

12,01

Атомная подвижность в кристаллической фазе наноструктурированного сплава Ga–In со структурой β -Ga

© Д.Ю. Нефедов¹, Е.В. Чарная¹, А.В. Усков¹, А.О. Антоненко¹, Д.Ю. Подорожкин¹, Ю.А. Кумзеров², А.В. Фокин²

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

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

E-mail: iverson89@yandex.ru

Поступила в Редакцию 25 мая 2021 г.

В окончательной редакции 25 мая 2021 г.

Принята к публикации 9 июня 2021 г.

Эвтектический сплав галлия и олова является перспективным материалом для использования в современной микроэлектронике, медицинской диагностике и гибкой робототехнике. В связи с новыми применениями сплава Ga–In, значительный интерес вызывают исследования влияния понижения размеров на свойства этого сплава. В настоящей работе приводятся результаты исследования методом ЯМР атомной подвижности в сегрегированной кристаллической фазе наноструктурированного сплава Ga–In, обогащенной галлием. Сплав с концентрацией 94 at.% Ga и 6 at.% In был введен в поры опаловой матрицы. Показано, что обогащенная галлием фаза имела структуру β -Ga. Проведены измерения температурной зависимости скорости ядерной спин-решеточной релаксации галлия. Разделены вклады магнитного дипольного и электрического квадрупольного механизмов релаксации. Рассчитано изменение с температурой времени корреляции атомного движения и оценена энергия активации.

Ключевые слова: Ga–In сплав, наноконфайнмент в опале, сегрегированная фаза со структурой β -Ga, ЯМР, спин-решеточная релаксация галлия, атомная подвижность.

DOI: 10.21883/FTT.2021.10.51459.124

1. Введение

В последнее время вырос интерес к сплавам галлия, в первую очередь, к бинарному сплаву галлия с индием и к тройному сплаву галлия с индием и оловом (галлинстану), что связано с открывшимися перспективами использования этих сплавов в современной микроэлектронике, медицинской диагностике и гибкой робототехнике [1–4]. Сплавы Ga–In и галлинстан отвечают потребностям новых технологий в разработке эластичных элементов, не меняющих своих свойств при механических деформациях. Они обладают высокой электропроводностью и низкой вязкостью. Кроме того, сплавы галлия малотоксичны и находятся в жидком состоянии при комнатной температуре. Новые использования сплавов галлия подразумевают изготовление элементов в виде тонких пленок и проводов, а также дендритных структур. Тенденция к миниатюризации стимулирует развитие исследований влияния понижения размеров на свойства сплавов галлия.

Наноструктурирование может приводить к значительному изменению различных характеристик металлов и сплавов, в том числе, к замедлению атомной подвижности в металлических расплавах [5–8], к структурным изменениям в жидких металлах и сплавах (фазовому переходу жидкость–жидкость) [9–11], смещениям линий солидуса и ликвидуса [9,12], размерным эффектам в

сверхтонком электрон-ядерном взаимодействии [13–14]. Для наноструктурированного чистого галлия, склонного к полиморфизму в объеме, наблюдалось образование новых кристаллических модификаций и стабилизация фаз, метастабильных в объеме [15–17]. Следует ожидать, что в результате наноструктурирования в эвтектических сплавах галлия при кристаллизации будут также формироваться сегрегированные фазы со структурой, отличной от структуры стабильного в объеме α -Ga. Действительно, для сплава Ga–In, введенного в силикатные нанопористые матрицы (пористые стекла и опалы), акустические исследования и ЯМР выявили сложный характер кристаллизации и плавления, свидетельствующий об образовании нескольких кристаллических фаз [7,9,18]. Для сплава Ga–In в опаловой матрице, имеющего состав, сходный с составом галлий-индиевого сплава, исследованного в настоящей работе, было продемонстрировано образование сегрегированной кристаллической фазы со структурой β -Ga и показана ее стабилизация [19]. При этом простая петля гистерезиса между плавлением и кристаллизацией и значительное понижение температурной области плавления свидетельствовали об отсутствии фазы со структурой α -Ga.

В настоящей работе представлены результаты наших исследований атомной подвижности в кристаллической фазе со структурой β -Ga, сегрегированной при кристаллизации сплава Ga–In в порах опаловой матрицы.

2. Образцы и эксперимент

Исходная опаловая матрица представляет собой плотную кубическую упаковку одинаковых шаров из аморфного кремнезема. Диаметр шаров по данным атомной силовой микроскопии равняется 260 nm. Между шарами имеется два вида пор — октаэдрических и тетраэдрических, образующих связанную сетку. Размеры октаэдрических и тетраэдрических пор в идеальной кубической упаковке, определяемые как диаметры вписанных в пустоты сфер, составляют 0.414 и 0.225 диаметра шаров соответственно. Однако в процессе спекания опаловые поры могут несколько уменьшиться.

Бинарный сплав Ga–In вводился в опаловую матрицу в жидком состоянии под давлением до 10 kbar. Концентрации галлия и индия в сплаве равнялись 94 at.% Ga и 6 at.% In. Заполнение пор достигало 80%, как было найдено по взвешиванию пустой и заполненной опаловой матрицы. Для исследований методом ЯМР из заполненной сплавом опаловой матрицы был вырезан образец в виде параллелепипеда $3 \times 3 \times 6$ mm. Поверхность образца была тщательно очищена от объемного сплава.

Согласно фазовой диаграмме при кристаллизации объемного сплава Ga–In образуются две фазы, обогащенная индием фаза со структурой объемного индия и фаза, состоящая в основном из галлия, со структурой α -Ga [20]. Температура солидуса при формировании структуры α -Ga равна 288.5 K, а эвтектическая точка соответствует составу сплава с концентрацией индия 14.2 at.%. Эвтектическая точка смещается к 6.2 at.% In и линия солидуса понижается до 244.4 K в случае, когда формируется метастабильная структура β -Ga. Таким образом, сплав, исследуемый в настоящей работе, имел состав, близкий к эвтектической точке в объемном сплаве при формировании фазы со структурой β -Ga.

Измерения спектров ЯМР и скорости ядерной спин-решеточной релаксации изотопов галлия ^{71}Ga и ^{69}Ga проводились на спектрометре Avance 400 фирмы Bruker в магнитном поле 9.4 T с использованием датчика широких линий НРВВНТ. Скорость изменения температуры при нагреве и охлаждении не превышала 0.5 K/min. После стабилизации температуры образец дополнительно выдерживался 20 min перед началом измерений. Для наблюдения сигналов ЯМР от жидкого сплава использовалось возбуждение свободной прецессии 90-градусным импульсом. Для наблюдения сигналов от твердой фазы возбуждалось солид-эхо последовательностями из двух 90-градусных импульсов. Для измерения скорости релаксации использовалась методика восстановления сигнала ЯМР после инверсии (inversion recovery).

3. Результаты и обсуждение

В объемном сплаве Ga–In, содержащем 6 at.% In, при формировании обогащенной галлием фазы со струк-

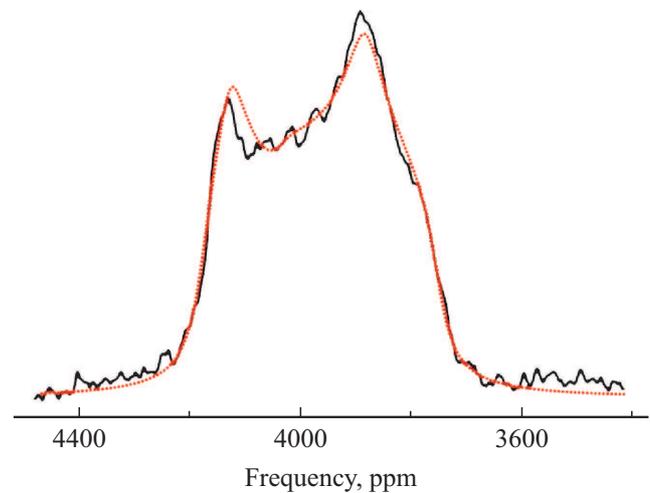


Рис. 1. Линия ЯМР изотопа галлия ^{71}Ga для сегрегированной кристаллической фазы со структурой β -Ga в сплаве Ga–In в порах опаловой матрицы при 222 K. Сплошная линия — эксперимент, пунктирная линия — подгонка.

турой α -Ga температура ликвидуса заметно отличается от температуры солидуса и приблизительно равна 295.5 K [20]. В случае кристаллизации фазы со структурой β -Ga температуры ликвидуса и солидуса близки друг к другу. Поскольку в условиях наноконфайнмента линии солидуса и ликвидуса для сплава Ga–In смещаются к низким температурам [9,18], можно предположить, что исследуемый сплав Ga–In в порах опаловой матрицы находится в полностью расплавленном состоянии при комнатной температуре. Это предположение подтверждается отсутствием существенной температурной зависимости интенсивности сигнала ЯМР изотопов галлия от жидкой фазы в интервале от комнатной температуры до 330 K.

Для контроля процесса кристаллизации сплава в порах ниже комнатной температуры мы использовали измерения интенсивности линии ЯМР от жидкого сплава для изотопа ^{71}Ga , так как для этого изотопа с меньшим ядерным квадрупольным моментом и большим гиромагнитным отношением сигналы ЯМР характеризуются лучшим отношением сигнал–шум. При понижении температуры от комнатной интенсивность сигнала ЯМР ^{71}Ga от жидкого сплава начинает значительно уменьшаться при 170 K и равняется нулю при 155 K, что указывает область кристаллизации обогащенной галлием фазы. Широкие линии ЯМР изотопов ^{71}Ga и ^{69}Ga от твердой фазы появляются около 160 K. Эти линии имеют вид порошковых спектров для центрального перехода, что согласуется с различной ориентацией кристаллографических осей в наночастицах в порах. Линии ЯМР при нагреве видны до 240 K. Вблизи этой температуры происходит быстрое плавление сплава в порах. Пример порошковой линии ^{71}Ga при 222 K показан на рис. 1. Линии ЯМР изотопов галлия для твердого сплава были аппроксимированы с помощью программного обеспе-

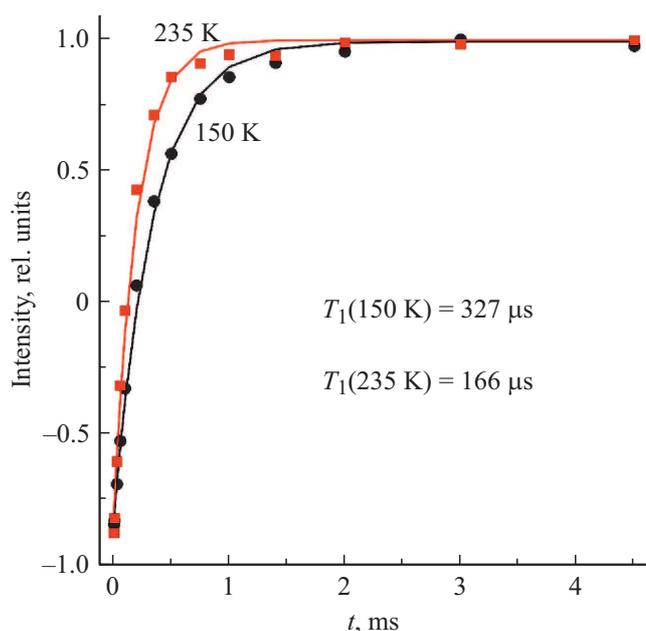


Рис. 2. Восстановление линии ЯМР ^{71}Ga после инверсии при 150 К (кружки) и 235 К (квадраты). Сплошные линии — экспоненциальные зависимости.

чения спектрометра Avance 400. Аппроксимация дала значения изотропного сдвига и квадрупольной константы C_q . Параметр асимметрии был равен 0,3, что согласуется с моноклинной симметрией β -Ga. Зависимости от температуры для изотропного сдвига и квадрупольных констант для изотопов галлия ^{71}Ga и ^{69}Ga приведены в работе [19]. Полученные значения квадрупольной константы близки к соответствующим значениям, полученным в [21] из наблюдения ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) в объемном твердом Ga для β -Ga. Тогда как квадрупольные константы для изотопов галлия в α -Ga имеют значительно большие величины [22]. Таким образом, при кристаллизации сплава Ga–In с концентрацией 6 ат.% In в порах опаловой матрицы формируется фаза со структурой β -Ga.

Спиновая релаксация исследовалась нами для изотопа ^{71}Ga , так как для удовлетворительного качества регистрации сигналов ЯМР для изотопа ^{69}Ga требовалось значительно большее количество накоплений. Исследования восстановления линии ЯМР показали, что зависимость интенсивности от времени в пределах экспериментальной погрешности описывается одной экспонентой в температурном диапазоне от 125 до 240 К. Примеры кривых восстановления линии ЯМР при двух температурах показаны на рис. 2. Рассчитанные значения скорости ядерной спин-решеточной релаксации $1/T_1$ приведены на рис. 3. При низких температурах обратное время релаксации линейно зависит от температуры. Однако, начиная с 215 К, наблюдается значительное отклонение от линейной зависимости в сторону увеличения скорости релаксации.

Ядерная спин-решеточная релаксация квадрупольных ядер (ядер, имеющих ненулевой электрический квадрупольный момент) в проводниках осуществляется за счет двух основных вкладов: за счет взаимодействия ядерных магнитных моментов с электронами проводимости и за счет взаимодействия ядерных квадрупольных моментов с динамическими градиентами электрических полей, возникающих из-за движения атомов [5,23]. При низких температурах движение атомов замедляется и квадрупольный вклад в ядерную релаксацию становится несущественным. Обратное время магнитной дипольной релаксации прямо пропорционально температуре [23].

Данные, приведенные на рис. 3, показывают, что для фазы со структурой β -Ga магнитная дипольная релаксация доминирует ниже 215 К. Температурная зависимость времени релаксации подчиняется уравнению

$$1/T_{lm}(T) = AT, \quad (1)$$

где $A = 21 \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Выше 215 К становится существенным вклад квадрупольного механизма релаксации. Квадрупольная релаксация для спина 3/2 в общем случае не является экспоненциальной [24]. Однако, как показано в [25], восстановление линии ЯМР близко к экспоненциальному, что соответствует результатам проведенных измерений и оправдывает использование времени релаксации для представления экспериментальных данных во всем температурном диапазоне исследований (рис. 3).

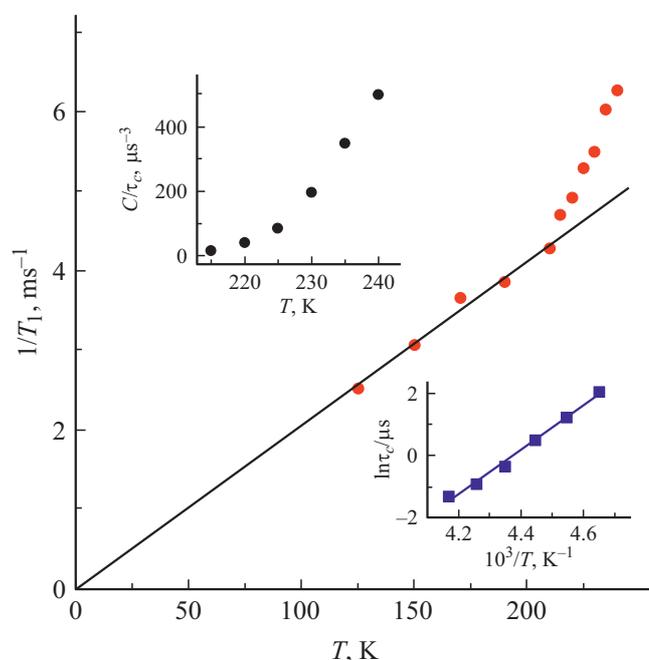


Рис. 3. Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации $1/T_1$ изотопа галлия ^{71}Ga . Прямая линия показывает прямо пропорциональную зависимость ниже 215 К. Верхняя вставка — зависимость от температуры отношения C/τ_c . Нижняя вставка — аррениусовский график для времени корреляции атомного движения

Восстановление со временем t линии ЯМР за счет вкладов магнитной дипольной и электрической квадрупольной релаксации описывается выражением [5]

$$I(t) = 1 - b \exp\left(-\frac{t}{T_{lm}}\right) \left[0.8 \exp\left(-\frac{C\tau_c t}{1 + 4\omega_0^2\tau_c^2}\right) + 0.2 \exp\left(-\frac{C\tau_c t}{1 + 4\omega_0^2\tau_c^2}\right) \right], \quad (2)$$

где $I(t)$ — интенсивность линии ЯМР, C — константа, пропорциональная квадрату квадрупольного момента и равная $C = 2\pi^2 C_q^2 (1 + \eta^2/3)/5$, τ_c — время корреляции атомного движения, ω_0 — ларморовская частота, b — численный коэффициент, учитывающий неполную инверсию линии ЯМР. Для твердого сплава следует ожидать, что произведение $\omega_0\tau_c \gg 1$. В приближении медленного атомного движения выражение (2) преобразуется к виду

$$I(t) = 1 - b \exp\left(-\frac{t}{T_{lm}}\right) \left[0.8 \exp\left(-\frac{C}{\tau_c} \frac{t}{4\omega_0^2}\right) + 0.2 \exp\left(-\frac{C}{\tau_c} \frac{t}{\omega_0^2}\right) \right]. \quad (3)$$

Аппроксимируя экспериментальные кривые восстановления линии ЯМР после насыщения при температурах выше 215 К выражением (3) можно вычислить отношение $C\tau_c$ в зависимости от температуры, учитывая, что $\omega_0/2\pi = 122$ МГц и время магнитной релаксации находится из уравнения (1). График зависимости C/τ_c от температуры представлен на верхней вставке к рис. 3.

Используя для расчета C найденные в [19] значения C_q , мы вычислили времена корреляции атомного движения τ_c в зависимости от температуры. Результаты представлены на нижней вставке к рис. 3. Квадрупольная константа C_q слабо меняется в интервале от 215 до 240 К, тем не менее, ее зависимость от температуры была учтена при получении τ_c .

Атомное движение имеет термоактивационный характер и время корреляции описывается формулой

$$\tau_c = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (4)$$

где E_a — энергия активации, k_B — постоянная Больцмана и τ_0 — время корреляции в высокотемпературном пределе. График зависимости $\ln \tau_c$ от $1/T$ в соответствии с (4) представляет собой прямую линию (нижняя вставка на рис. 3), наклон которой дает значение энергии активации $E_a = 7200$, $K = 0.62$ эВ.

Диффузия в твердом объемном галлии или сплаве Ga–In со структурой β -Ga ранее не исследовалась. Поэтому полученные нами результаты можно сравнить только с данными по диффузии в других твердых металлах. Найденное нами время корреляции $\tau_c = 0.27 \mu\text{s}$ при 240 К лежит в диапазоне значений, наблюдавшихся

для объемных металлов и сплавов ниже температуры плавления [26]. Для объемного α -Ga время корреляции, оцененное из коэффициента диффузии [27], при температуре, близкой к температуре плавления, более чем на два порядка больше, чем величина τ_c при 240 К, полученная в настоящей работе. С другой стороны, подвижность атомов натрия в монокристалле вблизи плавления [28] на два порядка выше, чем получено нами для наноструктурированной фазы с симметрией β -Ga при 240 К. Таким образом, следует предположить, что наноструктурирование не приводит к значительным особенностям атомной подвижности в твердой фазе со структурой β -Ga.

4. Заключение

Для исследования атомной подвижности в твердой сегрегированной фазе наноструктурированного сплава Ga–In со структурой β -Ga нами были проведены измерения скорости ядерной спин-решеточной релаксации для изотопа ^{71}Ga . Измерения показали, что в температурном интервале от 215 до 240 К релаксация обусловлена двумя основными механизмами: взаимодействием магнитных моментов ядер с электронами проводимости и взаимодействием ядерных квадрупольных моментов с динамическими градиентами электрических полей, возникающих при движении ионов. В этом интервале температур время корреляции изменялось от 7.9 до 0.27 μs . Рассчитана энергия активации атомного движения.

Финансирование работы

Авторы благодарят РФФ, грант 21-72-20038, за финансовую поддержку. Измерения проводились на оборудовании Ресурсного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Tavakoli, M.H. Malakooti, H. Paisana, Y. Ohm, D.G. Marques, P.A. Lopes, A.P. Piedade, A.T. de Almeida, C. Majidi. *Adv. Mater.* **30**, 1801852 (2018).
- [2] L.-Y. Zhou, Q. Gao, J.-F. Zhan, C.-Q. Xie, J.-Z. Fu, Y. He. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 23208 (2018).
- [3] M.D. Dickey. *Adv. Mater.* **29**, 1606425 (2017).
- [4] S. Liu, K. Sweatman, S. McDonald, K. Nogita, *Materials* **11**, 1384 (2018).
- [5] E.V. Charnaya, T. Loeser, D. Michel, C. Tien, D. Yaskov, Yu.A. Kumzerov. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 097602 (2002).
- [6] E.V. Charnaya, C. Tien, M.K. Lee, Yu.A. Kumzerov. *Phys. Rev. B* **75**, 212202 (2007).
- [7] E.V. Charnaya, C. Tien, M.K. Lee, Yu.A. Kumzerov. *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 195108 (2010).

- [8] D.Y. Podorozhkin, E.V. Charnaya, M.K. Lee, L.J. Chang, J. Haase, D. Michel, Yu.A. Kumzerov, A.V. Fokin. *Ann. Phys.* **527**, 248 (2015).
- [9] D.Y. Nefedov, D.Y. Podorozhkin, E.V. Charnaya, A.V. Uskov, J. Haase, Y.A. Kumzerov, A.V. Fokin. *J. Phys.: Condens. Matter* **31**, 255101 (2019).
- [10] Д.Ю. Нефедов, Е.В. Чарная, А.В. Усков, Д.Ю. Подорожкин, А.О. Антоненко, J. Haase, Ю.А. Кумзеров. *ФТТ* **61**, 169 (2019).
- [11] C. Tien, E.V. Charnaya, W. Wang, Y.A. Kumzerov, D. Michel. *Phys. Rev. B* **74**, 024116 (2006).
- [12] C.L. Chen, J.-G. Lee, K. Arakawa, H. Mori. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 083108 (2011).
- [13] C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, Y.A. Kumzerov. *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 106217 (2007).
- [14] А.В. Усков, Д.Ю. Нефедов, Е.В. Чарная, Д.Ю. Подорожкин, А.О. Антоненко, J. Haase, D. Michel, M.K. Lee, L.J. Chang, Ю.А. Кумзеров, А.В. Фокин, А.С. Бугаев. *ФТТ* **59**, 2452 (2017).
- [15] E.V. Charnaya, C. Tien, M.K. Lee, Y.A. Kumzerov. *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 455304 (2009).
- [16] M.K. Lee, C. Tien, E.V. Charnaya, H.-S. Sheu, Y.A. Kumzerov. *Phys. Lett. A* **374**, 1570 (2010).
- [17] C. Tien, C.S. Wur, K.J. Lin, J.S. Hwang, E.V. Charnaya, Y.A. Kumzerov. *Phys. Rev. B* **54**, 11880 (1996).
- [18] 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.* **62**, 306 (2016).
- [19] D.Yu. Nefedov, E.V. Charnaya, A.V. Uskov, A.O. Antonenko, D.Yu. Podorozhkin, J. Haase, Y.A. Kumzerov, A.V. Fokin. *Appl. Magn. Res.* In Press.
- [20] T.J. Anderson, I. Ansara. *J. Phase Equilib.* **12**, 64 (1991).
- [21] S.L. Segel, R.D. Heyding, E.F.W. Seymour. *Phys. Rev. Lett.* **28**, 970 (1972).
- [22] M.V. Valic, D.L. Williams. *J. Phys. Chem, Solids* **30**, 2337 (1969).
- [23] J.M. Titman. *Phys. Rep.* **33**, 1 (1977).
- [24] P.S. Hubbard. *J. Chem. Phys.* **53**, 985 (1970).
- [25] T. Tokuhiko. *J. Magn. Res.* **76**, 22 (1988).
- [26] H. Mehrer. *Diffusion in Solids. Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes.* Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2007). 651 p.
- [27] A.C. Carter, C.G. Wilson. *J. Phys. D* **1**, 515 (1968).
- [28] J.N. Mundy. *Phys. Rev. B* **3**, 2431 (1971).

Редактор Д.В. Жуманов