

12,11

Возможный переход жидкость—жидкость в расплаве Ga—In, введенном в опаловую матрицу

© Д.Ю. Нефедов¹, Е.В. Чарная^{1,¶}, А.В. Усков¹, Д.Ю. Подорожкин¹,
А.О. Антоненко¹, J. Haase², Ю.А. Кумзеров³

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

² University of Leipzig,
Leipzig, Germany

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: charnaya@mail.ru

(Поступила в Редакцию 5 июля 2018 г.)

Проведены исследования методом ЯМР температурной эволюции жидкого сплава Ga₉₄In₆, введенного в опаловую матрицу, в диапазоне 300–155 К. Измерялись температурные зависимости положения и интенсивности сигналов ЯМР от изотопов ⁷¹Ga, ⁶⁹Ga и ¹¹⁵In при охлаждении и нагреве наноконфайнмента. Обнаружено расщепление линии ЯМР ⁷¹Ga на две компоненты при охлаждении ниже 176 К с перекачкой интенсивности в высокочастотную компоненту. Полученные результаты свидетельствуют об индуцированном наноконфайнментом сдвиге эвтектической точки в сплаве и фазовом переходе жидкость—жидкость в части расплава, обедненной индием.

Работа была поддержана РФФИ, грант № 16-57-52009. Измерения частично проводились в Ресурсном центре „Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники“ Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

DOI: 10.21883/FTT.2019.01.46908.196

1. Введение

Структурные трансформации в жидкостях, в том числе в жидких металлах и сплавах, вызывают значительный интерес. Для воды [1–3] и некоторых других жидкостей [4–8] были получены экспериментальные и теоретические свидетельства того, что они претерпевают фазовый переход жидкость—жидкость (ФПЖЖ) при изменении температуры или давления. Однако физика переходов жидкость—жидкость плохо изучена и само их существование в различных системах подвергается сомнению. Ожидается, что такие переходы при атмосферном давлении могут возникать в сильно переохлажденных жидкостях, вследствие чего наблюдение ФПЖЖ затруднено из-за процессов кристаллизации и стеклования.

Несмотря на то, что жидкий галлий дает потенциальную возможность экспериментального наблюдения ФПЖЖ, так как способен долгое время находиться в переохлажденном состоянии [9] и склонен к полиморфизму [10], этот переход не был обнаружен в объемном расплаве [11]. Однако недавно сообщалось о наблюдении ФПЖЖ в объемном жидком галлии при высокой температуре около 1000 К [12] и наблюдении двух структур при повышении давления [13]. С другой стороны, в работе [14] были представлены измерения методом ЯМР расплава галлия, введенного в поры опаловой матрицы, в которых сосуществование двух пиков линии ЯМР в диапазоне температур от 220 до 260 К, соответствующих

жидкому металлу, было интерпретировано, как переход между различными структурами жидкости одного состава. Позже в работах [15,16] с использованием метода молекулярной динамики был предсказан фазовый переход между расплавами галлия различной плотности.

Структурный ФПЖЖ при изменении температуры также в последнее время подробно изучается в жидких металлических сплавах [17]. В работе [18] для расплава Ga—In были экспериментально обнаружены обратимые структурные изменения в диапазоне температур от 400 до 550 К, подтвержденные теоретическими расчетами методом молекулярной динамики. Кроме того, для расплава Ga—In наблюдались структурные аномалии при большом давлении, которые были интерпретированы как индуцированный давлением ФПЖЖ [19].

В настоящей работе представлены ЯМР-измерения для двух изотопов галлия ⁷¹Ga и ⁶⁹Ga и для ¹¹⁵In в расплаве Ga₉₄In₆, введенном в поры опаловой матрицы, с целью обнаружения изменений фазовой диаграммы, связанных с обратимыми структурными изменениями в бинарном расплаве при изменении температуры.

2. Образцы и эксперимент

Опаловая матрица представляет собой плотную упаковку шаров из аморфного кремнезема, между которыми имеются октаэдрические и тетраэдрические поры. Средний диаметр шаров опала равняется 260 nm по данным атомной силовой микроскопии. Суммарный объем пор

в опаловой матрице составляет примерно 26%, а соотношение размеров шаров кремнезема, октаэдрических и тетраэдрических пор равно 1:0.441:0.225 для идеальной кубической упаковки. Однако, ввиду спекания шаров при получении опала характерный размер пустот несколько уменьшается.

Жидкий сплав состава Ga — 94 at.%, In — 6 at.% вводился в поры опаловой матрицы под давлением до 10 kbar. Из заполненной матрицы вырезались образцы размером 3 × 3 × 6 mm и их поверхность тщательно очищалась от объемного расплава. При помощи взвешивания пустой и заполненной матрицы был определен фактор заполнения пор, равный примерно 80%. Согласно фазовой диаграмме объемного бинарного сплава Ga–In [20] при охлаждении формируется кристаллический раствор, обогащенный индием, со структурой объемного индия и фаза со структурой α- или β-Ga с низким содержанием индия. Температуры солидуса для фаз со структурой α-Ga и β-Ga равны 288.45 и 244.35 K соответственно. Однако ЯМР-измерения в настоящей работе, а также акустические и ЯМР-данные из работы [21] показывают, что сплав Ga–In в условиях наноконфайнмента может оставаться в жидком или переохлажденном состоянии значительно ниже объемных линий солидуса. Понижение температуры кристаллизации наблюдается и для других металлов и сплавов в условиях наноконфайнмента (см. [22] и ссылки в этой работе).

Исследования методом ЯМР проводились на спектрометрах Bruker Avance 400 и Avance 500 в магнитном поле 9.4 и 11.7 T соответственно. В диапазоне от 155 до 300 K были получены температурные зависимости положения и формы линии ЯМР изотопов галлия ⁶⁹Ga и ⁷¹Ga и изотопа индия ¹¹⁵In, а также интенсивности сигналов ЯМР для галлия и индия. Кроме того, проводились измерения времени спин-решеточной релаксации T₁ для изотопов галлия. Ввиду уширения линий для изотопа ⁶⁹Ga основные данные были получены для изотопа ⁷¹Ga. Форма линии получалась фурье-преобразованием сигнала свободной индукции после 90°-импульса. Время спин-решеточной релаксации рассчитывалось из восстановления продольной намагниченности после 180° импульса. Для повышения отношения сигнал/шум использовалось более двух тысяч накоплений при наблюдении формы линии и более тысячи накоплений при измерении T₁. Скорость изменения температуры была не более 0.5 K/min и точность стабилизации температуры была не хуже 0.2 K. В качестве референса для галлия использовался монокристалл GaAs, а для индия — молярный раствор нитрата индия In(NO₃)₃. Сдвиг резонансной частоты рассчитывался по положению максимума линий.

3. Результаты

При комнатной температуре в спектре ЯМР галлия для обоих изотопов наблюдается одна линия, соответствующая жидкому сплаву. При этом сдвиг резонансной

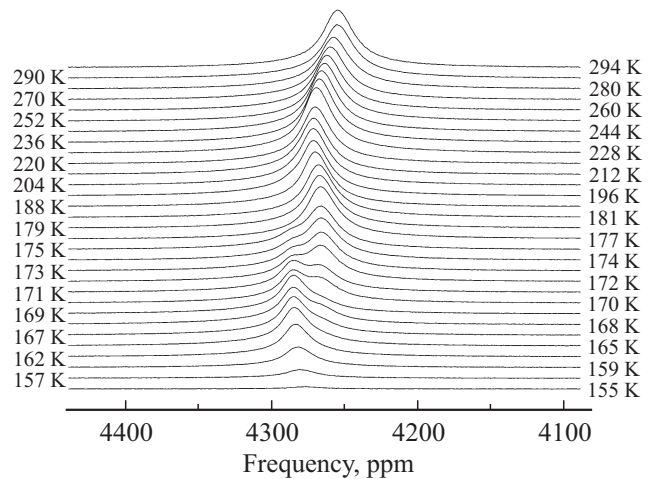


Рис. 1. Эволюция формы линии ЯМР ⁷¹Ga при охлаждении в магнитном поле 11.7 T.

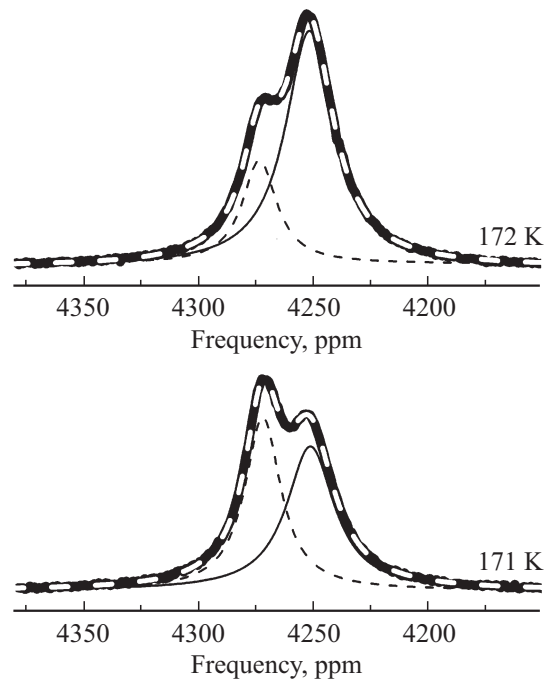


Рис. 2. Разложение линии ЯМР на две компоненты для изотопа ⁷¹Ga при температуре 171 и 172 K. Черная жирная линия — экспериментальные данные, белая штриховая линия — кривая подгонки, тонкие сплошная и штриховая линии — низкочастотная и высокочастотная компоненты соответственно.

частоты (сдвиг Найта) одинаков в магнитных полях 9.4 и 11.7 T. Эволюция формы линии ⁷¹Ga при охлаждении показана на рис. 1. При охлаждении линия сначала сдвигается вверх по частоте, а затем в сторону низких частот. При дальнейшем понижении температуры в спектре в области более высоких частот появляется вторая компонента. Затем основная (изначальная) компонента уменьшается и исчезает, в то время как высокочастотная компонента существует еще порядка 10°.

Линии ЯМР, имеющие сложную структуру, были разложены на две компоненты с использованием коррекции базовой линии. Экспериментальные линии и полученные в результате разложения компоненты представлены на рис. 2.

На рис. 3 изображена зависимость интенсивности сигнала ЯМР для изотопов ^{71}Ga и ^{115}In от температуры в процессе охлаждения до полной кристаллизации расплава и последующего нагрева. Отметим, что линия ЯМР для индия была однокомпонентной во всем интервале ее наблюдения. В диапазоне температур от 151 до 180 К при охлаждении показаны интенсивности

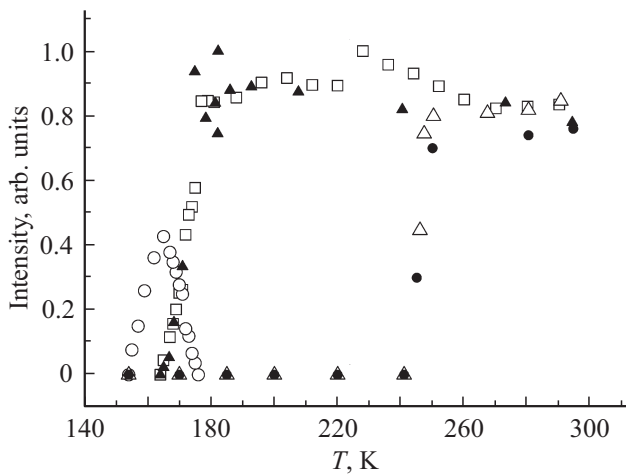


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности сигналов ЯМР при охлаждении и нагреве в магнитном поле 11.7 Т. Охлаждение: светлые квадраты — основная (низкочастотная) компонента спектра ^{71}Ga , светлые кружки — высокочастотная компонента спектра ^{71}Ga . Темные треугольники — ^{115}In . Нагрев: светлые треугольники — ^{71}Ga , темные кружки — ^{115}In .

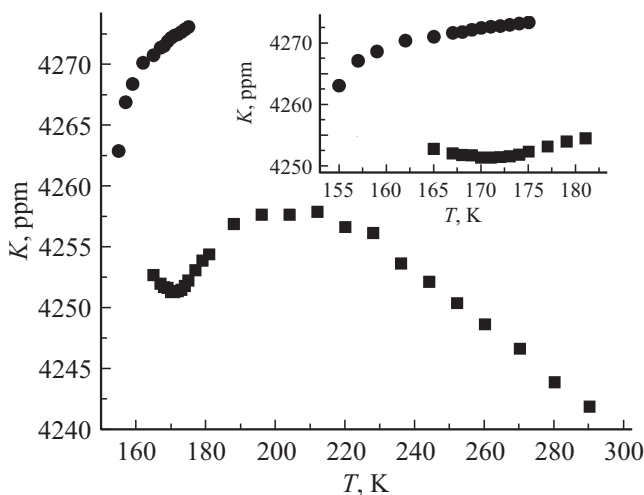


Рис. 4. Температурная зависимость сдвига Найта K линии ЯМР изотопа ^{71}Ga при охлаждении в магнитном поле 11.7 Т. Квадраты — низкочастотная компонента, кружки — высокочастотная компонента. На вставке изображены зависимости сдвига Найта от температуры в узком диапазоне.

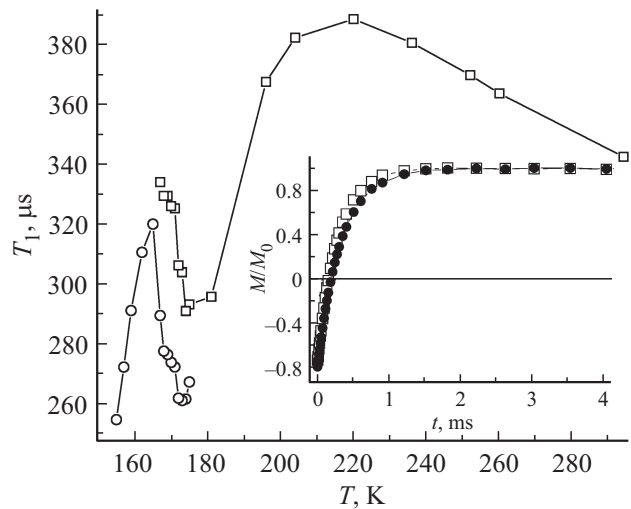


Рис. 5. Температурная зависимость времени T_1 для изотопа ^{71}Ga при охлаждении в магнитном поле 11.7 Т. Квадраты — низкочастотная компонента, кружки — высокочастотная компонента. На вставке показаны кривые восстановления намагниченности для высокочастотной (светлые квадраты) и низкочастотной (темные кружки) компонент спектра ЯМР изотопа ^{71}Ga при температуре 171 К.

компонент спектра галлия, полученных при разложении. Из рис. 3 видно, что высокочастотный пик возрастает по интенсивности при понижении температуры в области расщепления сигнала ЯМР галлия. Данное явление можно рассматривать как перекачку интенсивности из низкочастотного пика в высокочастотный.

На рис. 4 представлена зависимость от температуры сдвига Найта для основной и дополнительной (высокочастотной) компонент спектра ^{71}Ga , полученная при охлаждении.

На рис. 5 изображена зависимость времени продольной релаксации T_1 для ^{71}Ga от температуры в процессе охлаждения. В температурной области расщепления линии ЯМР на две компоненты при помощи разложения спектра ЯМР были получены времена спин-решеточной релаксации для каждой компоненты. Из вставки к рис. 5, на которой изображено восстановление продольной намагниченности для двух компонент сигнала ЯМР изотопа ^{71}Ga при температуре 171 К, видно, что время T_1 для низкочастотной компоненты значительно короче, чем для высокочастотной.

4. Обсуждение

Согласно фазовой диаграмме объемного сплава Ga–In [20], эвтектическая точка при кристаллизации одной из фаз в структуру α -Ga соответствует температуре 288.45 К и концентрации сплава 14.2 at% In и 85.8 at% Ga. Для случая кристаллизации в структуру β -Ga эвтектическая точка соответствует температуре 244.35 К и концентрация сплава в этой точке равна

6.2 at% In и 93.8 at% Ga. Концентрация сплава, исследуемого в настоящей работе, близка к эвтектической точке для кристаллизации в структуру β -Ga.

При охлаждении расщепление линии ЯМР изотопов галлия с перекачкой интенсивности из низкочастотного в высокочастотный пик происходит на фоне замерзания эвтектического сплава. Об этом свидетельствует тот факт, что общая интегральная интенсивность сигнала ЯМР падает (рис. 3). При этом сигнал от ^{115}In уменьшается по интенсивности и исчезает одновременно с низкочастотной компонентой сигнала галлия при температуре 165 К. Высокочастотная компонента сигнала галлия, в свою очередь, исчезает при температуре примерно на 10° ниже. Согласно рис. 3, в температурной области сосуществования двух компонент сигнала ЯМР для галлия высокочастотная компонента соответствует расплаву со столь малым содержанием индия, что его не видно методом ЯМР, а низкочастотная — расплаву с более высоким, регистрируемым методом ЯМР, количеством индия. Как показано на рис. 3, интенсивности низкочастотной и высокочастотной компонент сигнала ЯМР галлия в расплаве Ga–In в порых спадают до нуля при примерно 165 и 155 К соответственно, что означает замерзание сплава. Эти температуры лежат значительно ниже солидуса для объемного сплава Ga–In при кристаллизации как в структуру α -Ga, так и β -Ga [20]. Подчеркнем, что высокочастотная компонента соответствует состоянию расплава, в котором количество индия значительно ниже концентрации индия в объемном расплаве в эвтектических точках для структур α - и β -Ga. Понижение эвтектической температуры и смещение эвтектической точки по концентрации относительно объемного случая было ранее обнаружено для сплава Ag–Pb в пористом угле и для ряда других наноструктурированных сплавов [13].

Из рис. 3 видно, что плавление сплава Ga–In в порых опаловой матрицы начинается при температуре около 240 К, которая значительно ниже солидуса при образовании в процессе кристаллизации объемного сплава фазы со структурой α -Ga [20]. С другой стороны, область плавления сплава в порых близка к температуре солидуса для объемной фазы со структурой β -Ga. Основываясь на этих данных, можно предположить, что основное количество расплава Ga–In в порых опала кристаллизуется в структуру β -Ga.

Возникновение двух компонент сигнала ЯМР от галлия в расплаве Ga–In, введенном в опаловую матрицу, при частичной кристаллизации допускает двойную интерпретацию. Так как концентрация индия в расплаве, соответствующем появлению высокочастотной компоненты, очень низкая, то изменение сдвига Найта может объясняться изменением состава расплава. В пользу данного предположения говорит тот факт, что при замерзании основного количества индия сдвиг Найта появившейся компоненты близок к положению линии чистого галлия в опале. Альтернативное объяснение состоит в том, что причиной расщепления линии ЯМР является ФПЖЖ, который происходит ниже кристаллизации основного количества индия в части жидкого сплава Ga–In с низкой (не регистрируемой методом ЯМР)

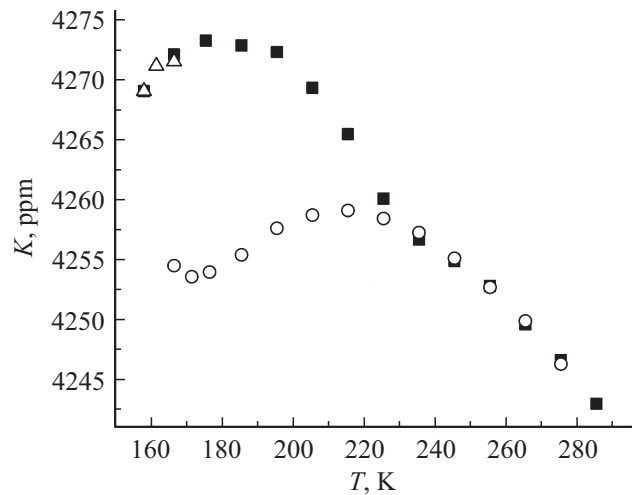


Рис. 6. Зависимость сдвига Найта сигнала ЯМР изотопа ^{71}Ga от температуры в магнитном поле 11.7 Т для температурного цикла с неполной кристаллизацией. Пустые кружки и треугольники — низкочастотная и высокочастотная компоненты соответственно при охлаждении. Темные квадраты — нагрев.

концентрацией индия. Результаты экспериментального исследования [14] и теоретические выкладки [15] свидетельствуют в пользу такой интерпретации.

Отметим, что различие времен релаксации для двух компонент линии ЯМР галлия не противоречит обоим предположениям. Основной вклад в спин-решеточную релаксацию вносят магнитное взаимодействие с электронами проводимости и квадрупольный механизм взаимодействия с полями, возникающими при движении атомов в расплаве [23,24]. Оба взаимодействия чувствительны как к изменению концентрации в расплаве, так и к ФПЖЖ.

Для получения дополнительных аргументов в пользу второго предположения нами были проведены температурные циклы измерений с неполной кристаллизацией расплава. Образец охлаждался до полного исчезновения низкочастотной компоненты сигнала ЯМР от галлия. При этом интенсивность высокочастотной компоненты была достаточно высокой. Затем образец нагревался до комнатной температуры. Результаты измерений для одного из циклов представлены на рис. 6. При нагреве, согласно предположению о концентрационной причине расщепления линии ЯМР галлия, в температурной области плавления закристаллизовавшейся части галлия и индия (около 244 К), которые по нашим данным плавятся почти одновременно (рис. 3), должно было произойти скачкообразное понижение сдвига Найта высокочастотной компоненты до положения низкочастотной компоненты. Однако, как видно из рис. 6, понижение сдвига Найта для высокочастотной компоненты происходит постепенно, без заметного скачка, и он сравнивается с положением основной компоненты при охлаждении примерно на 20° ниже области плавления закристаллизованного галлия и индия. Такое поведение

противоречит первому предположению о природе расщепления линии ЯМР галлия и согласуется со вторым. Гистерезис положения высокочастотной компоненты линии ЯМР ^{71}Ga при охлаждении и нагреве говорит о ФПЖЖ первого рода.

5. Заключение

Таким образом, проведенные исследования методом ЯМР продемонстрировали значительные отличия поведения бинарного сплава Ga–In в порах опала от фазовой диаграммы объемного сплава. Было обнаружено обратимое расслоение расплава в процессе кристаллизации с формированием почти чистого галлия с малой концентрацией индия, нерегистрируемой методом ЯМР, что свидетельствует о сдвиге эвтектической точки. Получены доказательства того, что в этой фазе расплава происходит ФПЖЖ, аналогичный переходу в переохлажденном чистом галлии в порах опала. На основании определения температур плавления галлия и индия в пористой матрице сделан вывод об образовании в эвтектическом сплаве структуры β -Ga.

Список литературы

- [1] K. Ito, C.T. Moynihan, C.A. Angell. *Nature* **398**, 492 (1999).
- [2] F. Mallamace, M. Broccio, C. Corsaro, A. Faraone, D. Majolino, V. Venuti, L. Liu, C.Y. Mou, S.H. Chen. *Proc. Nature Acad. Sci. USA* **104**, 424 (2007)
- [3] H.E. Stanley, O. Mishima. *Nature* **396**, 329 (1998).
- [4] Y. Katayama, Y. Inamura, T. Mizutani, M. Yamakata, W. Utsumi, O. Shimomura. *Science* **306**, 848 (2004).
- [5] I. Saika-Voivod, P.H. Poole, F. Sciortino. *Nature* **412**, 514 (2001).
- [6] G.N. Greaves, M.C. Wilding, S. Fearn, D. Langstaff, F. Kargl, S. Cox, Q.V. Van, O. Majerus, C.J. Benmore, R. Weber, C.M. Martin, L. Hennem. *Science* **322**, 566 (2008).
- [7] A. Cadien, Q.Y. Hu, Y. Meng, Y.Q. Cheng, M.W. Chen, J.F. Shu, H.K. Mao, H.W. Sheng. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 125503 (2013).
- [8] P. Debenedetti, S.A. Rice, A.R. Dinner. *Liquid Polymorphism/* Ed. H.E. Stanley. John Wiley & Sons (2013). 652 p.
- [9] R. Poloni, S. De Panfilis, A. Di Cicco, G. Pratesi, E. Principi, A. Trapananti, A. Filipponi. *Phys. Rev. B* **71**, 184111 (2005).
- [10] L. Bosio. *J. Chem. Phys.* **68**, 1221 (1978).
- [11] S. Ayrihac, M. Gauthier, G. Le Marchand, M. Morand, F. Bergame, F. Decremps. *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 275103 (2015).
- [12] L.H. Xiong, X.D. Wang, Q. Yu, H. Zhang, F. Zhang, Y. Sun, Q.P. Cao, H.L. Xie, T.Q. Xiao, D.X. Zhang, C.Z. Wang, K.M. Ho, Y. Ren, J.Z. Jiang. *Acta Mater.* **128**, 304 (2017).
- [13] C.L. Chen, J.-G. Lee, K. Arakawa, H. Mori. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 083198 (2011).
- [14] C. Tien, E.V. Charnaya, W. Wang, Y.A. Kumzerov, D. Michel. *Phys. Rev. B* **74**, 024116 (2006).
- [15] D.A.C. Jara, M.F. Michelon, A. Antonelli, M. de Koning. *J. Chem. Phys.* **130**, 221101 (2009).
- [16] R. Li, G. Sun, L. Xu. *J. Chem. Phys.* **145**, 054506 (2016).
- [17] F.-Q. Zu. *Metals* **5**, 395 (2015).
- [18] Q. Yu, X.D. Wang, Y. Su, Q.P. Cao, Y. Ren, D.X. Zhang, J.Z. Jiang. *Phys. Rev. B* **95**, 224203 (2017).
- [19] Q. Yu, A.S. Ahmad, K. Stáhl, X.D. Wang, Y. Su, K. Glazyrin, H.P. Liermann, H. Franz, Q.P. Cao, D.X. Zhang, J.Z. Jiang. *Sci. Rep.* **7**, 1139 (2017).
- [20] T.J. Anderson, I. Ansara. *J. Phase Equilibria* **12**, 64 (1991).
- [21] A.L. Pirozerskii, E.V. Charnaya, M.K. Lee, L.J. Chang, A.I. Nedbai, Y.A. Kumzerov, A.V. Fokin, M.I. Samoilovich, E.L. Lebedeva, A.S. Bugaev. *Acoust. Phys.* **63**, 306 (2015).
- [22] E.V. Charnaya, D. Michel, C. Tien, Y.A. Kumzerov, D. Yaskov. *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 5469 (2003).
- [23] E.V. Charnaya, T. Loeser, D. Michel, C. Tien, D. Yaskov, Y.A. Kumzerov. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 097602 (2002).
- [24] E.V. Charnaya, C. Tien, W. Wang, M.K. Lee, D. Michel, D. Yaskov, S.Y. Sun, Y.A. Kumzerov. *Phys. Rev. B* **72**, 035406 (2005).

Редактор Т.Н. Василевская