

ОБЩИЕ
ВОПРОСЫ

УДК 536.421

ПОЛУЧЕНИЕ КВАЗИОДНОМЕРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
ГЕТЕРОСТРУКТУР ОДНОВРЕМЕННОЙ АБЛЯЦИЕЙ ДВУХ МИШЕНЕЙ
НАД ПОВЕРХНОСТЬЮ СВЕРХТЕКУЧЕГО ГЕЛИЯ

© 2020 г. **Е. Б. Гордон^a**, **А. В. Карабулин^{a, b, c, *}**,
В. И. Матюшенко^d, **М. Е. Степанов^a**, **И. И. Ходос^{a, e}**

^aИнститут проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

^bОбъединенный институт высоких температур РАН, Москва, 125412 Россия

^cНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия

^dФилиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук в г. Черноголовке, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

^eИнститут проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

*E-mail: avkarabulin@gmail.com

Поступила в редакцию 05.12.2019 г.

После доработки 05.12.2019 г.

Принята к публикации 27.12.2019 г.

Реализована методика одновременной коагуляции двух различных материалов в сверхтекучем гелии, позволяющая создавать различные ультратонкие ($d < 8$ нм) гетероструктуры. Выполнена одновременная абляция двух металлических мишеней (индий и платина), погруженных в объем сверхтекучего гелия и мишеней, вынесенных над поверхностью жидкости. При абляции мишеней в объеме гелия получают нанопроволоки из индивидуальных металлов. При абляции мишеней, расположенных над поверхностью, помимо нанопроволок из индивидуальных металлов образуются “комбинированные” нанопроволоки, когда проволока из индия соосно стыкуется с проволокой из платины.

Ключевые слова: лазерная абляция, нанопроволоки, гетероструктуры, сверхтекучий гелий

DOI: 10.31857/S0023119320030055

ВВЕДЕНИЕ

Металлические нанопроволоки представляют собой крайне интересный объект для исследования как с фундаментальной точки зрения (ввиду их необычных физических и химических свойств), так и с прикладной, из-за открывающихся возможностей применения таких объектов в катализе [1–4], электронике [5, 6], медицине [7], оптике [8] и т.д. Не меньший интерес вызывают металлические нанопроволоки сложного состава и структуры (нанопроволоки из сплавов [9–11], core-shell проволоки [12] или проволоки с чередующимися участками [13]).

Реализованный нашей группой универсальный метод выращивания ультратонких ($d < 10$ нм) нанопроволок методом лазерной абляции в сверхтекучем гелии (He II), позволяет получать нанопроволоки из чистых металлов и сплавов и исследовать их свойства [14–16]. Универсальность метода позволила нам реализовать его для синтеза нано-

проволок из любых материалов (даже таких тугоплавких, как вольфрам [17]). Было обнаружено, что в сверхтекучем гелии образуются сетки нанопроволок диаметром 2–8 нм в зависимости от типа металла [18]. А так как весь процесс роста осуществляется в инертном гелии, при температуре жидкости ниже 2.17 К, чистота конечных продуктов определяется чистотой исходной мишени.

В наших исследованиях по абляции металлических сплавов в объеме He II было показано, что этим методом могут быть получены нанопроволоки различной структуры: гомогенные проволоки, гетероструктуры из чередующихся с периодом 2–5 нм участков различных металлов, и core-shell проволоки, в которых сердцевина из одного металла покрыта слоем другого металла. Получающаяся структура зависит от характера растворимости компонентов исходного сплава друг в друге [19]. Целью данной работы было получение и исследование наноструктур, образующихся при од-

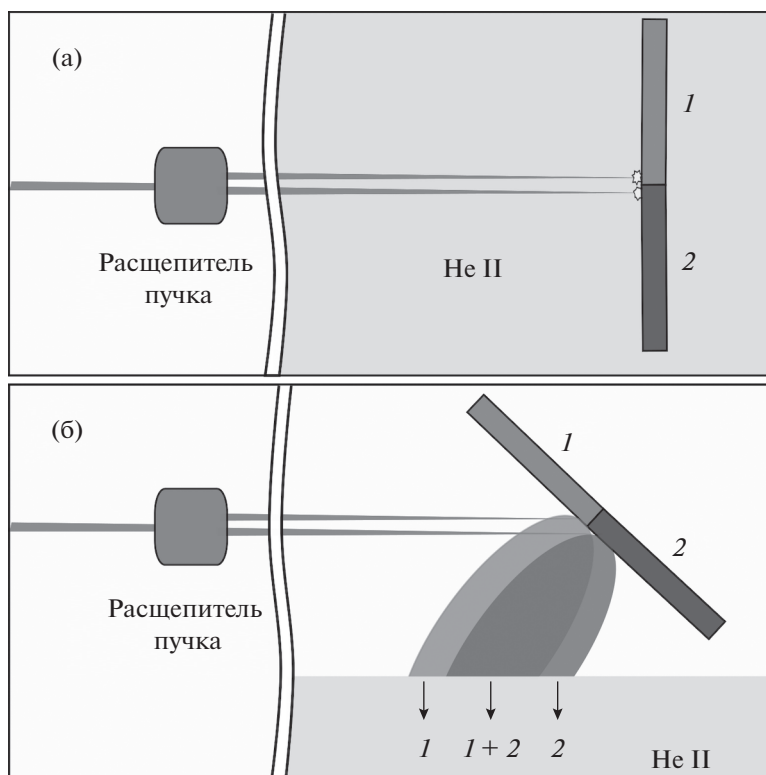


Рис. 1. Схема эксперимента с (а) погруженными в объем жидкости мишенями и (б) вынесенными над его поверхностью.

новременной абляции двух мишеней из различных материалов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальная реализация этой идеи оказалась достаточно сложной задачей: сложность заключалась в том, что недавние эксперименты по исследованию коагуляции продуктов абляции металлов в He II показали, что, по-видимому, весь процесс роста нанопроволок происходит на расстояниях не более 1.5 мм от точки испарения мишени [20]. В таком случае, стандартная постановка наших экспериментов, когда абляция проводится в объеме сверхтекучего гелия, не подходит для выращивания гетероструктур. Поэтому решением поставленной задачи, возможно, является абляция двух мишеней, расположенных над поверхностью гелия (как было показано в работе [21] металлические нанопроволоки образуются и при абляции мишеней над поверхностью сверхтекучего гелия). В этом случае расширяющиеся паровые облака будут перемешиваться над поверхностью гелия, и в объеме сверхтекучей жидкости будет проникать смесь атомов двух металлов.

Работа проводилась в двух постановках эксперимента: с абляцией погруженных в объем сверх-

текучего гелия мишеней и с абляцией мишеней, вынесенных над поверхностью жидкости (рис. 1). В первом случае должна иметь место независимая конденсация двух различных веществ, а во втором – их совместная конденсация.

В этой работе мы использовали два оптических откачных гелиевых криостата производства фирмы “RTI” (Россия). Диаметр центральной шахты обоих криостатов составлял 60 мм, в нижней части шахт расположены сапфировые оптические окна диаметром 40 мм. Откачка паров гелия осуществлялась с помощью связки форвакуумного и бустерного насосов. Температура, при которой производились эксперименты, составляла 1.2–1.4 К. Для абляции мишени над поверхностью жидкого гелия использовался криостат с удлиненной нижней частью. Подробно работа в такой постановке описана в статье [21], где эта методика успешно использовалась нами для получения качественных нанопроволок из индивидуальных металлов.

Лазерная абляция осуществлялась через сапфировое окно лучом твердотельного Nd : LSB лазера, обладающего следующими характеристиками: длиной волны $\lambda = 1.062$ мкм, энергией импульса $E = 0.1$ мДж, длительностью импульса $\tau = 0.4$ нс и частотой следования импульсов $f = 4000$ Гц. Лазерный пучок с помощью расше-

пителя BD27 производства фирмы “Thorlabs” (США) делился на два параллельных пучка примерно равной интенсивности, отстоящих друг от друга на 2.7 мм в вертикальной плоскости. Диаметр пятна в фокусе лазера составлял около 100 мкм. Продолжительность абляции в обеих постановках составляла 30 мин. В качестве мишеней использовались пластинки из химически чистых материалов. Продукты их конденсации в результате оседали на дно экспериментальной ячейки, куда помещались обычно используемые в просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) медные или золотые сеточки диаметром 3 мм, покрытые перфорированной углеродной пленкой. После разогрева криостата до комнатной температуры образцы исследовались в электронном микроскопе JEOL JEM-2100.

ВЫБОР МАТЕРИАЛОВ МИШЕНЕЙ

В качестве первых материалов для исследования возможности создания гетероструктур с расщеплением лазерного пучка нами были выбраны платина (Pt) и индий (In). Выбор был обусловлен тем, что эти металлы различаются параметрами кристаллической решетки и устойчивы к окислению атмосферным кислородом. Нанопроволоки из этих металлов значительно различаются диаметрами, которые зависят от теплофизических свойств материалов [18], и контрастом на электронно-микроскопических изображениях (^{78}Pt видна лучше, чем ^{49}In), что позволяет легко идентифицировать проволоки из этих материалов.

На рис. 2 приведены изображения и электронограммы индивидуальных Pt и In проволок, полученных по отдельности при абляции в объеме He II нерасщепленным пучком. Видно, что диаметр Pt проволок равен 3–4 нм, проволоки поликристаллические имеют ГЦК решетку, размер кристаллитов примерно равен диаметру проволок. Диаметр нанопроволок из In составляет 8–10 нм, также имеют ГЦК структуру, состоят из кластеров размером примерно 2–3 нм, что отражают размытые дифракционные кольца на электронограмме рис. 2г. Отдельные яркие пятна на электронограммах отвечают монокристаллическим шарикам, также образующимся в описываемом процессе и попавшими в исследуемую область. Стоит отметить, что In нанопроволоки имеют ГЦК решетку в отличие от решетки объемного индия, которая, согласно [22], является тетрагональной.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электронно-микроскопические изображения нанопроволок, полученных абляцией мишеней раздвоенным пучком в объеме гелия и над его поверхностью, приведены на рис. 3.

В обоих случаях расположения мишеней на микрофотографиях можно выделить два различных типа нанопроволок: тонкие и толстые. Видно, что получаемые индивидуальной абляцией Pt-проволоки существенно тоньше индиевых, и контраст на их изображении более сильный ввиду существенно большего атомного номера платины в сравнении с индием. Следует отметить также меньшую концентрацию проволок, полученных распылением мишеней в вакууме, что связано, в первую очередь, с тем, что восходящий поток паров охлаждаемого гелия уносит с собой большую часть испаренного металла, и он не достигает поверхности жидкости.

Главным отличием образцов, полученных при абляции над поверхностью сверхтекучего гелия (рис. 3а), от образцов, получающихся при абляции в объеме (рис. 3б), является наличие в первом случае участков перехода индиевых нанопроволок в платиновые. Из рис. 4 видно, что в некоторых случаях кончики проволоки из одного металла подстыкованы к кончикам проволок из другого металла. Анализ дифрактограмм индивидуальных проволок (рис. 2) показывает, что межплоскостные расстояния плоскостей (200) и (311) индия практически совпадают с межплоскостными расстояниями плоскостей (111) и (220) платины соответственно. Это совпадение свидетельствует, что при состыковке In- и Pt-участков не должны возникать значительные упругие напряжения несоответствия, т.е. состыковка таких участков не должна приводить к существенному росту упругой энергии и может быть в целом энергетически выгодной с учетом уменьшения поверхностной энергии границы этих участков при их состыковке. Это позволяет полагать, что контакт между такими участками может быть достаточно прочным, и при тщательном подборе условий (геометрии, интенсивностях лазерных пучков) вполне может образовываться значительная часть гетероструктур с последовательным чередованием участков.

Несмотря на то, что, как было показано выше, количество продуктов, образующихся при абляции в объеме сверхтекучего гелия значительно больше, таких структур в них обнаружено не было. Это дополнительно свидетельствует о том, что в объеме He II, конденсация продуктов происходит в непосредственной близости от места абляции, а смешиваются готовые продукты конденсации уже на этапе оседания на подложку.

Из полученных изображений можно сделать вывод, что проволоки состоят или только из индия, или же только из платины. Изображения, которые свидетельствовали бы о наличии проволоки смешанного состава, в которых второй элемент присутствовал бы в значительных количествах, не найдены. Электронограммы могут быть более чувствительны к наличию примесей второго элемента. Поэтому для того, чтобы выяснить, сплав-

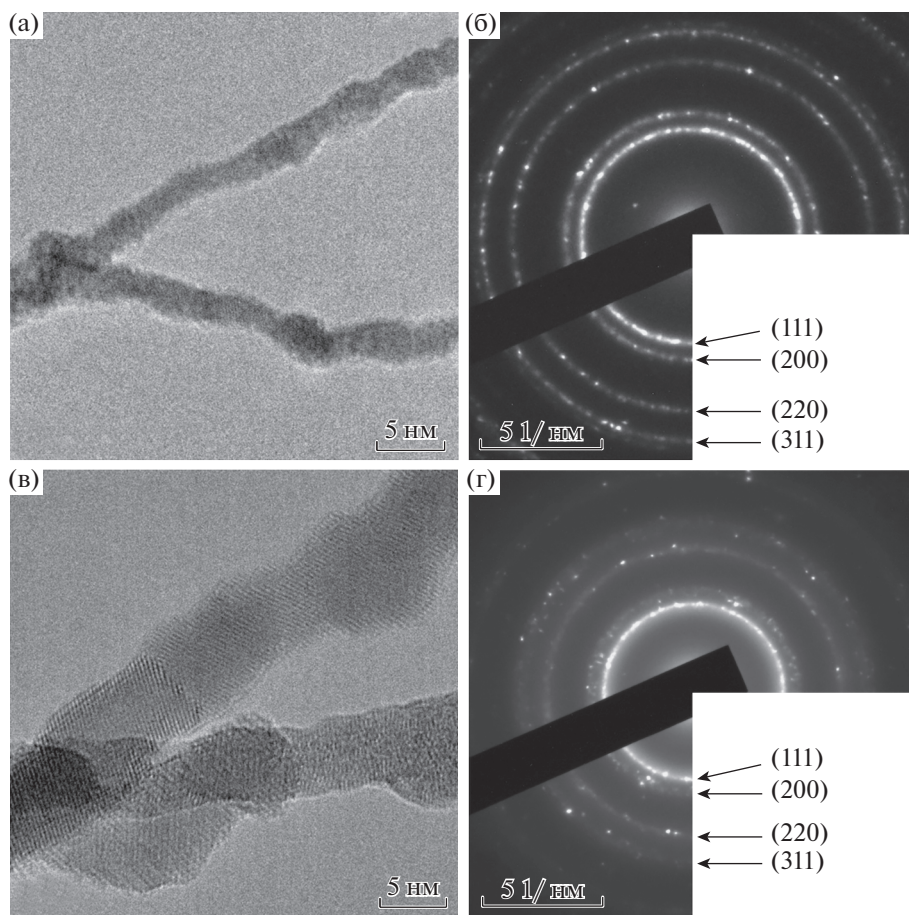


Рис. 2. ПЭМ изображения проволок, полученных при абляции неразделенным пучком (а, б) – платина, (в, г) – индий.

ляются ли платина и индий между собой с образованием гомогенных нанопроволок смешанного состава в том случае, когда облака испаренных мишеней перекрываются при одновременной абляции платины и индия, мы сравнили между собой электронограммы проволок, полученных одновременной абляцией двух мишеней над поверхностью He II с электронограммами проволок из чистых Pt и In (рис. 5). Из рис. 5а следует, что электронограмма образца, полученного при абляции двух мишеней, состоит из набора линий, характерных для нанопроволок из чистого индия (рис. 5б) и платины (рис. 5в), не смещенных друг относительно друга. Это позволяет заключить, что при совместной абляции Pt и In проволоки состоят из одного элемента: более тонкие – из платины, а более толстые – из индия (рис. 4). Нанопроволок с чередующимися участками, состоящими из “элементарных” кластеров, из которых в вихрях He II образуются нанопроволоки и которые примерно соответствуют диаметру проволок, в полученных структурах не встречается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Была выполнена одновременная абляция двух металлических мишеней (из индия и платины) как в объеме сверхтекучего гелия, так и над его поверхностью. При абляции в объеме гелия получаются нанопроволоки из индивидуальных металлов, пары которых никак не взаимодействуют между собой при данном расстоянии между точками падения раздвоенного луча на мишени. При абляции над поверхностью помимо нанопроволок из индивидуальных металлов образуется некоторое количество “комбинированных” нанопроволок, когда проволока из индия соосно стыкуется с проволокой из платины. Следы проволок смешанного состава не обнаружены.

Описанная методика получения “комбинированных” нанопроволок из различных материалов может быть использована для создания других пар проводников, например, сверхпроводник–металл, сверхпроводник–полупроводник, сверхпроводник–ферромагнетик и металл–полупроводник с целью исследования соответствующих эффектов близости, а также из тугоплавких металлов. Длина

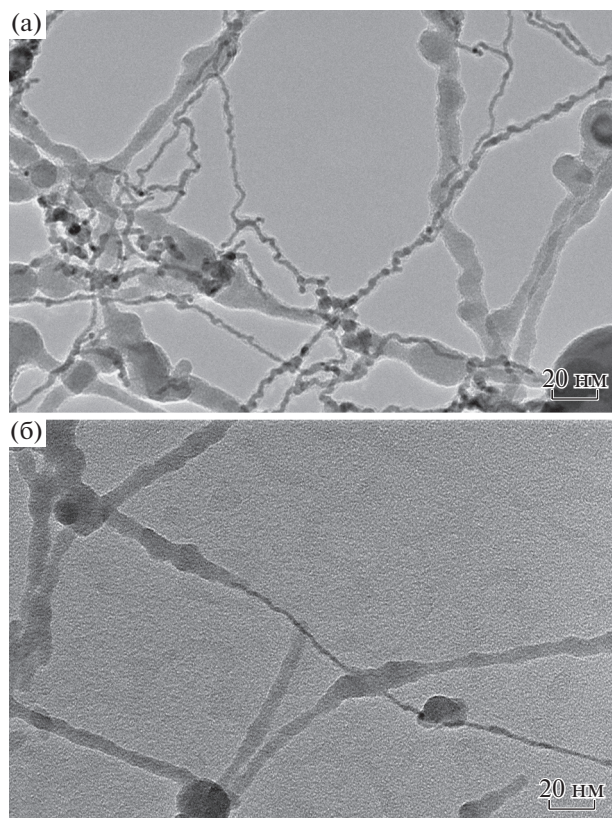


Рис. 3. Нанопроволоки, полученные одновременным, но пространственно-разделенным распылением Pt- и In-мишеней раздвоенным лазерным пучком. Мишени расположены: а – в объеме He II, б – над поверхностью He II.

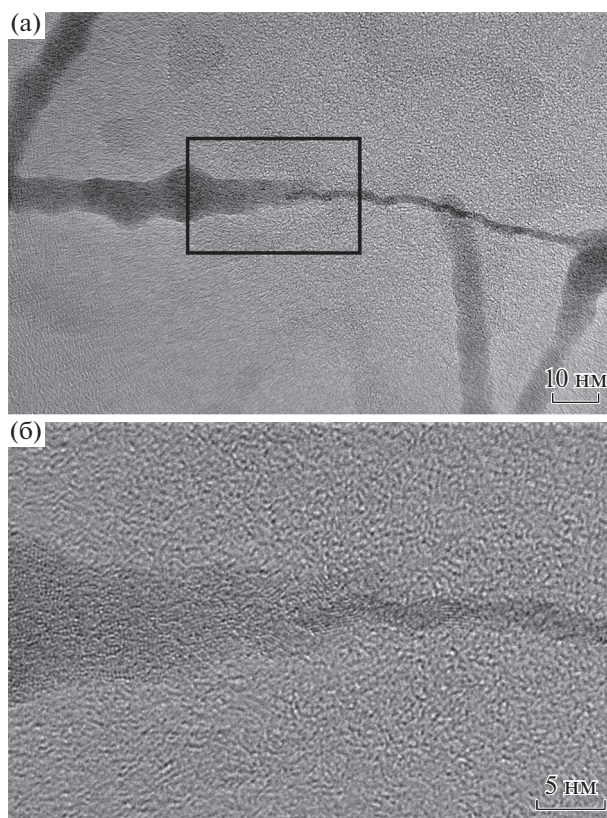


Рис. 4. Стыковка индиевой и платиновой нанопроволок.

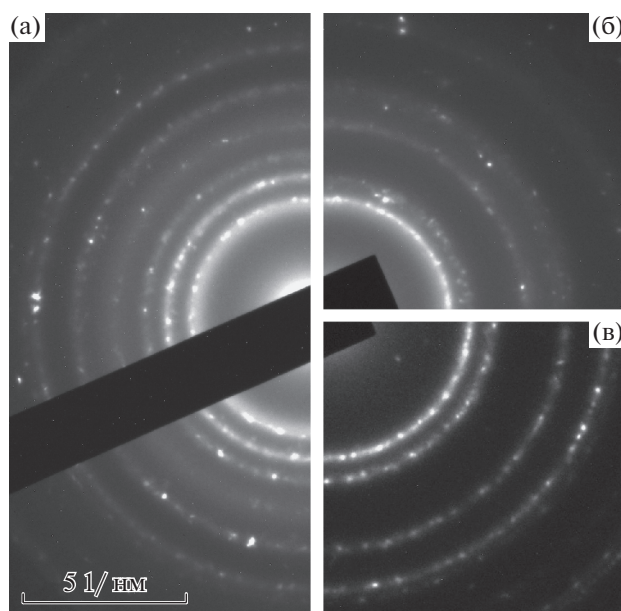


Рис. 5. Сопоставление электронограммы нанопроволок, полученных одновременным распылением раздвоенным лазерным пучком Pt- и In-мишеней, над поверхностью He II, – (а) с электронограммами нанопроволок из чистого In (б) и Pt (в), полученных абляцией в объеме He II.

такой проволоки (100–200 нм) дает возможность включения ее в измерительную схему.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования в г. Черноголовка за использование электронного микроскопа JEM-2100.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 18-19-00620).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang H., Xu C., Cheng F., Jiang S. // *Electrochem. Com.* 2007. V. 9. № 5. P. 1212.
2. Wang S., Jiang S.P., Wang X., Guo J. // *Electrochim. Acta.* 2011. V. 56. № 3. P. 1563.
3. Percival S.J., Zhang B. // *J. Phys. Chem. C.* 2013. V. 117. № 27. P. 13928.
4. Gordon E.B., Karabulin A.V., Matyushenko V.I., Sizov V.D., Rostovshchikova T.N., Nikolaev S.A., Lokteva E.S., Golubina E.V., Maslakov K.I., Krotova I.N., Gurevich S.A., Kozhevnikov V.M., Yavsin D.A. // *High Energy Chemistry.* 2016. V. 50. № 4. P. 292.
5. Li Y., Qian F., Xiang J., Lieber C.M. // *Materials Today.* 2006. V. 9. № 10. P. 18.
6. Thelander C., Agarwal P., Brongersma S., Eymery J., Feiner L.F., Forchel A., Scheffler M., Riess W., Ohlsson B.J., Gösele U., Samuelson L. // *Materials Today.* 2006. V. 9. № 10. P. 28.
7. Mirvakili S.M., Pazukha A., Sikkema W., Sinclair C.W., Spinks G.M., Baughman R.H., Madden J.D.W. // *Advanced Functional Mat.* 2013. V. 23. № 35. P. 4311.
8. Dittbacher H., Hohenau A., Wagner D., Kreibitz U., Rogers M., Hofer F., Aussenegg F.R., Krenn J.R. // *Phys. Rev. Lett.* 2005. V. 95. № 25.
9. Cao X., Wang N., Han Y., Gao C., Xu Y., Li M., Shao Y. // *Nano Energy.* 2015. V. 12. P. 105.
10. Wang X., Wang R., Shi L., Sun J. // *Small.* 2015. V. 11. № 36. P. 4737.
11. Wang Y., Niu C., Zhu Y. // *Nanomaterials.* 2019. V. 9. № 2. P. 173.
12. Lauhon L.J., Gudiksen M.S., Wang D., Lieber C.M. // *Nature.* 2002. V. 420. № 6911. P. 57.
13. Fu H., Yang X., Jiang X., Yu A. // *Langmuir.* 2013. V. 29. № 23. P. 7134.
14. Gordon E.B., Karabulin A.V., Matyushenko V.I., Sizov V.D., Khodos I.I. // *Low Temp. Phys.* 2010. V. 36. № 7. P. 590.
15. Moroshkin P., Lebedev V., Grobety B., Neururer C., Gordon E.B., Weis A. // *EPL (Europhysics Letters).* 2010. V. 90. № 3. P. 34002.
16. Gordon E.B., Karabulin A.V., Matyushenko V.I., Sizov V.D., Khodos I.I. // *J. Low Temp. Phys.* 2013. V. 172. № 1–2. P. 94.
17. Gordon E.B., Karabulin A.V., Matyushenko V.I., Sizov V.D., Khodos I.I. // *Laser Phys. Lett.* 2015. V. 12. № 9. P. 096002.
18. Gordon E.B., Karabulin A.V., Matyushenko V.I., Sizov V.D., Khodos I.I. // *J. Exp. and Theor. Phys.* 2011. V. 112. № 6. P. 1061.
19. Gordon E.B., Karabulin A.V., Matyushenko V.I., Nikolaev S.A., Khodos I.I. // *Mendelev Comm.* 2017. V. 27. P. 385.
20. Gordon E.B., Kulish M.I., Karabulin A.V., Matyushenko V.I. // *Low Temp. Phys.* 2017. V. 43. № 9. P. 1086.
21. Gordon E.B., Stepanov M.E., Kulish M.I., Karabulin A.V., Matyushenko V.I., Khodos I.I. // *Laser Phys. Lett.* 2019. V. 16. № 2. P. 026002.
22. Balamurugan B., Kruijs F.E., Shivaprasad S.M., Dmitrieva O., Záhres H. // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86. № 8. P. 083102.