

УДК 548.5.01,534.86

## АКУСТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ИНДИЙ-ГАЛЛИЕВЫХ СПЛАВАХ, ВНЕДРЕННЫХ В ПОРЫ МЕЗОПОРИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ МАТРИЦ

© 2020 г. А. Л. Пирозерский<sup>1</sup>, \*, Е. В. Чарная<sup>1</sup>, А. И. Недбай<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: piroz@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.12.2019 г.

После доработки 20.01.2020 г.

Принята к публикации 26.02.2020 г.

Приводятся результаты ультразвуковых исследований особенностей плавления и кристаллизации эвтектических сплавов In–Ga с долей индия 6, 9 и 15 ат. % в пористых стеклах с размером пор 7 нм. Выявлено влияние условий ограниченной геометрии и состава сплава на образование различных кристаллических фаз галлия и температурные интервалы плавления. В случае сплава с долей индия 9 ат. % обнаружены неизвестные ранее высокотемпературные фазы галлия.

DOI: 10.31857/S0367676520060216

### ВВЕДЕНИЕ

Исследование влияния размерных эффектов и условий ограниченной геометрии на фазовые переходы (ФП) плавления и кристаллизации представляется важным как для фундаментальной физики, так и для возможных практических применений ([1–4] и ссылки в них). Для изолированных малых частиц размерный сдвиг температур ФП хорошо описывается термодинамическими моделями, предсказывающими линейную зависимость величины сдвига от обратного размера частицы. Для наночастиц в условиях ограниченной геометрии (то есть в случае, когда они расположены в порах некоторой матрицы), описание ФП является более сложным из-за взаимодействия частиц со стенками матрицы и между собой. К настоящему времени плавление и кристаллизация в нанопорах исследованы для достаточно широкого круга материалов, в частности, для органических [5] и неорганических [6] жидкостей и легкоплавких металлов [7–9]. В исследованиях использовались различные методы, включая дифференциальную сканирующую калориметрию, ядерный магнитный резонанс (ЯМР), методы рентгеновской дифракции, рассеяния нейтронов, ультразвуковой спектроскопии и др. Были выявлены характерные особенности ФП, общие для многих материалов: размерный сдвиг температур ФП, выраженный гистерезис между плавлением и кристаллизацией, размытие ФП, возрастающее с уменьшением размера частиц.

Для отдельных материалов наблюдались специфические особенности. В частности, для гал-

лия в нанопорах [10, 11] в зависимости от геометрии и размеров пор, степени заполнения пор галлием могла формироваться стабильная в объеме  $\alpha$ -фаза, метастабильные  $\beta$ - и  $\delta$ -фазы и не наблюдавшиеся в объеме при нормальном давлении  $\iota$ -,  $\kappa$ - и  $\lambda$ -фазы в различных сочетаниях.

В то же время для бинарных и многокомпонентных систем, в частности, для эвтектических сплавов, особенности плавления и кристаллизации в нанопорах изучены недостаточно. Если состав сплава отличается от эвтектического, то уже в объемном образце плавление и кристаллизация происходят в некотором температурном интервале. Для сплава в нанопорах ширина и положение этого интервала могут изменяться как вследствие размерных эффектов, так и из-за взаимодействия наночастиц со стенками матрицы и между собой. Если хотя бы один из компонентов сплава имеет склонность к полиморфизму, как это имеет место в случае галлия, ситуация оказывается еще более сложной. Кристаллическая структура, стабильность и относительное количество образующихся фаз может зависеть, вообще говоря, от размера пор, геометрии сетки пор и материала пористой матрицы. При этом каждой из образующихся в порах фаз будет соответствовать свой интервал плавления. Кроме того, при изменении температуры могут происходить твердотельные структурные ФП.

К настоящему времени в лаборатории квантовой акустики и ультразвуковой спектроскопии кафедры ФТТ физического факультета СПбГУ

проведены исследования плавления и кристаллизации наноструктурированных индий-галлиевых сплавов различного состава [12–15]. В основном исследования проводились ультразвуковыми методами, в работе [14] дополнительно применялся метод ЯМР. В работе [12] исследовался сплав состава 10 ат. % In и 90 ат. % Ga в пористом стекле с размером пор 8 нм. На температурной зависимости скорости ультразвука наблюдались двойные петли гистерезиса, что объяснялось образованием при замерзании сплава в порах кристаллической смеси, содержащей  $\alpha$ - и  $\beta$ -Ga. Как и в случае чистого галлия [11], происходила стабилизация  $\beta$ -фазы галлия. В работе [13] изучались плавление и кристаллизация четырех индий-галлиевых сплавов с долей индия 4, 6, 9 и 15 ат. % (здесь и далее сплавы указанного состава будут обозначаться In4–In15 соответственно), внедренных в широкопористые стекла (ШПС) со средним размером пор 18 нм. В работе [14] ультразвуковыми методами исследовались сплавы того же состава в порах синтетических опалов, а в работе [15] – сплав In4 в пористом стекле с размером пор 7 нм. Результаты ультразвуковых измерений, полученные в [13–15], обсуждаются ниже. Результаты ЯМР-измерений в [14] существенно отличались от акустических как по положению интервалов плавления/кристаллизации, так и по их количеству, что было объяснено различием температурных режимов измерений.

В настоящей работе представлены результаты акустических исследований плавления сплавов In6, In9, In15, внедренных в пористые стекла с размером пор 7 нм. В совокупности с результатами [13–15] полученные данные дают информацию о ФП плавление/кристаллизация для индий-галлиевых сплавов четырех составов в пористых матрицах трех типов в произвольном сочетании, что позволяет разделить влияние состава сплава и параметров сетки пор. Для удобства сравнения ниже будут представлены данные для всех двенадцати образцов, которые обозначены указанием типа матрицы и обозначения сплава, например ШПС-In9.

Следует отметить, что акустические методы играют важную роль в исследованиях фазовых переходов, как в объемных, так и в наноструктурированных материалах. Температурные зависимости скорости и затухания акустических волн различных типов и поляризаций дают важную информацию о характеристиках ФП, в частности, о температурных интервалах переходов, степени их размытия, об образовании в порах различных кристаллических модификаций. Среди других методов исследования акустические методы имеют ряд преимуществ, связанных с широкими возможностями выбора тех или иных температурных режимов измерений, быстротой по-

лучения данных при фиксированной температуре и высокой точностью измерений.

## ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

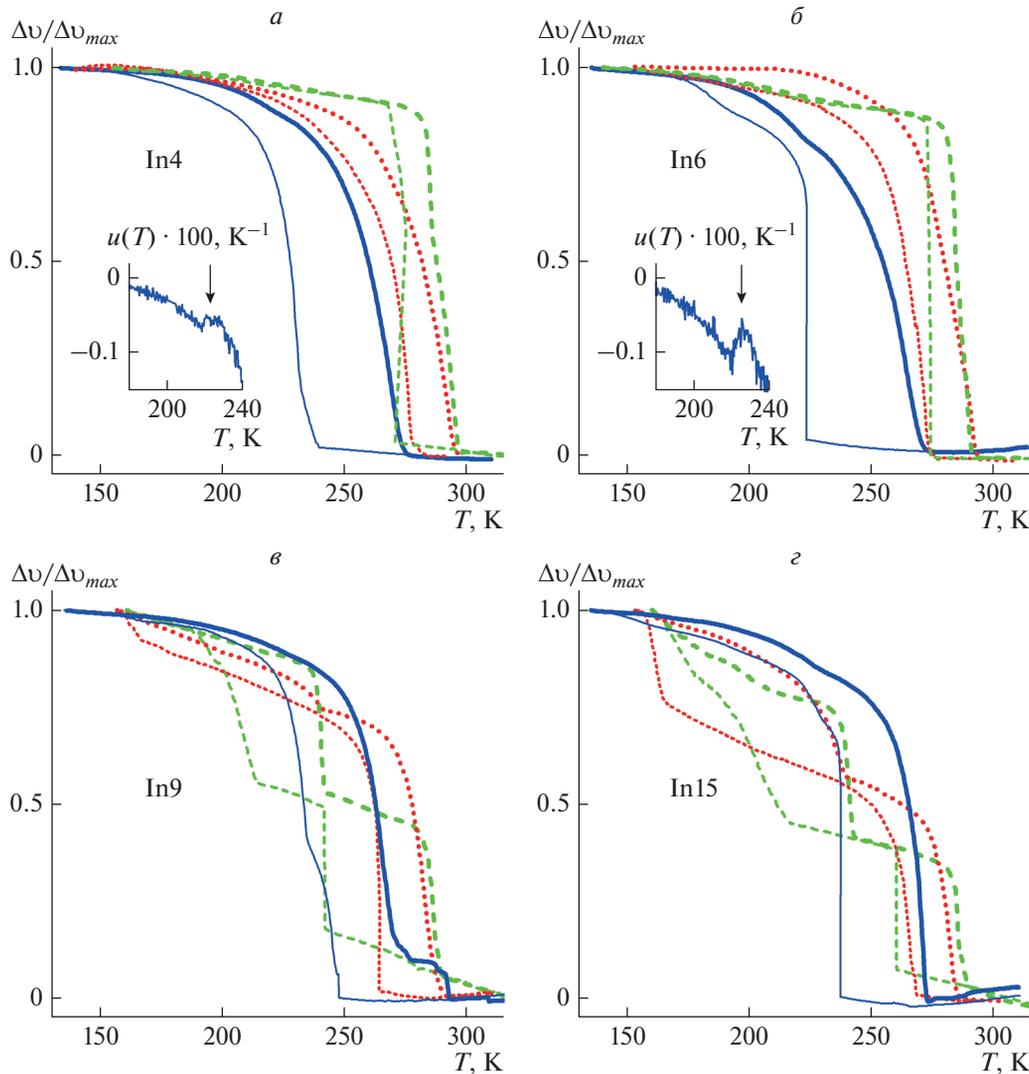
Пористые стекла со средним размером пор 7 нм (далее обозначаемые МПС) были изготовлены путем термообработки заготовок натрий-боросиликатного стекла специального состава с последующим травлением в растворе соляной кислоты. Размеры пор определялись методом сорбции–десорбции азота.

Используемые для приготовления нанокмозитов индий-галлиевые сплавы, обозначаемые, как указано выше, In6, In9 и In15, в соответствии с долей индия, выраженной в ат. %, вводились в поры в расплавленном состоянии под давлением до 9 кбар. Из полученных нанокмозитов вырезались образцы в виде параллелепипедов размерами около  $4 \times 5 \times 5$  мм.

Измерения скорости ультразвука в исследуемых образцах проводились модифицированным импульсно-фазовым методом [16] на продольных волнах с частотой 7 МГц. Мы применяли одноимпульсный вариант акустического тракта с двумя звукопроводами, разработанный ранее [17] для сильно поглощающих образцов. Два когерентных сигнала, соответствующих ультразвуковым импульсам, – прошедшему через исследуемый образец один раз и отраженному от передней грани образца, – оцифровывались с помощью быстродействующего двухканального аналого-цифрового преобразователя с одновременной выборкой по каналам. Дальнейшую обработку сигналов производили в цифровой форме с использованием дискретного преобразования Фурье.

Основная погрешность данного метода заключается в различии времен распространения ультразвуковых импульсов в двух звукопроводах, вызванном несовпадением их длин, различием акустических характеристик материала звукопроводов и разницей температурных профилей в них. Для устранения этой погрешности в каждой температурной точке измерения проводили дважды с переключением излучающего/принимающего и только принимающего пьезопреобразователя. Остаточная погрешность измерения скорости составляла величину порядка  $10^{-3}$ , чувствительность – не хуже  $10^{-4}$ .

Температурные зависимости относительного изменения скорости ультразвука  $\Delta v = (v - v_0)/v_0$ , где  $v$  и  $v_0$  – скорости ультразвука при текущей и начальной температуре соответственно, измерялись в режимах непрерывного нагрева и охлаждения со скоростью около  $0.5 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ .



**Рис. 1.** Температурные зависимости относительного изменения скорости ультразвука при полных температурных циклах для всех исследованных образцов нанокомпозитов. Панель *a* – сплав In4, *б* – In6, *в* – In9, *г* – In15. Сплошные синие линии – нанокомпозиты на основе МПС, штриховые зеленые – на основе опаловых матриц, красные пунктирные – на основе ШПС. Тонкие линии – охлаждение, жирные – нагрев. Вставки на панелях *a* и *б* – температурные зависимости производной относительного изменения скорости по температуре при нагреве в образцах МПС-In4 и МПС-In6 соответственно. Стрелками указаны акустические аномалии.

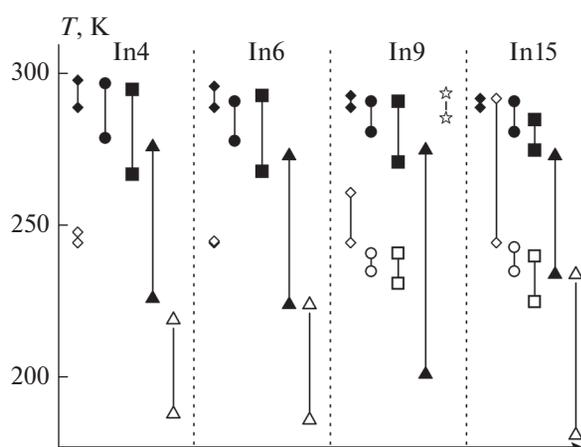
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При акустических измерениях фазовым переходам плавление и кристаллизация соответствуют области нелинейного или резкого изменения скорости ультразвука, вне которых температурная зависимость скорости с хорошей точностью является линейной. Если доля вещества той или иной кристаллической фазы невелика, плавление и кристаллизация могут проявляться лишь в виде небольших изменений кривизны температурной зависимости скорости.

На рис. 1 сплошными линиями показаны температурные зависимости нормированного

относительного изменения скорости ультразвука  $\Delta v / \Delta v_{max}$  в образцах нанокомпозитов на базе МПС, измеренные при охлаждении и последующем нагреве в температурных интервалах, перекрывающих области кристаллизации и плавления сплава в порах и объемного сплава (здесь  $\Delta v_{max}$  – максимальное относительное изменение скорости ультразвука в ходе измерений). Дополнительно на рис. 1 представлены соответствующие зависимости для композитов на основе широкопористых стекол и синтетических опалов по данным работ [13] и [14] соответственно.

В случае образца МПС-In4 (рис. 1*a*, по данным [15]) наблюдалась простая одинарная петля ги-



**Рис. 2.** Интервалы плавления объемных сплавов Ga-In и сплавов в составе нанокмпозитов. Ромбы — объемные сплавы. Кружки, квадраты, треугольники — сплавы в порах опаловых матриц, ШПС и МПС, соответственно. Заштрихованные символы соответствуют сплавам, кристаллизовавшимся с образованием  $\alpha$ -Ga, незаштрихованные — с образованием  $\beta$ -Ga. Звездочки соответствуют высокотемпературным фазам галлия, не существующим в объемных образцах.

стерезиса. Это означает, что при охлаждении в порах образуется кристаллическая смесь, содержащая в основном одну фазу галлия. Учитывая, что температура окончания плавления достаточно близка к температуре ликвидуса объемного сплава In4 в случае образования  $\alpha$ -Ga и существенно превышает температуру ликвидуса в случае образования  $\beta$ -Ga, естественно считать, что эта фаза является  $\alpha$ -фазой. При этом размерный сдвиг температуры окончания плавления достигает 22 К, что примерно в 7 раз больше, чем в образце ШПС-In4. Поскольку отношение средних размеров пор ШПС и МПС составляет  $\sim 2.5$ , это означает, что для температуры ликвидуса не выполняется закон линейной зависимости сдвига температур ФП от обратного размера пор, по-видимому, из-за возрастающей роли взаимодействия со стенками пор. В то же время на ветви нагрева температурной зависимости скорости ультразвука при  $\sim 230$  К имеется аномалия в виде небольшого изгиба, которая более заметна на графике первой производной относительного изменения скорости по температуре  $u(T) \equiv v_0^{-1} d\Delta v/dt$ , см. вставку на рис. 1а. Ее можно объяснить формированием (при кристаллизации сплава в порах) небольшой доли  $\beta$ -Ga. Указанный стрелкой участок постоянства производной в таком случае соответствует температурному интервалу между окончанием плавления  $\beta$ -Ga и началом плавления  $\alpha$ -Ga.

В случае образца МПС-In6 при охлаждении кристаллизация большей части сплава происходит скачком при  $\sim 224$  К. Далее, при  $\sim 193$  К имеется точка перегиба, отвечающая кристаллизации

сплава с образованием  $\beta$ -Ga. На кривой нагрева имеется четко выраженная аномалия при тех же температурах, что и в образце МПС-In4. График температурной зависимости  $u(T)$  (вставка на рис. 1б) свидетельствует о частичном перекрытии интервалов плавления  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз.

Для образца МПС-In9 петля гистерезиса имела сложную форму. На ветви охлаждения имелись два излома; на ветви нагрева, после окончания плавления большей части сплава, кристаллизовавшегося с образованием  $\alpha$ -Ga, при  $\sim 269.5$  К наблюдался излом. Затем, при  $\sim 277$  К наблюдался второй излом, после которого, до  $\sim 287$  К скорость практически не менялась. При  $\sim 287$  и  $\sim 292$  К происходило скачкообразное уменьшение скорости ультразвука и плавление завершалось. Такая температурная зависимость предполагает существование одной или нескольких фаз галлия (называемых далее высокотемпературными), интервал плавления которых лежит выше, чем для  $\alpha$ -фазы. В объемных сплавах такие фазы не существуют. Можно предположить, что одна из них является тетрагональной фазой галлия, обнаруженной в работе [18]. Для проверки этой гипотезы и определения параметров других высокотемпературных фаз необходимы исследования методами рентгеновской дифракции.

В случае образца МПС-In15 при термоциклировании в течение нескольких циклов наблюдалась заметная эволюция формы петли гистерезиса, тогда как для остальных образцов она стабилизировалась уже на втором цикле. Представленный на рис. 1г график соответствует третьему циклу. Форма петли гистерезиса похожа на ту, что наблюдалась в случае образца МПС-In6. При охлаждении кристаллизация большей части сплава происходила скачком. При нагреве наблюдалась аномалия, связанная с плавлением  $\beta$ -Ga.

Для наглядной демонстрации влияния условий ограниченной геометрии на процессы плавления индий-галлиевых сплавов и сравнения полученных результатов с данными [13–15] на рис. 2 показаны температурные интервалы плавления объемных сплавов, определенные по фазовой диаграмме из работы [19], и наноструктурированных сплавов в порах опаловых матриц, ШПС, и МПС. Из рис. 2 видно, что для всех образцов интервалы плавления сплавов, кристаллизующихся с образованием  $\alpha$ -Ga, существенно шире, чем для объемного сплава того же состава, и смещены в сторону низких температур. При этом смещение температуры начала плавления выражено значительно сильнее, а смещение точек окончания плавления достаточно велико лишь в композициях на основе МПС. Ситуация с  $\beta$ -Ga существенно зависит от типа матрицы. В нанокмпозитах на основе ШПС и опаловых матриц интервал плавления сужается, а в случае сплавов In4 и In6  $\beta$ -фаза не воз-

никает. В композитах на основе МПС  $\beta$ -фаза образуется при кристаллизации всех сплавов, кроме In9, хотя доля этой фазы относительно мала. Интервалы плавления сплавов, кристаллизовавшихся с образованием  $\beta$ -Ga, расширяются по сравнению с объемным случаем и смещены в сторону низких температур. В нанокompозите МПС-In9 вместо  $\beta$ -фазы возникают высокотемпературные фазы, не существующие в объемных сплавах. Воспроизводимость полных циклов охлаждения—нагрев указывает на стабилизацию  $\beta$ -фазы и высокотемпературных фаз.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ультразвуковые исследования индий-галлиевых сплавов различного состава, внедренных в пористые стекла со средним размером пор 7 нм, показали, что сплавы In6, In15 кристаллизуются с образованием, в основном,  $\alpha$ -Ga и небольшой доли  $\beta$ -Ga. В нанокompозите МПС-In9 сплав кристаллизуется с образованием  $\alpha$ -Ga и неизвестных ранее высокотемпературных фаз галлия, не существующих в объемных сплавах. Как  $\beta$ -фаза, так и высокотемпературные фазы стабилизируются в условиях наноконфайнмента. Исследовано влияние состава сплава и типа матрицы на интервалы плавления образующихся фаз галлия.

Измерения характеристик МПС методом сорбции-десорбции азота проводили на оборудовании Ресурсного центра СПбГУ “Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники”. Жидкий азот для проведения акустических измерений предоставлен Криогенным отделом Научного парка СПбГУ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huber P. // J. Phys. Cond. Matt. 2015. V. 27. Art. № 103102.
2. Christenson H.K. // J. Phys. Cond. Mater. 2001. V. 13. № 11. P. R95.
3. Alba-Simionesco C., Coasne B., Dosseh G. et al. // J. Phys. Cond. Mater. 2006. V. 18. P. R15.
4. Petrov O.V., Furó I. // Progr. Nucl. Magn. Res. Spectrosc. 2009. V. 54. № 2. P. 97.
5. Jackson C.L., McKenna G.B. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. P. 9002.
6. Molz E., Wong A.P.Y., Chan M.H.W., Beamish J.R. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 5741.
7. Charnaya E.V., Plotnikov P.G., Michel D. et al. // Phys. B. 2001. V. 299. № 1-2. P. 56.
8. Dereppe J.M., Борисов Б.Ф., Чарная Е.В. и др. // ФТТ. 2000. Т. 42. № 1. С. 184; Dereppe J.M., Borisov B.F., Charnaya E.V. et al. // Phys. Sol. St. 2000. V. 42. № 1. P. 193.
9. Charnaya E.V., Tien C., Lee M.K., Kumzerov Yu.A. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. № 14. Art. № 144101.
10. Charnaya E.V., Tien C., Lee M.K., Kumzerov Yu.A. // J. Phys. Cond. Matter. 2009. V. 21. № 45. Art. № 455304.
11. Lee M.K., Tien C., Charnaya E.V. et al. // Phys. Lett. A. 2010. V. 374. № 13–14. P. 1570.
12. Пирозерский А.Л., Чарная Е.В., Латышева Е.Н. и др. // Акуст. журн. 2011. Т. 57. № 5. С. 618; Pirozerskii A.L., Charnaya E.V., Latysheva E.N. et al. // Acoust. Phys. 2011. V. 57. № 5. P. 637.
13. Латышева Е.Н., Пирозерский А.Л., Чарная Е.В. и др. // ФТТ. 2015. Т. 57. № 1. С. 124; Latysheva E.N., Pirozerskii A.L., Charnaya E.V. et al. // Phys. Sol. St. 2015. V. 57. № 1. P. 131.
14. Пирозерский А.Л., Чарная Е.В., Lee M.K. и др. // Акуст. журн. 2016. Т. 62. № 3. С. 295; Pirozerskii A.L., Charnaya E.V., Lee M.K. et al. // Acoust. Phys. 2016. V. 62. № 3. P. 306.
15. Pirozerskii A.L., Nedbai A.I., Kumzerov Yu.A. et al. // IJAER. 2017. V. 12. № 21. P. 11107.
16. Pirozerski A.L., Charnaya E.V., Baryshnikov S.V. et al. // IJAER. 2016. V. 11. № 5. P. 3309.
17. Гутис М.Б., Михайлов И.Г., Шутилов В.А. // Акуст. журн. 1969. Т. 15. № 1. С. 28.
18. Сорина И.Г., Tien C., Чарная Е.В. и др. // ФТТ. 1998. Т. 40. № 8. С. 1552; Sorina I.G., Tien C., Charnaya E.V. et al. // Phys. Sol. St. 1998. V. 40. № 8. P. 1407.
19. Anderson T.J., Ansara I. // J. Phase Equil. 1991. V. 12. № 1. P. 64.