

## Распределение In и Si в синтетических опалах

© В.В. Ратников, Д.А. Курдюков, Л.М. Сорокин

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

(Поступила в Редакцию 27 ноября 1997 г.)

На основе измерений фотоэлектрического поглощения рентгеновских лучей образцами синтетических опалов (СО), заполненных In и Si, получены профили распределения заполнителей по толщине. Образец СО + In имел равномерное по толщине заполнение пор СО (в среднем 16.9% каждой из больших пор). В образце СО + Si наряду с приповерхностной областью полного заполнения больших пор присутствует область переменного содержания Si в СО, распределение Si в которой линейно уменьшается вплоть до области чистого СО.

Кластерные решетки на основе синтетических опалов (СО) в настоящее время вызывают значительный научный и технический интерес. Заполнение подрешетки пустот матрицы СО различными веществами приводит к появлению объектов с оригинальными физическими свойствами [1]. Поэтому исследование структуры СО с заполнителями (состояние заполнителя в порах, когерентность кристаллической решетки в соседних порах и макрообъеме, степень заполнения и его профиль по толщине образца и др.) является актуальной задачей. Ранее были показаны возможности рентгеновской абсорбционной порометрии для изучения исходных и с различными заполнителями СО [2,3]. Данная работа посвящена измерению распределения In и Si в подрешетке пустот опаловой матрицы.

### 1. Приготовление образцов и экспериментальные результаты

Измерялось фотоэлектрическое поглощение рентгеновских лучей (РЛ) образцами СО, пустоты которых заполнялись In и Si жидкостным и газовым методами соответственно. Измерения проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0 в монохроматизированном  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучении (размер пучка  $0.1 \times 1 \text{ mm}$ ). Значение интенсивности падающих РЛ  $I_0$  при измерениях менялось незначительно ( $< 0.1\%$ ), а разброс нескольких измерений интенсивности прошедших РЛ  $I$  для фиксированной толщины образца был в пределах  $0.5-1.0\%$  (в зависимости от интервала измеряемых толщин). Ошибка в измерении толщины образцов  $t$  в виде плоскопараллельных пластинок не превышала  $0.5\%$ . Результаты измерений прохождения РЛ через образцы представлялись в виде зависимости интенсивности от толщины образца

$$\ln(I_0/I) = f(t). \quad (1)$$

а) Образец СО + In. Исходный образец представлял собой плоскопараллельную пластинку толщиной  $1.8 \text{ mm}$ . Индий вводился в матрицу жидкостным методом. Сначала образец пропитывался раствором нитрата индия, затем нитрат термически разлагался до

оксида, потом оксид индия восстанавливался водородом. Заполнение проводилось одновременно с двух сторон пластинки СО и поэтому профиль заполнения индием должен быть симметричен относительно  $1/2$  исходной толщины. Исходя из этого (а также с целью увеличения измеряемой интенсивности), образец сошлифовали до  $(1/2)t$  с одной стороны, и далее измерения поглощения РЛ проводились при последовательном утоньшении образца с поверхности заполнения.

Экспериментальная зависимость (1) представлена на рис. 1 и имеет линейный характер во всем интервале измерявшихся толщин. Получаемый из угла наклона зависимости (1) линейный коэффициент поглощения равен

$$\text{tg } \alpha_{\text{оп+In}} = d \ln(I_0/I) / dt = 125.4 \text{ cm}^{-1}.$$

б) Образец СО + Si. Плоскопараллельная пластинка монокристаллического СО с  $t_0 = 300 \mu\text{m}$  заполнялась кремнием с помощью реакции термолитиза моносилана. Опаловая пластинка прикреплялась к кварцевой трубке высокотемпературной замазкой и помещалась в электропечь. Через пластинку пропускалась смесь силана с аргоном. Силан термически разлагался в образце. Условия разложения были изотермическими, однако из-за большого гидравлического сопротивления опала в образце имелся градиент давления, чем и объясняется неравномерность заполнения образца веществом.

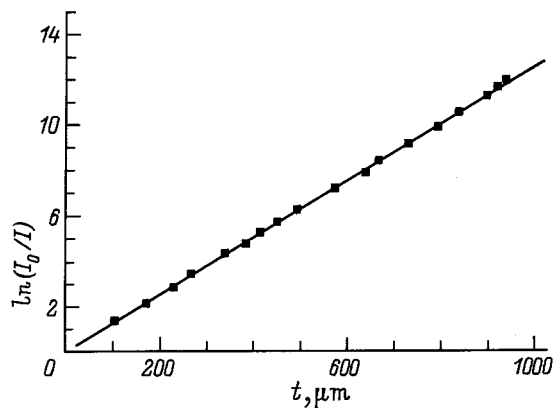


Рис. 1. Зависимость коэффициента поглощения РЛ от толщины для образца СО + In.

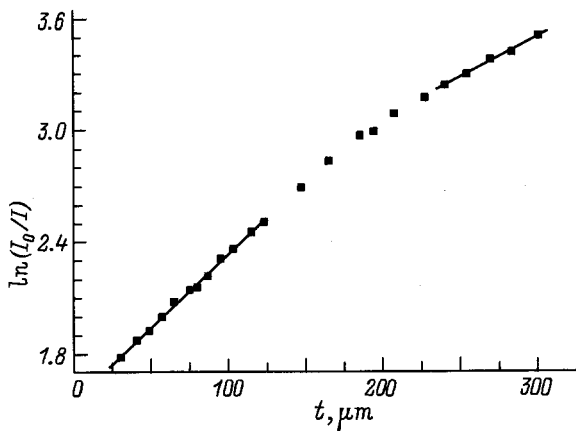


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения РЛ от толщины для образца CO + Si.

Образец наклеивался на тонкое кварцевое стекло стороной заполнения и утоньшался с обратной стороны до  $30 \mu\text{m}$ .

Экспериментальная зависимость (1) состояла из трех участков (рис. 2): *A* — область  $t = 300\text{--}240 \mu\text{m}$  линейной зависимости с  $\text{tg } \alpha_A = 44.5 \text{ cm}^{-1}$ , *B* — область  $t = 240\text{--}115 \mu\text{m}$  нелинейной зависимости (1); *C* — вновь область линейной зависимости с  $\text{tg } \alpha_C = 80.7 \text{ cm}^{-1}$ .

## 2. Обсуждение результатов

Поглощение РЛ в объекте сложного состава записывается в виде [4]

$$\ln(I_0/I) = \sum (m/\rho)_i \rho_i t_i, \quad (2)$$

где  $(m/\rho)_i$  — массовый коэффициент поглощения вещества  $i$  с плотностью  $\rho_i$  и толщиной  $t_i$ . Поскольку при измерениях CO + Si толщина стекла неизменна, поглощение РЛ в нем входит в (2) в виде константы и лишь смещает зависимость (2) вдоль оси  $\ln(I_0/I)$ . Отметим также, что зависимости (1) и (2) имеют линейный характер лишь при постоянной плотности поглотителя.

Для заполнения индием и кремнием использовался монокристаллический CO с интегральной пористостью 42.40% [2], что соответствует эффективной плотности CO  $\rho_{\text{op}} = 1.28 \text{ g/cm}^3$ . Значение массового коэффициента поглощения кварца  $(m/\rho)_{\text{SiO}_2} = 34.67$  [2], и для чистого CO зависимости (1) и (2) будут иметь линейный характер с  $\text{tg } \alpha_{\text{op}} = (m/\rho)_{\text{SiO}_2} \rho_{\text{op}} = 44.38 \text{ cm}^{-1}$ , т.е. тангенс угла наклона зависимости (1) дает линейный коэффициент поглощения вещества, а плотность поглотителя определяется как  $\rho_i = \text{tg } \alpha_i / (m/\rho)_i$ .

а) Образец CO + In. Линейный характер зависимости (1) свидетельствует о равномерном по толщине образца распределении In в решетке пустот CO. Вычитая из измеренного  $\text{tg } \alpha_{\text{op+In}}$  значение  $\text{tg } \alpha_{\text{op}}$ , получаем для

плотности In в CO  $\rho_{\text{op+In}} = (\text{tg } \alpha_{\text{op+In}} - \text{tg } \alpha_{\text{op}}) / (m/\rho)_{\text{In}} = (125.4 - 44.4) / 252.0 = 0.32 \text{ g/cm}^3$ . При полном заполнении больших пор, объемная доля которых  $p = 0.26$ , плотность In в CO была бы  $\rho_{\text{op+In}} = p \rho_0^{\text{In}} = 0.26 \cdot 7.31 = 1.9 \text{ g/cm}^3$ . Здесь значения  $(m/\rho)_{\text{In}}$  и  $\rho_0^{\text{In}}$  взяты из [4]. Процент заполнения больших пор из наших измерений равен  $P_{\text{op+In}} = (0.32/1.9) \cdot 100 = 16.9\%$  (10.4% при пересчете на интегральную пористость, когда  $p = 0.42$ ).

На основании проведенных измерений трудно определить, все ли поры равномерно заполнены или только большие и есть ли места предпочтительной кристаллизации In в решетке пустот CO. Согласно нашим измерениям, In в CO находится в поликристаллическом состоянии (дифрактограмма как у порошка In).

б) Образец CO + Si. Внешний вид образца указывает на неравномерное распределение Si в CO: сторона, противоположная поверхности заполнения, имела такой же цвет, как и исходный CO. Поскольку в области *A* значение  $\rho^A$  (из  $\text{tg } \alpha_A$ ) практически совпадает с плотностью  $\rho_{\text{op}}$  из [2] (1.283 и 1.280  $\text{g/cm}^3$  соответственно), эта область идентифицируется нами как чистый CO. Нелинейный характер зависимости (1) в области толщин 240–115  $\mu\text{m}$  свидетельствует о появлении в CO поглотителя (Si) переменной (возрастающей к поверхности заполнения) плотности.

Дальнейшее уменьшение толщины (область *C*) вновь возвращает зависимости (1) линейный характер, т.е. плотность Si в этой области стабилизируется. Вычитая из  $\text{tg } \alpha_C$  для этой области значение  $\text{tg } \alpha_{\text{op}}$ , получаем значение плотности для Si (CO) в этой области образца  $\rho_{\text{op+Si}} = (79.2 - 44.4) / 60.3 = 0.58 \text{ g/cm}^3$ . Расчет плотности Si в CO при полном заполнении больших пор (объемная доля  $p = 0.26$ ) дает  $\rho_{\text{op+Si}} = p \rho_0^{\text{Si}} = 0.26 \cdot 2.33 = 0.60 \text{ g/cm}^3$  (данные для  $(m/\rho)_{\text{Si}}$  и  $\rho_0^{\text{Si}}$  взяты из [4]). Близость полученной из эксперимента и рассчитанной плотности для Si в CO указывает на почти полное заполнение больших пор в этой области толщин образца.

В области переменного содержания Si в CO линейная аппроксимация плотности Si по глубине используется для сравнения рассчитанной и экспериментальной зависимостей типа (1). Для плотности Si в этой области записываем

$$\rho_{\text{Si}}(t) = c p \rho_0^{\text{Si}} dt, \quad (3)$$

где по-прежнему  $p = 0.26$ ,  $dt = t_A - t$ ,  $t$  — измеряемая толщина в интервале толщин переменного содержания Si,  $c$  — нормировочный коэффициент, который определяется как  $c = 1/(t_A - t_C)$ . Здесь  $t_C$  — граница областей постоянного и переменного содержания Si. Используя (3), рассчитываем вклад Si в зависимость (1) в области *B*

$$d \ln(I_0/I)_{\text{Si}} = 0.5 (m/\rho)_{\text{Si}} \rho_{\text{Si}}(t) dt. \quad (4)$$

Суммируя это значение со значением  $\ln(I_0/I)_{\text{op}}$  для чистого CO той же толщины, получаем рассчитанные

значения  $\ln(I_0/I)_{\text{оп+Si}}^{\text{calc}}$ , которые сравниваем с экспериментальными. Их хорошее совпадение свидетельствует о линейном характере изменения плотности Si в области переменного содержания этого заполнителя в образце.

Таким образом, рентгеновские измерения поглощения РЛ синтетическими опалами с заполнителями (In и Si) показали возможность получения количественной информации о макрохарактеристиках таких объектов: общей степени заполнения и характере распределения заполнителя по глубине. Для CO + Si наличие линейного участка зависимости поглощения от толщины для приповерхностной области ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ) свидетельствует о 100% заполнении пустот решетки (только большие поры) и закрытости малых пор даже при газовом способе заполнения. Показано, что жидкостными методами можно достигать равномерного заполнения пустот опала веществом.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (№ 96-02-16948а) и Миннауки (№ 97-0216).

## Список литературы

- [1] В.Н. Богомолов, Т.М. Павлова. ФТП **29**, 5–6, 826 (1995).
- [2] В.В. Ратников. ФТТ **39**, 5, 956 (1997).
- [3] Л.М. Сорокин, В.В. Ратников. Сб. тез. Нац. конф. по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (Москва–Дубна, 25–29 мая 1997). Изд-во ТОО "АФТ", М. (1997). С. 44.
- [4] А. Гинье. Рентгенография кристаллов. ГИФМЛ, М. (1961). 604 с.