

СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОПРОВОЛОК И НАНОКЛАСТЕРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СВЕРХТЕКУЧЕМ ГЕЛИИ

Е. Б. Гордон^{a*}, А. В. Карабулин^b, В. И. Матюшенко^c, В. Д. Сизов^c, И. И. Ходос^d

^a Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

^b Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
115409, Москва, Россия

^c Филиал института энергетических проблем химической физики Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

^d Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 15 сентября 2010 г.

Показано, что образующиеся при лазерной абляции погруженных в HeII мишеней из Ni, Pb, In и Sn металлические нанопроволоки (диаметром 5–8 нм) имеют протяженные монокристаллические участки, а сферические кластеры (диаметром около 2 мкм) — правильную форму и атомно-гладкую поверхность. Такое строение объяснено плавлением продуктов абляции металлов при их слипании в HeII. Обнаружен инициированный кратковременным воздействием слабоинтенсивного пучка электронов с энергией 200 кэВ взрыв сохраненных металлических сфер в вакуумной камере просвечивающего электронного микроскопа с образованием тысяч кластеров диаметром в несколько нанометров. Эффект обусловлен метастабильностью внутренних механических напряжений, возникающих при резком охлаждении расплавленных сфер жидким гелием. Предложен механизм конденсации атомов и наночастиц металлов в квантованных вихрях сверхтекучего гелия.

1. ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] при введении в сверхтекучий гелий мощной газовой гелиевой струи, содержащей в качестве примеси эквимолекулярную смесь водорода и дейтерия, с помощью шлирен-фотографии было зарегистрировано образование длинных нитевидных кристаллов изотопов водорода, ведущих себя подобно квантованным вихрям. При этом в нормальном жидком гелии при температуре выше $T_\lambda = 2.19$ К наблюдались лишь взвешенные в жидкости сферические частицы водорода. На основании этих наблюдений был сделан вывод [1, 2], что в сверхтекучем гелии должен существовать специфический механизм быстрой объемной конденсации любых взвешенных в жидкости микропримесей, являющийся следстви-

ем их захвата в сердцевину квантованных вихрей. Захваченные в вихрь наночастицы могут свободно двигаться вдоль его сердцевины. Впервые это было показано в экспериментальной работе [3], в которой квантованный вихрь в HeII захватывал ионы. Ионы двигались в электрическом поле вдоль вихря до поверхности жидкости, попадая, в конце концов, на фосфоресцентный экран, фиксирующий за счет люминесценции положение линии вихря. Стабилизированные внутри сердцевины вихря частицы имеют, таким образом, повышенную вероятность взаимных столкновений, приводящих к коагуляции, а результирующее увеличение размеров кластера, в свою очередь, повышает его время жизни внутри вихря и, значит, локальную концентрацию. Понятно, что вследствие такого самоускорения весь процесс конденсации должен, в конце концов, полностью сосредотачиваться в вихрях. Ввиду малых поперечных

*E-mail: gordon.eb@gmail.com

размеров сердцевины вихря (около $1 \text{ \AA}$) первичным продуктом конденсации должны быть чрезвычайно тонкие длинные нити. В дальнейшем эти нити могут сплетаться в «канаты»; именно такие канаты микронной толщины наблюдались в работе [1].

Для подтверждения высказанной в работах [1, 2] гипотезы были проведены эксперименты по выращиванию внутри сверхтекучего гелия металлических нанопроволок. Такие нити могли быть сохранены при разогреве до комнатной температуры для дальнейшего их изучения методами электронной микроскопии. Было предсказано [2], что образующиеся в HeII нити, как и порождающие их вихри, могут прикрепляться к введенным в зону реакции иглам-электродам. Тогда измерения электрических свойств образовавшихся металлических нанопроволок могли бы быть проведены непосредственно в сверхтекучем гелии.

Экспериментально атомы и малые кластеры металлов создавались в объеме сверхтекучего гелия при лазерной абляции с поверхности погруженных в HeII металлических мишеней, а вихри возникали за счет кавитации в месте фокусировки луча импульсного лазера. Исследования проводились одновременно в Швейцарии, во Фрибургском университете, где объектами служили золото и медь [4], и в России, в Институте проблем химической физики РАН (Черноголовка), где изучались проволоки из никеля, индия и свинца [5]. Было обнаружено, что во всех случаях в жидком гелии образуются длинные пучки нанопроволок, имеющих диаметр $1.5\text{--}7 \text{ нм}$ в зависимости от типа металла. Некоторая часть этих проволок действительно прикреплялась к металлическим остриям-электродам, замыкая тем самым электрическую цепь [4, 5]. Это позволило проводить электрические измерения как в процессе роста нанопроволок в сверхтекучем гелии, так и при дальнейшем разогреве в жидком и затем в газообразном гелии [5]. Наблюдались характерные для тонких металлических нанопроволок размерные эффекты — сильное уменьшение удельной электропроводности, сдвиг температуры сверхпроводящего перехода для сверхпроводников (вниз для свинца и вверх для индия), а также высокая эффективность полевой эмиссии электронов [5].

Структура и строение металлических нанопроволок показывают, что процесс их образования в сверхтекучем гелии отличается от процесса образования там нитевидных кристаллов водорода [1] и более сложен, чем простой механизм, предложенный в работе [2]. Прежде всего, в отличие от водорода, для которого ниже λ -точки наблюдались лишь ни-

тевидные кристаллы, для металлов в седиментах обнаруживается много сравнительно больших сферических кластеров [4]. Кроме того, индивидуальные нанопроволоки не напоминают сплетение более тонких нанопроводов, как это предполагалось в [2].

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Для выяснения строения металлических нанопроволок и наносфер и установления возможного механизма их образования в сверхтекучем гелии в настоящей работе были проведены исследования продуктов конденсации различных металлов методами оптической и электронной микроскопии.

Работы проводились на экспериментальной установке, описанной в работе [5]. Схема оптического криостата и экспериментальной ячейки представлена на рис. 1. Жидкий гелий наливался одновременно в соединенные между собой тонкостенным трехмиллиметровым капилляром 4 гелиевый бак 2 и низкотемпературную шахту 1. Откачка гелиевых паров могла проводиться как одновременно, так и по отдельности из шахты и из гелиевого бака. Манипулируя откачкой, а для HeII используя размещенный около дна гелиевого бака нагреватель 5, можно было, за счет перепуска жидкости из шахты в бак и обратно, изменять положение уровня жидкого гелия в шахте, где размещалась ячейка, при любом давлении его паров. Исследовались нанопроволоки, прикрепляющиеся к вертикальной линейке электродов 7, расстояния между электродами составляли 3 мм . Между четными и нечетными электродами подавалось электрическое напряжение. Часть образующихся нанопроволок замыкала электрическую цепь, а часть падала на предметное микроскопное стекло 9, лежащее на дне ячейки.

При измерении температурной зависимости сопротивления образца температура вблизи проволоки измерялась градуированной термопарой медь–медь–железо. Микроскопические исследования в основном проводились с упавшими на дно фрагментами пучков нанопроволок, хотя были получены и электронограммы обрывков нанопроволок на одном из электродов, который удалось поместить в просвечивающий электронный микроскоп (transmission electron microscop, TEM) JEM-2000FX.

Для абляции металлов нами использовался мало-мощный импульсный волоконный иттербиевый лазер (длина волны 1.06 мкм , длительность импульса 25 нс , энергия в импульсе около 0.17 мДж , частота следования импульсов до 2 кГц). Облучение про-

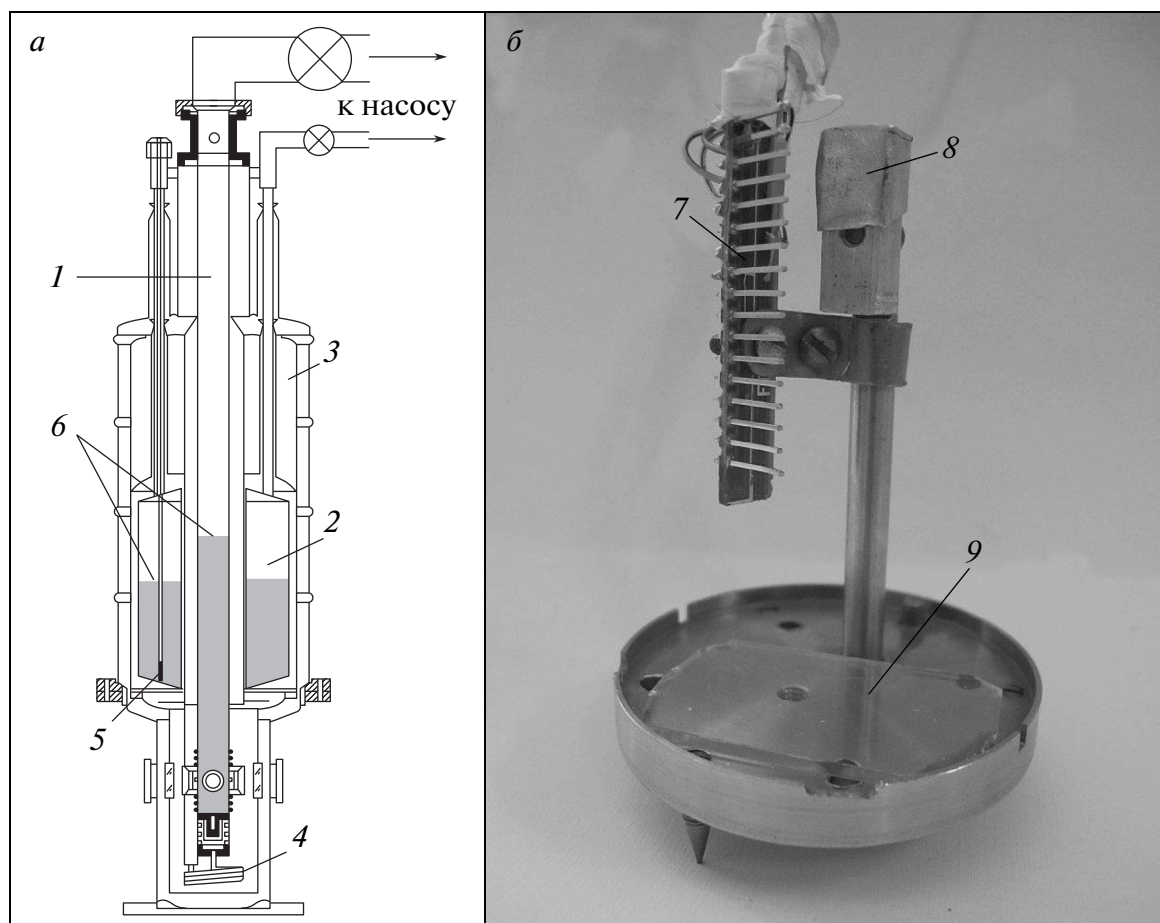


Рис. 1. Оптический криостат (а) и экспериментальная ячейка (б): 1 — внутренняя шахта; 2 — гелиевый бак; 3 — азотный бак; 4 — тонкостенный капилляр, соединяющий шахту и гелиевый бак; 5 — нагреватель; 6 — уровни жидкого гелия в шахте и баке; 7 — вертикальная линейка электродов; 8 — мишень; 9 — стеклянная пластинка

водилось через окно криостата, лазерный луч фокусировался линзой на поверхность мишени 8 (см. рис. 1), настройка на фокус проводилась визуально по свечению плазмы вблизи поверхности мишени.

В качестве объектов исследования были выбраны индий, олово, свинец и никель. Особенности структуры и строение продуктов конденсации в HeII оказались близкими для всех металлов. Поэтому мы приводим в основном данные по индию, который претерпевал переход в сверхпроводящее состояние в удобном интервале гелиевых температур и для которого не существовало опасности окисления на воздухе при транспортировке к микроскопам.

После отогрева ячейки до комнатной температуры на просвечивающем оптическом микроскопе Imager.A1 фирмы Zeiss (ИПХФ) делались фотографии предметного стекла с увеличением до 1000 $\times$. Наибольшая плотность седиментов на стекле оказа-

лась в области диаметром приблизительно 5–7 мм прямо под местом абляции мишени. Как видно из рис. 2а, здесь основным продуктом, падающим на дно ячейки, были сферические частицы микронного и субмикронного размеров. Можно заметить, что частицы приблизительно эквидистантно расположены вдоль неких плавных кривых. На периферии, куда попадали продукты конденсации, предварительно прикрепленные к электродам, плотность седиментов была ниже, и они в основном состояли из пучков нанопроволок миллиметровой длины. В видимом свете эти пучки проявляются как нерезкие малоконтрастные изображения, характерные для объектов с размерами, меньшими дифракционного предела.

В определенной степени эти результаты близки к результатам, полученным при введении водорода в сверхтекучий гелий. Когда в HeII вводились

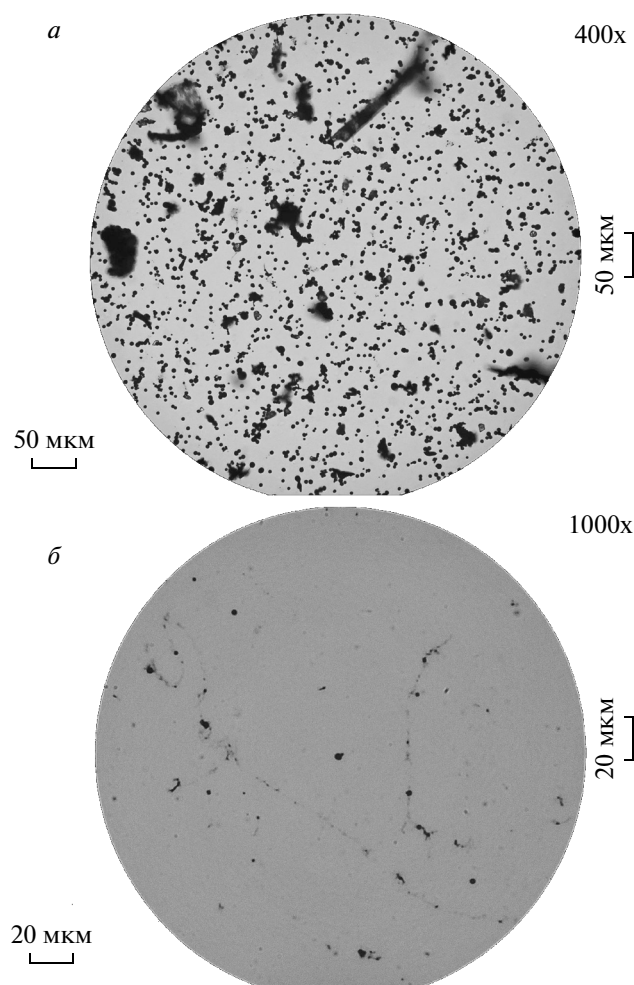


Рис. 2. Фотографии предметного стекла: *а* — область непосредственно под мишенью, увеличение 400; *б* — на расстоянии 12 мм от центра, увеличение 1000. Фотографии сделаны на микроскопе Imager.A1 фирмы Zeiss в проходящем свете, материал — индий

молекулы водорода, они слипались в длинные нити [1, 2], а сферические кластеры водорода не образовывались вообще [2]. Если же жидкий гелий, уже содержащий взвешенные водородные кластеры размером в несколько микрон, приводился охлаждением в сверхтекучее состояние, то эти кластеры не слипались, а выстраивались вдоль квантованных вихрей на равном расстоянии друг от друга [6, 7]. В случае металлов сферические кластеры микронного размера также не слипались, а выстраивались эквидистантно. Однако в последнем случае расстояние между частицами всего в три раза превышало их

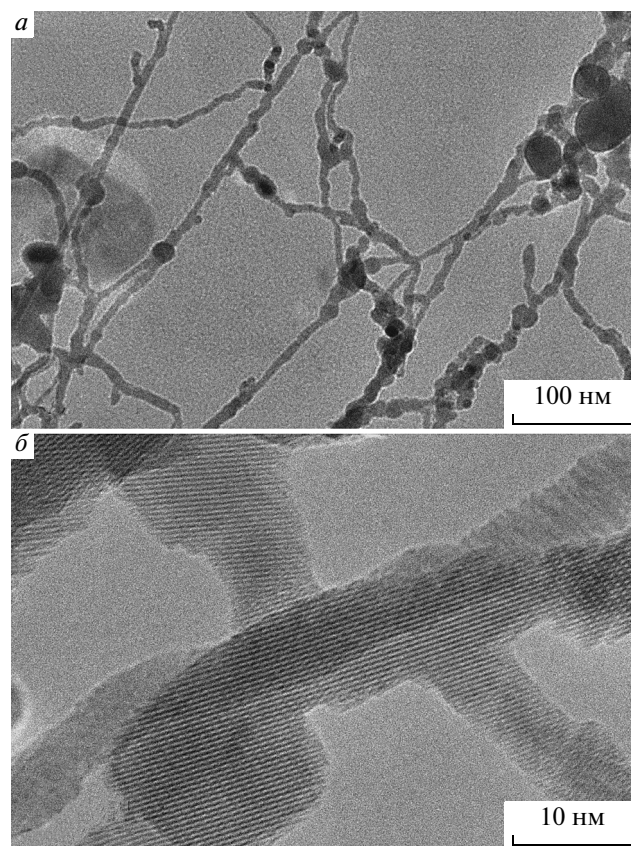


Рис. 3. ТЕМ-изображения пучка индиевых нанопроволок: *а* — общий вид; *б* — вид при большом увеличении, демонстрирующий структуру сочленения нанокластеров

диаметр, в то время как для водорода это расстояние было в 20 раз больше диаметра частиц [7].

Для ТЕМ-наблюдений фрагменты седиментов переносились со стекла на сеточку электронного микроскопа ее прижатием к стеклу. На рис. 3*а* представлен фрагмент пучка индиевых нанопроволок. Как для золота [4], так и для других исследованных металлов [5] пучок состоял из нанопроволок, имеющих близкую к цилиндрической форму и приблизительно одинаковый диаметр; эти проволоки были соединены между собой в сетчатую структуру. При большом увеличении можно было наблюдать изображение кристаллической решетки в виде систем полос. Расстояние между полосами и их направление было одним и тем же для каждой нанопроволоки, т. е. каждая проволока являлась нитевидным монокристаллом. Даже в случае «разветвления» проволочки направление интерференционных полос, как следует из рис. 3*б*, могло сохраниться.

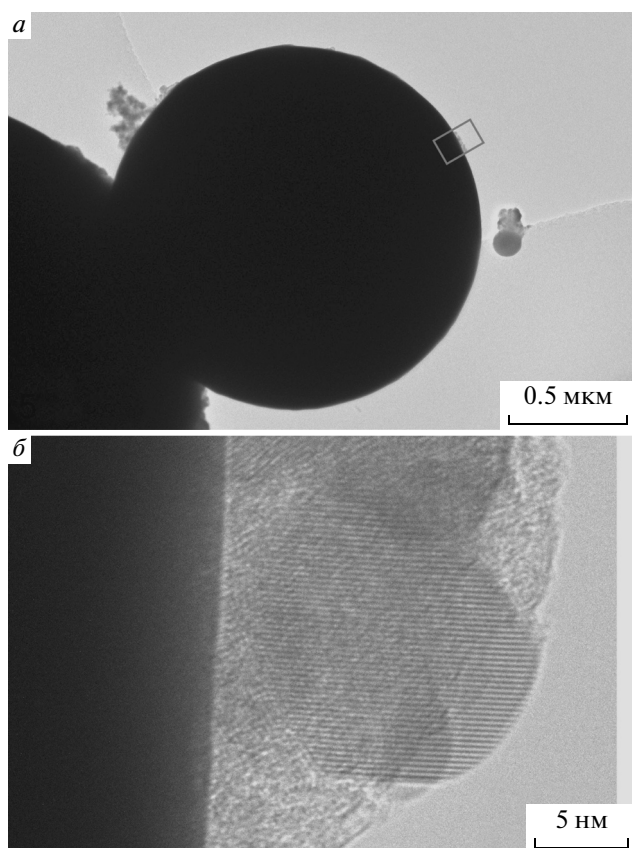


Рис. 4. Сферический индиевый кластер диаметром 2 мкм (*а*) и часть его поверхности, выделенная прямоугольником, при большом увеличении (*б*). Участок с прилипшим к сфере кристалликом индия (в правой части фотографии) был выбран специально для демонстрации разрешения микроскопа (расстояние между интерференционными полосами составляет 0.3 нм)

Что касается сферических частиц, то на рис. 4*а* видно, что они имеют идеально-правильную форму. На рис. 4*б* при большом увеличении представлен край сферы из индия. Поскольку разрешение микроскопа (0.19 нм по точкам) позволяет судить о форме поверхности на атомном уровне (при комнатной температуре индий, в том числе и в виде нанопроволоки [8], имеет объемно-центрированную гексагональную упаковку с параметрами решетки $a = 0.325$ нм и $b = 0.495$ нм [9]), из рис. 4*б* можно сделать вывод, что поверхность сферических кластеров является атомно-гладкой.

И монокристаллическое строение нанопроволок, и идеальная сферическая форма металлических кластеров микронного размера могут быть объяснены, если предположить, что они образуются из

расплавленного металла. При воздействии на металлическую мишень излучения лазера с наносекундной длительностью импульса вблизи фокуса лазера в жидкости образуется газовый пузырь, так что испарение металла и первая фаза его конденсации происходят в газе. Как показывают эксперименты [10] и кинетический анализ [11], характерный размер первичных кластеров при лазерной абляции в газообразный гелий составляет единицы нанометров с тенденцией его уменьшения при снижении плотности энергии лазерного излучения. Поэтому возможность образования жидких кластеров микронного размера непосредственно при лазерной абляции металла внутри жидкого гелия следует исключить. Дальнейшая трансформация продуктов абляции уже в жидком гелии в литературе не рассматривалась, но в экспериментальной работе [12] было показано, что внутри твердого и жидкого гелия продуктами лазерной абляции являлись атомы, молекулы и, главным образом, нанокластеры. Простым слипанием этих твердых кластеров в кластер большего размера идеальную поверхность получить нельзя, тем более что рентгенограмма показала, что сферический кластер микронного размера является монокристаллом.

В нанопроволоках можно было бы допустить существование сильной неравновесности, так что их монокристаллическое строение могло возникать не сразу, а за счет спонтанного плавления при увеличении температуры и особенно при испарении жидкого гелия. Против этой гипотезы свидетельствует наблюдаемое нами поведение пучка нанопроволок из олова. Мы обнаружили, что в них переход из сверхпроводящего состояния в нормальное происходит вблизи температуры кипения жидкого гелия (для массивного образца $T_c = 3.72$ К).

На рис. 5 представлены результаты измерения сопротивления пучка нанопроволок, замыкавшего промежуток между соседними электродами, при следующей процедуре. При выключенной откачке паров гелия шахта медленно разогревалась, начиная с $T = 4.2$ К гелиевый бак соединялся с гелиевой сетью, и избыточным давлением своих паров жидкий гелий вытеснялся в бак из шахты, где находилась экспериментальная ячейка. Образец разогревался в газе до температуры 15–20 К; затем гелиевый бак отсоединялся от гелиевой сети, а шахта соединялась с ней. В результате жидкий гелий возвращался обратно в шахту. После того как его уровень поднялся выше места расположения образца, процедура медленного саморазгрева повторялась. Неплохая воспроизводимость сильной зависимости сопротив-

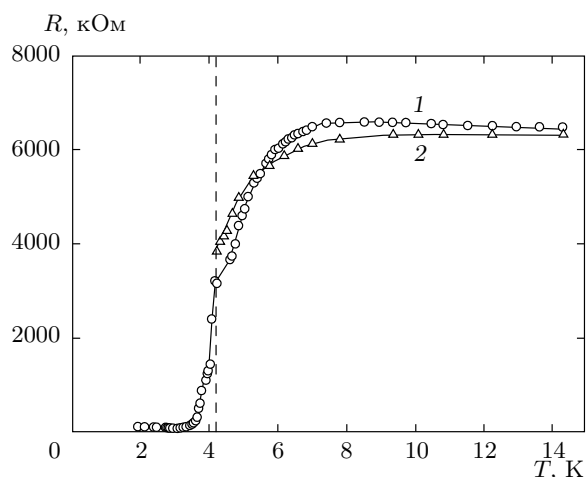


Рис. 5. Зависимость сопротивления пучка оловянных нанопроволок длиной 3 мкм от температуры. Кривая 1 получена при саморазогреве до 4.2 К в жидком гелии, а затем в гелиевом газе при атмосферном давлении. Кривая 2 отвечает саморазогреву того же образца после повторного его погружения в жидкий гелий при $P = 1$ бар

ления от температуры (определяемой прохождением области фазового перехода из сверхпроводящего состояния) свидетельствует о том, что после разогрева образца в газе его кристаллическая структура не менялась.

3. ПЛАВЛЕНИЕ МЕТАЛЛА ВНУТРИ HeII

Известно, что малые кластеры металла в вакууме плавятся при слиянии, но сама возможность плавления металла внутри сверхтекучего гелия на первый взгляд кажется парадоксальной в связи с аномально высокой теплопроводностью сверхтекучего гелия [13]. Процессы конденсации микроскопических примесей, происходящие в сверхтекучем гелии, всегда считались изотермическими, а строение продуктов — аморфным, поскольку полагалось, что атомы и кластеры остаются на тех местах, к которым они прилипли [14]. Высокая квантовая теплопроводность сверхтекучего гелия имеет место, однако, лишь при весьма ограниченных величинах тепловых потоков — до нескольких Вт/см² [15]. Следует подчеркнуть, что в настоящее время исследован лишь перенос тепла через поверхность макроскопических размеров; теплопередача от наноразмерных объектов в окружающий жидкий гелий может иметь свои особенности. В частности, определяющий сопротивление Каллиса эффект полного внутреннего

отражения фононов на границе металл–гелий, имеющей кривизну, сравнимую с постоянной обратной решетки, требует специального рассмотрения. Неочевидна и природа тепловой связи между объектом, находящимся внутри сердцевины вихря, и объемом жидкости.

Уменьшение размеров должно, по-видимому, только ухудшать теплопередачу, так что для оценок будем пользоваться результатами экспериментов, в которых в сверхтекучем гелии электрически нагревались до высоких температур проволоки микронной толщины. В работе [16] вольфрамовая проволока диаметром 10 мкм вплоть до потребляемой электрической мощности, соответствующей тепловому потоку с ее поверхности, равному 10 Вт/см², имела температуру около 1.5 К, а ее вольт-амперная характеристика отвечала постоянному сопротивлению 2.5 Ом. При дальнейшем увеличении приложенного электрического напряжения температура проволоки скачком увеличивалась до 1100 К, а ее сопротивление резко возрастало. Начиная с этой мощности, проволока в жидком гелии была окружена изолирующей газовой рубашкой испаренного гелия. При этом значительную долю в стационарный поток тепла в окружающий жидкий гелий, равный потребляемой в этих условиях электрической мощности $W = 8.5$ Вт/см², вносили радиационные потери, составляющие при 1100 К по закону Стефана–Больцмана 7.3 Вт/см². Таким образом, можно считать, что до характерных диаметров нагретого тела порядка 10^{-3} см перенос тепла от него в окружающий сверхтекучий гелий при потоках выше 10 Вт/см² сильно затруднен.

Оценим теперь масштаб скоростей нагрева, обеспечивающих плавление при адиабатическом слиянии двух сферических металлических кластеров, состоящих из 1000 атомов. При условии выделения необходимого количества тепла за счет образования новых химических связей лимитирующим фактором является время распространения волны плавления, имеющей при небольших перегревах скорость порядка 10^4 см/с [17]. Полагая температуру плавления $T_m \approx 500$ К и диаметр кластера равным 3 нм, получаем, что для предотвращения плавления необходим поток тепла от поверхности кластера в окружающий жидкий гелий более 10^6 Вт/см². Естественно, что окружающий кластер сверхтекучий гелий не может справиться с таким потоком и испаряется, образуя изолирующую газовую прослойку.

Существенная разница между величинами максимальной для реализации квантовой теплопроводности мощности и обычной скорости выделения теп-

ла при химических превращениях показывает, что для практически любых экзотермических химических реакций в малых кластерах сверхтекучий, как, впрочем, и нормальный жидкий гелий, является надежным теплоизолятором, особенно при характерном для HeII пониженном давлении паров¹⁾. Важно, конечно, чтобы запасенной внутри кластера энергии хватало на образование вокруг него достаточно толстой газовой оболочки. В этом отношении гелий выгодно отличается от других инертных газов, у которых энергия испарения во много раз больше, а плотность паров над жидкостью не может быть столь малой, как над сверхтекучим гелием. Такого рода теплоизоляция частиц, находящихся в жидком состоянии, возможна в сверхтекучем гелии лишь для тех веществ, у которых давление насыщенного пара над жидкостью достаточно мало; металлы и оксиды, безусловно, к таковым относятся. В то же время для водорода, инертных газов, органических веществ и воды интенсивное испарение с поверхности жидкости в газ представляет собой эффективный механизм охлаждения, являющийся в какой-то мере аналогом теплопередачи в сверхтекучем гелии.

Оценим теперь, обоснованно пренебрегая теплопотерями, при каком максимальном размере металлического кластера выделяющейся при слиянии двух холодных сферических кластеров энергии хватает, чтобы образовать кластер-продукт в расплавленном состоянии, в котором он, естественно, принимает сферическую форму. В таблице для ряда интересных для нас веществ приведены термодинамические данные для следующих величин:

удельной поверхностной энергии Δw_s , определяемой (в пренебрежении кривизной, дающей существенный, но не определяющий вклад) как

$$\Delta w_s = \frac{1}{2} Q_b a, \quad (1)$$

где Q_b — теплота испарения металла, a — толщина монослоя ($a \approx 0.4$ нм);

удельной энергии w_m , которую необходимо при-

¹⁾ Это касается и конденсации в жидком гелии инертных газов, содержащих малые примеси химически активных веществ — атомов и свободных радикалов. При их исходном относительном содержании в твердом конденсате, равном 0.1 %, возникающий при рекомбинации пары атомов поток тепла для кластеров размером 100 нм составляет 10^3 Вт/см². Поэтому температура на поверхности кластера окажется в этом случае существенно выше температуры окружающей жидкости. Этот факт, не учтенный при выводе условий устойчивости энергоемких систем в работе [18], существенно облегчает тепловой взрыв и тем самым снижает достижимые концентрации стабилизированных в HeII атомов.

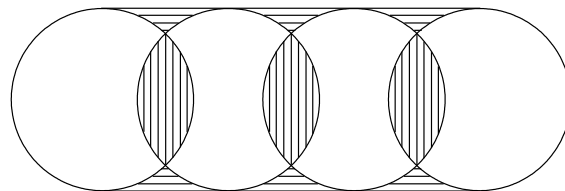


Рис. 6. К объяснению образования из равных холодных металлических сфер полностью проплавленной проволоки. Объем заштрихованных вертикально областей равен объему областей, заштрихованных горизонтально. В предельном случае (наибольший диаметр проволоки) выделяемой энергии хватает для плавления всего объема

дать металлу для его нагрева от $T = 1.5$ К до температуры плавления T_m и последующего плавления,

$$w_m = C_p T_m + Q_m, \quad (2)$$

где Q_m — теплота плавления, C_p — теплоемкость твердого тела. Вообще говоря, и удельная теплота плавления, и температура плавления нанопроволоки могут быть заметно меньше, чем у массивного металла [19], но мы этим эффектом пренебрегаем. Считается также, что атомная плотность металла не зависит от температуры и фазового состояния.

При указанных допущениях два холодных сферических кластера радиусом r дают при слиянии жидкий сферический кластер радиуса $R = 2^{1/3}r$, если

$$W_m \equiv w_m V_R = \frac{4}{3} \pi R^3 (C_p T_m + Q_m) \leq \Delta W_s \equiv w_s \Delta S = 4 \pi R^2 a \cdot 0.26 Q_b, \quad (3)$$

где V_R — объем образующегося кластера, а $\Delta S = 4 \pi R^2 (2^{1/3} - 1)$ — изменение площади поверхности в процессе слияния. Обозначив

$$\alpha \equiv Q_b / (C_p T_m + Q_m), \quad (4)$$

из (3) получаем искомую оценку максимального радиуса шарового кластера, получающегося при слиянии двух холодных сферических кластеров

$$R \leq R_s^{max} \equiv 0.78 \alpha a. \quad (5)$$

Значения R_s^{max} для различных веществ приведены в таблице; для легкоплавких металлов типичные значения диаметров составляют 2.0–3.5 нм, а для тугоплавких — около 1.5 нм. Энергию сродства таких шаров к вихрю можно оценить как $E_a = 20$ –40 К [2] и при температуре эксперимента $T \approx 1.5$ К они уже

Таблица. Термодинамические данные для ряда химических веществ (ΔH_m и T_m — теплота и температура плавления, C_p — теплоемкость [21]), а также вычисленные на их основе значения безразмерного параметра α — по формуле (4), R_s^{max} — по формуле (5) и R_w^{max} — по формуле (8)

Вещество	ΔH_m , кДж/моль	T_m , К	C_p , Дж/моль·К	ΔH_b , кДж/моль	α	R_s^{max} , нм	R_w^{max} , нм
Индий	3.27	430	26.7	226	7.66	1.8	2.3
Никель	17.8	1726	25.8	380.6	3.05	0.7	0.9
Олово	7.07	505	26.36	290.4	7.12	1.6	2.1
Свинец	4.78	600	26.44	179.5	4.34	1.0	1.3
Медь	13.0	1356	24.52	304	3.28	0.78	1.0
Золото	12.8	1336	25.23	324.4	3.49	0.78	1.0
Вольфрам	35.2	3653	24.8	799	3.18	0.74	0.95
Водород	0.117	13.96	28.8	0.904	0.87	—	—
Вода	6.03	273	75.15	40.7	0.77	—	—

заметно концентрируются в сердцевине квантованных вихрей. Взаимные столкновения холодных шаров, имеющих радиус, больший R_s^{max} , уже не могут приводить к образованию сферического кластера, но шары еще могут сплавляться между собой в продолговатые структуры, которые при последующем их захвате в вихрь стремятся ориентироваться вдоль его оси. В представленном на рис. 6 случае расплавленного в окрестности контакта металла хватает для трансформации сфер в цилиндр. Таким образом, в результате последовательного прилипания холодных сферических кластеров внутри вихря образуется нанопроволока правильной цилиндрической формы радиуса R . Из соображений сохранения объема расстояние между центрами слившихся сфер равно $L = 4R/3$, а уменьшение поверхности при слипании в пересчете на один исходный кластер составляет

$$\Delta S = \frac{4}{3} \pi R^2. \quad (6)$$

Если дополнительно предположить, что выделяющейся за счет уменьшения поверхности энергии достаточно для расплавления всего материала,

$$W_m = \frac{4}{3} \pi R^2 a Q_b, \quad (7)$$

то вся проволока будет проплавлена. Из (7) следует оценка максимального радиуса такой проволоки:

$$R \leq R_w^{max} \equiv \alpha a. \quad (8)$$

Как видно из таблицы, характерный диаметр полностью проплавленной нанопроволоки составляет 3.0–4.5 нм для легкоплавких металлов и около 2 нм для тугоплавких. При слипании в вихрях сферических кластеров большего размера расплавляться будут лишь области вблизи контактов. В этом случае проволока должна иметь вид «стручка гороха», должна быть заметно толще и, возможно, иметь поликристаллическое строение. Если хотя бы один из слипающихся кластеров уже является достаточно длинным, то нагрев всего кластера-проволоки не сможет приводить к его уходу из вихря. В то же время взрывное испарение жидкого гелия в месте выделения тепла при слиянии металлических наночастиц может стать причиной появления в точке слияния нового вихря, приводящего, в конце концов, к разветвлению растущих внутри вихрей нанопроволок.

Описанный простой анализ правильно отражает основные характеристики нанопроволок, полученных в сверхтекучем гелии. В частности, он предсказывает, в соответствии с экспериментальными данными [4, 5], что диаметр нанопроволок из тугоплавких металлов — золота, меди и никеля — должен быть меньше, чем у легкоплавких — индия, олова и свинца. Из таблицы следует, что для водорода и воды плавление при слипании холодных кластеров вообще невозможно ($\alpha < 1$). Поэтому можно ожидать, что они имеют аморфную или поликристаллическую (если исходные кластеры достаточно велики) структуру.

До сих пор мы рассматривали столкновения холодных кластеров, что справедливо для малых интенсивностей абляции, когда взаимные столкновения взвешенных в жидком гелии частиц столь редки, что за время между последовательными столкновениями продукты конденсации успевают охладиться. Но, как уже упоминалось, времена остывания металлических кластеров в сверхтекучем гелии довольно велики, особенно для кластеров субмикронного размера. Поэтому при лазерной абляции легко могут быть достигнуты условия, когда вблизи мишени кластеры сталкиваются горячими. При этом ограничения на размер образующейся сферической частицы становятся менее строгими и, начиная с некоторой частоты столкновений, исчезают вообще, так что результатом коагуляции могут быть достаточно большие, жидкие в момент своего образования шары.

Таким образом, в отличие от водорода, где при температуре жидкого гелия ниже λ -точки продуктом конденсации являются исключительно длинные нити, в случае абляции металлов в близкой к фокусу зоне в основном образуются сферические частицы. Уменьшение плотности испаряемого металла за счет, например, увеличения лазерного пятна на мишени должно увеличить эффективность образования нанопроволок за счет подавления образования больших сферических частиц. Переход к работе со сжатым HeII также должен приводить к подавлению образования сферических частиц — в этом случае можно работать при $P = 25$ бар, что, по сравнению с нашими экспериментами, означает повышение плотности гелия в газовом пузыре в $3 \cdot 10^3$ раз и, следовательно, соответствующее увеличение энергии, расходуемой на образование газовой оболочки заданного размера.

В работе [16] наблюдалось обратимое выстраивание заранее приготовленных кластеров водорода размером несколько микрометров эквидистантно вдоль оси квантованных вихрей. Выросшие внутри HeII металлические кластеры микронного размера ведут себя похожим образом — металлические шары, имеют приблизительно одинаковый размер (2 мкм) и многие из них, находясь на одинаковом расстоянии друг от друга, выстроены вдоль гладких кривых. Такое поведение и для водорода, и для металлов естественно связать с тем, что, начиная с некоторого размера, частицы отталкиваются друг от друга в вихре. Это может быть следствием того, что, попадая внутрь вихря, частицы искажают его и тем больше, чем больше размер частиц. Эти искажения создают энергетический барьер, препят-

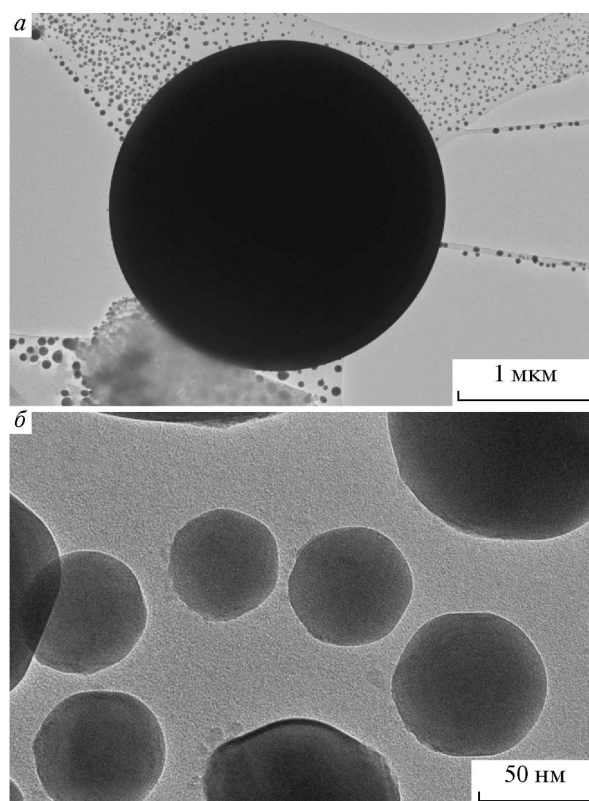


Рис. 7. Инициированный электронным пучком взрыв шарового кластера из индия: *a* — сферический кластер на углеродной подложке после взрыва; те места, где имеется подложка, засыпаны более мелкими шарами; *б* — эти шары при большем увеличении

ствующий их приближению друг к другу. Если этот барьер уже значителен на расстояниях, когда энергия притяжения, например, ван-дер-ваальсова, еще меньше температуры, то, начиная с этого размера, частицы внутри вихря не слипаются. Этот эффект может объяснить существование максимально-го размера сферических кластеров.

Если хотя бы один из кластеров находится вне вихря, взаимное отталкивание не имеет места, однако частота столкновений таких кластеров гораздо меньше той, которая должна была бы быть для кластеров, находящихся внутри вихря. В результате кластеры сталкиваются между собой уже холодными, что, принимая во внимание их большой размер, не должно приводить к слипанию.

Металлические шары правильной формы, полученные охлаждением жидких кластеров в сверхтекучем гелии, обладают рядом специфических свойств, сохраняющихся даже после хранения их на возду-

хе при комнатной температуре, по крайней мере, в течение нескольких дней. В частности, будучи помещены в вакуумированную камеру ТЕМ-микроскопа индиевые и оловянные металлические шары микронных размеров в ряде случаев взрывались через несколько секунд после фокусировки на них пучка электронов, засыпая окрестности многими сотнями кластеров размером в десятки нанометров (рис. 7а). Эти шарики, размер которых несколько уменьшался по мере удаления их местоположения от взорвавшегося шара, представляли собой монокристаллы с гладкой поверхностью (рис. 7б). При энергии электронов 200 кэВ и плотности тока, поддерживаемой на уровне 20 пА/см², поглощаемая от пучка энергия могла повысить среднюю температуру шарика диаметром 2 мкм лишь на несколько десятых долей градуса, поэтому в данном случае пучок мог играть исключительно роль «спускового крючка».

Наблюдаемый эффект может быть объяснен по аналогии с так называемыми батавскими слезками — твердыми стеклянными капельками, полученными капанием расплавленного стекла в воду. Эти капли трудно разбить молотком, но при отламывании тонкого хвостика слезки она рассыпается со взрывом на крупинки микронных размеров. В нашем случае горячий и расплавленный металлический кластер для большинства металлов имеет объем, существенно больший, чем в холодном и твердом состоянии. Процесс затвердевания кластера при охлаждении внутри сверхтекучего гелия носит фронтальный характер и стартует с самого холодного места, т. е. с поверхности шара. Твердая оболочка ограничивает еще горячую жидкую внутренность в объеме, заметно превышающем равновесный для холодного твердого металла. Поэтому дальнейшее охлаждение и затвердевание внутренних областей шара приводит к тому, что они остаются в напряженном, растянутом состоянии (в этом случае говорят о наличии отрицательного давления); внешние слои при этом испытывают напряжения сжатия.

Однако батавские слезки сантиметрового размера можно приготовить только из стекла, высокий предел текучести которого обеспечивает возможность реализации больших упругих деформаций. Для пластичного металла, такого как индий или олово, в принципе, достаточно большие напряжения растяжения снимаются образованием внутренних полостей. Но текучесть металлов обусловлена наличием в них дефектов структуры [20], а малые размеры шара и его сферически-симметричное охлаждение способствуют отсутствию направленного потока дефектов структуры. Поэтому даже в случае

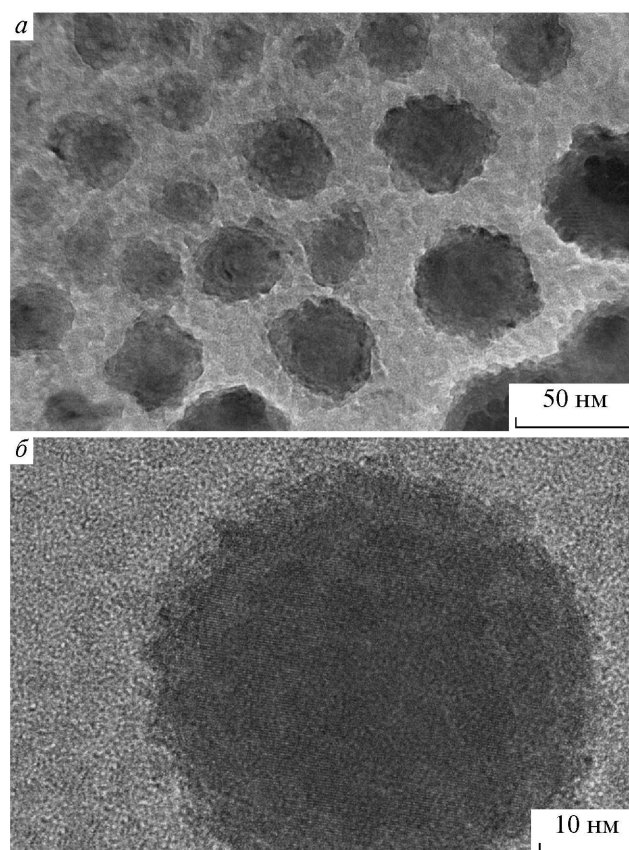


Рис. 8. Продукты взрыва индиевого напряженного шара диаметром 2 мкм (а) и тонкая структура слипшегося, но не спавленного нанокластера (б)

пластичных металлов предел текучести для шаров микронных размеров должен быть достаточно высок. Это означает, что шарик из индия или олова, полученный конденсацией в жидком гелии, должен вести себя как стальной.

В то же время радиационно-химическое действие электронов с энергией 200 кэВ приводит [22] к образованию каскадов дефектов, которые могут быть причиной растрескивания металла. Получающиеся при инициированном взрыве шара малые металлические кластеры исходно должны находиться в твердом состоянии, но если они имеют размер в несколько нанометров, то, сталкиваясь в вакууме между собой, они могут сплавляться в более крупные шарики, как это демонстрирует рис. 7б.

Нами было получено экспериментальное доказательство правильности этих рассуждений. В двух случаях при взрыве шаров из индия под электронным пучком сотни образующихся кластеров диаметром около 30 нм состояли из слипшихся, но не сплав-

ленных кластеров размером в несколько нанометров (рис. 8а). Из сделанной при большем увеличении фотографии (рис. 8б) видно, что и кластеры, механически собравшиеся в «мячик для гольфа», и многочисленные кластеры, отдельно лежащие на подложке, представляют собой довольно монодисперсный ансамбль, состоящий из нанометровых монокристаллов с формой, близкой к сферической. По-видимому, в последнем случае накопленной внутри шара потенциальной энергии растяжения хватило лишь для распада шара сразу на кластеры, диаметром 6 нм, которые, судя по соотношению (5), не могут плавиться при слипании.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализируя представленные результаты можно представить себе следующий сценарий образования металлических нанопроволок и нанокластеров в квантованных вихрях сверхтекучего гелия.

При абляции металла лазером внутри сверхтекучего гелия появляются малые (диаметром менее 1 нм) кластеры и атомы металла. Механический удар в момент воздействия лазерного импульса на мишень рождает вблизи фокуса лазера квантованный вихрь. Частицы металла обратимо захватываются в сердцевину вихря.

Как внутри вихря, так и в остальном объеме жидкости происходит слипание наночастиц металла, приводящее к образованию расплавленных сферических кластеров. Во всех случаях сверхтекучий гелий вскипает вокруг кластера; последующее схлопывание газового пузыря может приводить к образованию новых вихрей.

Увеличение размера кластера увеличивает энергию его связи с вихрем и, соответственно, повышает время его жизни в сердцевине вихря. Этот эффект вкупе с увеличением плотности самих вихрей приводит к тому, что процесс конденсации примесей в вихрях становится, в конце концов, преобладающим.

При малых концентрациях исходных частиц — атомов, молекул и субнанометровых кластеров, которые вблизи места абляции реализуются на больших временах, а в удаленных областях существуют с самого начала, — в квантованных вихрях происходит рост нанопроволок, диаметр которых определяется соотношением (8).

Увеличение размера сферических кластеров металла, окруженных газовой оболочкой, повышает время их остывания. Поэтому повышается вероятность их встречи в горячем, а затем и расплавленном состоянии. В результате могут появляться сфе-

рические кластеры гораздо большего, чем это позволяет соотношение (5), размера.

Вероятность встречи горячих кластеров на много порядков величины больше внутри вихря, где их локальная концентрация намного выше, а скорости движения направлены вдоль одной прямой. Поэтому практически все сферические кластеры имеют одинаковый размер, определяемый появлением отталкивания частиц внутри вихря.

Полученные быстрым охлаждением расплавленных металлических шаров сферические частицы имеют большие внутренние напряжения и метастабильны по отношению к распаду на более мелкие шары, имеющие диаметр несколько нанометров. Последние могут сплавляться в сферические кластеры диаметром в несколько десятков нанометров.

Понимание механизма конденсации металлических частиц в сверхтекучем гелии позволяет изменять условия проведения процесса для получения желаемых его продуктов — нанопроволок либо наносфер.

Среди многочисленных методов выращивания нанопроволок, разработанных к настоящему времени, способ, основанный на конденсации примесных частиц в сверхтекучем гелии, отличается своей универсальностью — нанопроволоки могут быть выращены из многих, в том числе многокомпонентных, материалов — металлов, полупроводников и диэлектриков. Для металлов полученные таким образом нанопроволоки имеют регулярное монокристаллическое строение, что важно как для теоретического анализа и сравнения с литературными данными, так и для возможных приложений. Способность выращенных нанопроволок надежными металлическими контактами прикрепляться к введенным в зону реакции электродам позволяет начинать электрические измерения непосредственно в жидком гелии. Интересной и для фундаментальных исследований, и для практических приложений является возможность создания ансамблей упрочненных за счет отрицательного внутреннего давления микронных частиц металлов. И, наконец, обнаруженное явление инициированного взрыва таких частиц открывает путь к производству большого количества металлических наносфер.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-03-00562). Авторы благодарны Е. Н. Кабачкову (ИПХФ РАН) за проведение исследований на оптическом микроскопе и С. И. Анисимову (ИТФ РАН) за полезные советы.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. B. Gordon, R. Nishida, R. Nomura et al., Письма в ЖЭТФ **85**, 710 (2007).
2. E. B. Gordon and Y. Okuda, ФНТ **35**, 278 (2009).
3. G. A. Williams and R. E. Packard, Phys. Rev. Lett. **33**, 280 (1974).
4. P. Moroshkin, V. Lebedev, B. Groberty et al., Europhys. Lett. **90**, 34002 (2010).
5. Е. Б. Гордон, А. В. Карабулин, В. И. Матюшенко и др., ФНТ **36**, 740 (2010).
6. G. P. Bewley, D. Lathrop, and K. R. Sreenivasan, Nature **441**, 588 (2006).
7. G. P. Bewley, PhD dissertation, Yale University (2006).
8. Seung Soo Oh, Do Hyun Kim, Myoung-Woon Moon et al., Adv. Mater. **20**, 1093 (2008).
9. Sang H. Yang, Michael J. Mehl, and D. A. Papaconstantopoulos, Phys. Rev. B **57**, 4 (1998).
10. W. Marine, B. Luk'yanchuk, and M. Sentis, Le Vide Sci. Tech. Appl. **288**, 440 (1998).
11. С. И. Анисимов, Б. С. Лукьянчук, УФН **172**, 301 (2002).
12. P. Moroshkin, A. Hofer, and A. Weis, Phys. Rep. **469**, 1 (2008).
13. J. G. Daunt and R. S. Smith, Rev. Mod. Phys. **26**, 172 (1954).
14. Е. Б. Гордон, ФНТ **30**, 10 (2004).
15. S. W. Van Sciver, Cryogenics **19**, 385 (1979).
16. J. Fang, A. E. Dementyev, J. Tempere et al., Rev. Sci. Instrum. **80**, 043901 (2009).
17. R. Merrill and F. Stefani, IEEE Trans. Magn. **39**, 1 (2003).
18. Е. Б. Гордон, Л. П. Межов-Деглин, О. Ф. Пугачев и др., ЖЭТФ **73**, 952 (1977).
19. D. K. Sar and K. K. Nanda, Nanotechnology **21**, 205701 (2010).
20. Р. Хоникомб, *Пластическая деформация металлов*, Мир, Москва (1972).
21. *Справочник: Таблицы физических величин*, под ред. И. К. Кикоина, Атомиздат, Москва (1976).
22. А. К. Пикаев, *Современная радиационная химия: Основные положения. Экспериментальная техника и методы*, Наука, Москва (1985).