, 1035 (2012).
[25] C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, Yu.A. Kumzerov. J. Phys.: Condens. Matter **19**, 106217 (2007).
[26] J.M. Titman. Phys. Rep. **33**, 1 (1977).
[27] P.S. Hubbard. J. Chem. Phys. **53**, 985 (1970).
[28] D. Quitmann. Hyperfine Interact. **62**, 237 (1990).

Редактор А.Н. Смирнов