

УДК 536.421

ЭЛЕКТРОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ОЛОВЯННЫХ И ИНДИЙ-ОЛОВЯННЫХ НАНОПРОВОЛОКАХ, ОБРАЗОВАННЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В СВЕРХТЕКУЧЕМ ГЕЛИИ

© 2022 г. А. В. Карабулин^{a, d, *}, В. И. Матюшенко^b, И. И. Ходос^c

^aИнститут проблем химической физики РАН, просп. Акад. Семенова, 1,
Черноголовка, Московской обл., 142432 Россия

^bФилиал Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН в г. Черноголовке,
просп. Акад. Семенова, 1/10, Черноголовка, Московской обл., 142432 Россия

^cИнститут проблем технологии и микроэлектроники РАН, просп. Акад. Осипяна, 6,
Черноголовка, Московской обл., 142432 Россия

^dОбъединенный институт высоких температур РАН, Ижорская улица, 13/2, Москва, 125412 Россия

*E-mail: avkarabulin@gmail.com

Поступила в редакцию 28.05.2022 г.

После доработки 15.07.2022 г.

Принята к публикации 17.07.2022 г.

Лазерной абляцией в сверхтекучем гелии были синтезированы нанопроволоки диаметром менее 10 нм из олова и сплава индий-олово ($\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$). С помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследовались морфология, структура и возможность окисления нанопроволок под воздействием сфокусированного электронного пучка. Показано, что оловянные нанопроволоки претерпевали только структурные изменения, трансформируясь из аморфного в поликристаллическое состояние. Нанопроволоки $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$ окислялись, взаимодействуя с остаточным кислородом в камере электронного микроскопа. Учитывая отсутствие окисления олова под действием электронного пучка, состав образующегося монокристаллического оксида можно выразить формулой $(\text{In}_{90}\text{Sn}_{10})_2\text{O}_3$.

Ключевые слова: металлические нанопроволоки, фазовые переходы, лазерная абляция

DOI: 10.31857/S0023119322060080

ВВЕДЕНИЕ

Метод лазерной абляции погруженной в сверхтекучий гелий (He II) мишени, впервые предложенный в [1], был реализован на практике в наших работах для получения нанопроволок диаметром 2–10 нм из более чем двух десятков различных металлов и сплавов [2–5]. Диаметр получаемых данным методом нанопроволок не зависит от условий эксперимента, а целиком определяется термодинамическими свойствами аблируемого металла. Тем не менее, указанный диапазон размеров счастливым образом лежит в области, в которой можно ожидать повышенную химическую активность нанопроволок [6]. Действительно, нами было показано [7], что под действием высокоэнергетичного сфокусированного пучка электронов с энергией 200 кэВ в высоковакуумной камере электронного микроскопа JEM-2100 в течение нескольких минут происходит окисление индиевых

нанопроволок с образованием монокристаллического оксида In_2O_3 .

Анализ литературы показывает, что наибольшее внимание приковано в настоящий момент не к оксиду индия, а к оксиду индий-олово. Оксид индий-олово является ключевым компонентом производства LCD и OLED матриц экранов мобильных устройств и телевизоров [8, 9], используется в оптике для производства жидких линз [10], в солнечной энергетике [11], а также в качестве газоанализаторов [12]. Обычно оксид индий-свинец используется в форме пленок, однако, из-за ограниченность мировых запасов индия в настоящее время активно ищутся альтернативные варианты его использования, в частности, в виде наночастиц [13] или нанопроволок [14]. Последний вариант удобен тем, что позволяет создать проводящую поверхность, состоящую из пересекающихся проволок, которые можно включать в электрические цепи.

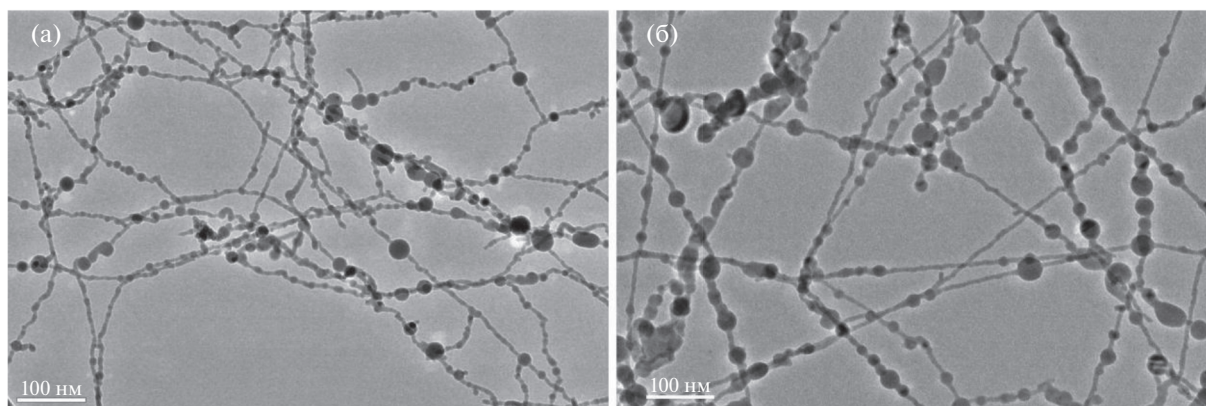


Рис. 1. Морфология структур, получаемых при абляции погруженной в сверхтекучий гелий металлической мишени: (а) олово, (б) сплав $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) широко используется в исследованиях наноматериалов [15, 16] для *in situ* исследования фазовых переходов [17–22]. Однако в перечисленных работах фазовые переходы происходят без изменения химического состава, в отличие от работы [7], в которой показано, что под действием пучка ускоренных электронов проходит химическая реакция окисления нанопроволок из индия.

Целью данной работы являлось исследование методом ПЭМ способности к окислению Sn и InSn нанопроволок, полученных лазерной абляцией соответствующих мишеней в сверхтекучем гелии.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Синтез нанопроволок проводился в оптическом заливном гелиевом криостате. Охлаждение жидкого гелия осуществлялось откачкой его паров связкой форвакуумного и бустерного насосов, что позволяло охлаждать сверхтекучий гелий до температуры $T \approx 1.2$ К. Для ввода паров металла в объем сверхтекучего гелия использовалась импульсная лазерная абляция (ИЛА). Наличие в криостате сапфировых окон позволяло проводить абляцию мишени непосредственно в объеме жидкости. Параметры используемого лазера: длина волны $\lambda = 1064$ нм, длительность импульса $\tau_p = 0.6$ нс, энергия в импульсе $E_p = 0.1$ мДж, частота повторений – 4 кГц. Во время эксперимента выполнялось непрерывное сканирование луча по поверхности мишени с помощью моторизованной подвижки, скорость перемещения составляла порядка 1 мм/с. Ввиду сверхнизких температур проведения эксперимента ($T < 1.5$ К) и отсутствия химических реагентов, получаемые образцы не загрязняются никакими посторонними примесями, и их чистота определяется только чистотой исходного материала мишени. Мишень

из сплава $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$ (твердый раствор) была получена сплавлением чистых (чистота 99.99) индия и олова в лабораторной вакуумной печи. Элементный анализ сплава проводился методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Перед началом эксперимента верхний слой поверхности мишени удалялся механическим образом. Образующиеся в объеме сверхтекучего гелия нанопроволоки под действием силы тяжести оседали на дно ячейки, на котором располагались обычно используемые в просвечивающей электронной микроскопии сеточки диаметром 3 мм, покрытые перфорированной углеродной пленкой, диаметр отверстий в которой был 2 мкм. Образовавшиеся сетки нанопроволок изучались в ПЭМ JEM-2100 при давлении 10^{-6} мбар и ускоряющем напряжении 200 кВ. Облучение нанопроволок выполнялось сфокусированным электронным пучком в несколько этапов, длительностью несколько минут каждый, в перерывах между которыми исследовалась структура нанопроволок.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рисунок 1 демонстрирует типичный вид получаемых сетчатых структур Sn и InSn. Видно, что помимо нанопроволок диаметром 6–8 нм, сетки содержат сферы диаметром от 10 до 200 нм.

Начальное состояние Sn нанопроволок – аморфное (рис. 2а), вследствие чего в центральной части электронограммы видно интенсивное гало (рис. 3а). Часть сфер – кристаллические, поэтому на электронограмме присутствует множество точечных отражений (рис. 3а). При облучении сфокусированным пучком электронов в каждой нанопроволоке возникает ряд центров кристаллизации, возникшие кристаллиты постепенно разрастаются (рис. 2б), и в итоге каждая нанопроволока в интенсивно облученной области становится поликристаллической (рис. 2в), и яркое свечение гало

в центре электронограммы практически исчезает (рис. 3б).

Примечательно, что после облучения Sn наносеток диаметр и расположение дифракционных колец на электронограммах сохраняются неизменными: вновь возникшие после облучения дифракционные точки располагаются на тех же самых дифракционных кольцах, что и отражения от кристаллических сфер, образовавшихся еще в He II. Таким образом, новая кристаллическая фаза не образуется, следовательно, не происходит и окисление нанопроволок под действием электронного пучка, наблюдавшееся при облучении In нанопроволок [7].

Как показывают рис. 4а и 4в, полученные $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$ нанопроволоки образованы кристаллическими кластерами размером не более 1–2 нм. Об отсутствии аморфной составляющей свидетельствует отсутствие гало на электронограмме рис. 4в. В отличие от Sn нанопроволок $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$ нанопроволоки подвержены влиянию электронного пучка. При облучении сфокусированным электронным пучком происходит увеличение размеров кристаллических кластеров. Видно, как кристаллический участок размером около 10 нм растет и распространяется по нанопроволоке. Кроме того, в левой части нанопроволоки видно появление новой кристаллической области, расположенной по всему сечению нанопроволоки (рис. 4б). В результате нанопроволоки становятся состоящими из нескольких рекристаллизованных областей либо монокристаллическими. Довольно часто область сетки, включающая узел сетки и прилегающие к ней нанопроволоки, становится монокристаллической (рис. 5). При этом, в отличие от индия, для начала рекристаллизации проволочек требуется более длительное облучение (3–4 дозы по 5 мин).

Нужно отметить, что в чисто индиевых нанопроволоках процесс кристаллизации происходит путем распространения фронта по всему поперечному сечению нанопроволоки вдоль оси нанопроволоки.

В табл. 1 приведены рассчитанные межплоскостные расстояния в облученных электронным пучком наноструктурах InSn и табличные значения межплоскостных расстояний в In и кубическом и ромбоэдрическом оксидах In_2O_3 [23]. В [7] было показано, что получаемые индиевые нанопроволоки имеют кубическую гранецентрированную решетку (ГЦК), а монокристаллы оксида индия – кубическую структуру.

Анализ электронограмм показывает, что положение дифракционных колец необлученных $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$ образцов близко к положению дифракционных колец чистого индия, но есть небольшие отклонения разного знака от линий In, что может свидетельствовать о некоторых различиях в их кристаллических решетках, по-видимому,

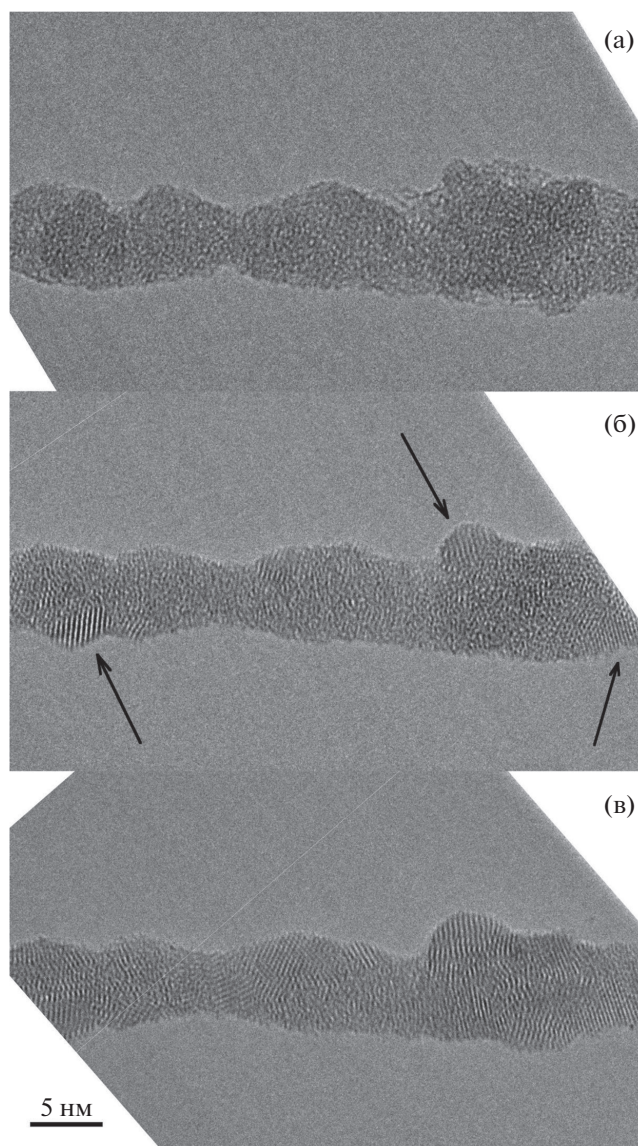


Рис. 2. (а–в) Последовательные стадии кристаллизации оловянной нанопроволоки под действием электронного пучка. Стрелками отмечены “зародыши” кристаллизации.

вызванных легированием индия оловом. Отметим отсутствие дополнительных дифракционных колец олова или какой-либо фазы InSn . Это свидетельствует о том, что полученные лазерной абляцией структуры представляют собой твердый раствор олова в индии. Вывод об образовании твердого раствора при введении олова в индий и отсутствии образования в этом сплаве новой фазы сделан также в работе [24].

В облученном InSn расположение линий существенно отличается от необлученного InSn (рис. 4г): в центральной области электронограмм появляются кольца, соответствующие большим межплоскостным расстояниям d ($d = 0.51$ и $d =$

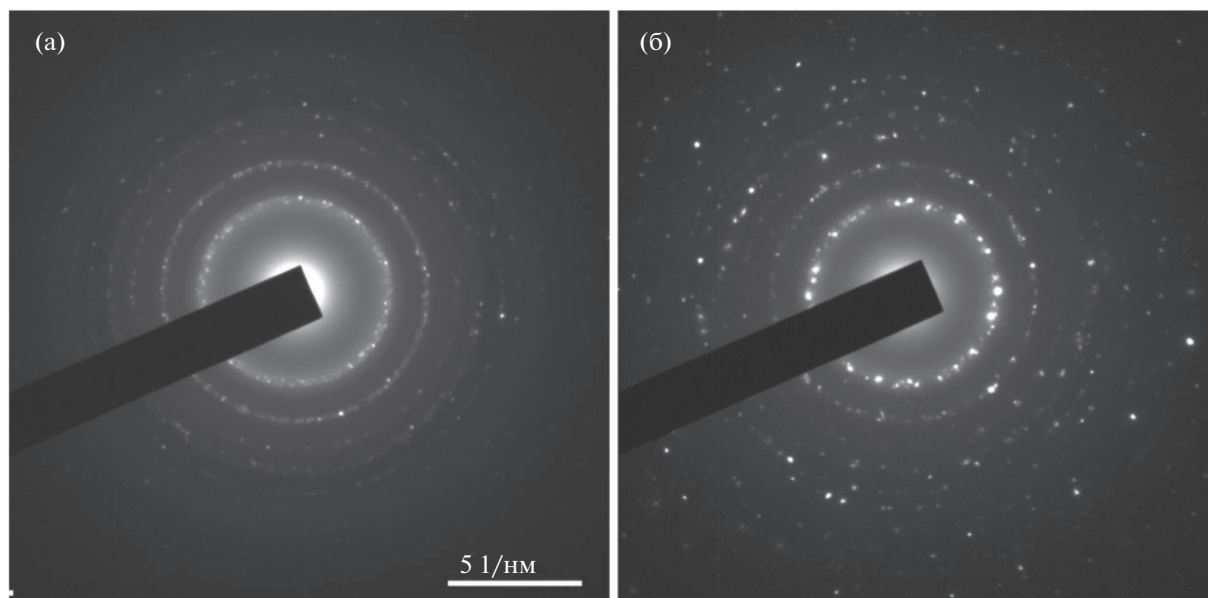


Рис. 3. Электронограммы оловянных образцов до (а) и после (б) облучения электронным пучком.

= 0.41 нм), которые отсутствуют в необлученных In и InSn структурах. Согласно [23] линия $d = 0.41$ нм выявлена рентгенографически как в ромбоэдрическом In_2O_3 , так и в кубическом. Линия $d = 0.51$ нм (очень слабая) характерна лишь для кубического In_2O_3 . Кроме того, кубический In_2O_3 дополнительно отличается от ромбоэдрического In_2O_3 наличием линий $d = 0.072$, $d = 0.32$ нм, нами не зафиксированных, однако эти линии, согласно [23], очень слабые и могут не выявляться на электронограммах. Таким образом, положение дифракционных колец облученного InSn хорошо соответствуют оксиду In_2O_3 , причем следует отдать предпочтение кубическому In_2O_3 , т.к. выявлена отвечающая лишь этому оксиду линия $d = 0.51$ нм. От-

метим, что межплоскостные расстояния в этих двух модификациях различаются практически лишь в пределах экспериментальных погрешностей их определения. Так, в облученном InSn наиболее интенсивному кольцу соответствует межплоскостное расстояние 0.29 нм, а в оксидах In_2O_3 с кубической и ромбоэдрической решетками – практически совпадающие с ними в пределах погрешности измерения линии соответственно 0.292 и 2.88 нм. Следует также учитывать наличие в наших образцах 10% олова, которое должно влиять на кристаллическую решетку In в случае образования твердого раствора InSn. В пользу образования такого твердого раствора в результате облучения свидетельствует однофазность полу-

Таблица 1. Рассчитанные межплоскостные расстояния в облученных наноструктурах InSn и литературные данные о значениях межплоскостных расстояний в In и кубическом и ромбоэдрическом оксидах In_2O_3

InSn облученный (InSn–O)	In_2O_3				In	
	кубическая решетка		ромбоэдрическая решетка		ГЦК решетка	
d эксп.	d табл.	I	d табл.	I	d табл.	d эксп.
	0.7156	2.5				
0.514	0.506	1.06				
0.416	0.4132	30	0.3975	196		
	0.3202	4.5				
0.29	0.2921	1000	0.2883	1000	0.272	0.274
2.73	0.2705	104	0.2744	15	0.236	0.231
2.54	0.2530	281	0.2428	43	0.167	0.166
0.247	0.2385	60	0.2386	45	0.142	0.143

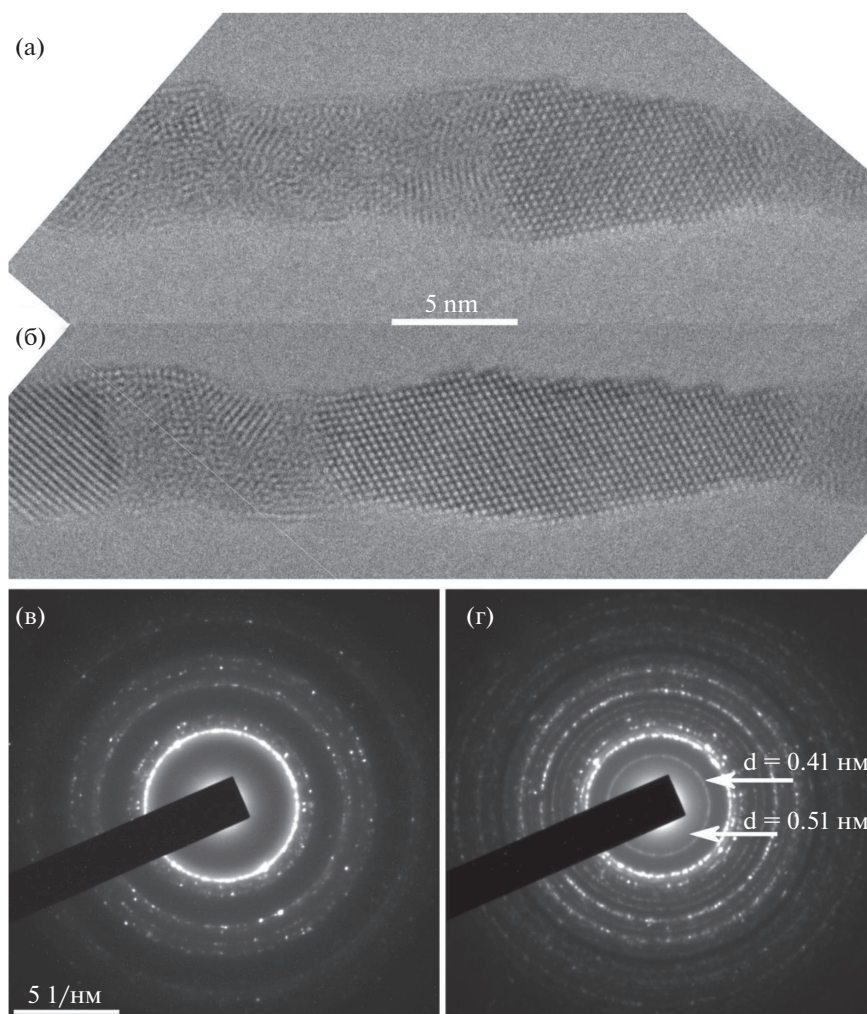


Рис. 4. (а, б) Рост кристаллической области вдоль оси $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$ нанопроволоки под действием электронного пучка. Электронограммы образцов, полученных лазерной абляцией сплава $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$, до (в) и после (г) облучения электронным пучком.

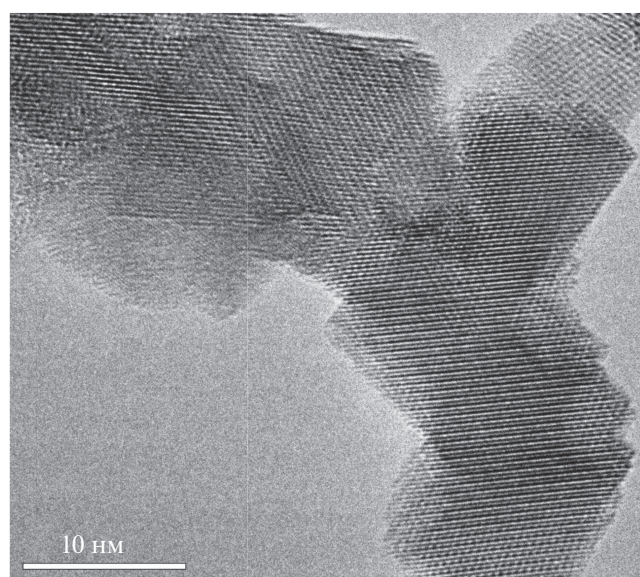


Рис. 5. Образование монокристаллической области, состоящей из нескольких структурных элементов.

ченных образцов. С этим можно связать некоторые различия в измеренных величинах межплоскостных расстояний в чистом In_2O_3 и облученных образцах $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$. Эти различия можно считать несущественными с точки зрения вывода об окислении образцов $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$ под действием электронного пучка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Лазерной абляцией Sn and $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$ мишеней в сверхтекучем гелии получены сетки Sn and InSn нанопроволок, образованные одномерными участками с поперечным диаметром 6–8 нм и сферами большего диаметра (10–200 нм). Изначально нанопроволоки и большая часть оловянных сфер — аморфные; нанопроволоки из $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$ сплава состоят из нанокристаллических кластеров размером не более нескольких нанометров.

Под воздействием сфокусированного электронного пучка происходит изменение структуры как оловянных, так и индий-оловянных нанопроволок. При этом оловянные нанопроволоки и сферы претерпевают только структурные изменения, трансформируясь в поликристаллические на протяжении между узлами сетки. Их кристаллическая структура соответствует решетке олова, которую имеет часть кристаллических сфер до облучения.

Мелкокристаллическая структура сплава InSn также изменяется под действием электронного пучка. В отличие от Sn нанопроволок InSn нанопроволоки окисляются, взаимодействуя с остаточным кислородом в камере электронного микроскопа. В результате вся нанопроволока становится состоящей всего лишь из нескольких кристаллов или же превращается в монокристалл. Кристаллическая решетка рекристаллизованных InSn нанопроволок удовлетворительно соответствует решетке оксида In_2O_3 , хотя имеются и различия в межплоскостных расстояниях, составляющие 5–8%. Такое различие логично связать с влиянием на кристаллическую структуру сплава наличия в нем 10% олова. Учитывая отсутствие окисления олова под действием электронного пучка, состав образующегося оксида можно выразить формулой $(\text{In}_{90}\text{Sn}_{10})_2\text{O}_3$.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по темам Государственного задания: № государственной регистрации №АААА-А19-119071190040-5, №122040500073-4, № 075003552100.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Центр коллективного пользования Научного центра РАН в г. Черноголовка за предоставленную возможность выполнения исследований на электронном микроскопе JEM-2100.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gordon E.B., Nishida R., Nomura R., Okuda Y. // JETP Lett. (2007). V. 85. № 11. P. 581–584.
- Gordon E.B., Karabulin A.V., Matyushenko V.I., Sizov V.D., Khodos I.I. // J. Exp. Theor. Phys. (2011). V. 112. № 6. P. 1061–1070.
- Gordon E.B., Karabulin A.V., Morozov A.A., Matyushenko V.I., Sizov V.D., Khodos I.I. // J. Phys. Chem. Lett. (2014). V. 5. № 7. P. 1072–1076.
- Gordon E.B., Karabulin A.V., Matyushenko V.I., Khodos I.I. // J. Phys. Chem. A. (2015). V. 119. № 11. P. 2490–2501.
- Gordon E.B., Karabulin A.B., Matyushenko V.I., Stepanov M.E., Khodos I.I. // High Energy Chem. (2020). V. 54. № 3. P. 6.
- Cárdenas-Lizana F., Keane M.A. // J. Mater. Sci. (2013). V. 48. № 2. P. 543–564.
- Karabulin A., Matyushenko V., Khodos I., Nikolaichik V., Stepanov M. // Mater. Lett. (2020). V. 260. P. 126946.
- Betz U., Kharrazi Olsson M., Marthy J., Escolá M.F., Atamny F. // Surf. Coat. Technol. (2006). V. 200. № 20–21. P. 5751–5759.
- Park M., Chon B.H., Kim H.S., Jeoung S.C., Kim D., Lee J.-I., Chu H.Y., Kim H.R. // Opt. Lasers Eng. (2006). V. 44. № 2. P. 138–146.
- Hsu C.J., Agrahari K., Selvaraj P., Chiang W.F., Huang C.Y., Manohar R., Huang C.Y. // Opt. Laser Technol. (2019). V. 119. P. 105603.
- Georgieva V., Ristov M. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. (2002). V. 73. № 1. P. 67–73.
- Soulantica K., Erades L., Sauvan M., Senocq F., Maisonnat A., Chaudret B. // Adv. Funct. Mater. (2003). № 7. P. 5.
- Yarema M., Pichler S., Kriegner D., Stangl J., Yarema O., Kirchschrager R., Tollabimazraehno S., Humer M., Häringer D., Kohl M., Chen G., Heiss W. // ACS Nano. (2012). V. 6. № 5. P. 4113–4121.
- Ye S., Rathmell A.R., Chen Z., Stewart I.E., Wiley B.J. // Adv. Mater. (2014). V. 26. № 39. P. 6670–6687.
- Wang Z.L. // Adv. Mater. (2003). V. 15. № 18. P. 1497–1514.
- Taheri M.L., Stach E.A., Arslan I., Crozier P.A., Kabius B.C., LaGrange T., Minor A.M., Takeda S., Tanase M., Wagner J.B., Sharma R. // Ultramicroscopy. (2016). V. 170. P. 86–95.
- Fan H.J., Marks L.D. // Ultramicroscopy. (1989). V. 31. № 4. P. 357–364.
- Kobayashi K., Yasuda H. // Chem. Phys. Lett. (2012). V. 547. P. 9–12.
- Zheng H., Sadtler B., Habenicht C., Freitag B., Alivisatos A.P., Kisielowski C. // Ultramicroscopy. (2013). V. 134. P. 207–213.
- Zhou D., Wu L., Wen L., Ma L., Zhang X., Li Y., Guo Q., Song Z. // Jpn. J. Appl. Phys. (2018). V. 57. № 4. P. 041401.
- Heo J., Dumett Torres D., Banerjee P., Jain P.K. // Nat. Commun. (2019). V. 10. № 1.
- Huang C.-W., Kuo S.-S., Hsin C.-L. // CrystEngComm. (2018). V. 20. № 43. P. 6857–6860.
- Downs R.T., Hall-Wallace M. // Am. Mineral. (2003). V. 88. P. 247–250.
- Крылов И.В. Дисс. на соискание ученой степени к.ф.-м.н., МГУ, (2019).