

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЙ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра физики твердого тела

Направление «Физика»

Профиль «Физика функциональных наноматериалов»

**ЯМР-исследования наноструктурированных композитов на
основе пористых матриц**

Магистерская диссертация студента

_____ Варзера Егора Владимировича

Научный руководитель:

_____ к.ф.-м.н., доц., Микушев Владимир Михайлович

Рецензент:

_____ д.ф.-м.н., проф., Мамыкин Александр Иванович

Санкт-Петербург, 2018

Содержание

Введение	3
Глава 1 Основы методики ядерного магнитного резонанса.....	5
1.1 Теоретические основы ядерного магнитного резонанса.....	5
1.2 Время спин-решеточной релаксации.....	7
1.3 Химический сдвиг, парамагнитный сдвиг, сдвиг Найта.....	10
1.4 Импульсные последовательности.....	12
1.5 Устройство спектрометра.....	15
Глава 2 ЯМР-исследование металлов в нанопористых матрицах.....	18
2.1 Исследование галлия и индия в наноструктурах.....	18
2.2 Сплав галлий-индий в нанопористой матрице.....	23
2.3 Сплав галлий-олово в наноструктуре.....	25
Глава 3 Изучение сплава галлий – индий – олово эвтектического состава, введенного в нанопористую матрицу.....	29
3.1 Подготовка образцов.....	29
3.2 Проведение измерений.....	31
3.3 Обсуждение.....	32
Заключение	38
Литература	39

Введение

В наши дни интерес к наноструктурам неуклонно растет, что объясняется широкими возможностями их научного и практического применения. В то же время важной проблемой является изменение свойств веществ при уменьшении их характерных размеров. Некоторые свойства систем с пониженной размерностью отличаются от свойств объемных материалов. Например, размерные эффекты влияют на фазовые переходы, приводят к их температурному смещению и размытию. При понижении размеров также могут возникать новые кристаллические структуры, не наблюдаемые в объеме. Для наноструктурированных металлов были выявлены изменения их атомной и молекулярной подвижности, которые могут сказаться на изменении скорости диффузии. Влияние размерных эффектов необходимо учитывать при создании наноразмерных приборов.

Систему с пониженной размерностью возможно создать, введя металл в некоторую пористую химически нейтральную матрицу. При использовании в качестве матрицы искусственных опалов можно добиться получения упорядоченного ансамбля частиц с размерами, заданными геометрией пор. Если же взять в качестве матрицы пористое стекло, то возможно создание хаотичного ансамбля наноструктурированных частиц [2].

На данный момент имеет место широкое применение наноструктурированных материалов в науке и технике. Возможно создание безртутных термометров, жидких теплоносителей, аккумуляторов повышенной емкости и пониженных размеров, противопожарных сенсоров и прочих электронных приборов. Уже сегодня в продаже имеются медицинские термометры, в которых вместо ртути используется сплав Ga-In-Sn, температура плавления которого составляет 17°C. Этот же сплав, получивший торговое название «галинстан», рекомендован для отвода тепла в ЭВМ в качестве теплоносителя. Сплавы с низкими температурами плавления используются для заполнения высокотемпературных термометров и манометров, работающих при температурах 600 – 1100°C. Галлиевые припои применяются для

низкотемпературной бесфлюсной пайки металлов [2]. В медицине ведутся разработки по созданию новых лекарственных препаратов, заключенных в наноструктуру и доставляемых в заданный участок организма при помощи магнитных полей.

Цель данной работы – изучение тройного эвтектического сплава галлий-индий-олово, помещенного в матрицы с различным размером пор, методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

В работе поставлены следующие задачи:

1. Провести анализ данных в имеющихся научных публикациях, посвященных ЯМР-исследованиям наноструктурированных металлов и сплавов – чистого галлия, индия, бинарных сплавов галлий-индий и галлий-олово.

2. Изучить влияние наноконфайнмента на сдвиг Найта и форму линий ЯМР для изотопов галлия и индия в эвтектическом тройном сплаве Ga-In-Sn, соответствующему составу 75, 17 и 8 at.%, соответственно, и введённом в пористые стекла со средним размером пор 7 и 18 nm, а также в опаловую матрицу, представляющую собой плотную упаковку шаров из аморфного кремнезема диаметром 210 nm, в разных магнитных полях.

3. Исследовать изменение атомной подвижности в жидком галлий – индий – олово сплаве, введенном в пористые стёкла со средним размером пор 7 и 18 nm, а также в опаловую матрицу, представляющую собой плотную упаковку шаров из аморфного кремнезема диаметром 210 nm, в различных магнитных полях в сравнении с объемными расплавами.

Глава 1. Основы методики ядерного магнитного резонанса

1.1 Теоретические основы ядерного магнитного резонанса

Ядра большинства изотопов (за исключением ядер, обладающих четным числом протонов и нейтронов) обладают отличным от нуля собственным механическим моментом. Данная характеристика ядра называется спином I . Спины I бывают либо целые: $I=[0...6]$, либо полуцелые $I=[1/2...9/2]$. В отсутствие внешних магнитных полей состояние ядра называется $(2I+1)$ кратно вырожденным.

При помещении ядра во внешнее магнитное поле B_0 образуются $(2I+1)$ энергетических уровня, характеризующиеся величиной магнитного квантового числа m , т.е. проекцией ядерного магнитного дипольного момента на направление вектора индукции внешнего поля. Это называется «Зеемановское расщепление». Расстояние между уровнями равно $\gamma\hbar B_0$ и не зависит от m , где $\gamma = m / I$ – гиромагнитное отношение, \hbar - приведенная постоянная Планка [1].

Ядерный магнитный резонанс – это резонансное поглощение ядрами энергии переменного магнитного поля при переходах между зеемановскими уровнями.

Впервые спектры ЯМР были зарегистрированы И. Раби при проведении опытов на атомных пучках в 1938 г. В 1944 г. Профессор Казанского университета Е.К. Завойский открыл явление электронного парамагнитного резонанса. В 1946 г. группа американских ученых под руководством Ф.Блоха и Е.М. Парселла опубликовали сообщения о наблюдении ядерного магнитного резонанса в конденсированных средах – за это достижение руководители групп были удостоены Нобелевской премии. [1,3]

ЯМР является мощным современным методом исследования, так как он чувствителен к локальным изменениям в веществе в твердом и жидком состоянии [2,4,5].

Основные параметры спектров ЯМР – форма линии и времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации. Времена спин-решеточной T_1 и спин-спиновой T_2 релаксации будут рассмотрены далее[5,6].

Форма линии является важной характеристикой в ЯМР. Экспериментально наблюдаемые формы линий могут быть аппроксимированы одной из двух общепринятых функций – Лоренцевой или Гауссовой. Лоренцева кривая описывается выражением:

$$g(\omega) = \frac{\delta}{\pi} \frac{1}{\delta^2 + (\omega - \omega_0)^2} \quad (1)$$

Параметром лоренцевой формы линии является величина δ , равная полуширине резонансной кривой на половине ее высоты. Также важным параметром является резонансная частота ω_0 , относительно которой считаются сдвиги.

Гауссова кривая описывается выражением:

$$g(\omega) = \frac{1}{D\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{2D^2}\right] \quad (2)$$

Параметром гауссовой формы линии является величина D , связанная с полушириной резонансной кривой на половине ее высоты соотношением $\delta = 1.18D$. [1]

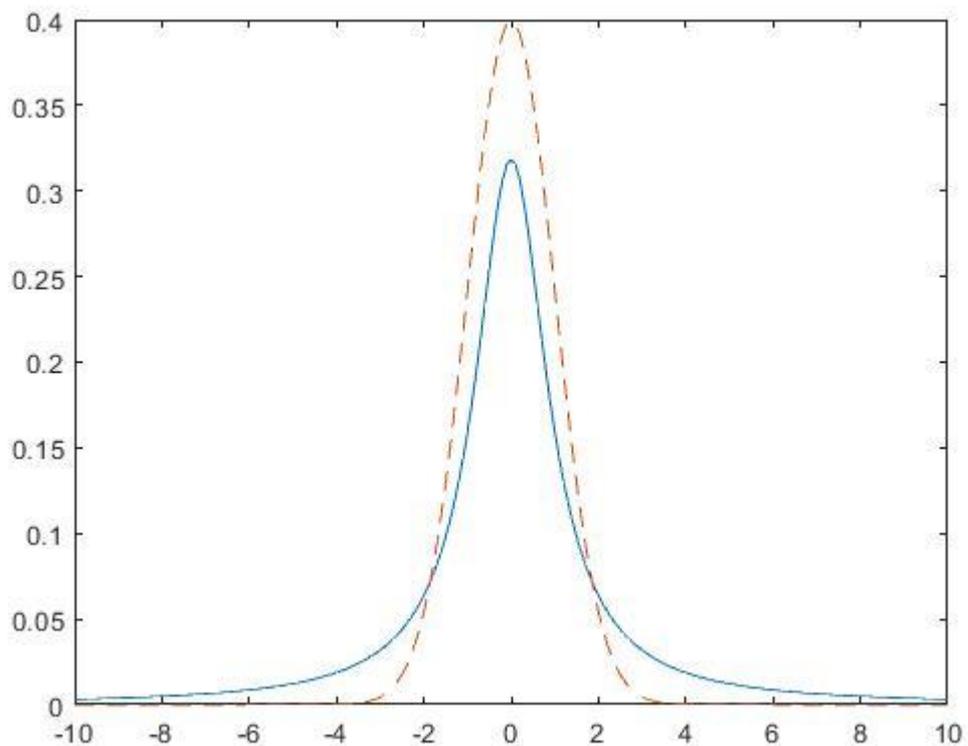


Рисунок 1. Лоренцева (сплошная, $\delta=1$, $\omega_0=0$) и гауссова (пунктирная, $D=1$, $\omega_0=0$) форма линии. Расчет произведен при помощи математического пакета Matlab по формулам (1) и (2).

Форма линий изменяется при различных типах уширений. При однородном уширении функцию $g(\omega)$ можно интерпретировать как результат усреднения по времени всех возможных состояний одного спина. Неоднородным уширением является квадрупольное, к нему приводят неоднородные по объему сдвиги резонансных частот. Вблизи дефектов сдвиги максимальны, в идеальной решетке они равны нулю. В таком случае форма линии является усреднением только по объему образца, участие в поглощении каждого отдельного спина описывается функцией формы однородной линии с центром на смещенной квадрупольным взаимодействием частоте. Если спиновые пакеты перекрываются друг с другом и экспериментально наблюдается линия с одним максимумом, то говорят о неоднородном уширении. Если все пакеты перекрываются и у огибающей линии наблюдаются несколько максимумов, то следует говорить о расщеплении резонансных линий [1].

1.2 Время спин-решеточной и спин-спиновой релаксации

Импульсное воздействие высокочастотного поля на систему магнитных моментов является наиболее удобным способом выведения этой системы из равновесного состояния. Поэтому наблюдение за поведением системы после воздействия импульсов естественным образом обеспечивает анализ процессов установления равновесного состояния, характеризуемых временами релаксации T_1 и T_2 . Из уравнения Блоха легко получить выражения для компонент продольной и поперечной намагниченности [1].

После окончания внешнего воздействия система спинов должна прийти в равновесие с окружающей средой. Процесс установления равновесия между спиновой системой и тепловыми колебаниями решетки называется спин-

решеточной релаксацией. Время, за которое спиновая система и решетка придут в равновесие, называется временем спин-решеточной релаксации (T_1).[7]

Уравнение для спин-решеточной релаксации можно записать через обратные спиновые температуры[5]:

$$\frac{d\alpha_I}{dt} = \frac{\alpha_L - \alpha_I}{T_1} \quad (3)$$

где α_I – обратная спиновая температура, $\alpha_L = \hbar / (k_B T_L)$ – обратная температура решетки, k_B – постоянная Больцмана, T_L – температура решетки, T_1 – время спин-решеточной релаксации.

Уравнение (3), представленное выше, можно переписать в другом виде, учитывая, что обратная спиновая температура пропорциональна ядерной намагниченности системы:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_z^0 - M_z}{T_1} \quad (4)$$

где M_z – значение продольной составляющей компоненты намагниченности в момент времени t , M_z^0 – начальное значение продольной составляющей компоненты намагниченности в момент времени $t = 0$ с, T_1 – время спин – решеточной релаксации.

Из уравнения (4) следует, что время T_1 характеризует изменение со временем продольной составляющей компоненты намагниченности. Поэтому часто T_1 называют временем продольной релаксации.

Параметр T_1 является важной радиоспектроскопической характеристикой материалов и несет в себе ценную информацию о величинах внутрикристаллических полей, характере химической связи, наличии дефектов структуры, молекулярном движении и многом другом, что делает измерение и теоретический расчет T_1 одной из наиболее значительных задач ЯМР.[7]

Параметр T_2 называется временем необратимой спин-спиновой релаксации. За это время происходит обнуление средних значений поперечных компонент отдельного спина. Также существует время T_2^* , называемое

временем обратимой спин-спиновой релаксации. За это время происходит расфазировка прецессии спиновых магнитных моментов вокруг нового направления внешнего магнитного поля [1,3].

Функция релаксации в случае квадрупольных связей описана в работе Пола Хаббарда [2,8]. Показано, что для спина $I=3/2$ продольная квадрупольная релаксация после θ -градусного импульса описывается суммой двух экспонент.

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

Где

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

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

Обозначения: $\langle M_z \rangle^T$ – равновесная намагниченность, Q – квадрупольный момент ядер, e – заряд электрона, ω_0 – частота ларморовской прецессии в магнитном поле B_0 , $J_{lk}(\omega)$ – спектральная плотность, которая имеет вид:

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

где $C_{lk}(t)$ – функция корреляции.

При использовании упрощенной модели для функции корреляции, состоящей из $\exp(-t/\tau_c)$, то экспоненты в формуле для релаксации (5) можно переписать в виде:

$$- \frac{C\tau_c t}{(1+k^2\omega_0^2\tau_c^2)},$$

где $k = 1, 2$, а τ_c – это время корреляции.

В случае приближения быстрого движения, для которого применимо приближение экстремального сужения $\omega_0\tau_c \ll 1$, экспоненты сводятся к виду – $C\tau_c$. Здесь C – это квадрупольная константа, которая зависит от структуры

исследуемого материала и пропорциональна квадрату квадрупольного момента 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} .

Также необходимо учитывать магнитный вклад в релаксацию, которая является одноэкспоненциальной и характеризуется временем магнитной релаксации T_{1m} . Тогда выражение для полной релаксации может быть записано следующим образом:

$$\frac{M(t)}{M_0} = 1 - a \left[\frac{4}{5} \exp\left(-\frac{C\tau_c t}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2}\right) + \frac{1}{5} \exp\left(-\frac{C\tau_c t}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2}\right) \right] \exp\left(-\frac{t}{T_{1m}}\right), \quad (6)$$

где M_0 – равновесная намагниченность, $M(t)$ – намагниченность в момент времени t , e – заряд электрона, ω_0 – ларморовская частота, C – квадрупольная постоянная, τ_c – время корреляции. Случай $a = 2$ соответствует полной инверсии намагниченности.

Данное уравнение используется для анализа экспериментальных данных для спин-решеточной релаксации изотопов галлия в сплавах галлий-олово, галлий-индий и галлий – индий – олово. Квадрупольное и магнитное спиновые взаимодействия оказывают влияние на поперечную релаксацию, что является основной причиной уширения экспериментальных линий в большинстве жидкостей.

Для оценки теоретического вклада в уширение линий ЯМР используется следующее выражение для поперечной релаксации [8]:

$$B_l(t) = \exp\left(\frac{-t}{T_{1m}}\right) \left\{ \frac{3}{5} \exp\left[\frac{-Ct}{2} \left(\tau + \frac{\tau}{1 + \omega_0^2 \tau^2}\right)\right] + \frac{2}{5} \exp\left[\frac{-Ct}{2} \left(\frac{\tau}{1 + 4\omega_0^2 \tau^2} + \frac{\tau}{1 + \omega_0^2 \tau^2}\right)\right] \right\}.$$

1.3 Химический сдвиг, парамагнитный сдвиг, сдвиг Найта

Электрон-ядерное взаимодействие в твердых телах вызывает смещение резонансных частот ядер во внешнем поле в зависимости от значения. В

зависимости от природы этого смещения оно называется химическим сдвигом, парамагнитным сдвигом или сдвигом Найта.

Химический сдвиг. Данный вид сдвига наблюдается в непроводящих твердых телах, все атомы в которых являются диамагнетиками. В диамагнетиках существует небольшое отличие эффективного магнитного поля B_0' , действующего на ядерный диполь, от внешнего магнитного поля B_0 . Это обстоятельство объясняется тем, что электронные оболочки атомов экранируют внешнее магнитное поле. Так появляется дополнительное слабое магнитное поле ΔB , пропорциональное по модулю внешнему [1,6]

$$B' = B_0 + \Delta B = (1 - \vec{\sigma})B_0.$$

Тензор $\vec{\sigma}$ является тензором второго ранга и называется тензором магнитных взаимодействий. Его компонента σ_{zz} играет роль постоянной экранирования ядра электронной оболочкой. В первом порядке теории возмущений химический сдвиг можно записать в виде: [1]

$$\omega'_0 = (1 - \sigma_{zz})\omega_0.$$

Парамагнитный сдвиг. Магнитное суперсверхтонкое взаимодействие в первом порядке теории возмущений можно представить как некоторое дополнительное магнитное поле, смещающее зеемановские уровни ядер, соседних с парамагнитным центром. Это дополнительное поле характеризуется аналогично химическому сдвигу тензором магнитных взаимодействий, так что эффективное магнитное поле на ядре имеет вид, аналогичный формулам для химического сдвига [1].

Сдвиг Найта. В проводящих средах сдвиг резонансной частоты обусловлен в основном взаимодействием ядерных магнитных моментов с электронами проводимости. Преобладающий вклад в это взаимодействие вносит контактное скалярное взаимодействие, обусловленное присутствием спиновой плотности электронов на ядре [9]. При этом ядерный спин «чувствует» магнитное поле, создаваемое всеми электронами образца, поскольку электроны проводимости делокализованы. [1,10] При кубической

симметрии выражение для смещения частоты ЯМР (сдвиг Найта) можно записать в виде:

$$\omega'_0 - \omega_0 = K\omega_0 \quad . \quad (7)$$

где

$$K = \frac{8}{3}\pi\langle|\varphi_k(0)|^2\rangle_\varphi V\chi_p \quad . \quad (8)$$

символ $\langle|\varphi_k(0)|^2\rangle_\varphi$ означает плотность вероятности s-электронов на поверхности Ферми в месте расположения ядра; V – объем, приходящийся на один атом; χ_p – электронная восприимчивость [2].

Из формул (7) и (8) следует, что сдвиг Найта положителен и пропорционален, как и химический сдвиг, индукции внешнего магнитного поля [11]. Из формулы (8) видно, что измерение сдвига Найта позволяет сделать вывод об электронной восприимчивости вещества, а измерение сдвига Найта в условиях наноконфайнмента даст информацию о влиянии наноструктуры на размерные электронные свойства вещества [2].

1.4 Импульсные последовательности

Для измерения времен формы линии, времен спин-решеточной и спин-спиновой релаксации в импульсной спектроскопии применяются различные импульсные последовательности. Под воздействием импульса на систему спинов понимается воздействие резонансного переменного магнитного поля, включаемого на короткий промежуток времени. Понятие короткого импульса означает, что его длительность τ много меньше, чем все характерные времена релаксации: $\tau \ll T_2^* < T_2 < T_1$. Импульс настолько короток, что для рассмотрения его действия можно использовать одночастичное приближение, т.е. рассматривать систему, состоящую из невзаимодействующих ядерных спинов с одинаковой ларморовской частотой прецессии [1].

Воспользуемся классической векторной моделью, согласно которой ядерная намагниченность характеризуется вектором, направление и длина

которого задаются направлением и величиной макроскопической намагниченности большой группы спинов.[6]

Перед действием импульса вектор намагниченности системы был направлен вдоль вектора индукции внешнего постоянного магнитного поля, т.е. вдоль оси z лабораторной системы координат. В момент времени $t=0$ включается внешнее переменное поле, индукция которого направлена перпендикулярно оси z лабораторной системы:

$$B_t = B_{t,x}^0 \cos(\omega_0 t + \varphi)$$

«Действующей» компонентой переменного поля является его циклическая компонента, вращающаяся вокруг оси z с частотой ω_0 в том же направлении, в котором прецессируют ядерные спины, причем в начальный момент времени эта компонента составляет угол φ с осью x . Перейдем во вращающуюся систему координат, совпадающую в момент времени $t=0$ с лабораторной. В ней вектор эффективного магнитного поля $\vec{B}_{\text{эфф}}$ лежит в плоскости, перпендикулярной оси z , и составляет угол φ с осью x' вращающейся системы. Вектор намагниченности, ранее направленный вдоль оси z , будет поворачиваться в соответствии с теоремой Лармора вокруг направления вектора поля $\vec{B}_{\text{эфф}}$ с угловой скоростью, определяемой частотой ларморовской прецессии во вращающейся системе:

$$\omega_1 = \frac{|\gamma| B_{t,x}^0}{2}$$

Угол поворота пропорционален длительности импульса:

$$\vartheta = \frac{1}{2} |\gamma| B_{t,x}^0 \tau = \omega_1 \tau$$

Широко используются импульсы, поворачивающие вектор намагниченности на 90 и 180 градусов. [1]

Восстановление намагниченности после инвертирующего импульса.

После инвертирующего 180-градусного импульса через время t_2 : $T_2 < t_2 < T_1$ подается 90-градусный импульс для снятия сигнала в катушке.

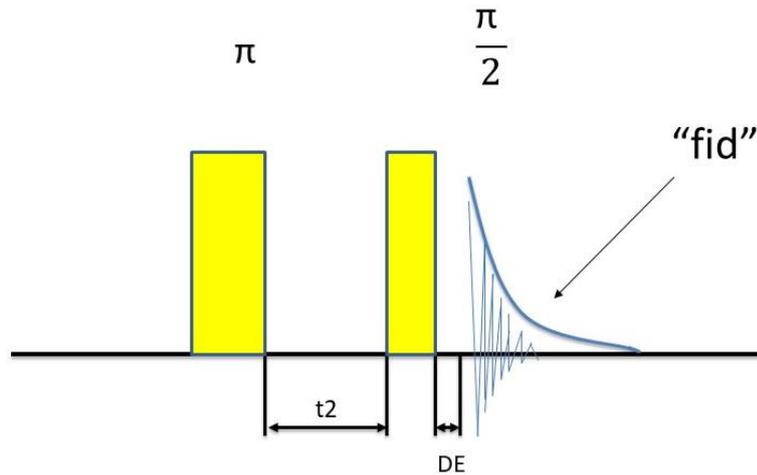


Рисунок 2. Схематическое изображение последовательности импульсов в Inversion recovery (детектированный сигнал). Время t_2 – это время между импульсами. DE – мертвое время, в течение которого снятие сигнала с катушки не проводится. На рисунке также показаны сигнал спада свободной индукции (“fid”) и его огибающая.

Изменяя t_2 , можно регистрировать зависимость амплитуды прецессии A от времени.

Теоретическая зависимость $A(t)$:

$$\frac{A(t)}{A_0} = \frac{M_z(t)}{M_z^0} = 1 - 2 \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)$$

T_1 вычисляется по углу наклона прямой $-\ln((1-A(t)/A_0)/2)$ к оси t [1].

Для снятия формы линии используется 90-градусный импульс.

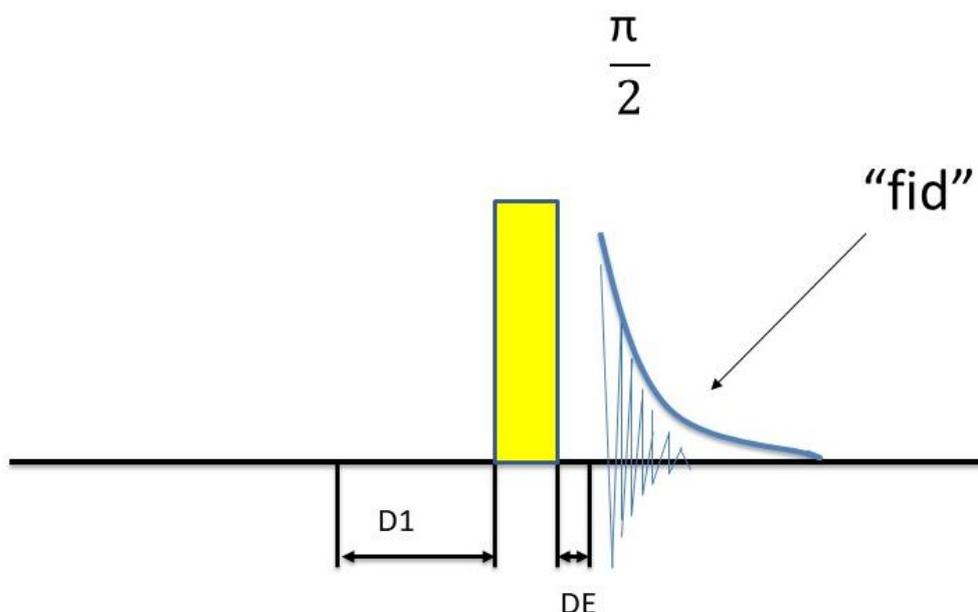


Рисунок 3. 90-градусный импульс. $D1$ – время, за которое система должна прийти в равновесие, $D1 \approx 5T_1 \dots 10T_1$. DE – мертвое время, в течение которого снятие сигнала с катушки не проводится. На рисунке также показаны сигнал спада свободной индукции (“fid”) и его огибающая.

Из-за слабости сигнала необходимо неоднократно воздействовать на систему спинов короткими импульсами. При когерентном накоплении интенсивность сигнала растет пропорционально числу повторений n , а шумовая составляющая увеличивается пропорционально величине \sqrt{n} [3].

1.5 Устройство спектрометра

Импульсный спектрометр AVANCE 400 фирмы Bruker является современным инструментом для исследований в области ядерного магнитного резонанса [13].

Основные части спектрометра (рисунок 4):

Консоль оператора, состоящая из персонального компьютера, монитора, клавиатуры компьютера и BSMS клавиатуры (Bruker Smart Magnet Control System, опционально).

Консоль, содержащая аппаратное обеспечение.

Сверхпроводящий магнит, включающий в себя шиммирующую систему, предусилители и удерживающую систему для образца. Цифра 400 в названии означает резонансную частоту в 400 МГц для протонов. Постоянное магнитное поле, создаваемое сверхпроводящим магнитом, равно 9,4 Тл. [13].



Рисунок 4. Общий вид спектрометра: магнит, консоль оператора, консоль с аппаратным обеспечением [13].

Катушка индуктивности, создающая постоянное магнитное поле, находится в нижней трети аппарата. Она окружена емкостями с жидким гелием и азотом, которые необходимы для создания сверхпроводящего состояния. Исследуемые образцы вставляются сверху или снизу в так называемое теплое отверстие, расположенное по центру прибора, и удерживаются фиксирующей головкой [13].

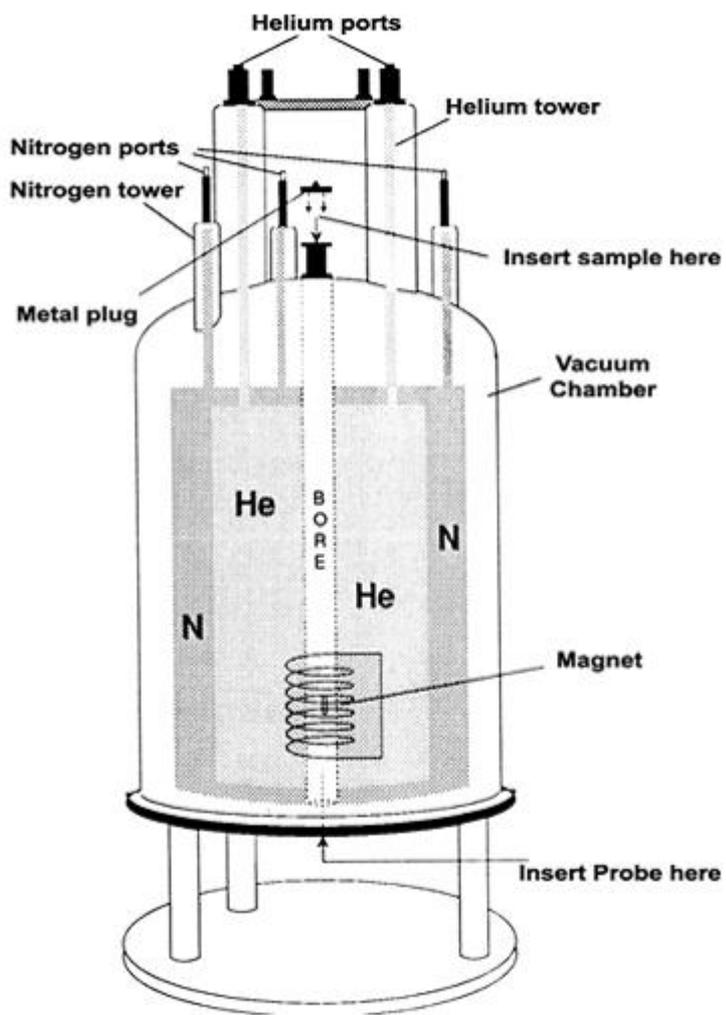


Рисунок 5. Сверхпроводящий магнит [13]

Глава 2. ЯМР-исследование металлов в нанопористых матрицах

До настоящего времени были проведены исследования наноструктурированных металлов Ga, In, а также сплавов Ga-In, Ga-Sn. В ходе исследований установлено, что спин-решеточная релаксация сплавов, помещенных в нанопористые матрицы, изменяется по сравнению с объемными образцами. Также установлено, что происходит размерно-зависимое уменьшение сдвига Найта.

2.1 Исследования галлия и индия в наноструктурах

В работе [14] исследовался галлий, введенный в пористое стекло с размерами пор в 16 нм и 2 нм. ЯМР-измерения проводились в различных полях (7, 9, 11, 17 Тл) в диапазоне температур от 155 до 330 К. Схема – одноимпульсная последовательность. Было выполнено несколько циклов охлаждения-нагревание [14].

Изучение ядерной спин-решеточной релаксации для объемных образцов показало, что ее основные механизмы – это взаимодействие магнитных моментов ядра и электронов проводимости, а также взаимодействие между ядерными квадрупольными моментами и динамическими градиентами электрических полей. Если атомная подвижность в объеме достаточно быстрая, то в таком случае можно рассмотреть приближение быстрого движения. При данном условии релаксация описывается одной экспонентой [2,10].

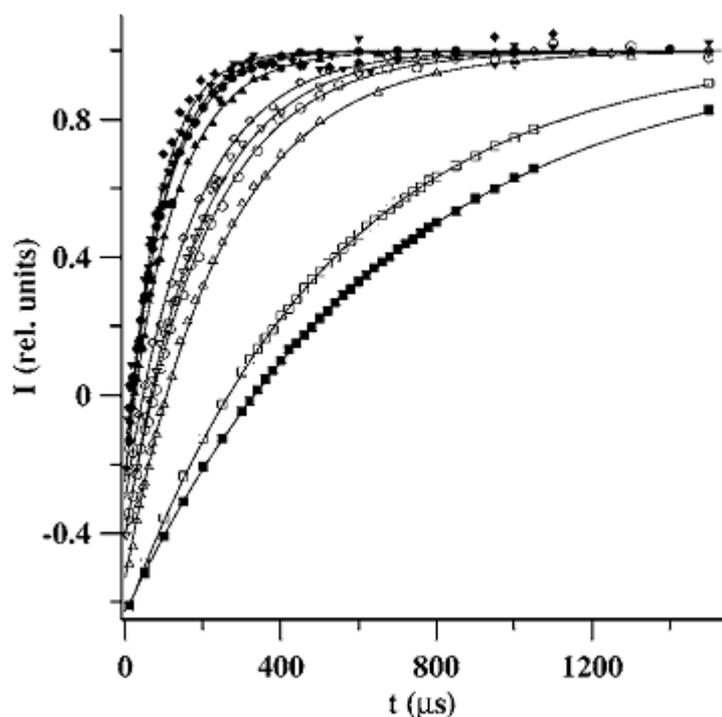


Рисунок 6. Восстановление компоненты продольной намагниченности после 180 – градусного импульса для галлия в пористом стекле с порами 16 нм и для галлия в объемном образце. Закрашенный символ – ^{69}Ga , незакрашенный – ^{71}Ga . Ромб – поле 7 Тл, перевернутый треугольник – поле 9 Тл, круг – поле 11 Тл, треугольник – поле 17 Тл [14].

Время спин-решеточной релаксации для объемного ^{71}Ga оказалось короче, чем для ^{69}Ga . Скорость спин-решеточной релаксации для образцов, помещенных в наноструктуры, повышается по сравнению с объемными образцами. Для наноструктурированного образца ^{69}Ga скорость релаксации оказалась выше, чем для ^{71}Ga , хотя квадрупольный момент ^{69}Ga больше. Данный факт говорит о том, что в наноструктурах квадрупольный вклад доминирует над продольной релаксацией в отличие от объемного случая.

образец	Стекло 2 нм	Стекло 8 нм*	Стекло 16 нм	Опал	Объемный
$\tau_c (10^{-11} \text{ с})$	70	80	37	20	1,4

Таблица 1. Зависимость времени корреляции от размера пор [14].
Данные, помеченные символом *, взяты из другой работы [15].

В ходе работы установлено, что время корреляции атомного движения растет при уменьшении размеров пор. Это говорит о замедлении атомной подвижности с уменьшением размеров наноструктуры [14].

В работе [16] были проведены измерения времени спин-решеточной релаксации ^{115}In , введенного в искусственный опал, представляющий плотную упаковку шаров диаметром 240 и 210 нм. Также было выбрано пористое стекло с диаметром пор около 7 нм. Расплавленный индий вводился в поры под давлением, фактор заполнения составил около 50%. Исследования проводились в поле 9,4 Тл в температурном диапазоне от 412 до 435 К. Установлено, что температура плавления ^{115}In в объеме составляет 429,7 К. Индий, введенный в матрицу, плавится в диапазоне температур 422 – 425 К.

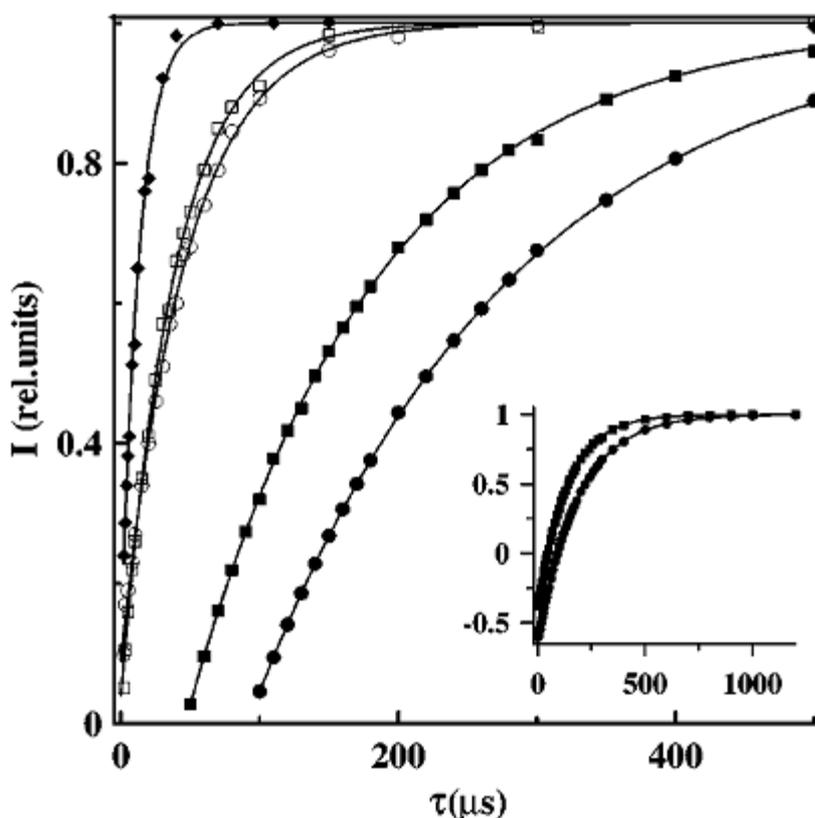


Рисунок 7. Кривые восстановления спин-решеточной релаксации для ^{115}In . I – интегральная интенсивность ЯМР-сигнала, τ – время между первым и

вторым импульсами. Обозначения: закрашенные ромбы – индий, введенный в пористое стекло, незакрашенные кружочки – опал с диаметром шаров 240 нм, незакрашенные квадраты – опал с диаметром шаров 210 нм, закрашенные кружочки - объемный образец, закрашенные квадраты – расплавленный индий на поверхности опала с размером шаров 240 нм. На вставке показаны кривые восстановления для объемного и поверхностного индия [16].

В спин-решеточную релаксацию у атомов со спином $I > \frac{1}{2}$ вносят вклад два механизма – взаимодействие между ядерными магнитными моментами с электронами проводимости и взаимодействие ядерного квадрупольного момента с градиентами электрических полей, происходящее из-за атомного движения в расплавах. Относительная эффективность вкладов различается для разных металлов и зависит, в общем, от величины ядерных квадрупольных моментов и от времени корреляции атомного движения. У ^{115}In большой квадрупольный момент, то есть вклад от квадрупольных моментов также может оказаться большим. Итак, большое увеличение времени спин-решеточной релаксации может возникнуть из-за увеличения как магнитного, так и квадрупольного вкладов.

В данной работе установлено, что сдвиг Найта изменился незначительно – значит, магнитный вклад также изменяется незначительно. Таким образом, следует приписать ускорение релаксации увеличению квадрупольного вклада.

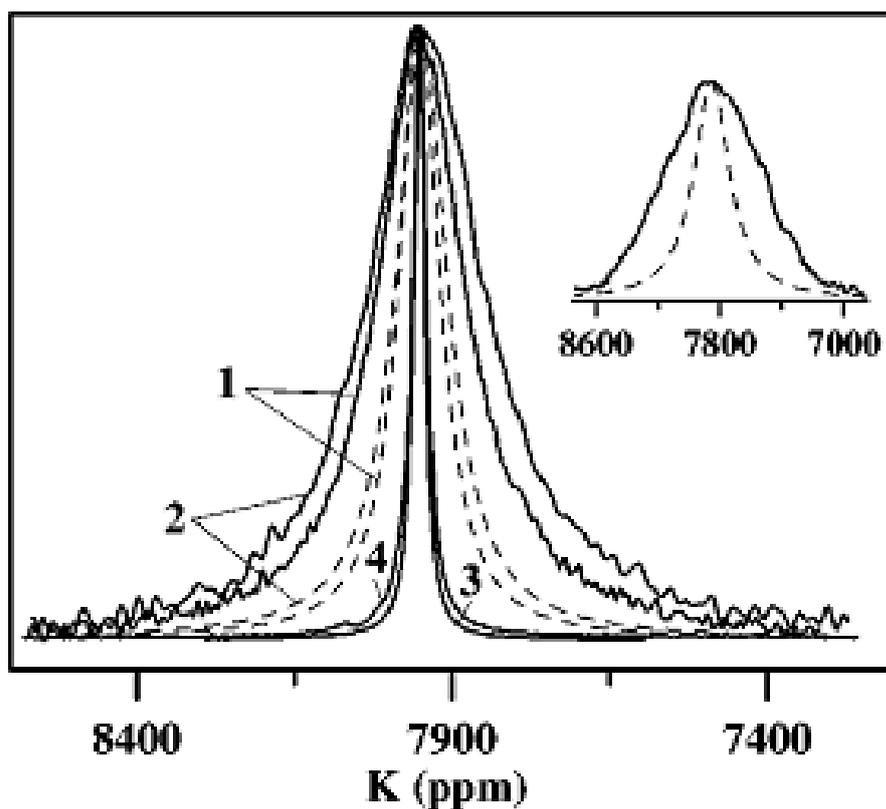


Рисунок 8. ЯМР – линии для опалов с диаметром шаров 240 нм (Opal-1, линия 1), для опала с диаметром шаров в 210 нм (Opal-2, линия 2), для объемного образца (линия 3), для образца на поверхности опала с диаметром шаров 240 нм (линия 4). Непрерывными линиями показаны экспериментальные данные, прерывистыми линиями показаны расчетные данные, вычисленные при $T_1 = T_2$. [16]

	Объемный	Опал-1	Опал-2	Стекло	На поверхности
T_1^{-1} (с ⁻¹)	5320±50	21300±800	25700±1200	77000±15000	7340±90
T_{1q}^{-1} (с ⁻¹)	3200 1900	19200 17900	23600 22300	75000 73000	5220 3920
τ_c (10 ⁻¹² с)	12	71 113	87 140	280 460	19,3 24,5
δ (ppm)	19,4	166	235	510	26,5

Таблица 2. Результаты вычислений. Величина δ является шириной линии на половине высоты [16].

Из таблицы следует, что время корреляции увеличивается с уменьшением размеров пор.

2.2 Сплав галлий-индий в нанопористой матрице

В работе [17,19] исследовались изменения сдвига Найта в жидком галлий-индиевом сплаве состава 90at% Ga, 10at% In, введенного в пористые стекла с размером пор 5 и 200 нм относительно объемного образца в полях 9,4 Тл и 17,6 Тл. Данный сплав является эвтектическим, то есть его температура плавления наименьшая и составляет 20°C для объемного образца. При заполнении пор температура ликвидуса понижается, так что при комнатной температуре сплав находится в жидком состоянии.

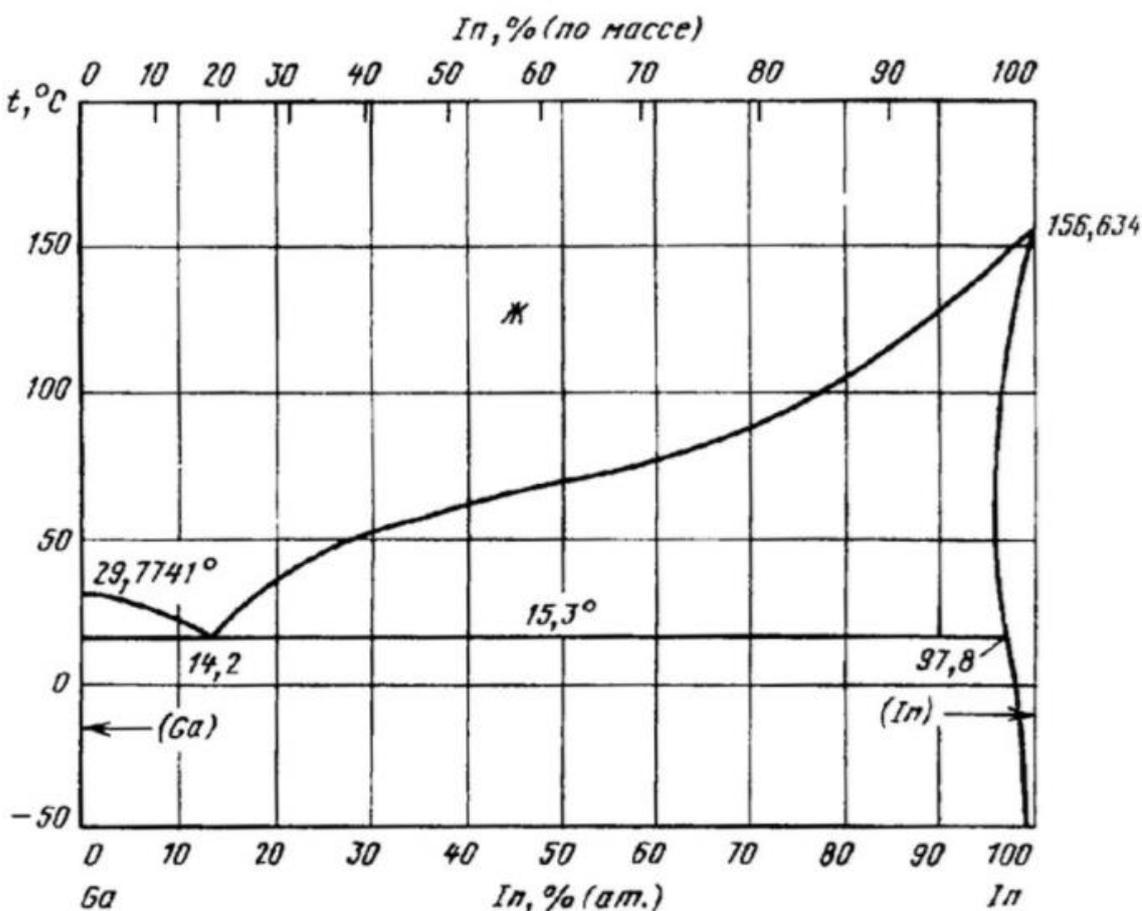


Рисунок 9. Фазовая диаграмма для сплава Ga-In. [18]

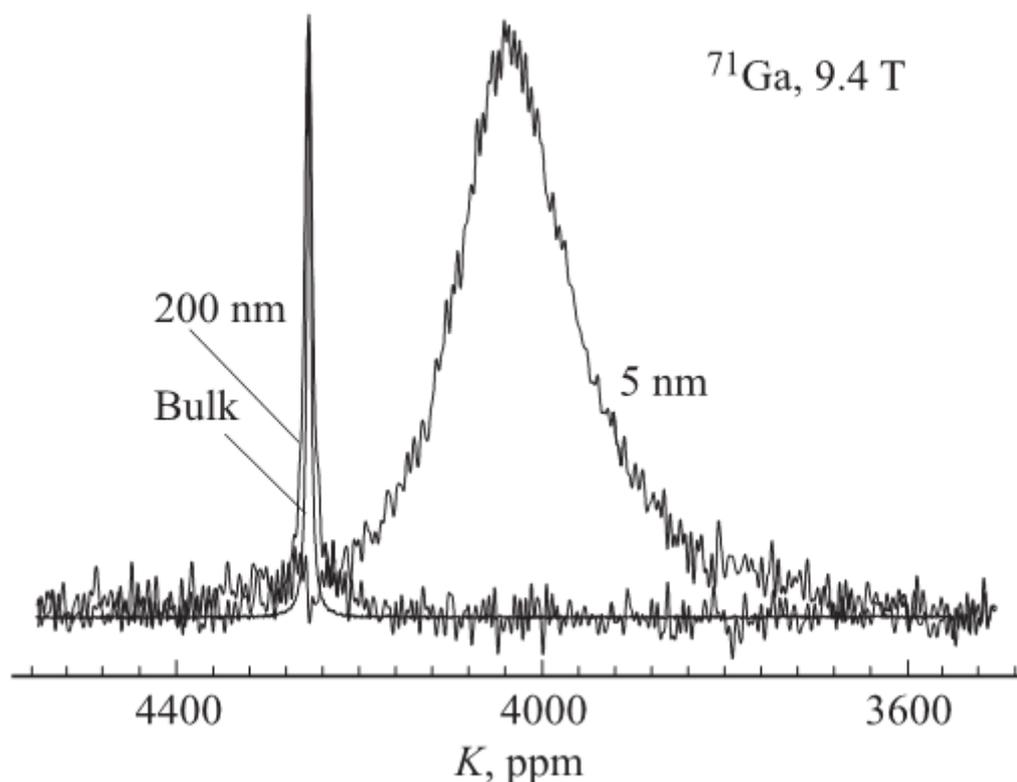


Рисунок 10. Линия ЯМР для исследуемых образцов в поле 9,4 Тл [17].

В ходе работы установлено, что с уменьшением размеров пор линии ЯМР сдвигаются к низким частотам и сильнее уширяются. Сильное уширение линий объясняется ростом ядерного квадрупольного момента из-за увеличения квадрупольного вклада в спин-решеточную релаксацию, что также подтверждается работами [14,16].

Поле, Т	⁷¹ Ga			⁶⁹ Ga			¹¹⁵ In	
	Объемный	200 нм	5 нм	Объемный	200 нм	5 нм	Объемный	200 нм
17,6	4256±1	4254±1	4070±5	4257±1	4254±1	4065±8	8505±1	8499±2
9,8	4255±1	4255±1	4035±5	4255±1	4255±1	4027±10	8502±2	8495±3

Таблица 3. Изменение сдвига Найта для объемного образца, а также для образцов с размерами пор 200 нм и 5 нм. [17]

Экспериментально подтверждено уменьшение сдвига Найта при уменьшении размеров пор.

В ходе работы рассчитано время корреляции, представленное в таблице.

	Объемный образец	200 нм	5 нм
τ (10^{-6} мс)	14	17	370
τ/τ_{bulk}	1	1,2	26

Таблица 4. Рассчитанные времена корреляции и их отношения к времени корреляции для объемного образца [17].

Согласно таблице 4, наблюдается увеличение времени корреляции с понижением размеров пор. Это означает, что время атомного движения увеличивается. Данный вывод оказывается справедливым как для наноструктурированных металлов галлия [14] и индия [16], так и для сплава галлий-индий [11,12].

2.3 Сплав галлий – олово в наноструктуре

В работе [21] были проведены исследования сплава галлий – олово в условиях ограниченной геометрии. Состав сплава 90at% Ga 10at%Sn близок к эвтектической точке. Сплав вводился под давлением в следующие матрицы: пористые стекла с диаметром пор 7 и 18 нм и опаловую матрицу с диаметром шаров 210 нм. Размеры пор были определены при помощи азотной и ртутной порометрии. Фактор заполнения определялся по взвешиванию образцов до и после заполнения, и составил 70% для стекол и 80% для опаловой матрицы.

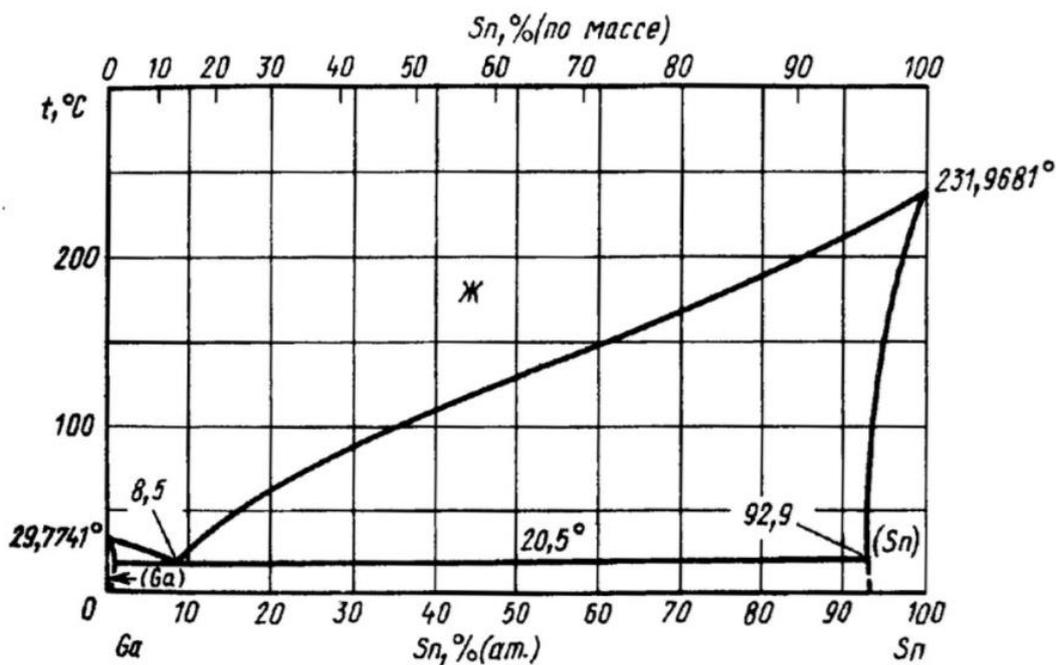


Рисунок 11. Фазовая диаграмма для сплава галлий-олово. [18]

Измерения проводились при комнатной температуре для двух изотопов – ^{69}Ga и ^{71}Ga в полях 9,4 Тл и 17,6 Тл. Применялись следующие методики измерения – восстановление продольной намагниченности после инвертирующего импульса (необходимо для получения информации о спин-решеточной релаксации) и 90 – градусный импульс для измерения формы линии. Такие же эксперименты проводились для объемного образца, чтобы затем сравнить измерения [21].

Оказалось, что все линии, соответствующие наноструктурированным образцам, оказались уширены и сдвинуты в область низких частот по сравнению с объемным образцом.

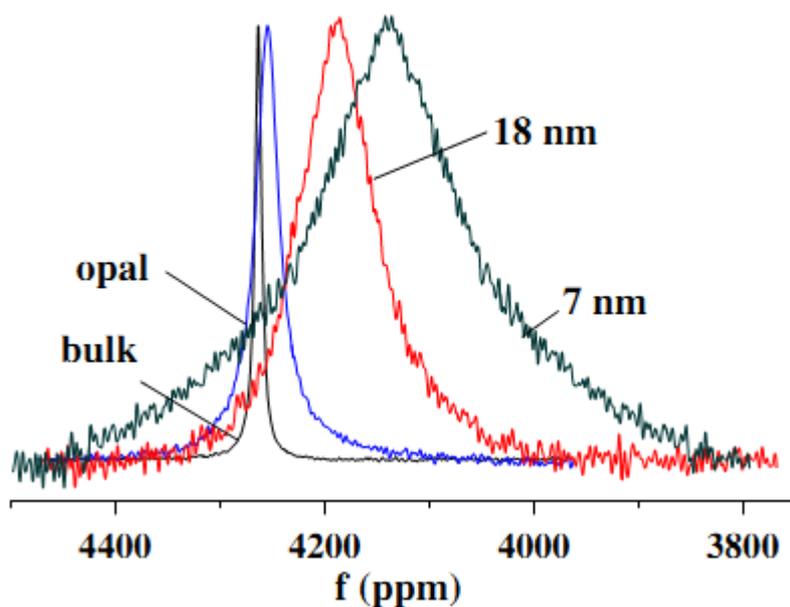


Рисунок 12. Резонансные линии для ^{71}Ga в поле 9,4 Тл [19]

Образец	Объемный	Опал	Стекло 18 нм	Стекло 7 нм
К, ppm	4262 ± 1	4254 ± 1	4198 ± 3	4140 ± 5

Таблица 5. Сдвиг Найта К для изотопа ^{71}Ga в поле 17,6 Тл [21].

Продольная релаксация для изотопов галлия была экспоненциальной с одним временем релаксации и не зависела от величины квантования магнитного поля, что соответствует приближению быстрого сужения. Важно отметить, что релаксация для сплава в пористых стеклах зависит от величины магнитного поля – скорость релаксации была максимальной в поле 9,4 Тл. Это означает, что приближение быстрого сужения для пористых стекол не выполняется, релаксация не является одноэкспоненциальной [21].

Образец	Объемный	Опал	18 нм	7 нм
τ_c (10^{-11} с)	1,4	$5,9 \pm 1,2$	39 ± 8	45 ± 14
C^{71} (10^{12} с ⁻²)	18,7	18,7	18,7	35
$\tau_c / \tau_c^{\text{bulk}}$	1	4,2	28	32

Таблица 6. Время корреляции, квадрупольный коэффициент и отношение времени корреляции наноструктурированного и объемного образцов [21].

Глава 3. Изучение сплава галлий – индий – олово эвтектического состава, введенного в нанопористую матрицу

3.1 Подготовка образцов

В данной работе изучался сплав галлий – индий – олово эвтектического состава 75, 17, 8 at%. Эвтектический состав означает, что температура плавления сплава является наименьшей при данной концентрации [22]. Сплав вводился в три различные нанопористые силикатные матрицы: пористые стекла с размером пор 7 нм и 18 нм и опаловая матрица, представляющая собой плотную упаковку шаров из аморфного кремнезема диаметром 210 нм. Размер пор стекол определялся методами азотной и ртутной порометрии, а диаметр шаров опаловой матрицы определялся при помощи атомно-силовой микроскопии. В опаловой матрице имеется сетка октаэдрических и тетраэдрических полостей с размерами 87 нм и 47 нм соответственно. Данные полости определяются диаметром шаров матрицы и в целом имеют постоянные размеры.

Сплав GaInSn эвтектического состава вводился в поры под давлением при комнатной температуре. Сплав эвтектического состава плавится при температуре около 285 К. После заполнения пор поверхность матриц очищалась, и вырезались образцы для исследований объемом 0,2 см³. Затем поверхность образцов снова очищалась от остатков сплава. Фактор заполнения образцов определялся при помощи взвешивания до заполнения и после и составил 80% для всех трех образцов. Также был приготовлен объемный образец соответствующего состава.

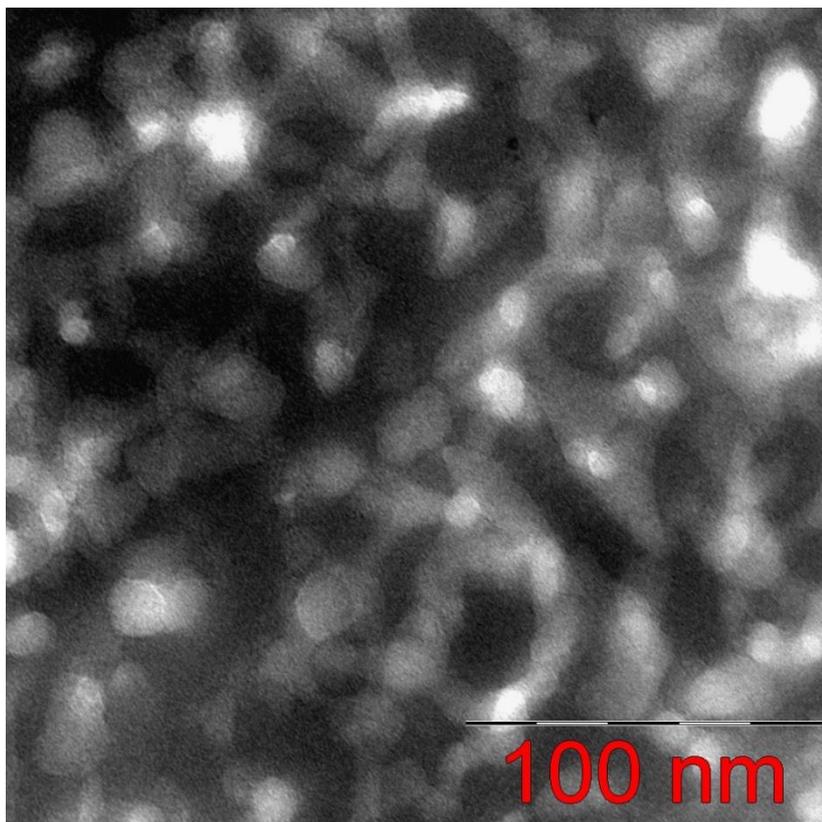


Рисунок 13. Фотография пористого стекла.

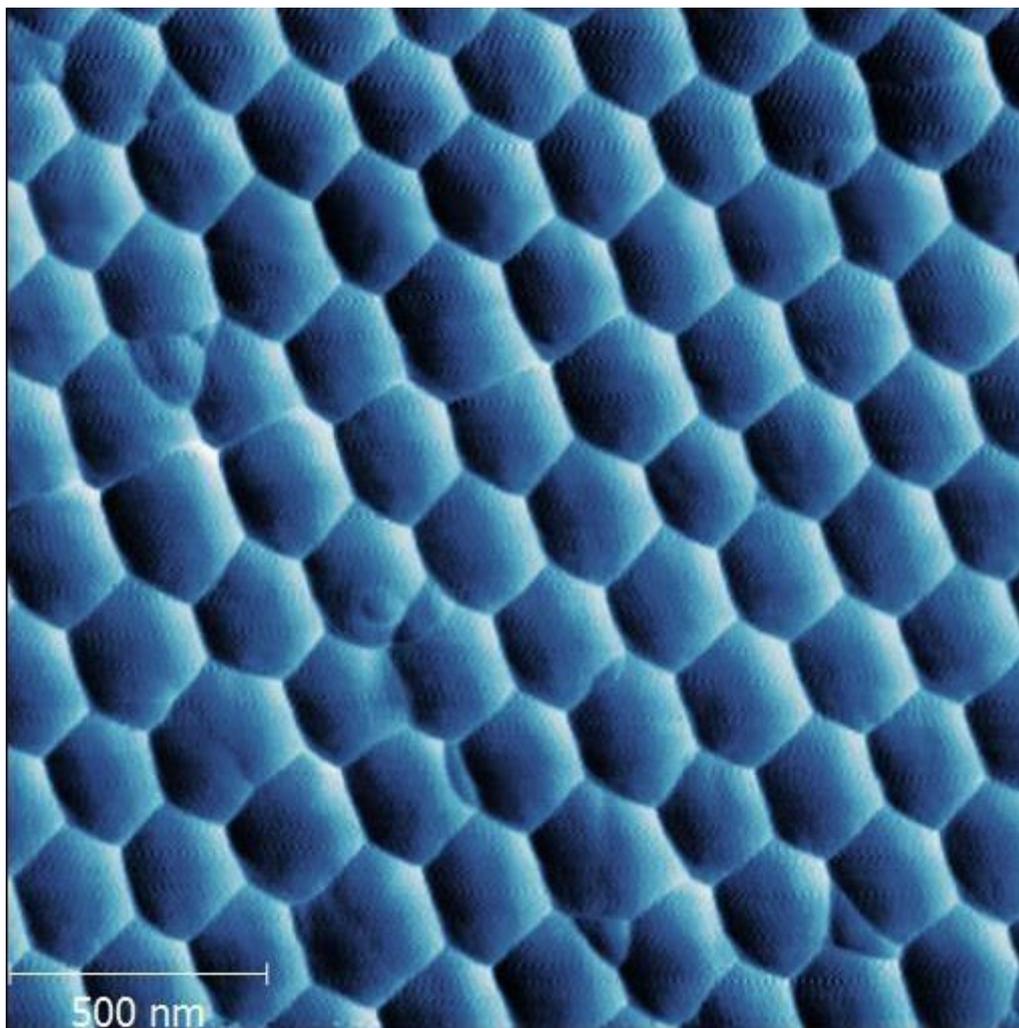


Рисунок 14. Фотография опала, сделанная при помощи атомно-силового микроскопа.

3.2 Проведение измерений

Измерения проводились на трех спектрометрах фирмы Bruker в трех различных магнитных полях: Avance 400 (9,4 Тл), MSL 500 (11,75 Тл) и Avance 750 (17,6 Тл). Проведение измерений в различных магнитных полях позволило выявить зависимости изучаемых характеристик от величины магнитного поля. В ходе работы исследованы время продольной спиновой релаксации и сдвиг резонансной линии для двух изотопов галлия и одного изотопа индия – ^{69}Ga , ^{71}Ga , ^{115}In . Методика измерения времени спин-решеточной релаксации – восстановление сигнала ядерной намагниченности после 180 – градусного

импульса. Форма линии получена после Фурье-преобразования сигнала, полученного после воздействия 90-градусного импульса. Количество накоплений варьировалось от 2 тысяч до 16 тысяч, что обусловлено слабостью сигнала в нанопорах. Для расчета сдвига Найта были выбраны следующие опорные линии – положение резонансной линии в кубическом монокристалле GaAs для изотопов галлия, положение резонансной линии в слабом растворе InNO_3 для изотопа индия.

Время корреляции атомного движения было рассчитано на основе данных о времени спин-решеточной релаксации и сдвиге Найта. Также была оценена скорость атомной диффузии в объемном сплаве и в наноструктурированных образцах.

3.3 Обсуждение измерений

Линии ЯМР для всех исследованных изотопов для сплава, введенного в нанопористые матрицы, значительно уширились по сравнению с линиями для объемного образца. Например, для индия ширина резонансной линии на половине ее высоты увеличилась от 23 ppm (объемный образец) до 280 ppm в поле 9,4 Тл для сплава, введенного в пористое стекло с размером пор 18 нм. Для обоих изотопов галлия также наблюдается уширение резонансных линий от наноструктурированных образцов и смещение линий в сторону низких частот.

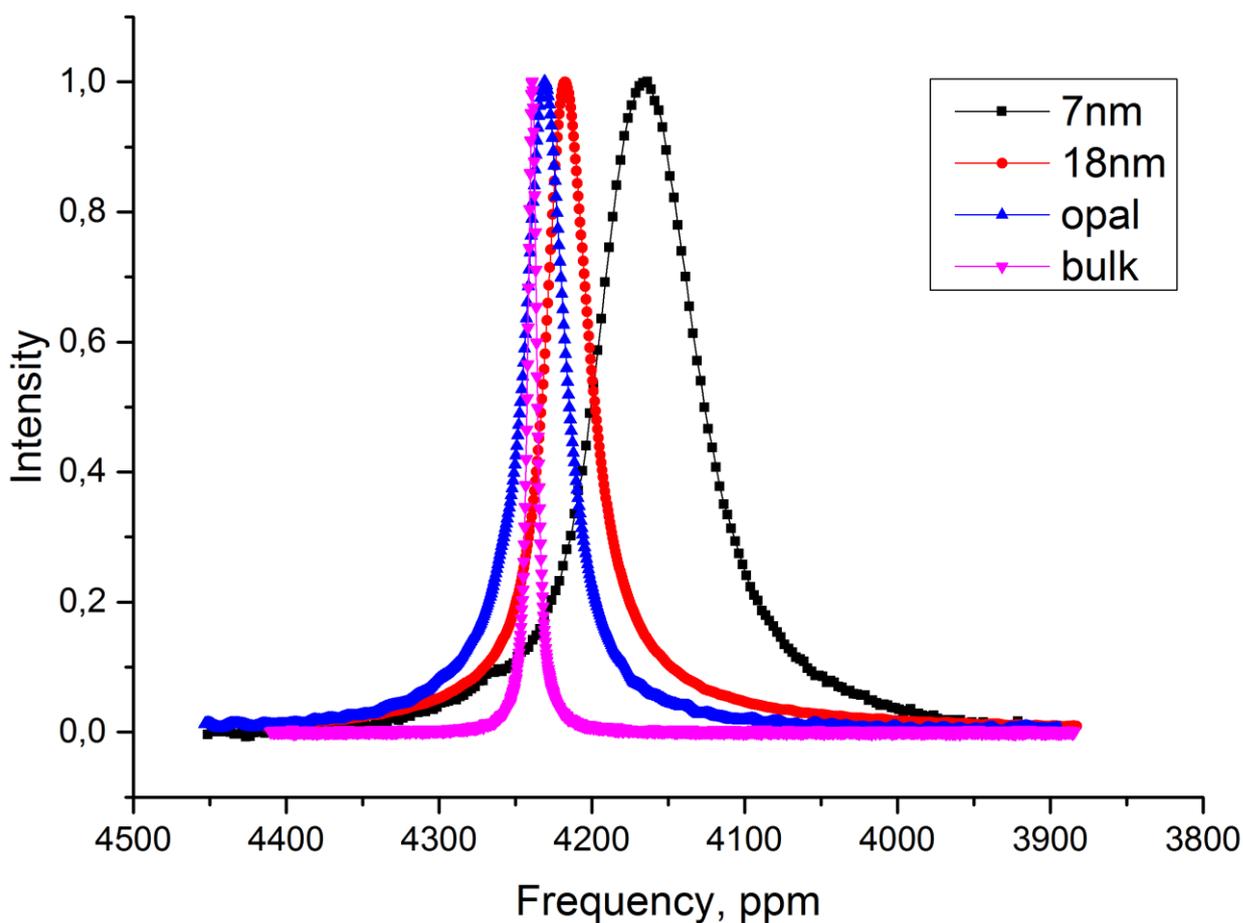


Рисунок 15. Линии ЯМР изотопа ^{71}Ga , полученные в поле 9,4 Тл.

Сдвиги Найта представлены в таблице ниже. Взяты значения с наименьшей погрешностью.

Образец	Объемный	Опал			Стекло 18 нм			Стекло 7 нм		
		17,6	11,75	9,4	17,6	11,75	9,4	17,6	11,75	9,4
Поле, Тл	9,4	17,6	11,75	9,4	17,6	11,75	9,4	17,6	11,75	9,4
К, ppm	4238±1	4235±1			4231±3			4163±5		
$T_1, 10^{-6}$ с	437±5	290±20	286±10	290±20	259±10	265±10	266±10	130±20	120±20	110±20
$T_{1q}, 10^{-6}$ с	2500±300	570±80	560±40	570±80	470±30	480±40	490±40	170±30	150±30	140±30

Таблица 7. Значение сдвига Найта, времени спин-решеточной релаксации и времени спин-решеточной квадрупольной релаксации для изотопа ^{71}Ga .

Образец	Объемный	Опал			Стекло 18 нм			Стекло 7 нм		
Поле, Тл	9,4	17,6	11,75	9,4	17,6	11,75	9,4	17,6	11,75	9,4
K, ppm	4239±1	4233±1			4229±5			4159±5		
T ₁ , 10 ⁻⁶ с	483±5	180±20	174±15	164±15	180±20	180±20	170±20	70±20	50±20	50±20
T _{1q} , 10 ⁻⁶ с	1000±100	220±30	210±20	220±20	220±30	220±20	210±30	80±20	60±20	50±20

Таблица 8. Значение сдвига Найта, времени спин-решеточной релаксации и времени спин-решеточной квадрупольной релаксации для изотопа ⁶⁹Ga.

Образец	Объемный	Опал		Стекло 18 нм	
Магнитное поле, Тл	9,4	11,75	9,4	11,75	9,4
K, ppm	8431±1	8409±10		8401±10	
T ₁ , 10 ⁻⁶ с	170±5	62±7	61±7	57±7	53±7
T _{1q} , 10 ⁻⁶ с	370	78		70	

Таблица 9. Значение сдвига Найта, времени спин-решеточной релаксации и времени спин-решеточной квадрупольной релаксации для изотопа ¹¹⁵In.

Восстановление продольной ядерной намагниченности для изотопов галлия и индия в объемном расплаве было одноэкспоненциальным, таким же, как и для других объемных металлов и сплавов. Скорость релаксации была одинаковой в пределах погрешностей. Одноэкспоненциальная и независимая от поля релаксация соответствует приближению быстрого движения [2, 9, 11]. В результате введения сплава в матрицу данное предположение может нарушаться, что и было продемонстрировано при исследовании жидких металлов и бинарных сплавов в условии наноконфайнмента.

Необходимо отметить, что для жидкого сплава GaInSn в пористом стекле с порами 7 нм продольная релаксация для обоих изотопов галлия была намного быстрее, чем в объемном сплаве. Также скорость восстановления намагниченности зависела от магнитного поля, что указывает на невыполнение приближения быстрого движения.

Ядерная спин-решеточная релаксация в GaInSn, а также в одиночных и парных расплавах, происходит за счет двух аддитивных взаимодействий – взаимодействие ядерных магнитных диполей с электронами проводимости и взаимодействие электрических квадрупольных моментов с динамическими градиентами электрических полей, возникающих при движении в жидкости. Магнитная релаксация вносит основной вклад, приближение быстрого сужения справедливо как для магнитной, так и для квадрупольной спиновой релаксации. Восстановление продольной намагниченности описывается одной экспонентой со временем релаксации T_1 , которое удовлетворяет соотношению:

$$(T_1)^{-1} = (T_{1m})^{-1} + (T_{1Q})^{-1}, \quad (9)$$

где T_{1m} и T_{1Q} – времена магнитной и квадрупольной релаксации.

Для двух изотопов галлия магнитный и квадрупольный вклады связаны между собой соотношениями:

$$T_{1Q}^{69} Q_{69}^2 = T_{1Q}^{71} Q_{71}^2 \quad (10)$$

$$T_{1Q}^{69} \gamma_{69}^2 = T_{1Q}^{71} \gamma_{71}^2 \quad , \quad (11)$$

где Q – квадрупольный момент, γ – гиромагнитное отношение.

Проанализируем релаксацию для изотопов галлия в пористом стекле с порами 18 нм и в опаловой матрице. Для жидкого сплава в порах скорость магнитной релаксации не изменилась по сравнению с объемным расплавом. Время магнитной релаксации и сдвиг Найта K удовлетворяют соотношению Корринги

$$T_{1m} T K^2 = const \quad (12)$$

Так как сдвиг Найта относительно слабо изменяется при введении сплава в нанопористые матрицы, то можно предположить, что наноструктурирование не сказывается существенно на времени магнитной релаксации. Это предположение позволяет рассчитать время квадрупольной релаксации, используя соотношение между магнитными и квадрупольными вкладками.

Спин-решеточная релаксация изотопов галлия, введенного в пористое стекло с размером пор 7 нм, зависит от магнитного поля. В этом случае приближение быстрого движения недопустимо. Нарушение приближения быстрого движения обусловлено изменением квадрупольной релаксации, как и для ранее изученных наноструктурированных металлов и сплавов. Общая форма восстановления продольной ядерной намагниченности имеет вид:

$$\frac{M(t)}{M_0} = 1 - a \left[\frac{4}{5} \exp\left(-\frac{C\tau_c t}{1 + 4\omega_0^2\tau_c^2}\right) + \frac{1}{5} \exp\left(-\frac{C\tau_c t}{1 + \omega_0^2\tau_c^2}\right) \right] \exp\left(-\frac{t}{T_{1m}}\right) \quad (13)$$

Уравнения для релаксации ^{71}Ga и ^{69}Ga содержат только два подгоночных параметра: C^{71} и τ_c , параметры для ^{69}Ga можно узнать из соотношений для квадрупольных постоянных.

Для объемного сплава, расплава в опаловой матрице и в стекле с порами 18 нм также можно оценить параметры C^{71} и τ_c . Но в рамках приближения быстрого движения (также учитывая неравенство $\omega_0\tau_c \ll 1$) уравнение (13), данное выше, можно привести к виду (14) [2]:

$$\frac{M(t)}{M_0} = 1 - a \exp(-C\tau_c t) \exp\left(-\frac{t}{T_{1m}}\right) \quad (14)$$

Откуда следует, что время квадрупольной релаксации равно:

$$T_{1q} = \frac{1}{C\tau_c} \quad (15)$$

Для объемного жидкого сплава время корреляции атомного движения можно принять равным времени корреляции чистого галлия. Также можно и оценить квадрупольную постоянную C^{71} .

В таблице ниже даны значения отношения времен корреляции для жидкого галинстана в пористых матрицах и в объемном расплаве. Как видно из таблицы, время корреляции для галинстана в опале и в стекле с порами 18 нм выросло примерно в 5 раз. У наноструктурированного сплава, введенного в

поры 7 нм, время корреляции оказалось еще большим, что обусловило нарушение приближения быстрого движения.

Образец	Объемный	Опал	Стекло 18 нм	Стекло 7 нм
$C^{71}, 10^{-6} \text{ с}$	28	28	28	53
$\tau_c, 10^{-12} \text{ с}$	14	67	75	230
$\tau_c / \tau_c^{\text{bulk}}$	1	4,8	5,4	16

Таблица 10. Квадрупольная константа C^{71} , время корреляции атомного движения и отношение времен корреляции атомного движения в сплаве, введенном в матрицы, и в объемном сплаве.

Время корреляции τ атомного движения связано с коэффициентом диффузии D соотношением (16):

$$\tau = \frac{d^2}{6D} \quad , \quad (16)$$

где d – длина прыжка. Таким образом, можно сделать вывод о значительном замедлении диффузии в наноструктурированном сплаве, которое усилилось с уменьшением размера пор.[2]

Заключение

В данной работе:

- проведен обзор научных публикаций, посвященных ЯМР-исследованиям наноструктурированных металлов и сплавов – чистого галлия, индия, бинарных сплавов галлий-индий и галлий-олово.

- проведены измерения сдвигов Найта для двух изотопов галлия (^{71}Ga и ^{69}Ga) и индия (^{115}In) в жидком тройном сплаве Ga-In-Sn эвтектического состава при комнатной температуре в трех магнитных полях (9.4, 11.75 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.

- проведены измерения скорости спин-решеточной релаксации для ^{71}Ga , ^{69}Ga и ^{115}In в жидком сплаве Ga-In-Sn эвтектического состава при комнатной температуре в трех магнитных полях (9.4, 11.75 и 17.6 Т), введённом в пористые стекла со средним размером пор 7 и 18 nm, а также в опаловую матрицу, представляющую собой плотную упаковку шаров из аморфного кремнезема диаметром 210 nm. Разделены магнитный и квадрупольный вклады в релаксацию для обоих изотопов галлия. На основании данных, полученных для скорости квадрупольной релаксации, рассчитаны значения времён корреляции атомного движения для сплава Ga-In-Sn в нанопористых матрицах. Показано, что время корреляции атомного движения растет с уменьшением размера пор. Это позволило выявить значительное замедление атомной диффузии в условиях наноконфайнмента;

- проведены измерения форм линий ЯМР для двух изотопов галлия (^{71}Ga и ^{69}Ga) и индия (^{115}In) в жидком сплаве Ga-In-Sn при введении сплава в нанопористые матрицы. Обнаружено уширение линий по сравнению с объёмными случаями для всех трех изотопов.

Литература

1. Микушев В.М., Ядерный магнитный резонанс в твердом теле // В.М. Микушев, Е.В. Чарная – Санкт-Петербург, Издательство Санкт-Петербургского университета, 1995 – 204 с.
2. Подорожкин Д.Ю. Исследование методом ядерного магнитного резонанса фазовых переходов и атомной подвижности в нанокпозиционных материалах – дис.канд.физ.-мат.наук, Санкт-Петербург, 2014. – 123 с.
3. Квантовая радиофизика: магнитный резонанс и его приложения / под ред. В.И.Чижика, издание второе, Издательство Санкт-Петербургского университета, 2009 – 700 с.
4. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель – М.: Наука – 1978, 792 с.
5. Гольдман М. Спиновая температура и ЯМР в твердых телах / М. Гольдман – М.: Мир – 1972 – 344 с.
6. Ядерный магнитный резонанс / под ред. П.М. Бородина, Л.: издательство Ленинградского университета – 1982, 344 с.
7. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса / Ч. Сликтер – М.: Мир – 1981, 448 с.
8. Hubbard P.S. “Nonexponential Nuclear Magnetic Relaxation by Quadrupole Interactions” / P.S. Hubbard // J. Chem. Phys. **53**, 985 (1970)
9. Абрагам А. Ядерный магнетизм / А. Абрагам – М.: изд.иностр.лит. – 1963, 551 с.
10. Т. Tokuhiko, “Nuclear-quadrupole relaxation of spin-3/2”, J. Magn. Reson. 76 (1988)
11. G.C. Carter, L.H. Bennett, D.J. Kahan, Metallic shifts in NMR. (Pergamon, Oxford, 1977)
12. Хеберлен У. ЯМР высокого разрешения в твердых телах / У. Хеберлен, М. Меринг – М.: Мир – 1980, 506 с.

13. Avance beginners guide [Электронный ресурс], Режим доступа: https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/MagneticResonance/Service_NMR/Beginners-Guides/z31633e.pdf
14. Charnaya E.V. Atomic mobility in liquid gallium under nanoconfinement. E.V. Charnaya, Cheng Tien, W. Wang, M.K. Lee, D. Michel, D. Yaskov, S.. Sun and Yu. A. Kumzerov // *Physical Review B* 72. 035406 2005
15. Charnaya E.V. Spin-lattice relaxation enhancement in liquid gallium confined within nanoporous matrices / E. V. Charnaya, T. Loeser, D. Michel, C. Tien, D. Yaskov, and Yu. A. Kumzerov // *Phys. Rev. Lett.* 88, 097602 (2002).
16. Charnaya E.V. Influence of confined geometry on nuclear spin relaxation and self-diffusion in liquid indium / E.V. Charnaya, Cheng Tien, Yu. A. Kumzerov, and A. V. Fokin // *Physical Review B* 70, 052201 (2004)
17. Подорожкин Д.Ю. Влияние размерных эффектов на сдвиг Найта линий ЯМР в сплаве галлий – индий / Д.Ю. Подорожкин, Е.В. Чарная, D. Michel, C. Tien, M.K. Lee, L.J. Chang, Ю.А. Кумзеров // *Физика твердого тела.* Том 54, №5. 1035 (2012)
18. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник: в 3 т, том 2. / под ред. Лякишева Н.П. / М.: Металлургия, 1997 – 1024 с.
19. Podorozhkin D. Yu. Slowdown of atomic diffusion in liquid gallium – indium alloy under different nanoconfinements / D. Yu. Podorozhkin, E.V. Charnaya // *Physica B.* 407 (2012) 2063-2067
20. Charnaya E.V. Atomic mobility in nanostructured liquid Ga-In alloy. / E.V. Charnaya, T. Cheng, M.K. Lee, and Y. A. Kumzerov // *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(19), (2010) 195108_1-7. DOI: DOI: 10.1088/0953-8984/22/19/195108
21. Podorozhkin D.Y. Diffusion slowdown in the nanostructured liquid Ga-Sn alloy, / D.Y. Podorozhkin. E.V. Charnaya // *Ann. Phys.* 527, No 3-4, 248-253
22. Nefedov D. Y. Atomic Mobility in a Ternary Liquid Ga–In–Sn Alloy of the Eutectic Composition / D.Y. Nefedov, A.O. Antonenko, D.Y. Podorozhkin, A.V. Uskov, E.V. Charnaya, M.K. Lee, J.L. Chang, J. Haase, D. Michel, Y.A.

Kumzerov, A.V. Fokin, M.I. Samoilovic, A.S. Bugaev // Physics of the Solid State, том 59, № 2, стр. 351-356.