

05:07:12

## **Рентгеновский контроль заполнения кластерных решеток на основе синтетических опалов**

© В.В. Ратников

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 15 декабря 1996 г.

Предлагается проводить контроль заполнения кластерных решеток на основе синтетических опалов по измерениям поглощения рентгеновских лучей. Демонстрируется зависимость степени заполнения пор в опалах от способа введения Jn, Te и HgSe.

В настоящее время получены достаточно совершенные кристаллы синтетических опалов, представляющих собой систему плотноупакованных сфер аморфного SiO<sub>2</sub> диаметром 2000–2500 Å. В свою очередь большие сферы могут состоять из сфер меньшего размера (300–400 Å), а последние — из мелких сфер диаметром ~ 70 Å [1]. Октаэдрические и тетраэдрические пустоты между сферами вместе с соединяющими их каналами образуют так называемую кластерную решетку — правильную трехмерную систему полостей, при заполнении которых различными веществами получают объекты с интересными электронными и оптическими свойствами [2,3]. Различные подсистемы пор и каналов в синтетических опалах, способы заполнения и состав заполнителя определяют разнообразие свойств получаемых решеток кластеров.

Однако структура этих новых объектов изучена недостаточно. Среди структурных характеристик опаловых решеток одними из важнейших являются значения пористости и степени заполнения пустот и каналов вводимыми веществами. Мы использовали для получения этих параметров измерения поглощения рентгеновских лучей (РЛ) при прохождении через изучаемые объекты.

Метод рентгеновской абсорбционной порометрии был реализован на стандартном источнике РЛ, причем соответствующая коллимация РЛ позволяла проводить измерения по образцу, задаваемые размером пучка.

Измерения проводились на монохроматизированном  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  излучении, сечение пучка  $0.05 \times 1$  мм. Особое внимание уделялось стабильности падающей интенсивности  $I_0$ . Относительная погрешность ее измерения —  $\pm 0.1\%$ . Относительная погрешность измерения прошедшей интенсивности  $I$  зависела от толщины образца  $t$ , типа заполняющего кластерную решетку вещества и не превышала  $\pm 5\%$ . Погрешность измерения толщины образцов микрометром была  $\pm 0.2\%$ . В результате относительная погрешность измерения плотности и пористости была не выше  $\pm 5.5\%$ .

Необходимые для расчета процента заполнения пор в опале

$$P_{x(\text{por})}(\%) = \frac{P_{x(\text{op})}}{P_{\text{op}}} \cdot 100 \quad (1)$$

значения пористости исходных опалов  $P_{\text{op}}$  были определены методом рентгеновской абсорбционной порометрии ранее [4] и показали незначительное отличие для монокристаллических (42.35%) и поликристаллических (42.50%) опалов.

В формуле (1)

$$P_{x(\text{op})}(\%) = \frac{\rho_x^{\text{ef}}}{\rho_x} \cdot 100 \quad (2)$$

даст процент заполнения опала веществом  $x$ . Здесь  $\rho_x$  ( $\text{г/см}^3$ ) — плотность вещества заполнителя, а значения эффективной плотности  $\rho_x^{\text{ef}}$  ( $\text{г/см}^3$ ) вводимых в опал веществ  $x = \text{Jn, Te и HgSe}$  получали из измерений поглощения РЛ опалами с заполнителями:

$$\rho_x^{\text{ef}} = \frac{\ln(I_0/I) - (\mu/\rho)^{\text{aSiO}_2} \cdot \rho_{\text{op}}^{\text{ef}} \cdot t}{(\mu/\rho)_x \cdot t}. \quad (3)$$

Здесь  $t$  (см) — толщина образца;  $I_0$  и  $I$  — падающая и прошедшая через образец интенсивности РЛ (имп/с) соответственно;  $(\mu/\rho)^{\text{aSiO}_2}$  ( $\text{см}^2/\text{г}$ ) — массовый коэффициент поглощения аморфным  $\text{SiO}_2$ ;  $\rho_{\text{op}}^{\text{ef}}$  ( $\text{г/см}^3$ ) — плотность исходного опала, равная  $1.28 \text{ г/см}^3$  по измерениям в [4];  $(\mu/\rho)_x$  ( $\text{г/см}^3$ ) — массовый коэффициент поглощения РЛ веществом  $x$  с плотностью  $\rho_x$  ( $\text{г/см}^3$ ), заполняющим поры в опале. Значения  $(\mu/\rho)^{\text{aSiO}_2} = 34.67 \text{ см}^2/\text{г}$  и  $\rho^{\text{aSiO}_2} = 2.22 \text{ г/см}^3$  получены нами из измерения поглощения РЛ при прохождении через пластинку плавленого (аморфного) кварца. Значение  $(\mu/\rho)_x$  для  $x = \text{Jn, Te, HgSe}$

и  $\rho_x$  для Jn и Te были взяты из [5]. Так как плотность HgSe для сфалеритной и вюрцитной фаз различна, была записана рентгеновская дифрактограмма опала с HgSe. Она показала, что HgSe в опале кристаллизуется в виде поликристалла с решеткой сфалерита. Поэтому в расчетах использовалось значение  $\rho_{\text{HgSe}} = 8.26 \text{ г/см}^3$  [6].

Результаты измерения степени заполнения пор в опалах индием, теллуром и селенидом ртути приведены в таблице. Заполнение проводилось как погружением в раствор солей заполнителя, так и погружением в расплав (в том числе под давлением).

Значения эффективной плотности  $\rho_x^{ef}$  ( $x = \text{Jn, Te, HgSe}$ ) заполнения опалов  $P_{x(op)}$  и заполнения пор в опалах  $P_{x(por)}$

№ образца	$\rho_x^{ef}, \text{ г/см}^3$	$P_{x(op)}, \%$	$P_{x(por)}, \%$	Примечания
1. Опал + Jn	0.32	4.36	10.30	Заполнение из раствора солей Jn
3. Опал + Jn	0.74	10.10	23.87	То же
4. Опал + Te	0.15	2.38	5.60	Из раствора солей Te
5. Опал + Te	0.47	7.58	17.83	Под высок. давлением из расплава
6. Опал + HgSe	0.83	10.08	23.70	Из газ. фазы

Из таблицы видно, что способ заполнения из расплава Te под высоким давлением (образец № 5) дает степень заполнения в 3 раза более высокую, чем при погружении опала в раствор солей Te с последующим восстановлением солей до элементарного Te (образец № 4). Процент заполнения пор погружением опала в раствор солей Jn более высок: для образца № 3  $P_{\text{Jn}} = 23.87\%$  объема всех пор. Если пересчитать содержание Jn в этом опале только на объем больших пор опала (26% объема опала), то процент их заполнения по нашим данным (38.82%) хорошо согласуется с данными жидкостной порометрии (40% по сообщению Д.А. Курдюкова).

В этой связи целесообразно в дальнейшем совмещать измерения интегральной пористости (рентген) и объема открытых пор (жидкостная порометрия) для разделения закрытых и открытых пор. Значения интегральной пористости по оптическим измерениям коэффициента преломления могут искажать абсорбированные по поверхности пор в процессе получения опалов инородные вещества и остаточные газы в закрытых порах.

Интерес представлял также вопрос о профиле распределения вводимого вещества по толщине пластинок опала. Исходный образец № 1 представлял собой пластинку 2 мм. Предполагая возможный профиль распределения  $J_n$  симметричным относительно  $t = (1/2)t_{op}$ , образец был сошлифован с одной из сторон до  $(1/2)t_{op}$  и измерения прошедшей интенсивности РЛ проводились при утоньшении образца с внешней стороны с шагом несколько десятков мкм. Линейный характер зависимости  $\ln J \sim f(t)$  указывал на отсутствие градиента содержания  $J_n$  в образце.

Таким образом, метод рентгеновской порометрии позволяет измерять степень заполнения кластерных решеток на основе синтетических опалов. На примере ряда заполнителей ( $J_n$ , Te, HgSe) показана зависимость заполняемости пор от способа заполнения и продемонстрирована возможность получения профиля распределения заполнителя по толщине образцов.

Автор благодарит Д.А. Курдюкова за предоставленные образцы и Л.М. Сорокина за полезную дискуссию.

Работа поддержана РФФИ (№ 96-02-16948а).

## Список литературы

- [1] Балакирев В.Г., Богомолов В.Н., Журавлев В.В. и др. // Кристаллография. 1993. Т. 38. В.3. С. 111–120.
- [2] Богомолов В.Н., Ктиторов С.А., Курдюков Д.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 61. В. 9. С. 738–742.
- [3] Богомолов В.Н., Курдюков Д.А., Прокофьев А.В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1996. Т. 63. В. 7. С. 496–501.
- [4] Ратников В.В. // ФТТ. 1997 (в печати).
- [5] Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: ГИФМЛ, 1961. 604 с.
- [6] Hamilton H. // Semicond. Prod. and Solid State Technology. 1954. V. 7. N 7. P. 15–21.