АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ, 2011, том 57, № 5, с. 618–622

ФИЗИЧЕСКАЯ АКУСТИКА

УДК 548.5.01;534.86

АКУСТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИНДИЙ-ГАЛЛИЕВОГО СПЛАВА В ПОРИСТОМ СТЕКЛЕ

© 2011 г. А. Л. Пирозерский, Е. В. Чарная, Е. Н. Латышева, А. И. Недбай, Ю. А. Кумзеров*, А. С. Бугаев**

С.-Петербургский государственный университет, физический факультет
E-mail: charnaya@mail.ru
**Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН*
***Московский физико-технический институт*

Поступила в редакцию 31.03.11 г.

Проведены измерения температурных зависимостей скорости продольных ультразвуковых волн в нанокомпозите на основе пористого стекла, заполненного галлий-индиевым сплавом. Для полных и частичных циклов охлаждение–нагрев выявлены акустические аномалии, обусловленные кристаллизацией и плавлением сплава в нанопорах. Обнаружена двухступенчатая петля температурного гистерезиса между кривыми изменения скорости при охлаждении и нагреве, существование которой связывается с образованием в порах двух видов смесей, с α- и β-Ga. Наблюдалась стабилизация β-Ga в нанопорах. Показано, что условия ограниченной геометрии приводят к смещению областей плавления обоих видов смесей к низким температурам по сравнению с областями сосуществования жидкой и твердой фаз в объемном сплаве.

Ключевые слова: скорость ультразвука, нанокомпозит, пористое стекло, сплав Ga–In, плавление, кристаллизация, ограниченная геометрия.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время значительное внимание уделяется изучению процессов плавления и кристаллизации различных материалов, внедренных в мезопористые матрицы. Интерес к такого рода исследованиям обуславливается неоходимостью более полного понимания физической природы влияния на агрегатные фазовые переходы эффектов, связанных с наноструктурированием материалов. Поскольку в современном приборостроении и технике все большую роль играют тонкопленочные и слоистые структуры, а также нанокомпозиты, то выявление особенностей плавления и кристаллизации материалов в порах представляется важным прежде всего с практической точки зрения. С другой стороны, изучение этих особенностей является существенным для фундаментальной физики, так как позволяет получать новую информацию о термодинамических размерных эффектах и влиянии условий ограниченной геометрии.

Плавление и кристаллизация или стеклование в нанопорах исследовалось для широкого круга материалов – металлов, полупроводников, простых и органических жидкостей, сегнетоэлектриков (см. [1–5] и ссылки в этих работах). При этом использовались различные методы, в том числе калориметрия, рассеяние нейтронов, порошковая дифракция рентгеновских лучей, ядерный магнитный резонанс и акустические методы. Был выявлен ряд значительных преимуществ акустических методов, связанных с возможностью использования различных температурных режимов измерений, малым временем, необходимым для получения данных при фиксированных условиях, и высокой точностью измерений [6–10].

В прикладном плане особый интерес вызывает изменение фазовых переходов плавление–кристаллизация для металлов в составе нанокомпозитов на основе нанопористых матриц. Для наноструктурированных металлов, как правило, наблюдалось значительное понижение температур плавления и кристаллизации, размытие фазовых переходов по температуре и температурный гистерезис, выражающийся в существенном смещении области кристаллизации в сторону низких температур относительно области плавления. Для конкретных металлов в составе нанокомпозитов были выявлены специфические особенности. В частности, переход жидкость–твердое тело в галлии имел ступенчатый характер из-за образования в мезопорах нескольких кристаллических модификаций [11, 12]. Экспериментальные данные, полученные для олова и ртути, указывали на образование при плавлении слоя расплава на поверхности твердого металла [4, 8]. Для индия в матрице опала было обнаружено значительное смещение температуры плавления при изменении фактора заполнения пор [10].

До последнего времени процессы плавления и кристаллизации в условиях ограниченной геометрии изучались только для чистых металлов. Представляется важным и интересным провести такие исследования также и для сплавов. В настоящей работе приводятся результаты акустических исследований фазовых переходов между жидким и твердым состояниями для сплава индия и галлия, введенного в пористое стекло со средним размером пор 8 нм.

ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцами для исследования служили нанокомпозиты, представляющие собой матрицы из пористого стекла, заполненные галлий-индиевым сплавом. Средний диаметр пор по данным ртутной порометрии составлял 8 нм. Эффективная пористость (отношение объема открытых пор к общему объему образца) равнялась 22%. Галлий-индиевый сплав имел состав 90 ат. % Ga и 10 ат. % In, близкий к эвтектической точке. Расплав вводился в поры под давлением около 9 кбар. Фактор заполнения пор (отношения объема заполненных пор к полному объему пор) определялся по взвешиванию образцов и составлял примерно 70%.

Экспериментальные исследования проводились импульсно-фазовым методом в частотном диапазоне 5.5–7.2 МГц на продольных волнах. В качестве пьезопреобразователей использовались пластинки из ниобата лития Y + 36° среза. Поскольку исследуемые композиты представляют собой сильно поглощающие среды, нами использовался одноимпульсный вариант акустического тракта [13], в котором сравниваются фазы в импульсах, прошедшем через акустический тракт и отраженном от передней грани образца. Измерялись температурные зависимости относительного изменения скорости $\Delta v/v_0 = (v(T) - v_0)/v_0$, где v_0 – скорость при температуре 295 K. Измерения проводились в диапазоне от комнатной температуры до 185 K, включающем области плавления объемного сплава и сплава, введенного в поры. Температура изменялась со скоростью 0.5 K/min. Чувствительность определения относительной скорости была не ниже 0.3%. Погрешность определения температуры и температурный градиент в образце не превышали 0.3 K и 0.2 K/см, соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 представлена температурная зависимость относительной скорости продольной акустической волны в образце для полного цикла охлаждение–нагрев. Аномальные изменения на температурной зависимости скорости обусловлены фазовыми переходами – плавление и кристаллизация сплава в порах. Начало и окончание фазовых переходов определяются как границы областей, где наблюдаются аномалии изменения скорости при

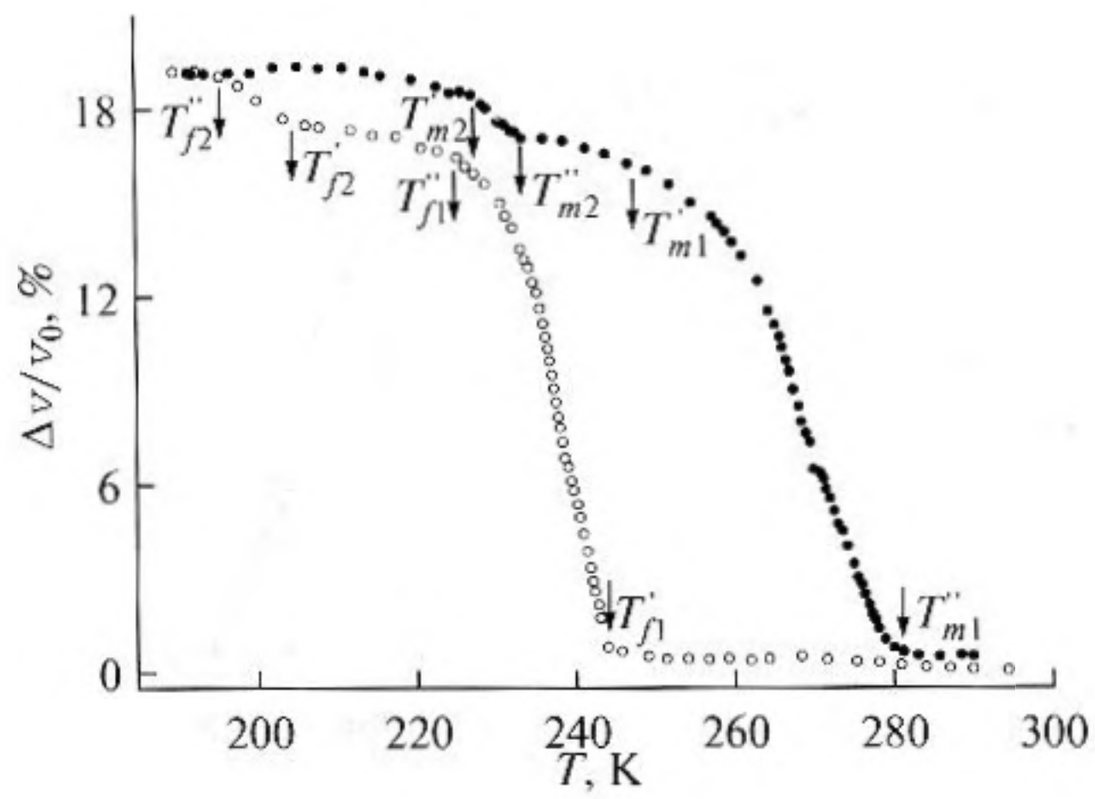

Рис. 1. Температурная зависимость относительного изменения скорости продольной ультразвуковой волны в образце с размером пор 8 нм для полного цикла охлаждение–нагрев. Светлые символы – охлаждение, темные символы – нагрев.

нагреве и охлаждении образца. Окончание кристаллизации и окончание плавления совпадают также с нижней и верхней температурами замыкания петли гистерезиса, соответственно.

Как видно из рис. 1, плавление и кристаллизация происходят в два этапа. При этом между ветвями плавления и кристаллизации имеется сложная (двойная) петля гистерезиса. Таким образом, при охлаждении можно выделить две области кристаллизации (от 244 до 225 K и от 205 до 195 K). Аналогичная картина наблюдается и при нагреве, когда имеются две области плавления (от 227 до 234 K и от 247 до 281 K). Температуры начала и окончания плавления (T'_m и T''_m) и кристаллизации (T'_f и T''_f) для обоих этапов показаны на рис. 1.

На рис. 2 и 3 представлены температурные зависимости скорости ультразвука при неполных циклах, т.е. в условиях, когда охлаждение или нагрев образца начинается до окончания плавления сплава в порах или окончания его кристаллизации соответственно. Обращает на себя внимание воспроизводимость экспериментальных результатов и их соответствие данным, полученым для полного цикла, показанного на рис. 1, в тех случаях, когда режимы термоциклирования совпадали на определенных участках. Для неполных циклов скорость ультразвука при нагреве и охлаждении существенно различалась, демонстрируя необратимость изменения упругих свойств при плавлении или кристаллизации. Характер необратимости заметно зависел от того, где происходила смена температурного режима нагрева или охлаждения на обратный ход. Кривые скорости, полученные при охлаждении, выходили на ветвь охлаждения для полного цикла только в конце первого этапа кристаллизации, тогда как при нагреве кривые скорости выходили на кривую

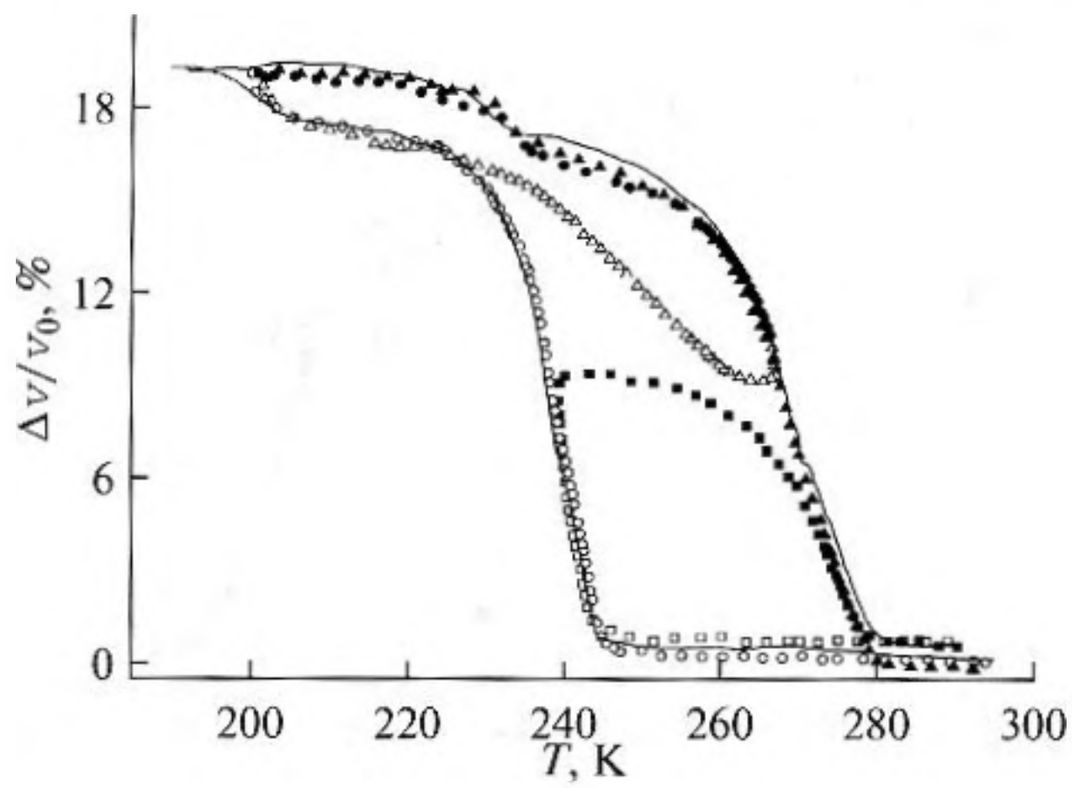

Рис. 2. Температурная зависимость скорости ультразвука при частичных циклах охлаждение–нагрев. Светлые символы – охлаждение, темные символы – нагрев. Цикл 1 (квадраты): охлаждение от 289 до 240 K, затем нагрев до 290 K. Цикл 2 (кружки): охлаждение от 293 до 200 K, затем нагрев до 266 K. Цикл 3 (треугольники): охлаждение от 266 до 202 K, затем нагрев до 292 K. Изменение скорости в ходе полного цикла (рис. 1) показано сплошной линией.

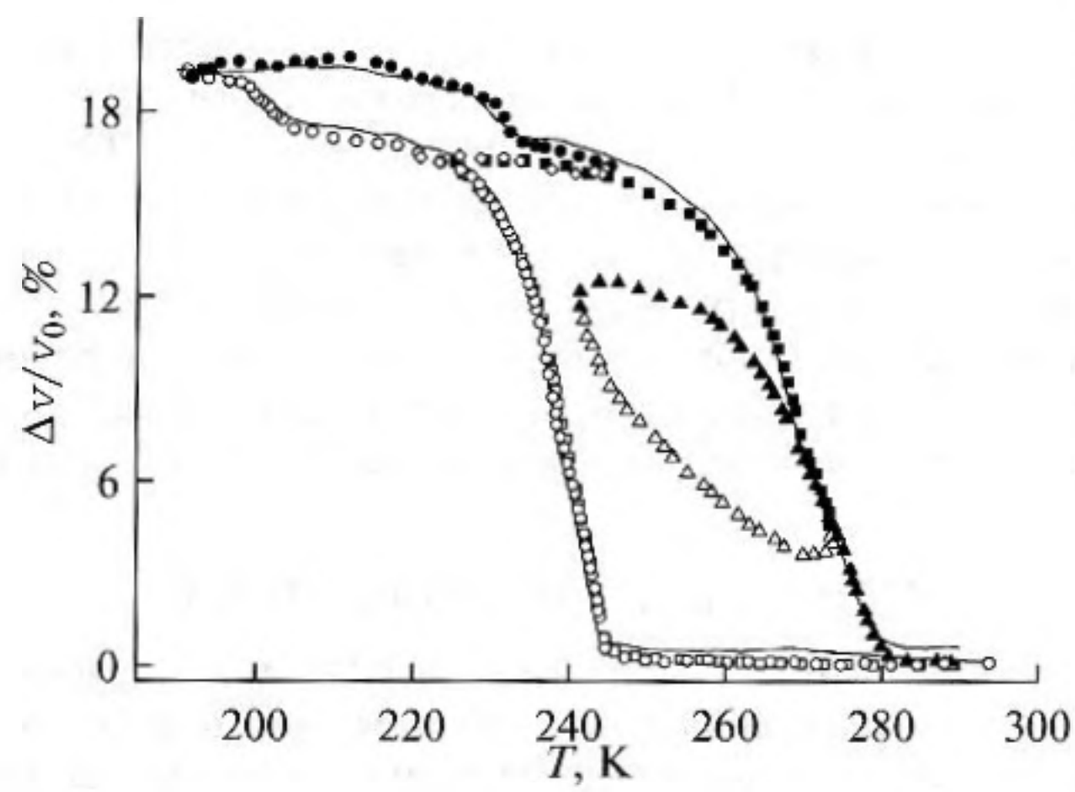

Рис. 3. Температурная зависимость скорости ультразвука при частичных циклах охлаждение–нагрев. Светлые символы – охлаждение, темные символы – нагрев. Цикл 1 (квадраты): охлаждение от 289 до 225 K, затем нагрев до 266 K. Цикл 2 (треугольники): охлаждение от 266 до 202 K, затем нагрев до 292 K. Цикл 3 (кружки): охлаждение от 294 до 191 K, затем нагрев до 246 K. Цикл 4 (ромбы): охлаждение до 221 K. Изменение скорости в ходе полного цикла (рис. 1) показано сплошной линией.

нагрева для полного цикла задолго до окончания плавления.

ОБСУЖДЕНИЕ

Появление двойной петли гистерезиса для полного цикла охлаждение-нагрев допускает двоякую интерпретацию. Самое простое объяснение состоит в том, что в пористом стекле имеются два сильно различающихся характерных размера пор. Поскольку для исследованных ранее металлов в пористых матрицах, как и в общем случае других материалов в условиях ограниченной геометрии, экспериментально наблюдалось монотонное увеличение сдвига температур плавления при уменьшении размера пор [1–5], то следует ожидать, что бимодальное распределение размеров пор в исследуемом образце пористого стекла должно приводить к двухступенчатому процессу плавления сплава в порах. Однако такое предположение противоречит данным ртутной порометрии, согласно которым на гистограмме распределения пор по размерам имеется только единственный узкий пик, соответствующий среднему диаметру 8 нм.

Альтернативное объяснение заключается в том, что при затвердевании индий-галлиевого сплава в нанопорах формируются различные кристаллические модификации с разными температурами ликвидуса и солидуса. Известно (см. [14] и ссылки в этой работе), что объемный сплав галлия и индия имеет фазовую диаграмму эвтектического типа с температурой солидуса 289 K и эвтектической точкой при 14.2 ат. % In. Сплав состава 90 ат. % Ga и 10 ат. % In имеет температуру ликвидуса около 292 K [14]. Ниже линии солидуса образуется смесь кристаллического галлия α-модификации и кристаллического твердого раствора, состоящего преимущественно из индия с небольшой примесью галлия и имеющего структуру чистого индия. Однако при переохлаждении объемного сплава возможно также формирование метастабильной β-фазы галлия (см. [14] и ссылки в этой работе). (Обозначение фазы соответствует принятому в настоящее время и отличается от обозначения, использованного в [14].) Метастабильная фазовая диаграмма в случае образования β-Ga тоже относится к эвтектическому типу. Температура солидуса для нее существенно понижается и составляет 245 K. Эвтектической точке соответствует концентрация 6.2 ат. % In. Представленные на рис. 1 результаты позволяют предположить, что двухступенчатый процесс кристаллизации и плавления галлий-индиевого сплава в пористом стекле обусловлен образованием в порах двух разных смесей, в которых галлий кристаллизуется в структуру α- и β-Ga. На рис. 4 показано, как изменяются области плавления для галлий-индиевого сплава в нанопорах по сравнению с областями плавления в объемном сплаве. Из рис. 4 видно, что области плавления в нанопорах для обеих смесей смещаются к низким температурам. Для смеси с α-Ga область плавления в условиях ограниченной геометрии значительно уширяется по сравнению с областями сосуществования жидкой и кристаллической фазы в объемном сплаве, что, вероятно, обусловлено имеющимся в пористом стекле разбросом размеров пор. В то же время для смеси с β-Ga об-

ласть плавления в нанопорах, наоборот, заметно сужается. Следует подчеркнуть, что воспроизводимость обеих петель температурного гистерезиса на рис. 1–3 указывает на стабильный характер формирования смеси с β-Ga в нанопорах, в отличие от объемного сплава. Стабилизация метастабильных фаз металлов в нанопорах ранее была показана только для чистого галия [11]. Стабилизация смеси с β-Ga в нанопорах может сопровождаться некоторым изменением вида фазовой диаграммы и, в частности, хода кривой ликвидуса, что и вызывает сужение области плавления смеси с β-Ga в условии ограниченной геометрии.

С формированием двух разных смесей в наноструктурированном сплаве согласуется также и вид температурных зависимостей скорости ультразвука при неполных циклах охлаждение–нагрев. Так, например, изменение скорости при охлаждении для цикла 3 на рис. 2 и циклов 3 и 4 на рис. 3 указывает на независимость процессов кристаллизации, соответствующих двум петлям гистерезиса.

Смещение температур плавления различных материалов в условиях ограниченной геометрии обычно интерпретируется в рамках моделей, разработанных для плавления малых изолированных частиц сферической или цилиндрической формы [1, 4, 15]. При этом роль размера частиц играет размер пор. Различные модели предсказывают смещение температуры плавления, монотонно увеличивающееся с уменьшением размеров малых частиц. Выводы этих моделей были подтверждены экспериментально [1, 3]. Хотя влияние размеров частиц на плавление эвтектических сплавов, очевидно, требует специального анализа, можно предположить, что понижение областей плавления для индий-галлиевого сплава аналогичным образом обусловлено термодинамическими размерными эффектами.

Частичные циклы охлаждение–нагрев, результаты которых представлены на рис. 2 и 3, показывают необратимость процессов плавления и кристаллизации. Эта необратимость вытекает из существования гистерезиса между процессами плавления и затвердевания, связываемого с особенностями гетерогенной кристаллизации в порах. В частности, если охлаждение сменяется на нагрев при температуре, где кристаллизация еще не закончилась (как для цикла 1 на рис. 2), то та часть сплава, которая уже закристаллизовалась, начинает плавиться только при температурах, которые соответствуют ветви плавления на полном цикле. Однако, как видно из рис. 2 и 3, кристаллизация при охлаждении частично расплавленного сплава начинается при более высоких температурах по сравнению с кристаллизацией для полного цикла. Такое поведение является свидетельством существенной роли нерасплавившейся части сплава как центров гетерогенной кристаллизации.

Таким образом, проведенные акустические исследования плавления и кристаллизации индий-

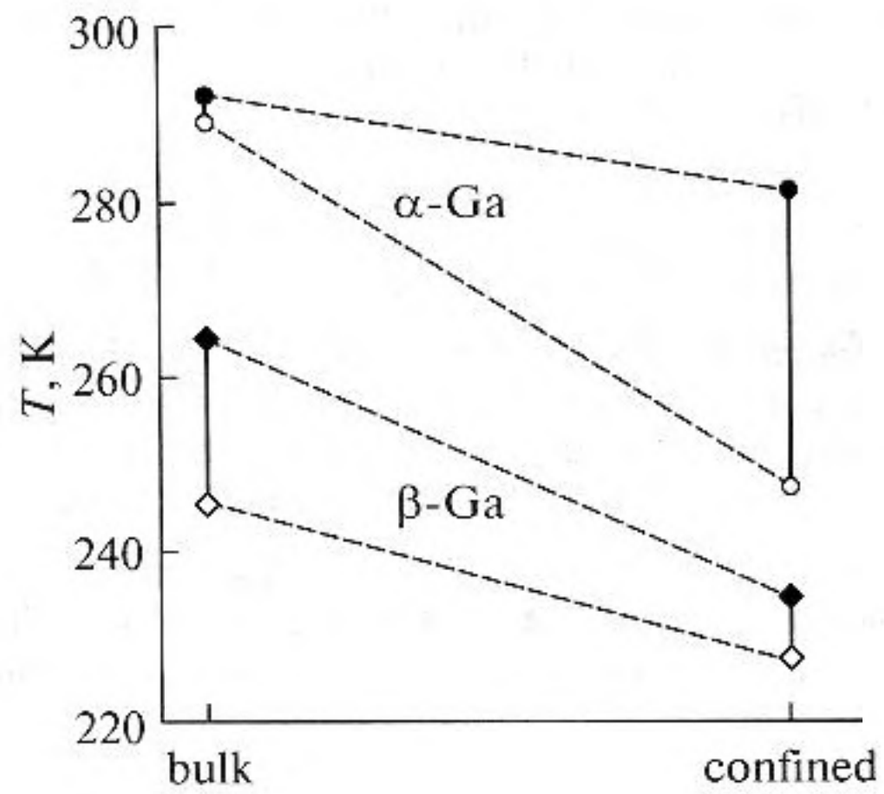

Рис. 4. Интервалы плавления для смесей с α-Ga и β-Ga для объемного и наноструктурированного сплава. Темные и светлые символы показывают температуры ликвидуса и солидуса для объемного сплава и температуры окончания и начала плавления для наноструктурированного сплава соответственно. Сплошные жирные линии показывают области сосуществования твердой и жидкой фаз.

галлиевого сплава, введенного в пористое стекло с диаметром пор 8 нм, выявили ступенчатый характер этих процессов. Плавлению и кристаллизации в нанопорах соответствовала двойная петля температурного гистерезиса. Такой результат был интерпретирован в предположении об образовании двух разных видов смесей с формированием α- и β-Ga. При этом условия ограниченной геометрии приводили к стабилизации смеси с β-Ga. Области плавления для обоих видов смесей смещались к низким температурам по сравнению с областями сосуществования жидкой и твердой фаз в объемном сплаве.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Christenson H.K.* Confinement effects on freezing and melting // J. Phys.: Condens. Matter. 2001. V. 13. № 11. P. R95–R133.
2. *Xu Q., Sharp I.D., Yuan C.W. et al.* Large melting-point hysteresis of Ge nanocrystals embedded in SiO_2 // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. № 15. P. 155701.
3. *Petrov O.V., Furó I.* NMR cryoporometry: Principles, applications and potential // Progr. in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. 2009. V. 54. № 2. P. 97–122.
4. *Charnaya E.V., Tien C., Lee M.K., Kumzerov Yu.A.* NMR studies of metallic tin confined within porous matrices // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. № 14. P. 144101.
5. *Tien C., Charnaya E.V., Lee M.K., Baryshnikov S.V., Sun S.Y., Michel D., Böhlmann W.* Coexistence of melted and ferroelectric states in sodium nitrite within mesoporous sieves // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. № 10. P. 104105.
6. *Барышников С.В., Борисов Б.Ф., Гартвик А.В., Горчаков А.Г., Чарная Е.В., Бельман В., Михель Д.* Акустические исследования плавления и кристаллиза-

ции нанокристаллов нитрита натрия в порах мезопористых силикатных матриц // Акуст. журн. 2009. Т. 55. № 1. С. 32–38.

7. *Чарная Е.В.* Акустические исследования фазовых переходов в кристаллах и нанокомпозитах // Акуст. журн. 2008. Т. 54. № 6. С. 926–938.

8. *Charnaya E.V., Plotnikov P.G., Michel D., Tien C., Borisov B.F., Sorina I.G., Martynova E.I.* Acoustic studies of melting and freezing for mercury embedded into Vycor glass // Physica B. 2001. V. 299. № 1–2. P. 56–63.

9. *Borisov B.F., Charnaya E.V., Baryshnikov S.V., Pirozerskii A.L., Bugaev A.S., Tien C., Lee M.K., Michel D.* Ferroelastic phase transition in $LiCsSO_4$ embedded into molecular sieves // Phys. Lett. A. 2010. V. 375. № 2. P. 183–186.

10. *Borisov B.F., Gartvik A.V., Charnaya E.V., Kumzerov Yu.A.* The effect of melting and crystallization of indium within pores on properties of photonic crystals at different pore fillings // Acoust. Phys. 2009. V. 55. № 6. P. 816–820.

11. *Lee M.K., Tien C., Charnaya E.V., Sheu H.-S., Kumzerov Yu.A.* Structural variations in nanosized confined gallium // Phys. Lett. A. 2010. V. 374. № 13–14. P. 1570–1573.

12. *Borisov B.F., Charnaya E.V., Gartvik A.V., Tien C., Kumzerov Yu.A., Lavrentev V.K.* Peculiarities of gallium crystallization in confined geometry // ФТТ. 2004. Т. 46. № 12. С. 2210–2215.

13. *Гитис М.Б., Михайлов И.Г., Шутилов В.А.* Измерение температурной зависимости скорости звука в твердых образцах малых размеров // Акуст. журн. 1969. Т. 15. № 1. С. 28–32.

14. *Anderson T.J., Ansara I.* The Ga–In (gallium-indium) system // J. of Phase Equilibria. 1991. V. 12. № 1. P. 64–72.

15. *Нагаев Э.Л.* Малые металлические частицы // УФН. 1992. Т. 162. № 9. С. 49–124.