

Влияние размерных эффектов на сдвиг Найта линий ЯМР в сплаве галлий–индий

© Д.Ю. Подорожкин¹, Е.В. Чарная^{1,2}, D. Michel³, J. Haase³, C. Tien^{2,4}, M.K. Lee², L.J. Chang², Ю.А. Кумзеров⁵

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

² Department of Physics, National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan

³ Faculty of Physics and Geosciences, University of Leipzig, Leipzig, Germany

⁴ Center for Micro/Nano Science and Technology, National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan

⁵ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: podorozhkin_d@mail.ru

(Поступила в Редакцию 25 октября 2011 г.)

Исследовались изменения сдвига Найта линий ЯМР ^{71}Ga , ^{69}Ga и ^{115}In в жидком галлий-индиевом сплаве состава 90 at.% Ga и 10 at.% In, введенном в пористые стекла с размером пор 5 и 200 nm, относительно сдвигов в объемном сплаве. Измерения проводились при комнатной температуре. Выявлено размерно-зависимое уменьшение сдвига Найта. Для образца с размером пор 5 nm обнаружено существенное различие величин сдвига Найта обоих изотопов галлия в магнитных полях 9.4 и 17.6 Т, свидетельствующее о зависимости электронной восприимчивости расплава от магнитного поля в условиях наноконфайнмента.

1. Введение

Интерес к особенностям физических свойств и структуры различных веществ, введенных в нанопористые матрицы, постоянно растет [1]. 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, наноконфайнментальные 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 металлов и сплавов исследовались только в одном и том же магнитном поле — преимущественно в поле 9.4 Т, соответствующем спектрометрам ЯМР, имеющим частоту 400 МГц для протонов. В настоящей работе проведены исследования сдвига Найта линии ЯМР для галлий-индиевого сплава, введенного в пористые наноматрицы с различным размером пор, в двух различных полях: 9.4 и 17.6 Т. Это позволило обнаружить зависимость электронной восприимчивости от величины магнитного поля для случая малых пор.

2. Образцы и эксперимент

В качестве нанопористых матриц были использованы пористые стекла со средним размером пор $d = 5$ и 200 nm. Диаметр пор для пористых стекол определялся методом ртутной порометрии. Ga–In сплав состава 90 at.% Ga и 10 at.% In вводился в поры под давлением при комнатной температуре. После заполнения пор поверхность матриц очищалась и вырезались образцы для исследований размером около 0.2 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 сравнения исследовался объемный Ga–In сплав.

Величины сдвига Найта K (в ppm) в исследованных образцах: объемном расплаве и расплаве в пористых стеклах с размером пор 5 и 200 nm

Поле T	^{71}Ga			^{69}Ga			^{115}In	
	Объемный	200 nm	5 nm	Объемный	200 nm	5 nm	Объемный	200 nm
17.6	4256 ± 1	4254 ± 1	4070 ± 5	4257 ± 1	4254 ± 1	4065 ± 8	8505 ± 1	8499 ± 2
9.4	4255 ± 1	4255 ± 1	4035 ± 5	4255 ± 1	4255 ± 1	4027 ± 10	8502 ± 2	8495 ± 3

Температура ликвидуса для галлий-индиевого сплава данного состава, близкого к эвтектической точке, равна приблизительно 20°C [10], так что объемный сплав находится в жидком состоянии при комнатной температуре 295 K. При заполнении пор температура ликвидуса понижается, так что при комнатной температуре сплав также находится в состоянии расплава.

Сдвиги Найта для двух изотопов галлия (^{71}Ga и ^{69}Ga) и индия (^{115}In) в жидком сплаве измерялись при комнатной температуре по положению максимума линии ЯМР на спектрометрах Avance400 и Avance750 в магнитных полях 9.4 и 17.6 T, 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. Для ^{115}In сдвиг Найта определялся относительно сигнала от одномолярного раствора сульфата индия. 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}Ga и ^{69}Ga соответственно. Ядра ^{115}In имеют спин $9/2$ и гиромагнитное отношение $\gamma(\text{In}) = 5.90 \cdot 10^7 \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

3. Экспериментальные результаты

В результате введения расплава в пористые матрицы линии ЯМР для всех трех исследованных изотопов значительно уширились и сдвигались к низким частотам, что соответствует уменьшению сдвига Найта. В качестве примера на Рис. 1 приведены линии ЯМР для изотопа ^{71}Ga в объемном расплаве и расплаве в пористых стеклах с размером пор 5 и 200 nm. Полученные экспериментальные данные для величин сдвига Найта сведены в таблицу. 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 чистого галлия и индия и их сплава в условиях ограниченной геометрии [4,5,9]. Вследствие этого было невозможно наблюдать сигналы ЯМР от ^{115}In для расплава 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 сплава в порах диаметром 5 nm, существенно превышающее экспериментальную погрешность. Для подтверждения этого различия на рис. 2 приведены линии ЯМР изотопа ^{71}Ga для расплава, введенного в пористое стекло с размером пор 5 nm, в магнитных

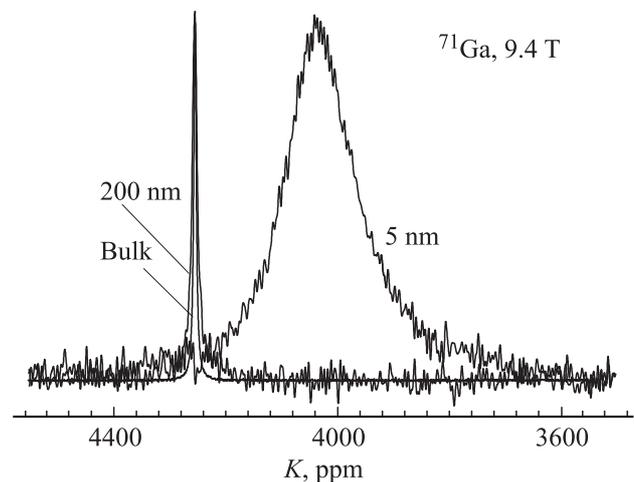


Рис. 1. Линии ЯМР ^{71}Ga для исследованных образцов в поле 9.4 T.

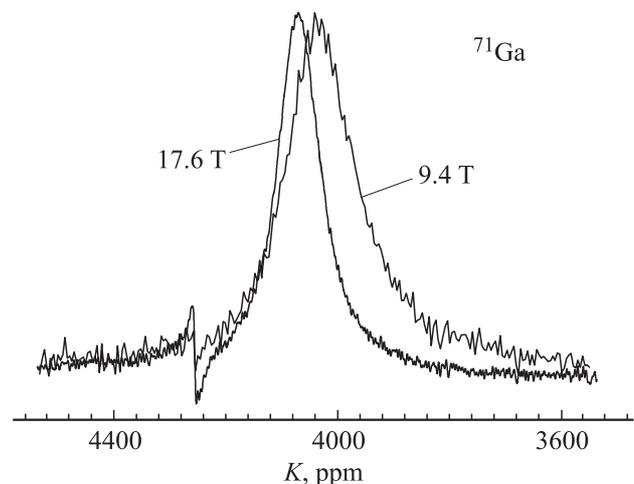


Рис. 2. Линии ЯМР ^{71}Ga для сплава, введенного в пористое стекло с размером пор 5 nm, полученные на спектрометрах Avance400 (9.4 T) и Avance750 (17.6 T). Слабые линии на краю соответствуют небольшому количеству сплава на поверхности образца.

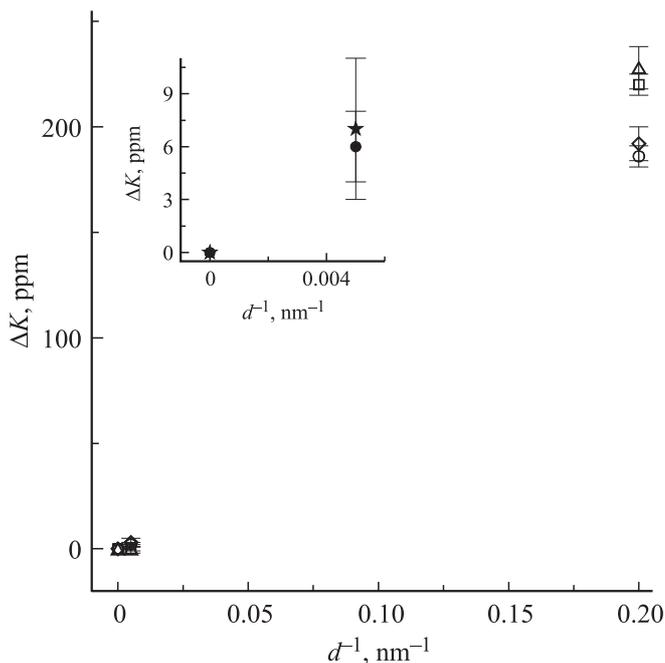


Рис. 3. Изменение сдвига Найта ΔK изотопов галлия для сплава в пористых стеклах. Величина ΔK для объемного сплава ($d^{-1} = 0$) равна нулю. Светлые кружки и квадраты — ^{71}Ga в полях 17.6 и 9.4 Т соответственно. Ромбы и треугольники — ^{69}Ga в полях 17.6 и 9.4 Т, соответственно. На вставке показано изменение сдвига Найта для индия в поле 17.6 (темные кружки) и 9.4 Т (звездочки).

полях 9.4 и 17.6 Т. На рис. 2 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 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}Ga . При этом в пределах экспериментальной погрешности сдвиг Найта изотопов ^{71}Ga и ^{69}Ga для сплава в пористом стекле с порами 5 nm совпадает по отдельности в разных полях.

Размерная зависимость изменения ΔK сдвига Найта линии ЯМР изотопов ^{71}Ga и ^{69}Ga для сплава в порах относительно сдвига Найта в объемном сплаве ($\Delta K = K_{\text{bulk}} - K_{\text{conf}}$) приведена на рис. 3, на котором объемному сплаву соответствует $d^{-1} = 0$. Для образца с размером пор 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}In для сплава, введенного в поры 200 nm, 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 ΔK в поле 17.6 Т, но разница лежит в пределах ошибки измерений.

4. Обсуждение

Для расплавов металлов с заполненными внутренними электронными оболочками сдвиг Найта в основном обусловлен контактным взаимодействием электронов проводимости с ядрами (см., например, [11–13]) и дается выражением

$$K_s = \frac{8}{3} \pi \chi_s \Omega \langle |\Psi_F(0)|^2 \rangle, \quad (1)$$

где χ_s — электронная восприимчивость, Ω — 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 (1), 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 [14–16]. При низких температурах сдвиг Найта для малых кластеров изменяется за счет квантовых размерных эффектов, связанных с увеличением расстояния между энергетическими уровнями электронов проводимости. 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 [17]. 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 [16,18].

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 [17], 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 таблице и на рис. 2 и 3, электронная намагниченность нелинейным образом 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 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. Поскольку сдвиг Найта для жидкого индия приблизительно в 2 раза больше, чем для галлия, следует ожидать для индия примерно удвоенного значения ΔK .

5. Заключение

Результаты исследования сдвига Найта линий ЯМР галлия и индия для жидкого галлий-индиевого сплава, введенного в пористые стекла с размером пор 5 и 200 nm, выявили уменьшение сдвигов относительно их значений в объемном расплаве, которое возрастало с уменьшением размера пор. Для образца с размером пор 200 nm изменение сдвига Найта линии ЯМР индия было значительно больше, чем для галлия. Для образца с размером пор 5 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.

Список литературы

- [1] J. Riikonen, J. Salonen, V.-P. Lehto. *J. Therm. Anal. Calorim.* **105**, 811 (2011).
- [2] M. Vogel. *Eur. Phys. J. Special Topics* **189**, 47 (2010).
- [3] O.V. Petrov, István Furó. *Prog. Nucl. Magn. Res. Spectr.* **54**, 97 (2009).
- [4] E.V. Charnaya, T. Loeser, D. Michel, C. Tien, D. Yaskov, Yu.A. Kumzerov. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 097 602 (2002).
- [5] E.V. Charnaya, C. Tien, Yu.A. Kumzerov, A.V. Fokin. *Phys. Rev. B* **70**, 052 201 (2004).
- [6] E.V. Charnaya, D. Michel, C. Tien, Yu.A. Kumzerov, D. Yaskov. *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 5469 (2003).
- [7] C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, Yu.A. Kumzerov. *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 106 217 (2007).
- [8] E.V. Charnaya, C. Tien, M.K. Lee, Yu.A. Kumzerov. *Phys. Rev. B* **75**, 144 101 (2007).
- [9] E.V. Charnaya, C. Tien, M.K. Lee, Yu.A. Kumzerov. *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 195 108 (2010).

- [10] 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).
- [11] G.C. Carter, L.H. Bennett, D.J. Kahan. *Metallic shifts in NMR.* Pergamon Press, Oxford, (1977).
- [12] J.M. Titman. *Phys. Rep.* **33**, 1 (1977).
- [13] W.D. Knight, A.G. Berger. *Ann. Phys.* **8**, 173 (1959).
- [14] E.L. Nagaev. *Phys. Rep.* **222**, 199 (1992).
- [15] C.P. Slichter. *Phil. Mag. B* **79**, 1253 (1999).
- [16] J.J. Van der Klink, H.B. Brom. *Prog. Nucl. Magn. Res. Spectr.* **36**, 89 (2000).
- [17] M.C. Desjonqueres, D. Spanjaard. *Concepts in surface physics.* Springer, Berlin–Heidelberg–N.Y. (1998).
- [18] M.J. Williams, P.P. Edwards, D.P. Tunstall. *Discuss. Faraday Soc.* **92**, 199 (1991).