

11,12

Полиморфизм сплавов Ga–In в условиях наноконфайнмента

© Е.Н. Латышева¹, А.Л. Пирозерский¹, Е.В. Чарная¹, Ю.А. Кумзеров², А.В. Фокин², А.И. Недбай¹,
А.С. Бугаев³

¹ Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета,
Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

³ Московский физико-технический институт,
Долгопрудный, Россия

E-mail: charnaya@mail.ru

(Поступила в Редакцию 3 июля 2014 г.)

Представлены результаты акустических исследований плавления и кристаллизации индий-галлиевых сплавов различного состава, внедренных в пористые стеклянные матрицы с размером пор 18 nm. Показано, что в зависимости от состава сплава в нанопорах возможно образование α - и β -кристаллических модификаций галлия. Доля β -Ga увеличивалась с ростом концентрации индия в сплаве. Выявлена стабилизация β -Ga в условиях ограниченной геометрии. Наблюдалось уширение области плавления α -фазы галлия и сужение области плавления β -Ga по сравнению с соответствующими объемными сплавами.

Работа выполнена при финансовой поддержке СПбГУ и РФФИ. Измерения размера пор методом адсорбции-десорбции азота проводились на оборудовании Ресурсного центра „Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники“ СПбГУ.

1. Введение

Проведенные к настоящему времени исследования показали, что наноструктурирование оказывает существенное влияние на фазовые переходы плавление–кристаллизация. Для малых изолированных частиц понижение температуры плавления было предсказано теоретически более ста лет тому назад [1] и подтверждено экспериментально. Сложнее ситуация обстоит с малыми частицами, находящимися в матрице другого материала, поскольку в этом случае значительную роль играют взаимодействие со стенками матрицы, эффекты смачивания, возможные взаимодействия частиц между собой [2–4]. Процессы плавления и кристаллизации активно изучались для различных материалов, введенных в поры силикатных матриц. Существенное влияние условий ограниченной геометрии было продемонстрировано для полупроводников, металлов, органических и неорганических жидкостей (см. работы [4–7] и ссылки в них). Для ряда материалов, в частности для металлического галлия в нанопорах, были выявлены особенности процессов кристаллизации, обусловленные образованием в порах различных кристаллических модификаций [8,9]. В зависимости от геометрии и размеров пор силикатных матриц, а также от степени заполнения пор галлием в порах могли формироваться стабильная в объеме α -фаза, метастабильные β - и δ -фазы и не наблюдавшиеся в объеме при нормальном давлении ι -, κ - и λ -фазы в различных сочетаниях. Влияние различных факторов на полиморфизм галлия в условиях наноконфайнмента еще далеко не выяснено. В еще меньшей степени исследованы структурные особенности наноча-

стиц эвтектических сплавов галлия в нанопорах. В работе [10] акустическими методами было проведено исследование процессов кристаллизации и плавления сплава 90 at.% Ga–10 at.% In, введенного в пористое стекло со средним размером пор 8 nm. Было показано, что при затвердевании сплава образовывались кристаллические смеси с α - и β -фазами галлия, при этом происходила стабилизация β -фазы. Представляет значительный интерес выяснить, в какой степени образование различных кристаллических фаз при затвердевании сплава галлия и индия в нанопористых матрицах зависит от геометрии пор матрицы и состава сплава.

В настоящей работе с целью выяснения этих вопросов были проведены акустические исследования плавления и кристаллизации индий-галлиевых сплавов различного состава в пористом стекле со средним диаметром пор 18 nm. Акустические методы имеют ряд преимуществ, связанных с возможностью проведения измерений в различных температурных режимах, быстротой получения данных при фиксированных условиях и высокой точностью измерений [11–13].

2. Образцы и эксперимент

Пористые матрицы со средним размером пор 18 nm были получены путем ликвации и выщелачивания натрий-боросиликатных стекол. Размеры пор определялись методами ртутной порометрии и адсорбции-десорбции азота. Сплавы галлия и индия четырех различных составов вводились в пористые стекла в расплавленном состоянии под давлением до 9 kbar. После заполнения вырезались образцы в виде парал-

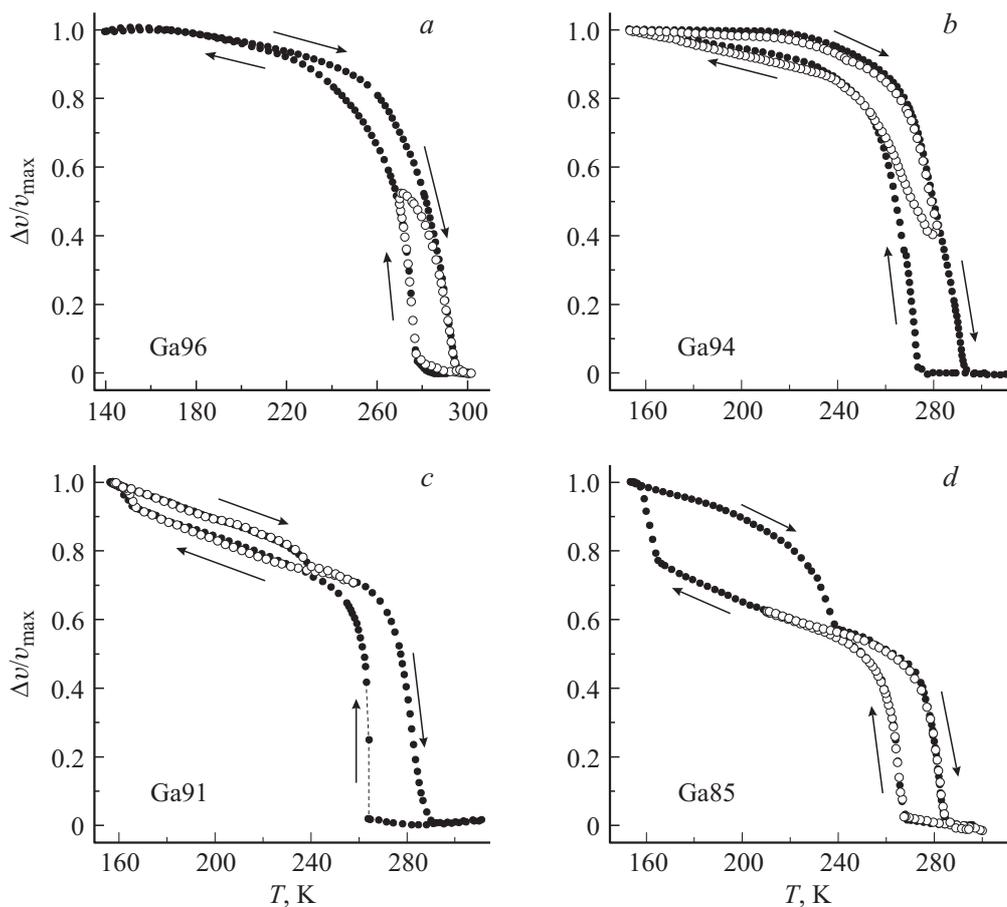


Рис. 1. Температурные зависимости относительного изменения скорости ультразвука при полных температурных циклах (темные символы) и частичных циклах (светлые символы) для всех исследованных образцов. Стрелки показывают направление изменения температуры. Штриховая линия на части *c* соединяет экспериментальные точки в области сильного изменения скорости.

лелепипедов размером около 4x5x5 mm. Параллельные грани, перпендикулярные ребру длиной 4 mm, подвергались тонкой шлифовке. Поверхность образцов тщательно очищалась. Были подготовлены образцы со сплавами 85 at.% Ga–15 at.% In, 91 at.% Ga–9 at.% In, 94 at.% Ga–6 at.% In и 96 at.% Ga–4 at.% In, обозначаемые в дальнейшем Ga85, Ga91, Ga94 и Ga96 соответственно.

Акустические исследования свойств полученных наноконфитов проводились импульсно-фазовым методом на продольных волнах с частотой 7 MHz. Поскольку образцы представляли собой сильно поглощающие среды, использовался одноимпульсный вариант акустического тракта с двумя звукопроводами [14], при котором производится сравнение разности фаз прошедшего один раз через исследуемый образец и отраженного от передней грани образца сигналов. В качестве пьезопреобразователей использовались пластинки ниобата лития $Y + 36^\circ$ среза. Акустический контакт образца со звукопроводами осуществлялся с использованием вакуумной смазки Arjepzon N.

Измерялись температурные зависимости относительного изменения скорости ультразвука $\Delta v = (v - v_0)/v_0$,

где v и v_0 — скорости ультразвука при текущей и комнатной температуре соответственно. Диапазон температур измерений включал в себя области плавления как объемного сплава, так и сплава, введенного в поры. Измерения проводились в режиме непрерывного изменения температуры со скоростью около 0.5 K/min.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1, *a–d* представлены температурные зависимости отношения $\Delta v/\Delta v_{\max}$ в исследуемых образцах, полученные при охлаждении и нагреве; Δv_{\max} обозначает максимальное относительное изменение скорости ультразвука в ходе измерений. Использовались разные режимы температурных циклов. Полные циклы соответствовали охлаждению от температуры 300 K, при которой сплавы в порах находились в жидком состоянии, до температур около 150 K и последующему нагреву до температуры 310 K. Такие полные циклы были проведены для всех исследованных образцов. Результаты измерений показаны на рис. 1 темными символами.

Интервалы изменения температур для частичных циклов находились в пределах диапазонов для полных циклов, но нагрев и охлаждение изменялись на обратные процессы при различных температурах между 150 и 310 К. Режимы частичного термоциклирования подбирались для конкретных образцов. Данные, показанные на рис. 1 светлыми символами, соответствуют наиболее информативным частичным циклам. Образец Ga96 охлаждался от 300 до 270 К с последующим нагревом до начальной температуры. Образец Ga94 был предварительно охлажден до температуры 153 К (не показано на рисунке), затем нагрет до 280 К и снова охлажден до 153 К. Образец Ga91 предварительно охлаждался до 158 К (не показано на рисунке), нагревался до 257 К и повторно охлаждался до 160 К. Образец Ga85 охлаждался от 300 до 210 К и нагревался до исходной температуры.

Измерения зависимостей изменения скорости ультразвуковых волн от температуры в полных и частичных циклах, показанных на рис. 1, были проведены несколько раз для каждого из образцов. Результаты экспериментов воспроизводились с хорошей точностью.

4. Обсуждение результатов

На экспериментальных зависимостях, полученных при охлаждении и нагреве в полных циклах (рис. 1), для всех исследованных образцов наблюдались области сильного нелинейного изменения скорости, которые обусловлены фазовыми переходами плавления и кристаллизации сплавов в порах [11]. Границы этих областей соответствуют началу и окончанию фазовых переходов. Кривые скорости, наблюдаемые при нагреве и охлаждении, в области фазовых переходов различаются и образуют петли гистерезиса. Выше и ниже плавления и кристаллизации кривые скорости сливаются, демонстрируя обратимое поведение. Как видно из рис. 1, для всех образцов, кроме, возможно, Ga94, наименьшая достигнутая в полном цикле температура была ниже температуры полного окончания кристаллизации.

Форма петель гистерезиса была различной для образцов со сплавами разного состава. Для образца Ga96 петля имела простой характер. По ней можно достаточно точно определить температуры начала кристаллизации (278 К) и окончания плавления (295 К), которые соответствуют переходу между почти линейной слабой зависимостью скорости ультразвука вне областей фазовых переходов к сильной зависимости при фазовых переходах. Температуры окончания кристаллизации и начала плавления можно оценить как 220 и 260 К соответственно. Для сплава в образце Ga94 также наблюдалась простая петля гистерезиса, однако участок обратимости при низких температурах отсутствовал. Основное количество сплава в образце Ga94 кристаллизуется в температурной области от 273 до 240 К, а плавится в диапазоне от 260 до 293 К.

Расхождение кривых изменения скорости при более низких температурах, вероятно, обусловлено сильно размытыми процессами кристаллизации и плавления в малой части сплава в нанопорах. Для сплавов Ga91 и Ga85 наблюдаются сложные двойные петли гистерезиса, которые демонстрируют две области кристаллизации и плавления, значительно сдвинутые относительно друг друга.

Фазовая диаграмма объемных эвтектических сплавов галлия и индия соответствует эвтектическому типу [15] с температурой солидуса около 289 К. При кристаллизации сплавов образуется смесь чистого галлия α -модификации и твердого раствора, состоящего почти полностью из индия с небольшой примесью галлия и имеющего структуру чистого индия. Эвтектическая точка соответствует концентрации 14.2 at.% индия. Однако при переохлаждении объемного сплава возможно образование метастабильной β -фазы галлия [15]. Фазовая диаграмма в случае образования β -Ga также относится к эвтектическому типу. Температура солидуса для нее существенно ниже и составляет примерно 244.5 К, эвтектической точке соответствует концентрация 6.2 at.% In.

Учитывая вид фазовой диаграммы сплава Ga–In, можно предположить, что различие петель гистерезиса на температурных зависимостях изменения скорости ультразвука в исследуемых нанокompозитах вызвано формированием в порах разных кристаллических модификаций галлия. В образцах, демонстрирующих сложные петли гистерезиса, при кристаллизации возникают как α -, так и β -Ga. Простой петле гистерезиса соответствует образование в порах только одной кристаллической модификации. Согласно такой интерпретации, результаты исследований изменения скорости ультразвука в полных циклах показывают, что в образцах Ga91 и Ga85 кристаллизация идет с последовательным образованием α - и β -модификаций галлия, тогда как в образце Ga96 формируется только α -Ga. В образце Ga94 несовпадение кривых скорости, измеренных при охлаждении и нагреве, вплоть до 150 К, вероятно, связано с тем, что ниже основной области кристаллизации, соответствующей образованию α -фазы галлия, происходит кристаллизация небольшой доли сплава с образованием β -фазы. Из-за малости этой доли на кривых не видны аномалии, соответствующие плавлению и кристаллизации. Можно, однако, предположить, что отклонение от слабой температурной зависимости скорости, видимое при нагреве между 220 и 260 К, обусловлено плавлением малого количества β -Ga.

Воспроизводимость результатов для полных циклов дает основания утверждать, что количество сплава, кристаллизующегося с образованием α - и β -модификаций галлия, является характерной особенностью конкретного образца, которая связана с концентрацией сплава. Кроме того, повторяемость результатов позволяет предположить, что метастабильная в объеме β -модификация галлия становится стабильной в условиях ограниченной геометрии.

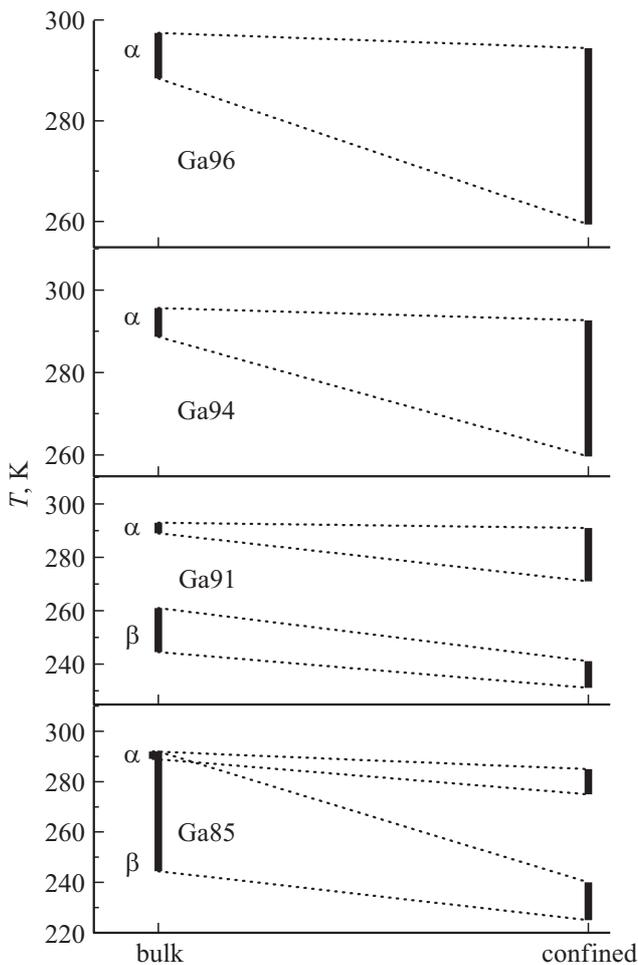


Рис. 2. Интервалы плавления объемных сплавов Ga–In и сплавов, введенных в поры стекляннй матрицы.

Проведенные в режимах частичного термоциклирования измерения полностью согласуются с такими предположениями. Если охлаждение образца Ga96 сменить на нагрев в любой точке внутри петли гистерезиса, как на рис. 1, *a*, то ветвь нагрева выходит на кривую нагрева для полного цикла постепенно. Аналогичное поведение наблюдается, если прервать процесс нагрева и начать охлаждение при любой температуре внутри петли. Такой вид зависимости скорости ультразвука от температуры характерен для фазовых переходов плавление–кристаллизация в материалах, имеющих только одну структурную модификацию [4,11,16].

При частичных циклах, проведенных для образца Ga94, скорость ультразвука при охлаждении всегда выходила на соответствующую кривую в полном цикле при температуре выше температуры окончания кристаллизации основной доли сплава, если предварительный нагрев прерывался в области плавления основной доли сплава, как на рис. 1, *b*. Такое поведение скорости согласуется с формированием в порах кроме α -Ga небольшого количества β -Ga.

Для образцов Ga91 и Ga85 частичные циклы отражают существование отдельных областей фазовых переходов для α - и β -Ga, как видно из рис. 1, *c* и *d*. При этом на кривых скорости при промежуточных температурах имеются участки обратимого поведения, когда, например, плавление β -Ga уже закончилось, а плавление α -Ga еще не началось (рис. 1, *c*).

Таким образом, для Ga91 и Ga85 по данным акустических исследований можно найти интервалы плавления и кристаллизации как α -, так и β -модификации галлия. Температурные интервалы плавления для исследованных четырех образцов показаны на рис. 2. Для сравнения на рис. 2 представлены также интервалы между температурами ликвидуса и солидуса для объемных сплавов соответствующего состава, рассчитанные по данным [15].

Из рис. 2 видно, что во всех образцах интервал плавления для α -фазы галлия значительно уширяется по сравнению с интервалом плавления для объемного образца, причем основную роль играет смещение в сторону низких температур начала плавления сплавов в нанопорах, тогда как температуры окончания плавления мало изменяются. В то же время для β -фазы интервал плавления в условиях наноконфайнмента становится более узким и в целом смещается в сторону низких температур. Такие особенности влияния наноконфайнмента на смещение областей плавления в эвтектических сплавах требуют проведения специального теоретического анализа влияния размерных эффектов на фазовый переход жидкость–твердая смесь в эвтектических сплавах.

5. Заключение

В настоящей работе в результате акустических исследований фазовых переходов плавление–кристаллизация сплавов галлия и индия, введенных в пористые стекляннй матрицы со средним размером пор 18 nm, была выявлена зависимость образования кристаллических модификаций галлия от состава сплава. Для сплава, содержащего 96 at.% галлия, в порах формировался только α -Ga. При замерзании сплавов с концентрацией галлия 94, 91 и 85 at.% образовывались как α -Ga, так и β -Ga. При этом относительное количество β -Ga возрастало с увеличением концентрации индия. Показана стабилизация β -Ga в условиях ограниченной геометрии. Для сплавов в нанопорах наблюдалось уширение области плавления α -фазы галлия и сужение области плавления β -Ga по сравнению с соответствующими объемными сплавами.

Список литературы

- [1] P. Pawlow. Z. Phys. Chem. **74**, 562 (1910).
- [2] F. Caupin. Phys. Rev. B **77**, 184 108 (2008).
- [3] C. Alba-Simionesco, B. Coasne, G. Dosseh, G. Dudziak, K.E. Gubbins, R. Radhakrishnan, M. Sliwinska-Bartkowiak. J. Phys.: Cond. Matter **18**, R15 (2006).

- [4] H.K. Christenson. *J. Phys.: Cond. Matter* **13**, R95 (2001).
- [5] E.V. Charnaya, C. Tien, M.K. Lee, Yu.A. Kumzerov. *Phys. Rev. B* **75**, 144 101 (2007).
- [6] O.V. Petrov, I. Furó. *Progr. Nucl. Magn. Res. Spectroscopy* **54**, 97 (2009).
- [7] Q. Xu, I.D. Sharp, C.W. Yuan, D.O. Yi, C.Y. Liao, A.M. Glaeser, A.M. Minor, J.W. Beeman, M.C. Ridgway, P. Kluth, J.W. Ager, III, D.C. Chrzan, E.E. Haller. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 155 701 (2006).
- [8] E.V. Charnaya, C. Tien, M.K. Lee, Yu.A. Kumzerov. *J. Phys.: Cond. Matter* **21**, 455 304 (2009).
- [9] M.K. Lee, C. Tien, E.V. Charnaya, H.-S. Sheu, Yu.A. Kumzerov. *Phys. Lett. A* **374**, 1570 (2010).
- [10] А.Л. Пирозерский, Е.В. Чарная, Е.Н. Латышева, А.И. Недбай, Ю.А. Кумзеров, А.С. Бугаев. *Акуст. журн.* **57**, 618 (2011).
- [11] Е.В. Чарная. *Акуст. журн.* **54**, 926 (2008).
- [12] B.F. Borisov, E.V. Charnaya, S.V. Baryshnikov, A.L. Pirozerskii, A.S. Bugaev, C. Tien, M.K. Lee, D. Michel. *Phys. Lett. A* **375**, 183 (2010).
- [13] E.V. Charnaya, P.G. Plotnikov, D. Michel, C. Tien, B.F. Borisov, I.G. Sorina, E.I. Martynova. *Physica B* **299**, 56 (2001).
- [14] М.Б. Гитис, И.Г. Михайлов, В.А. Шутилов. *Акуст. журн.* **15**, 28 (1969).
- [15] T.J. Anderson, I. Ansara. *J. Phase Equilibria* **12**, 64 (1991).
- [16] E. Molz, A.P.Y. Wong, M.H.W. Chan, J.R. Beamish. *Phys. Rev. B* **48**, 5741 (1993).