

# Структурные особенности твердого галлия в микропористом стекле

© И.Г. Сорина, С. Тien\*, Е.В. Чарная, Ю.А. Кумзеров\*\*, Л.А. Смирнов

Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета,  
198904 Петродворец, Россия

\*Cheng Kung National University,  
701 Tainan, Taiwan

\*\*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 23 января 1998 г.)

Представлены экспериментальные результаты исследований структурных особенностей галлия в пористом стекле с диаметром пор  $d = 4 \text{ nm}$  методом Дебая–Шеррера. Обнаружены структуры галлия, отличные от известных объемных модификаций.

Пористые стекла, заполненные различными материалами, являются в настоящее время объектами повышенного интереса. Свойства веществ, находящихся в ограниченной геометрии, могут в значительной степени отличаться от свойств объемных образцов. Так при замерзании воды в пористом стекле образуется кубическая структура, отличная от обычной гексагональной объемной модификации, на что указывают нейтронные исследования в стекле с диаметром пор  $5 \text{ nm}$  [1]. Структура твердого дейтерия в пористых стеклах также отличается от объемной [2]. В связи с вышесказанным исследование структуры галлия в пористом стекле представляет особый интерес, поскольку уже в объемном состоянии Ga обладает специфическими структурными свойствами. Известно, например, что объемный чистый галлий кристаллизуется в ряд модификаций, значительно отличающихся друг от друга [3].

Исследуемый образец был приготовлен из стекла, полученного путем термообработки натриево-боросиликатной системы с последующей кислотной проработкой [4]. Стекла тестировались методами ртутной порометрии и электронной микроскопии. Диаметр пор равнялся  $d = 4 \text{ nm}$ , объем пор составил  $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Жидкий галлий вводился в пористые стекла под давлением  $9 \text{ kbar}$ . Степень заполнения объема пор составляла около 90%.

Исследования структурных особенностей твердого галлия в пористом стекле производились методом Дебая–Шеррера [5] в температурном интервале  $4.5\text{--}300 \text{ K}$  с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. Результаты исследований схематично представлены на рис. 1–4. Как видно из полученных экспериментальных данных, в порах образуются три различные модификации твердого галлия. Структура, обозначенная цифрой 1, образуется при охлаждении образца от комнатной температуры

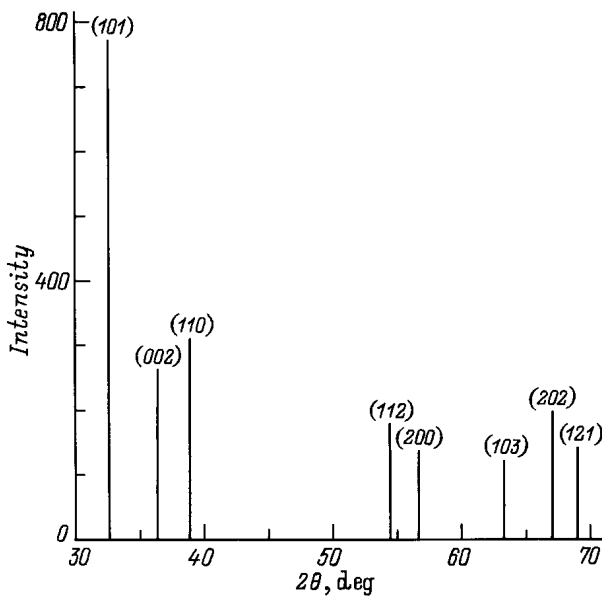


Рис. 1. Дебаграмма для галлия в пористом стекле с  $d = 4 \text{ nm}$ : структура 1,  $T = 250 \text{ K}$ .

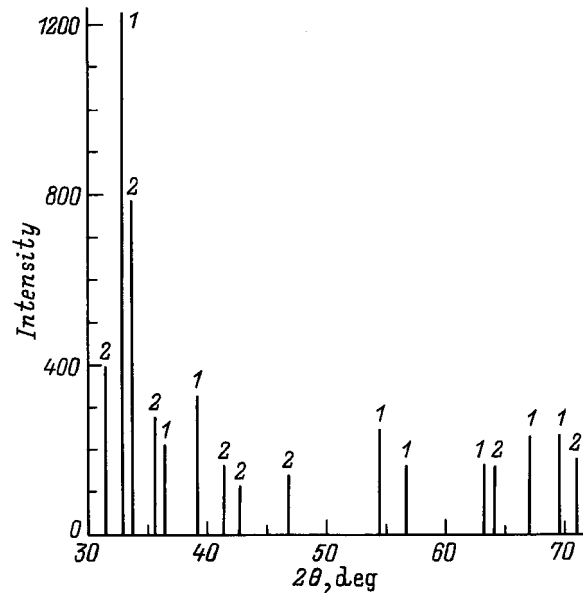


Рис. 2. Дебаграмма для галлия в пористом стекле с  $d = 4 \text{ nm}$ : структуры 1 и 2,  $T = 150 \text{ K}$ .

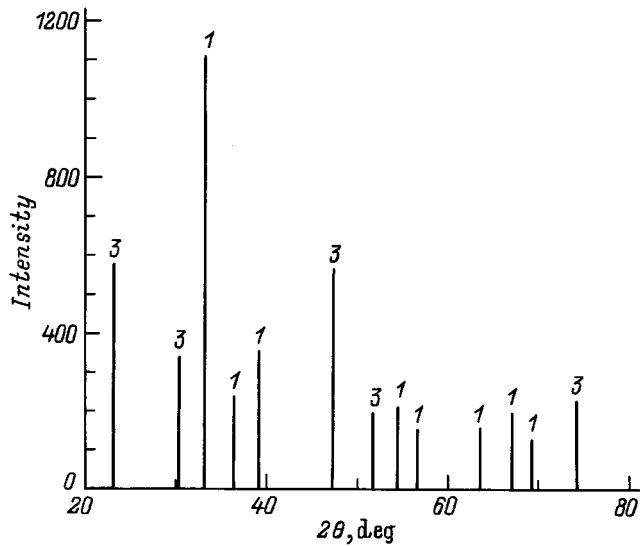


Рис. 3. Дебаеграмма для галлия в пористом стекле с  $d = 4$  nm: структуры 1 и 3,  $T = 200$  K.

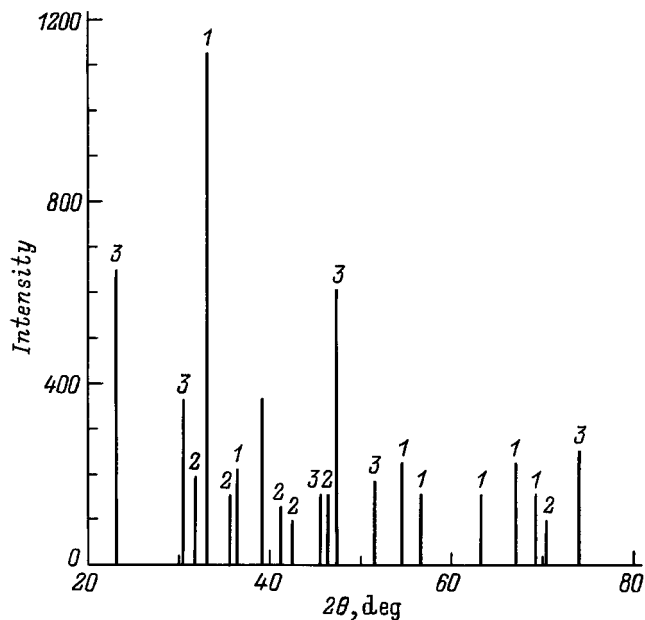


Рис. 4. Дебаеграмма для галлия в пористом стекле с  $d = 4$  nm: структуры 1, 2 и 3,  $T = 150$  K.

до 250 K (рис. 1) и присутствует на всех без исключения дебаеграммах (отметим, что при комнатной температуре галлий в порах находится в жидком состоянии). При дальнейшем понижении температуры до 150 K наблюдается наложение на нее другой структуры, обозначенной цифрой 2 (рис. 2). После нагревания образца до  $T = 300$  K и повторного охлаждения до 200 K на фоне структуры 1 появилась новая модификация (структура 3), отличная от первых двух (рис. 3). При новом понижении температуры до 150 K на дебаеграмме присутствовали все три структуры (рис. 4). При других

температурах наблюдались различные сочетания структуры 1 и двух других структур.

Нам удалось расшифровать структуру 1, используя кривые Хэлла [5]. Она имеет тетрагональную объемно-центрированную решетку с постоянными  $a = b = 0.325$  nm,  $c = 0.495$  nm и отличается от известных модификаций объемного галлия. Следует отметить, что при давлениях выше 3.0 GPa образуется модификация объемного галлия, имеющая тетрагональную объемно-центрированную решетку с  $a = b = 0.2813$  nm,  $c = 0.4458$  nm [3]. Однако сильное различие в параметрах решетки не позволяет считать данные структуры одинаковыми.

Структура 2 содержит линии, принадлежащие  $\alpha$ -модификации объемного галлия. Отсутствие ряда рефлексов  $\alpha$ -Ga, возможно, связано с тем фактом, что объемный галлий имеет графитоподобную решетку [6], поэтому можно предположить, что в нем существуют атомные плоскости, связи между которыми несколько слабее, чем связи атомов в самой плоскости. Следовательно, в пористом стекле в принципе возможно относительное смещение этих плоскостей, что приводит к запрещению определенных отражений и сохранению других [7]. Таким образом, структура 2, возможно, представляет собой разупорядоченную  $\alpha$ -модификацию, в которую кристаллизуется объемный галлий при нормальных условиях.

Структура 3 имеет более низкую симметрию, что значительно усложняет ее расшифровку. Однако можно сказать определенно, что соответствующие линии не соотносятся ни с одной из известных модификаций объемного галлия.

Таким образом, проведенные исследования твердого галлия в пористом стекле методом дифракции рентгеновских лучей указывают на возможность образования в пористом стекле структур галлия, отличных от объемных модификаций, и структуры, представляющей собой разупорядоченную  $\alpha$ -модификацию объемного галлия.

Настоящая работа финансировалась РФФИ, грант № 96-02-19523 и NSC (Taiwan), грант 86-2112-M-006-012.

## Список литературы

- [1] M.-C. Bellissent-Funel, J. Lai, L. Bosio. *J. Chem. Phys.* **98**, 5, 4246 (1993).
- [2] Y. Wang, W.M. Snow, P.E. Sokol. *J. Low Temp. Phys.* **101**, 3, 929 (1995).
- [3] Химическая энциклопедия: в 5 т. / Гл. ред. И.Л. Кнунянц. Сов. энциклопедия, М. (1988). 623 с.
- [4] Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / Отв. ред. Б.Г. Варшал. Наука, Л. (1991). 275 с.
- [5] Современная кристаллография / Под ред. Б.К. Вайнштейна и др. Наука, М. (1979). Т. 1. 383 с.
- [6] Г.Б. Бокий. Введение в кристаллохимию. Изд-во МГУ, М. (1954). 490 с.
- [7] В.Е. Warren. *X-ray Diffraction*. Dover, N.Y. (1990).