

01,07

## Влияние магнитного поля на направленную кристаллизацию галлия

© А.А. Васильев<sup>1</sup>, Д.Ю. Нефедов<sup>1</sup>, Е.В. Чарная<sup>1</sup>, А. Калмыкова<sup>1</sup>, М.К. Lee<sup>2</sup>, L.-J. Chang<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Instrument Center of Ministry of Science and Technology at National Cheng Kung University,  
Tainan 70101, Taiwan

<sup>3</sup> Department of Physics, National Cheng Kung University,  
Tainan 70101, Taiwan

E-mail: Allisher93529@yandex.ru

Поступила в Редакцию 8 октября 2025 г.

В окончательной редакции 8 октября 2025 г.

Принята к публикации 10 октября 2025 г.

Метод ядерного магнитного резонанса использован для исследования влияния сильного магнитного поля на ориентацию кристаллических осей галлия при кристаллизации из расплава. Направленная кристаллизация галлия наблюдалась в магнитных полях 7, 9.4 и 11.7 Т по появлению узких резонансных линий, аналогичных линиям в монокристаллах. Ориентирующий эффект магнитного поля был продемонстрирован при образовании как стабильной  $\alpha$ -фазы галлия, так и метастабильной  $\beta$ -фазы. Показано, что в ориентированных областях  $\alpha$ -Ga кристаллическая ось  $a$  направлена вдоль магнитного поля. Доля ориентированного  $\alpha$ -Ga и  $\beta$ -Ga росла с ростом магнитного поля от 0.24 для 7 Т до 0.4 для 11.7 Т.

**Ключевые слова:** направленная кристаллизация в магнитном поле; галлий; ядерный магнитный резонанс;  $\alpha$ -Ga;  $\beta$ -Ga.

DOI: 10.61011/FTT.2025.10.61958.272-25

### 1. Введение

Разработка методов получения текстурированных металлов и металлических сплавов с определенной ориентацией кристаллических осей имеет огромное практическое значение для создания материалов с заданными характеристиками. Проведенные к настоящему времени исследования показали, что приложение внешних электрических и магнитных полей может оказывать существенное влияние на микроструктуру и фазовый состав поликристаллических образцов [1]. На примере ряда немагнитных эвтектических металлических сплавов [2,3] и чистых металлов [4,5] было продемонстрировано ориентирующее действие сильных магнитных полей при кристаллизации расплавов. Распространенными методами доказательства образования ориентированной фазы при кристаллизации служат рентгеновская дифракция и электронная микроскопия [3,6–8], недостатком которых является невозможность наблюдения текстуры материалов непосредственно в процессе формирования. Это вызывает определенные сомнения в результативности влияния магнитного поля на текстуру закристаллизовавшихся чистых металлов и сплавов. В работах [9–11] было предложено использовать метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Частоты линий ЯМР зависят от температуры, агрегатного состояния исследуемого материала и ориентации кристаллических осей относительно магнитного поля, что позволяет непосредственно выявлять ориентирующее действие магнитного поля. С помощью ЯМР были получены неоспоримые доказа-

тельства ориентационной кристаллизации в олове [9,10] и галлии [11] в магнитном поле.

В настоящей работе проведены дальнейшие ЯМР исследования текстуры металлического галлия, формирующейся при охлаждении расплава в трех разных сверхпроводящих магнитах в полях 7, 9.4 и 11.7 Т. Галлий и его сплавы широко применяются в современной микроэлектронике, гибкой робототехнике, носимых электронных устройствах и медицинской диагностике [12–14].

### 2. Образец и эксперимент

Образец для исследования был приготовлен из металлического галлия чистоты 3N и представлял собой шарик с диаметром 1 mm, завернутый в тефлоновую ленту. Для исследования влияния сильного магнитного поля на кристаллизацию расплава использовались импульсные ЯМР-спектрометры производства Bruker DPX 300 (поле 7 Т), Avance 400 (поле 9.4 Т) и Avance 500 (поле 11.7 Т). Сигналы от двух изотопов галлия,  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{71}\text{Ga}$ , наблюдались в диапазоне температур от 150 до 350 К. Скорость изменения температуры не превышала 0.5 K/min и точность стабилизации температуры была не хуже 0.2 K. После стабилизации температуры образец выдерживался в течение 10 min перед началом измерений. Изучение угловых зависимостей положения резонансных линий проводилось на спектрометре Avance 400 в поле 9.4 Т.

Изотопы галлия  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{71}\text{Ga}$  имеют близкую природную распространенность (60 и 40 % соответ-

ственno) и спин  $I = 3/2$ . Их гиromагнитные отношения  $\gamma$  и квадрупольные моменты  $Q$  равны  $\gamma_{69} = 6.44 \cdot 10^{-7} \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \text{s}^{-1}$ ,  $Q_{69} = 0.168 \text{ barn}$  и  $\gamma_{71} = 8.18 \cdot 10^{-7} \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \text{s}^{-1}$ ,  $Q_{71} = 0.106 \text{ barn}$ . Для получения резонансных линий галлия при различных температурах использовалось Фурье-преобразование сигнала свободной прецессии после 90-градусного импульса. Сдвиг линии ЯМР вычислялся относительно положения резонансной линии в кристалле GaAs. Время спин-решеточной релаксации определялось по восстановлению сигнала ядерной намагниченности после инвертирующего 180-градусного импульса (inversion recovery procedure).

Спектры ЯМР металлического галлия существенно различаются в жидком и кристаллическом состояниях. Резонансные линии расплавленного галлия представляют собой узкие лоренцианы, смещенные относительно положения линий в кристалле GaAs [15]. При кристаллизации галлия из расплава в стабильную  $\alpha$ -модификацию спектры поликристаллов сильно уширяются из-за анизотропии квадрупольного взаимодействия и, в меньшей степени, анизотропии сдвига Найта [16,17]. Как правило, такие поликристаллические спектры не регистрируются методом ЯМР. Однако резонансные линии обоих изотопов галлия в монокристаллах  $\alpha$ -Ga являются узкими гауссовыми контурами [18]. Частоты этих резонансных линий сильно зависят от ориентации монокристалла в магнитном поле. Сказанное выше относится также и к спектрам ЯМР в метастабильной  $\beta$ -фазе, образующейся из переохлажденного расплава. Сильные ориентационные зависимости резонансных частот позволяют однозначно выявить направленное упорядочение кристаллических осей, возникающее под воздействием внешнего магнитного поля.

### 3. Результаты

Температура плавления стабильной  $\alpha$ -модификации галлия составляет 302.9 К. Положение лоренцевского контура в расплаве определяется преимущественно изотропным сдвигом Найта. Пример линии ЯМР для изотопа  $^{71}\text{Ga}$  при температуре 314 К, полученной в поле 9.4 Т, показан на вставке на рис. 1. Галлий склонен к переохлаждению, резонансная линия переохлажденного галлия также имеет лоренцевскую форму. При этом интегральная интенсивность линии ЯМР пропорциональна количеству расплава. На рис. 1 представлена температурная зависимость интегральной интенсивности резонансной линии изотопа  $^{71}\text{Ga}$  расплава галлия при охлаждении образца от 314 К до 156 К с последующим нагревом до первоначальной температуры. При кристаллизации и плавлении интегральная интенсивность изменялась скачкообразно, ширина температурного гистерезиса составляла 30 К. Сигнал ЯМР от переохлажденного жидкого галлия исчезал при температуре 270.9 К. При этой же температуре в спектре ЯМР  $^{71}\text{Ga}$  возникали две

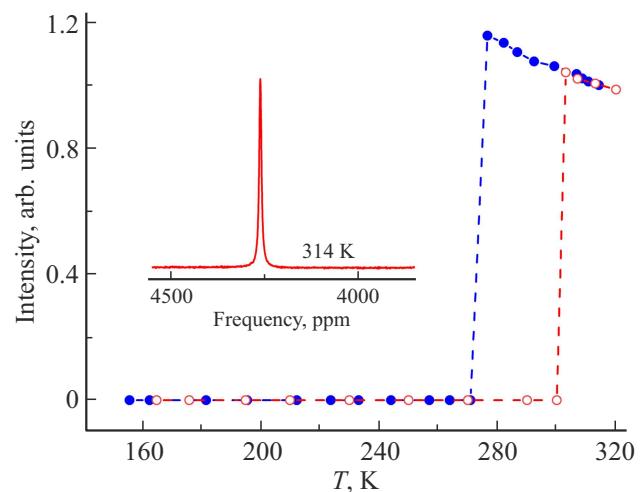
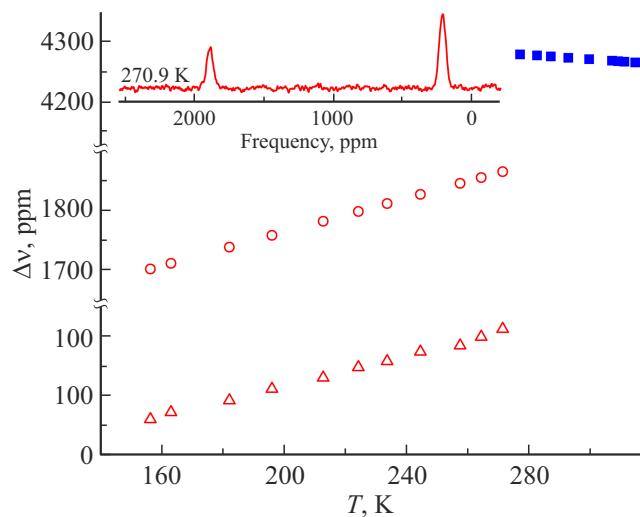


Рис. 1. Температурная зависимость интегральной интенсивности сигнала ЯМР  $^{71}\text{Ga}$  для расплавленного галлия при охлаждении (синие заполненные кружки) и нагреве (красные пустые кружки). Штриховые линии проведены для наглядности. На вставке: линия ЯМР изотопа  $^{71}\text{Ga}$  в расплавленном галлии при температуре 314 К.

существенно сдвинутые по частоте гауссовские линии, наблюдавшиеся во всей температурной области существования кристаллического галлия. На вставке к рис. 2 показан пример спектра при 270.9 К. Частоты линий равнялись 1940 и 220 ppm. Положения этих гауссиан находятся в пределах поликристаллической линии, соответствующей центральному переходу  $+1/2 \leftrightarrow -1/2$  и оцененной из квадрупольных констант для  $\alpha$ -Ga, найденных в [16]. Для обоих изотопов галлия суммарная интегральная интенсивность гауссиан составляла около 0.15 от интегральной интенсивности линии ЯМР расплавленного галлия. Интенсивность гауссиан слабо возрастила при понижении температуры в соответствии с законом Кюри. При нагреве образца лоренцевский сигнал от жидкого галлия появлялся при температуре 303 К одновременно с исчезновением двух гауссиан. Эти результаты подтверждают сделанное в [11] предположение, что гауссианы соответствуют центральному переходу  $+1/2 \leftrightarrow -1/2$  в ориентированной части  $\alpha$ -Ga. Сателлитные переходы  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$  не наблюдались, так как они сильно уширены из-за квадрупольного взаимодействия. Так как интегральная интенсивность сигнала ЯМР в расплаве галлия соответствует всем резонансным переходам, мы можем оценить долю  $d$  ориентированного галлия  $d \approx 0.15/0.4 = 0.375$ , приняв во внимание, что для спина  $I = 3/2$  на центральный переход приходится 0.4 интенсивности сигнала ЯМР [19]. Формирование ориентированного  $\alpha$ -Ga при кристаллизации в магнитном поле воспроизвело при температурных условиях, описанных выше. Доля ориентированного галлия от общего количества кристаллического галлия при этом была близка к 1/3.



**Рис. 2.** Температурные зависимости сдвигов частоты линий ЯМР  $^{71}\text{Ga}$  для расплавленного галлия (синие квадраты) и ориентированного  $\alpha$ -Га (красные кружки и треугольники). На вставке — спектр ЯМР  $^{71}\text{Ga}$  для ориентированного  $\alpha$ -Га при температуре 270.9 К.

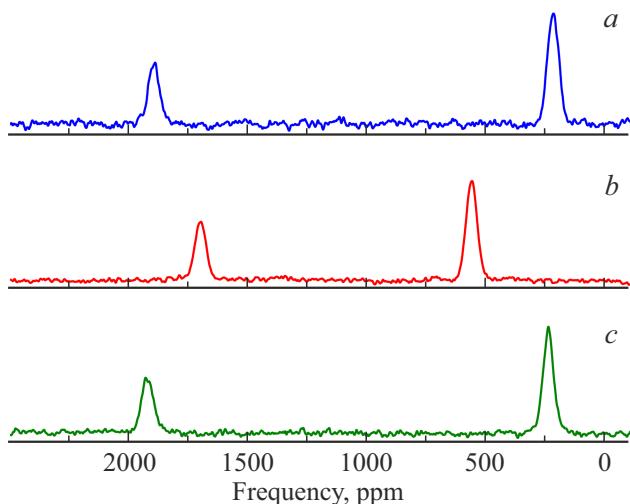
На рис. 2 представлены температурные зависимости частотных сдвигов лоренцевой линии от расплава галлия, а также двух гауссовых линий, соответствующих ориентированному кристаллическому галлию, при охлаждении образца. В отличие от температурной зависимости изотропного сдвига Найта в расплаве, сдвиги гауссовых линий уменьшаются с понижением температуры.

Ориентационная кристаллизация металлов и сплавов в сильном магнитном поле объясняется образованием при охлаждении кристаллических зародышей, кристаллические оси которых ориентируются в соответствии с условием минимизации магнитной энергии (см. [2,3] и ссылки в этих работах). Воспроизводимость спектров ЯМР в повторных температурных циклах согласуется с таким механизмом направленной кристаллизации для галлия. Для доказательства существования преимущественной ориентации кристаллических осей зародышей в сильном магнитном поле образец охлаждался от 314 К до 270.9 К, при этом сигнал от расплава исчезал, появлялись две линии ориентированного  $\alpha$ -Га (рис. 3, a). Затем образец поворачивали на угол  $25^\circ$  по часовой стрелке вокруг горизонтальной оси, перпендикулярной направлению магнитного поля. Спектр со сдвинутыми по частоте линиями представлен на рис. 3, b. После нагрева до 314 К линии, соответствующие ориентированному галлию, исчезали, что указывало на полное плавление. При повторном охлаждении до 270.9 К линии снова появлялись (рис. 3, c). Их положения были близки к положениям линий при первом охлаждении, показанным на рис. 3, a. Таким образом, расплавленный галлий не сохраняет память о направлении кристаллических осей, а для кристаллической фазы при повторном охлаждении

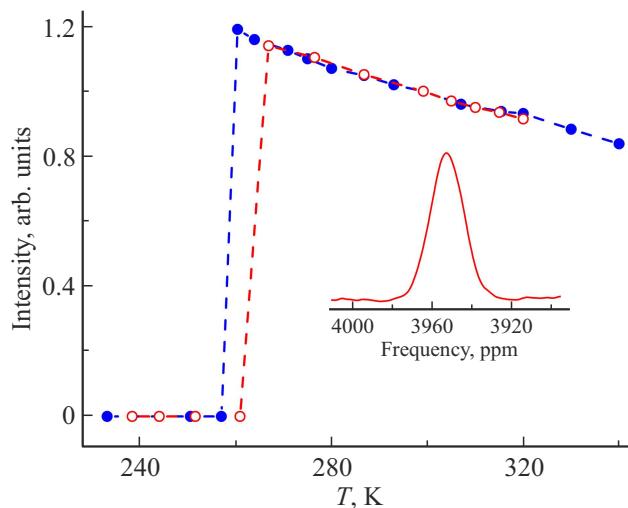
воспроизводится энергетически выгодная ориентация в магнитном поле.

Структура закристаллизовавшегося галлия может изменяться при варьировании пределов температурных циклов. В работе [20] продемонстрировано, что нагрев галлия до более высоких температур усиливает переохлаждение расплава и приводит к образованию метастабильного  $\beta$ -Га. Для выяснения возможности ориентационной кристаллизации  $\beta$ -фазы образец галлия нагревался до 340 К и затем охлаждался. Кристаллизация проходила при 257 К (в отличие от 270.9 К в предыдущих температурных циклах). После охлаждения до 233 К образец нагревался. Полное плавление наблюдалось при 267 К, что соответствует плавлению  $\beta$ -Га. Зависимость интегральной интенсивности сигнала  $^{71}\text{Ga}$  от расплава представлена на рис. 4. Ниже 257 К при охлаждении и 267 К при нагреве регистрировалась единственная узкая линия ЯМР, связанная с ориентированным  $\beta$ -Га (пример при 257 К показан на вставке к рис. 4). Положение этой линии близко к частоте линии для жидкого галлия, что отражает близость структур  $\beta$ -Га и расплава [21]. Интенсивность сигнала слабо зависела от температуры. На основании измерения интенсивности сигналов ЯМР в расплаве и ориентированном  $\beta$ -Га доля ориентированного  $\beta$ -Га была оценена равной 1/3, как и доля ориентированного  $\alpha$ -Га.

При охлаждении образца ниже 230 К сигнал от ориентированного  $\beta$ -Га исчезал. Ниже 150 К и при последующем нагреве до температуры плавления  $\alpha$ -Га сигналы от ориентированного твердого галлия не наблюдались. Узкая линия от расплава появилась при 303 К. Этот результат свидетельствует о перекристаллизации метастабильного  $\beta$ -Га в стабильный  $\alpha$ -Га, что согласуется с исследованиями полиморфизма объемного галлия [20]. При полиморфном фазовом переходе ориентационный



**Рис. 3.** Спектры ЯМР  $^{71}\text{Ga}$  при температуре 270.9 К для  $\alpha$ -Га сразу после кристаллизации (a), после поворота образца на  $25^\circ$  (b), после нагрева образца до температуры 314 К и последующего охлаждения до 270.9 К (c).



**Рис. 4.** Температурная зависимость интегральной интенсивности сигнала ЯМР  $^{71}\text{Ga}$  для расплавленного галлия при охлаждении образца от температуры 340 К до 233 К (синие заполненные кружки) и последующем нагреве (красные пустые кружки). Штриховые линии проведены для наглядности. На вставке — линия ЯМР  $^{71}\text{Ga}$  для ориентированного  $\beta$ -Га при 257 К.

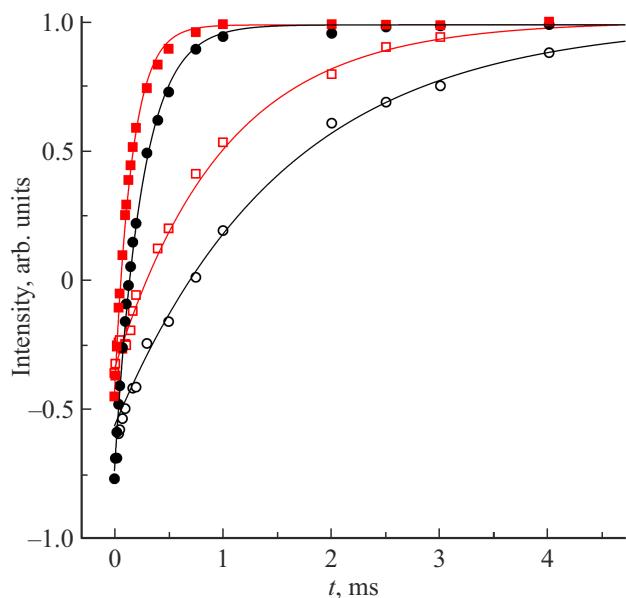
порядок в  $\beta$ -Га разрушался, а порядок, соответствующий энергетически выгодной ориентации  $\alpha$ -Га, как и следовало ожидать, не устанавливался. Полученные результаты согласуются с данными, приведенными в работе [11] для другого образца объемного галлия.

Измерения, аналогичные описанным выше, были также проведены на спектрометрах DPX 300 и Avance 500 в полях 7 и 11.7 Т соответственно. Температурные режимы измерений полностью совпадали. Температуры фазовых переходов, вид спектров ЯМР и положения резонансных линий совпадали с результатами, полученными для экспериментов с использованием спектрометра Avance 400 в поле 9.4 Т. Однако относительная интенсивность линий ЯМР, соответствующая ориентированному  $\alpha$ -Га и  $\beta$ -Га, была выше в случае магнитного поля 11.7 Т. Оценки показали, что доля ориентированных фаз, образовавшихся в поле 11.7 Т, составляла 0.4, тогда как доля ориентированных фаз, сформировавшихся в поле 7 Т, была меньше, чем в поле 9.4 Т и составляла 0.24. Такой результат позволяет предположить, что ориентирующее действие магнитного поля на кристаллизацию галлия возрастает в более сильных полях.

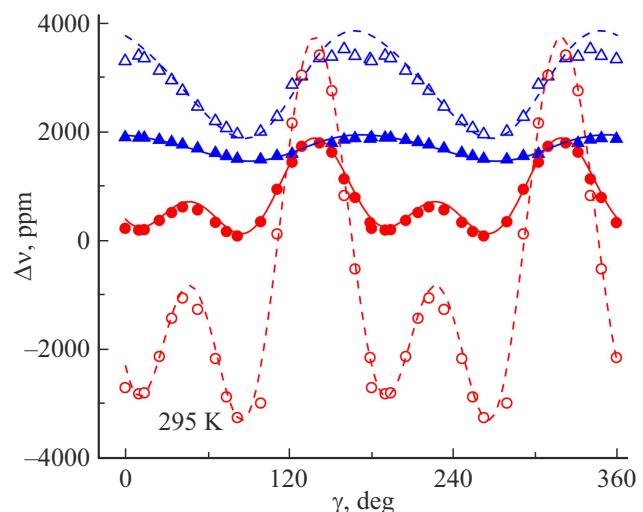
На рис. 5 представлены кривые восстановления линий ЯМР после инверсии для изотопов  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{71}\text{Ga}$  при температуре 295 К для линии со сдвигом 220 ppm в ориентированной  $\alpha$ -фазе и при температуре 260 К для ориентированной  $\beta$ -фазы. Измерения проводились на спектрометре Avance 400. Рис. 5 показывает, что восстановление линии ЯМР описывается экспоненциальным законом. Времена спин-решеточной релаксации для ориентированного  $\alpha$ -Га оказались равны  $T_1^{69} = 1550 \pm 150 \mu\text{s}$

и  $T_1^{71} = 1000 \pm 100 \mu\text{s}$ . Следует подчеркнуть, что для линии со сдвигом 1940 ppm времена релаксации были такими же в пределах погрешности. Времена спин-решеточной релаксации для ориентированного  $\beta$ -Га были равны  $T_1^{69} = 250 \pm 20 \mu\text{s}$  и  $T_1^{71} = 160 \pm 20 \mu\text{s}$ .

Для определения направления кристаллических осей в ориентированных областях  $\alpha$ -Га относительно магнит-



**Рис. 5.** Кривые восстановления линий ЯМР после инверсии при температуре 295 К для ориентированной  $\alpha$ -фазы и при температуре 260 К для ориентированной  $\beta$ -фазы.  $t$  — время между инвертирующим и 90-градусным импульсами. Квадраты —  $^{69}\text{Ga}$ , круги —  $^{71}\text{Ga}$ . Заполненные и пустые символы —  $\beta$ -Га и  $\alpha$ -Га соответственно. Сплошные линии — подгоночные кривые.



**Рис. 6.** Зависимости сдвигов линий ЯМР в ориентированном  $\alpha$ -Га от угла поворота  $\gamma$  для  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{71}\text{Ga}$  (пустые и заполненные символы соответственно) для двух магнито-незквивалентных позиций. Сплошные и пунктирные линии — подгонка по формулам (2)–(4).

ногого поля наблюдалась зависимость частотных сдвигов резонансных линий от угла поворота образца вокруг горизонтальной оси, перпендикулярной направлению поля и совпадающей с осью катушки спектрометра. Измерения проводились для обоих изотопов галлия при 295 К. Угол поворота  $\gamma$  отсчитывался от положения образца после его нагрева до 314 К и последующего охлаждения. Экспериментальные результаты для двух резонансных линий в спектрах  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{71}\text{Ga}$  представлены на рис. 6.

#### 4. Обсуждение

Появление узких линий ЯМР при замерзании галлия однозначно свидетельствует о формировании ориентированных областей как  $\alpha$ -Ga, так и  $\beta$ -Ga, что полностью согласуется с результатами, представленными в [11]. Ранее при наблюдении ориентационной кристаллизации в магнитных полях [2] было предположено, что энергетически выгодным направлениям кристаллических осей соответствует минимум магнитной энергии зародышей кристаллической фазы, формирующихся при охлаждении расплава. Угловая зависимость магнитной энергии обусловлена анизотропией тензора магнитной восприимчивости. Таким образом, сильное магнитное поле, вообще говоря, может влиять на ориентацию зародышей в любых материалах с анизотропной кристаллической структурой [3]. Учитывая малость диамагнитной восприимчивости твердого галлия, плотность его магнитной энергии может быть записана как:

$$U_m = -\frac{\chi}{2} B^2, \quad (1)$$

где  $\chi$  — восприимчивость, соответствующая конкретной ориентации зародыша в поле. Экспериментально определенные значения восприимчивости  $\alpha$ -Ga вдоль кристаллографических осей  $a$ ,  $b$  и  $c$  составляют [22]:  $\chi_a = -8.82 \cdot 10^{-6}$ ,  $\chi_b = -30.86 \cdot 10^{-6}$ ,  $\chi_c = -16.99 \cdot 10^{-6}$ . Минимуму магнитной энергии соответствует сонаправленность кристаллической оси  $a$  и магнитного поля. Таким образом, следует ожидать, что в ориентированном  $\alpha$ -Ga ось  $a$  направлена вертикально, параллельно магнитному полю спектрометров. Однако ориентация оси  $a$  вдоль поля может быть неполной из-за вязкости расплава, затрудняющей вращение кристаллических зародышей [5]. Отклонения в ориентации оси  $a$  приводят к небольшим смещениям резонансных линий в повторных циклах нагрев-охлаждение, что согласуется с некоторым различием положений линий на рис. 3, *a* и 3, *c*.

Для подтверждения доминирующей роли магнитной анизотропии при ориентационной кристаллизации  $\alpha$ -Ga нами была детально проанализирована угловая зависимость спектров ЯМР, показанная на рис. 6.

Пространственная группа  $\alpha$ -Ga—Cmce (номер 64). Элементарная ячейка содержит 8 атомов, разделенных на две группы с одинаковыми значениями квадрупольной

частоты  $\nu_Q$  и асимметрии  $\eta$ , но с разной ориентацией главных осей тензора градиентов электрического поля (ГЭП) относительно кристаллических осей [16]. Значения  $\nu_Q$  и  $\eta$  при температурах вплоть до 4.2 К определены в [16]. Компоненты тензора сдвига Найта приведены в [17]. Из результатов работ [16, 17] следует, что угловая зависимость положения резонансных линий в  $\alpha$ -Ga определяется преимущественно квадрупольным взаимодействием. Однако изотропный сдвиг Найта в твердом галлии значительно превосходит квадрупольные сдвиги и приводит к росту резонансных частот с повышением температуры, тогда как квадрупольное взаимодействие уменьшается при возрастании температуры. В расплаве галлия положение линии ЯМР определяется изотропным сдвигом Найта, который уменьшается с ростом температуры [23, 24]. Экспериментальные данные, представленные на рис. 2, согласуются с результатами работ [16, 17, 23, 24].

Полный сдвиг резонансной линии  $\Delta\nu$  в  $\alpha$ -Ga складывается из изотропного сдвига Найта  $K_{iso}$  и зависящего от направлений кристаллических осей квадрупольного сдвига  $Q$ :

$$\Delta\nu = K_{iso} + Q. \quad (2)$$

Квадрупольные сдвиги линий, соответствующих центральным переходам  $+1/2 \leftrightarrow -1/2$ , в сильном поле могут быть рассчитаны с использованием теории возмущений второго порядка [25]. Квадрупольный сдвиг  $Q$  для спина 3/2 записывается в виде суммы изотропной и анизотропной частей:

$$Q = Q_{iso} + Q_{an} = -\frac{\nu_Q^2}{10\nu_L} \left( 1 - \frac{\eta^2}{3} \right) - \frac{\nu_Q^2}{2\nu_L} [A(\phi, \eta) \cos \theta + B(\phi, \eta) \cos^2 \theta + C(\phi, \eta)], \quad (3)$$

где  $\nu_L$  — ларморовская частота,  $\theta$  и  $\phi$  — полярные углы, определяющие направление магнитного поля относительно главных осей тензора ГЭП. Коэффициенты во втором слагаемом задаются выражениями:

$$A(\phi, \eta) = -\frac{27}{8} - \frac{9}{4} \eta \cos 2\phi - \frac{3}{8} \eta^2 \cos^2 2\phi, \\ B(\phi, \eta) = \frac{15}{4} - \frac{1}{2} \eta^2 + 2\eta \cos 2\phi + \frac{3}{4} \eta^2 \cos^2 2\phi, \\ C(\phi, \eta) = -\frac{23}{40} - \frac{14}{15} \eta^2 + \frac{1}{4} \eta \cos 2\phi - \frac{3}{8} \eta^2 \cos^2 2\phi. \quad (4)$$

Изотропный сдвиг Найта при комнатной температуре равен 1310 ppm [17]. Квадрупольная частота  $\nu_Q = 10.88$  MHz для  $^{69}\text{Ga}$  и асимметрия  $\eta = 0.171$  взяты из [16], как и данные об ориентации главных осей тензора ГЭП относительно кристаллических осей. Квадрупольная частота  $^{71}\text{Ga}$  рассчитывалась из значения для  $^{69}\text{Ga}$ , так как эти частоты различаются множителем, равным квадрату отношения квадрупольных моментов [26]. Теоретические кривые на рис. 6 построены на основе

соотношений (2)–(4) в предположении, что ось  $a$  в ориентированном  $\alpha$ -Ga первоначально была направлена вдоль магнитного поля спектрометра. При этом угол поворота  $\gamma$  равен углу между магнитным полем и осью  $a$ . Таким образом, исследования угловой зависимости положений резонансных линий подтверждают доминирующую роль магнитной анизотропии в возникновении ориентационной кристаллизации галлия.

Метастабильный  $\beta$ -Ga обладает моноклинной симметрией (пространственная группа C2/c). Сигнал  $^{71}\text{Ga}$  от поликристаллического  $\beta$ -Ga, наблюдавшийся в [27], соответствовал центральному переходу и был сильно квадрупольно уширен. Полуширина резонансной линии в 400 раз превышала полуширину линии от ориентированного  $\beta$ -Ga (вставка на рис. 4). Единственная линия от ориентированного  $\beta$ -Ga (в отличие от двух линий для  $\alpha$ -Ga) указывает на магнитную эквивалентность всех атомов галлия.

Ядерная спин-решеточная релаксация квадрупольных ядер в проводниках осуществляется преимущественно за счет взаимодействия ядерных магнитных моментов с электронами проводимости и за счет взаимодействия ядерных квадрупольных моментов с динамическими градиентами электрических полей, возникающими при движении атомов [28]. Для ядер в жесткой решетке второй механизм релаксации является неэффективным. В случае чисто дипольной релаксации отношение времен спин-решеточной релаксации для двух изотопов галлия должно удовлетворять равенству:  $T_1^{69}/T_1^{71} = \gamma_{71}^2/\gamma_{69}^2 = 1.61$ . Полученные нами времена релаксации для  $\alpha$ -Ga и  $\beta$ -Ga (рис. 5) в пределах погрешности согласуются с этим соотношением, что подтверждает доминирование дипольного механизма релаксации в ориентированных фазах галлия, как и для кристаллического порошка галлия по данным ядерного квадрупольного резонанса [29].

## Заключение

Методом ЯМР однозначно продемонстрировано формирование ориентированных областей стабильного  $\alpha$ -Ga и метастабильного  $\beta$ -Ga при кристаллизации расплава галлия в сильном магнитном поле. Направленная кристаллизация наблюдалась по появлению в спектрах ЯМР обоих изотопов галлия узких резонансных линий, отвечающих центральным переходам  $+1/2 \leftrightarrow -1/2$  и типичных для монокристаллических образцов. По интенсивности линий было найдено, что ориентированные области составляли около 1/4 общего количества кристаллической фазы в поле 7 Т и 1/3 в поле 9.4 Т. Доля ориентированных областей возрастила до 0.4 в поле 11.7 Т, что указывает на усиление ориентирующего влияния с ростом магнитного поля. Для  $\alpha$ -Ga показано, что кристаллическая ось  $a$  в ориентированных областях была направлена вдоль магнитного поля. Это подтверждает известное предположение о доминирующей роли

магнитной энергии зародышей кристаллической фазы в явлении направленной кристаллизации. Результаты измерений времен спин-решеточной релаксации изотопов галлия в ориентированном  $\alpha$ -Ga согласуются с дипольным механизмом релаксации за счет взаимодействия с электронами проводимости.

## Благодарности

Измерения проводились на оборудовании Ресурсных центров „Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники“ и „Магнитно-резонансные методы исследования“ Национального парка Санкт-Петербургского государственного университета.

## Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке СПбГУ, рег. номер ЕГИСУ НИОКР: 125021702335-5.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] O. Guillon, C. Elsässer, O. Gutfleisch, J. Janek, S. Korte-Kerzel, D. Raabe, C.A. Volkert. Mater. Today **21**, 527 (2018).
- [2] S. Asai, K.-S. Sassa, M. Tahashi. Sci. Technol. Adv. Mater. **4**, 455 (2016).
- [3] H. Cai, W. Lin, M. Feng, T. Zheng, B. Zhou, Y. Zhong. Crystals **13**, 891 (2023).
- [4] L. Zhang, X.R. Liu, H. Huang, Q. Zhou. Mater. Res. Express **6**, 065410 (2019).
- [5] T. Sugiyama, M. Tahashi, K. Sassa, S. Asai. ISIJ Int. **43**, 855 (2003).
- [6] M. Wu, T. Liu, M. Dong, J. Sun, S. Dong, Q. Wang. J. Appl. Phys. **121**, 064901 (2017).
- [7] S. Terzi, J.A. Taylor, Y.H. Cho, L. Salvo, M. Suery, E. Boller, A.J. Dahle. Acta Mater. **58**, 5370 (2010).
- [8] Z. Song, E. Boller, A. Rack, P.D. Lee, B. Cai. J. Alloys Compd. **938**, 168691 (2023).
- [9] C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee. J. Magn. Magn. Mater. **322**, 2712 (2010).
- [10] E.V. Charnaya, C. Tien, M.K. Lee. Phys. Solid State **52**, 1539 (2010).
- [11] A.A. Vasilev, E.V. Charnaya, D.Yu. Nefedov, M.K. Lee, L.-J. Chang. Solid State Commun. **402**, 115950 (2025).
- [12] K. Akyildiz, J.-H. Kim, J.-H. So, H.-J. Koo. J. Ind. Eng. Chem. **116**, 120 (2022).
- [13] C.-C. Qu, Y.-T. Liang, X.-Q. Wang, S. Gao, Z.-Z. He, X.-Y. Sun. Bioengineering **9**, 416 (2022).
- [14] H. Song, T. Kim, S. Kang, H. Jin, K. Lee, H.J. Yoon. Small **15**, 1903391 (2019).
- [15] E.V. Charnaya, T. Loeser, D. Michel, C. Tien, D. Yaskov, Yu.A. Kumzerov. Phys. Rev. Lett. **88**, 097602 (2002).
- [16] M.I. Valič, D.L. Williams. J. Phys. Chem. Solids **30**, 2337 (1969).

- [17] M.I. Valič, D.L. Williams. *J. Phys. Chem. Solids* **33**, 1583 (1972).
- [18] M.I. Valič, S.N. Sharma, D.L. Williams. *Phys. Lett. A* **26**, 528 (1968).
- [19] A. Abragam. *The principles of nuclear magnetism*. Clarendon Press, Oxford (1961). 648 c.
- [20] J. Liu, L. Song, Z. He, S. Wang, W. Zhang, H. Yang, F. Li, S. Li, J. Wang, H. Xiao et al. *Small*, **20**, 2305798 (2023).
- [21] V.M. Giordano, G. Monaco. *Phys. Rev. B* **84**, 052201 (2011).
- [22] T. Pankey. *J. Appl. Phys.* **31**, 1802 (1960).
- [23] A.L. Kerlin, W.G. Clark. *Phys. Rev. B* **12**, 3533 (1975).
- [24] E.V. Charnaya, C. Tien, W. Wang, M.K. Lee, D. Michel, D. Yaskov, S.Y. Sun, Yu.A. Kumzerov. *Phys. Rev. B* **72**, 035406 (2005).
- [25] J.F. Baugher, P.C. Taylor, T. Oja, P.J. Bray. *J. Chem. Phys.* **50**, 4914 (1969).
- [26] R.H. Hammond, W.D. Knight. *Phys. Rev.* **120**, 762 (1960).
- [27] D.Yu. Nefedov, E.V. Charnaya, A.V. Uskov, A.O. Antonenko, D.Yu. Podorozhkin, J. Haase, Yu.A. Kumzerov, A.V. Fokin. *Appl. Magn. Reson.* **52**, 1721 (2021).
- [28] J.M. Titman. *Phys. Rep.* **33**, 1 (1977).
- [29] R.H. Hammond, E.G. Wikner, G.M. Kelly. *Phys. Rev.* **142**, 275 (1966).

Редактор Т.Н. Васильевская