

簇束技术大规模生产纳米团簇的放大原理证明

辛 骅¹, 白 伟¹, 杜启帆¹, 韩玉冰², 王 佳², 刘红宇², 殷浩华², 陆大春^{2*}

¹ 陕西科技大学机电工程学院 陕西西安

² 扩维原子有限公司, 广东省深圳市鸿创科技中心 广东深圳

【摘要】本文介绍了一种基于团簇束技术的纳米团簇量产设备。该项技术通过对磁控溅射阴极和电源、喷嘴和撇油器、离子光学器件、四弯、差分沉积等各种关键部件进行工程线性放大, 从而实现簇束通量的放大。展示了 Ag、Cu 和 Ni 纳米团簇的大规模生产 (克/小时), 具有狭窄的尺寸分布和良好的球形分布。这种方法可以应用于 65 种元素, 也与合金和化合物相容, 这为大量无配体纳米团簇的一般合成提供了一条新途径, 适用于科学研究、化学、能源、半导体和生物医学等应用。

【关键词】 纳米团簇; 磁控溅射; 离子光学; 质量选择

【基金项目】 国家自然科学基金 (批准号: 22102129, 11904235); 陕西省优秀青年人才支援计划 (批准号: 1511000066)

【收稿日期】 2024 年 5 月 25 日

【出刊日期】 2024 年 6 月 27 日

【DOI】 10.12208/j.pstr.20240001

Proof of amplification principle for mass production of nanoclusters by cluster technology

Hua Xin¹, Wei Bai¹, Qifan Du¹, Yubing Han², Jia Wang², Hongyu Liu², Haohua Yin², Dachun Lu^{2*}

¹ College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi 'an, Shaanxi

² Expanded Dimension Atomic Co., LTD., Shenzhen Hongchuang Science and Technology Center, Shenzhen, Guangdong

【Abstract】 In this paper, a mass production device for nanoclusters based on cluster beam technology is introduced. By engineering linear amplification of various key components such as magnetron sputtering cathode and power supply, nozzles and skimmers, ion optics, four-bend and differential deposition, the amplification of cluster flux is realized. Large-scale production of Ag, Cu and Ni nanoclusters (g/h) with narrow size distribution and good spherical distribution was demonstrated. This method, which can be applied to 65 elements and is also compatible with alloys and compounds, provides a new route for the general synthesis of large numbers of ligand-free nanoclusters for applications such as scientific research, chemistry, energy, semiconductors and biomedicine.

【Keywords】 Nanoclusters; Magnetron sputtering; Ion optics; Quality selection

1 引言

纳米团簇是原子的聚集体^[1]。它们显著的物理和化学性质取决于尺寸效应, 单个原子和体相材料存在显著差异^[2]。例如, 笼式结构^[3], 高效选择性催化^[4,5], 高能材料^[6]异常磁性、电极和磁矩^[7-9], 高温超导性^[10]量子等离子体和光波导材料^[11,12]。因此, 纳米团簇成为实现材料基因组的重要平台^[13]。此外, 纳米团簇研究领域具有团簇束源, 本质上是一种“不可避免的合成”技术, 可以生成具有指定元素和尺

寸的纳米团簇^[14]。该技术与斯莫利发现 C 的实验方法完全相同 C₆₀^[15]。然而, 尽管该方法具有通用性, 几乎可以合成所有团簇和分子, 但离子源的低产率严重影响了其在物质基因组中的应用^[16]。例如, 如果想准备 1 毫克 C₆₀, 使用他自己的团簇源 (电流为 0.1 pA), 需要 1000 年。团簇束光源的大规模生产已成为团簇研究界的一个关键问题, 近 40 年来取得了长足的进步。在 1990 年代, Haberland 小组将磁控溅射引入团簇源, 实现了 100 个量级^[17]的束流增

*通讯作者: 陆大春

加。在 2000 年代, Keio University、University of Utah、University of Birmingham 的研究小组都做出了重要贡献^[18-21]。直到 2016 年, 伯明翰大学的 Palmer 小组实现了 1nA 的束流, 并增加了 10^5 ^[22]。尽管团簇束流的流速有了显著提高, 但与实际应用仍有一个数量级的差距。

在本文中, 我们展示了基于团簇束技术放大的纳米团簇量产方法的可行性, 该方法通过对磁控溅射阴极和电源、喷嘴和撇油器、离子光学、四弯、差分沉积等各种关键部件的工程线性放大来实现。因此, 实现了具有窄尺寸分布和良好球形分布的纳米团簇的每小时克级的生产率。

2 实验设置和方法

在传统的磁控溅射气体凝聚团簇束流源中, 所需纳米团簇的原子蒸气是由氩等离子体轰击目标产生的, 目标通常由直流或射频电源供电^[21]。目标直径通常为 2-3 英寸, 溅射功率小于 500 W, 相当于功率密度小于 15 W/cm^2 ^[23]。纳米团簇是由热原子在液氮冷却室中与氦气和氩气碰撞形成的, 其中压力是 10-100 Pa 之间的关键参数^[24]。

纳米团簇由纳米团簇和冷凝气体共同形成, 通过超音速膨胀喷嘴排出, 通常可在 1-5 毫米之间调节。忽略后续的离子光学聚焦和质量选择, 纳米团簇的产生速率受到磁控溅射的功率密度和膨胀喷嘴的传输比的限制, 膨胀喷嘴的传输比由流动电导率和横截面积决定。在我们的新设备中, 如图 1 所示, 通过对各种关键组件进行工程线性放大来实现团簇束通量的放大。用线性扩展磁控溅射阴极代替圆柱体目标, 用高能脉冲耦合电源代替直流或射频电源, 从而能够施加 20 kW 的总功率, 功率密度为 $100\text{-}200 \text{ W/cm}^2$, 提高原子蒸气的生产率。

然后将热原子蒸气冷凝在液氮冷却室中, 其体积约为 0.2 m^3 ; 随后用氩气和氦气轰击, 形成足够的纳米团簇。由多个喷嘴组成的特殊线性声波膨胀喷嘴取代了圆形喷嘴, 使传动比提高 100 倍, 其中纳米团簇与载气一起被发射到高真空中。然后, 纳米团簇离子束通过平行板离子光学器导流进入沉积室。沉积室通过差分多层撇油器与主室连接, 以高真空压实高饱和蒸气压至液体, 如水。最后, 纳米团簇被植入液体中, 实现大量收集并避免聚集, 最终完成纳米团簇的量产。

由线性扩展磁控溅射阴极、气体冷凝室、膨胀喷嘴和撇油器、平行板离子光学器件、四重离子弯曲、差分多层撇油器和溶液沉积杯组成。

为证明纳米团簇大规模生产原理而建造的设备如图 2 所示。包括支撑架在内的设备尺寸约为 $16 \text{ m} \times 6 \text{ m} \times 3 \text{ m}$ 。设备的内部结构如图 3 (a) 所示。图 3 (b)-(i) 为关键部件的技术图纸, 具体说明如下。

图 2 显示了实验室中大规模生产纳米团簇的设备照片, 包括支撑架在内的设备尺寸约为 $16 \text{ m} \times 6 \text{ m} \times 3 \text{ m}$ 。

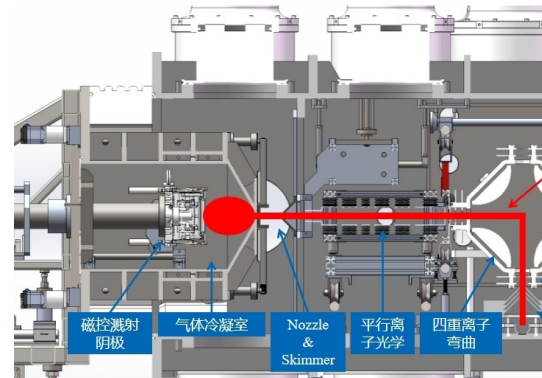


图 1 纳米团簇量产设备示意图

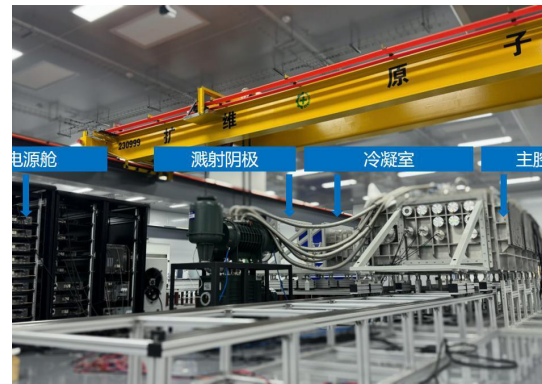


图 2 实验室中大规模生产纳米团簇的设备照片

2.1 主腔室

主腔室为束流传输提供真空环境。它由 304 不锈钢制成, 尺寸为 3840 毫米(长)×1600 毫米(宽)×1050 毫米(高)。为了提高强度, 在腔室的四面都增加了焊接加强筋。腔室顶部和底部有 24 个直径为 396 毫米的法兰, 用于安装涡轮泵。真空泵使用的是 BAOSI Vacuum 的旋转泵 (DRV275 $255 \text{ m}^3/\text{h}$), BAOSI Vacuum 的螺杆泵 (BSJ1200LC $4140 \text{ m}^3/\text{h}$), MAGSPINVAC 的涡轮泵 (FFD400/4500 21000 rpm/min)。

2.2 磁控溅射阴极

磁控溅射阴极通过氩离子轰击目标产生原子蒸气。为了提高生产率,如图3(b)所示,采用了目标尺寸为500 mm(L)×100 mm(W)的线性扩展阴极。该阴极的平均功率可达15 kW以上,峰值功率可达60 kW。采用的磁控溅射电源为SPIK3000A。

2.3 冷凝室

图3(c)所示,冷凝室是纳米团簇成核、生长和聚集的地方。它由304不锈钢制成,体积为0.2 m³。为了提高冷凝效果,腔室设计为中空结构,允许液氮流动冷却。同样,冷凝室也配备了加强筋以增强强度。

2.4 喷嘴

喷嘴是超音速膨胀发生的关键组成部分,其中纳米团簇与冷凝气体一起喷出并形成束流。为了增加束流的通量,同时保持所需的流动喷嘴导电性,如图3(d)所示,被设计成长度为500 mm的狭缝,宽度从完全封闭到5 mm可调。

2.5 撇油器

Skimmer 用于过滤冷凝气体以及束流中的单个原子,并为高压离子光学器件保持良好的真空度。如图3(e)所示,Skimmer 呈现出尖锐的棱角形状,开口为800 mm(长)×8 mm(宽)。Skimmer 的位置可在距 nozzle 100 mm 至 220 mm 之间调节,从而在不同的实验压力下实现束流的最佳传输比。

2.6 离子光学

离子光学器件用于束流的传输和聚焦。由于束流的形状是水平延伸的,这里使用的离子光学器件是由六个独立电极板组成的平行板,总长度为750 mm,宽度为450 mm,如图3所示(f)离子光学器件的侧面是空的,因为腔体接地的环境可以实现束流两侧的自约束。使用的电源来自 HVDC10kV, HVDC3kv, HVHFD3kv300hz”

2.7 四重离子弯曲

四重离子弯曲用于改变束流的方向,从水平到向下。为了减少束流损耗,四重绕度的尺寸设计得稍大,为束流转动留出足够的空间,如图3(g)所示。

2.8 差分多层撇油器

如图3(h)所示,多层撇油器用于实现差速泵送,在同一腔室内形成两个不同压力的空间。离子

光学一侧的压力保持在10⁻⁴ Pa以下,另一侧超过100 Pa,这允许高压蒸汽液体的存在,例如水。

2.9 溶液沉积杯

沉积杯实际上是一个槽,如图3(i)所示,安装在由两个电机驱动的振动支架上,促进纳米团簇和溶液的混合。

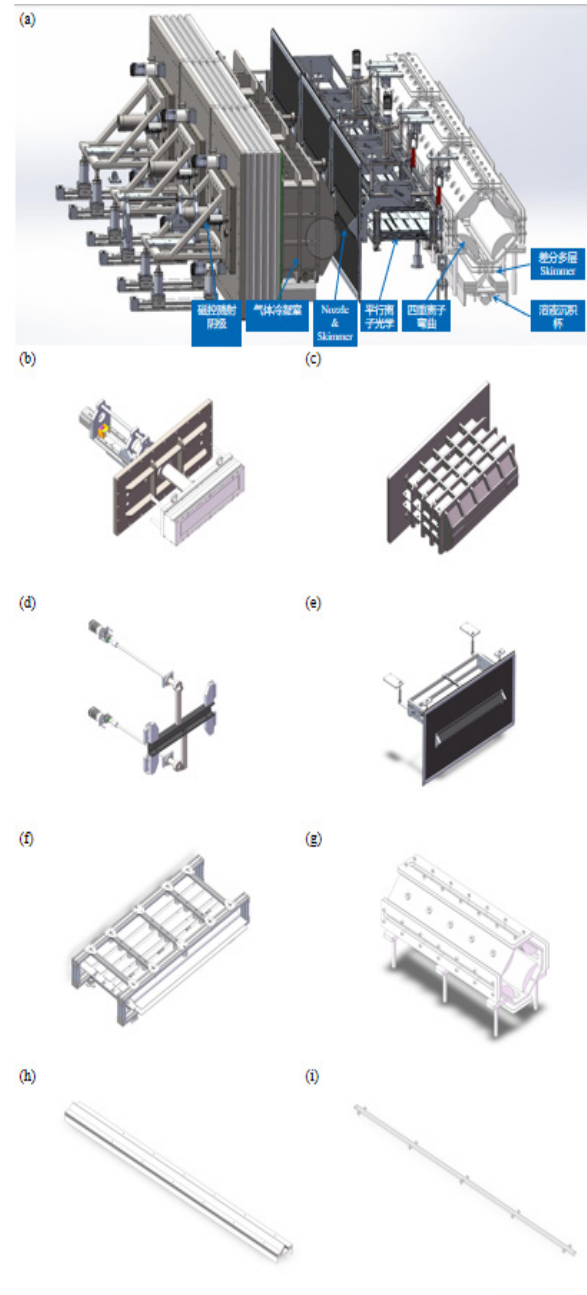


图3 整体结构图

注:(a)整体设备的内部结构 (b)磁控溅射阴极, (c)冷凝室, (d)喷嘴, (e)撇油器, (f)离子光学, (g)四重离子弯曲, (h)差分多层撇油器, (i)溶液沉积杯。

3 结果与结论

利用该设备制备了银 (a)、铜 (b) 和镍 (c) 纳米团簇。每瓶的体积为 250 mL。纳米团簇被收集在去离子水中。考虑到去离子水在真空中蒸发和失重, 纳米团簇的实际浓度高于 1%。由硼硅酸盐玻璃制成。

图 4 (a) - (c) 中的图像是使用该设备制备的 Ag, Cu 和 Ni 纳米团簇。用于生产 Ag、Cu 和 Ni 纳米团簇的靶材尺寸相同, 为 500mm(长度)×100mm(宽度)。选择这些特定的实验条件是基于对 Ag 纳米团簇形成过程的深入理解, 这些条件已被证明能够优化团簇的尺寸分布和球形度: 磁控溅射功率为 5 kW, 靶材偏置电压为 1200 V, 溅射气体流量为 130 sccm, 冷凝室温度为 80 K, 冷凝气体流量 Ar 230

sccm, He150 sccm, 冷凝室压力 70 Pa, 喷嘴开口宽度 1.4 mm, 冷凝距离 150 mm。在以下实验条件下制备了 Cu 纳米团簇: 磁控溅射功率为 6 kW, 靶材偏置电压为 1500 V, 溅射气体流量 150 sccm, 冷凝室温度 78 K, 冷凝气体流量 Ar 180 sccm, He 120 sccm, 冷凝室压力 55 Pa, 喷嘴开口宽度 1.5 mm, 冷凝距离 150 mm。

在以下实验条件下制备了 Ni 纳米团簇: 磁控溅射功率为 3.6 kW, 靶材偏置电压为 1100 V, 溅射气体流量 200 sccm, 冷凝室温度为 78K, 冷凝气体流量 Ar 210 sccm, He 180 sccm, 冷凝室压力 80 Pa, 喷嘴开口宽度 1.1 mm, 冷凝距离 150 mm。纳米团簇是通过去离子水液体封装收集, 每批收集液的用量为 300g。

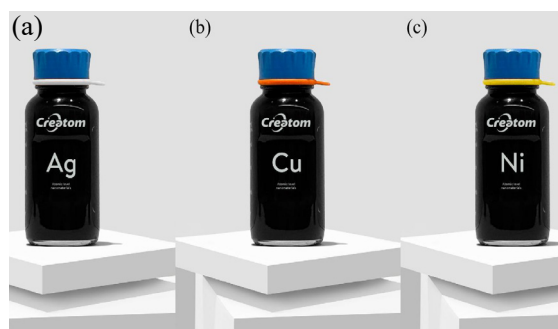


图 4 纳米团簇图

表 1 不同纳米团簇及浓度对比

	Ag			Cu			Ni		
样品编号	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3
测量浓度($\mu\text{g/mL}$)	0.993	0.962	1.078	1.026	0.98	1.03	1.019	1.047	1.091
实际浓度($\mu\text{g/mL}$)	9.93	9.62	10.78	10.26	9.8	10.3	10.19	10.47	10.91
平均浓度($\mu\text{g/mL}$)	10.11			10.12			10.52		

在收集过程中, 纳米团簇与液体一起称重。为了防止纳米团簇的聚集, 液体收集的浓度控制在 1%。因此, 在实验中, 起始重量为 300 g, 结束重量为 303 g。纳米团簇沉积时间为 30 min, 因此设备生产率相当于 120 g/天(按每天连续工作 20 小时计算)。然而, 去离子水在真空中蒸发并失去重量, 因此纳米团簇的实际浓度高于 1%。

采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测量液体中纳米团簇材料的浓度。为了获得更准确的结果, 将每个样品(Ag、Cu 和 Ni 纳米团簇溶液)分为三份, 每份为 1 mL。在测量过程中, 将纳米团簇

溶液稀释 10 倍, 测量结果列于表 1 中。

对于 Ag 纳米团簇溶液, 测得浓度为 0.993 $\mu\text{g/mL}$ 、0.962 $\mu\text{g/mL}$ 、1.078 $\mu\text{g/mL}$, 实际浓度为 9.93 $\mu\text{g/mL}$ 、9.62 $\mu\text{g/mL}$ 、10.78 $\mu\text{g/mL}$, 平均浓度为 10.11 $\mu\text{g/mL}$ 。对于 Cu 纳米团簇溶液, 测得浓度为 1.026 $\mu\text{g/mL}$ 、0.98 $\mu\text{g/mL}$ 、1.03 $\mu\text{g/mL}$, 实际浓度为 10.26 $\mu\text{g/mL}$ 、9.8 $\mu\text{g/mL}$ 、10.3 $\mu\text{g/mL}$, 平均浓度为 10.12 $\mu\text{g/mL}$ 。对于 Ni 纳米团簇溶液, 测得浓度为 1.019 $\mu\text{g/mL}$ 、1.047 $\mu\text{g/mL}$ 、1.091 $\mu\text{g/mL}$, 实际浓度为 10.19 $\mu\text{g/mL}$ 、10.47 $\mu\text{g/mL}$ 、10.91 $\mu\text{g/mL}$, 平均浓度为 10.52 $\mu\text{g/mL}$ 。

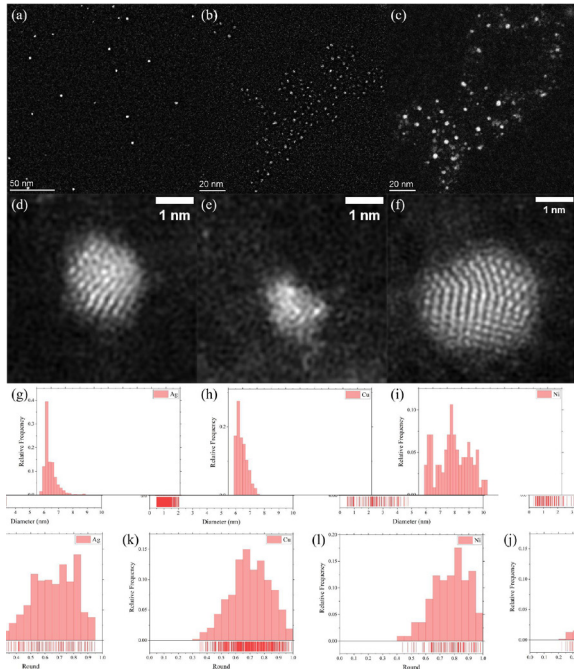


图5 图像示例图

图5提供了Ag、Cu和Ni纳米团簇的HAADF-STEM图像示例, 这些图像不仅展示了团簇的形态, 还通过尺寸分布图(g)-(i)和球形分布图(j)-(l)进一步量化了团簇的特性。

将去离子水中收集的纳米团簇滴入超薄碳膜TEM网格上, 并在像差校正扫描透射电子显微镜(STEM)中进行表征。

图5(a)-(c)中的HAADF-STEM图像显示了制备的Ag、Cu和Ni纳米团簇的形态, 这些图像揭示了团簇的尺寸分布和球形度, 与我们预期的实验结果一致。

图5(d)-(f)中的HAADF-STEM图像显示了在高倍率下单个Ag、Cu和Ni纳米团簇。

图5(g)-(i)是从HAADF-STEM图像测量的Ag、Cu和Ni纳米团簇的尺寸分布图。

图5(j)-(l)是Ag、Cu和Ni纳米团簇的球形度分布图, 通过HAADF-STEM图像通过算法自动计算。对于尺寸分布, Ag纳米团簇的范围为0.3nm至3.3nm, 0.5nm至1.0nm之间的比例超过77%, 峰值为0.7nm。Cu纳米团簇集中在0.5nm和2.1nm之间, 其中60%以上小于1nm, 约4%大于2nm。Ni纳米团簇的范围为0.5nm至4.7nm, 峰值为2.3nm。对于球形分布, Ag纳米团簇的范围为0.2-0.975, 其中80%以上高于0.525。Cu纳米团簇的浓度在0.3-1之

间, 约71.1%的浓度在0.6-0.9之间。Ni纳米团簇的范围为0.4至1, 超过83%高于0.675。

该技术的优点是可以实现绝大多数固体元素的纳米团簇的生产。通过研究不同元素的热学和电学特性, 我们发现该技术可以应用于65种元素, 如图6所示, 并且与合金和化合物相容。从理论上讲, 通过该技术生产的纳米团簇的尺寸可以通过溅射电压、气体流量、气体压力等实验参数进行控制^[25-28]。

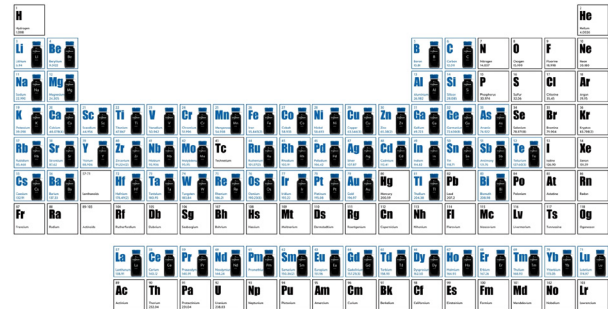


图6 纳米团簇类型图

可制造的纳米团簇元件的类型由热学和电学特性决定。蓝色元素表示可以制造, 而黑色元素表示无法制造。有65种类型的元素可以制造, 并且与合金和化合物兼容。

4 结论

综上所述, 基于团簇束技术的放大技术为克服化学制剂的局限性和合成无配体纳米团簇提供了新的途径。该实验证明了纳米团簇材料在克级每小时的生产能力, 这种纳米团簇的生产速度能在科学研究、化学、能源、半导体和生物医学等领域开辟新的应用^[29-34]。

5 致谢

我们感谢以下赞助商为这个“高风险”项目提供资金支持: 国家自然科学基金(批准号: 22102129, 11904235)。陕西省优秀青年人才支援计划(批准号: 1511000066)。北京中关村科学城建设控股有限公司、北京天宁投资有限公司天使投资。

这项新技术是以下专利申请的主题: 中国专利申请号 2023108462281, 2023108463388, 2023108689365, 2023108690841, 2023109054504, 2023109537285, 2023220385707, 2023109922511, 2023109921557, 2023111573557, 2024102616219, 2024204718034, 2024204883050, 2024204936240, 2024103062408, 2024103096940。

参考文献

- [1] R. Berry, The 13th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC-13) Report, July 2006.
- [2] A. W. Castleman, Jr. and S. N. Khanna, *J. Phys. Chem. C.* 113, 2664 (2009).
- [3] Z. A. Piazza, H. S. Hu, W. L. Li, Y. F. Zhao, J. Li and L. S. Wang, *Nat. Commun.* 5, 3113 (2014).
- [4] J. Oliver-meseguer, J. R. Cabrero-antonino, I. Domínguez, A. Leyva-pérez, and A. Corma, *Science* 338, 1452 (2012).
- [5] D. Yang, W. Pei, S. Zhou, J. J. Zhao, W. P. Ding and Y. Zhu, *Angew. Chem.* 59, 1919 (2020).
- [6] P. J. Roach, A. C. Reber, W. H. Woodward, S. N. Khanna and A. W. Castleman Jr, *PNAS* 104, 14565 (2007).
- [7] X. X. Zhang, Y. Wang, H. P. Wang, A. Lim, G. Gantefoer, K. H. Bowen, J. U. Reveles and S. N. Khanna, *J. Am. Chem. Soc.* 135, 4856 (2013).
- [8] R. Moro, X. S. Xu, S. Y. Yin, and W. A. de Heer, *Science* 300, 1265 (2003).
- [9] R. Moro, S. Y. Yin, X. S. Xu, and W. A. de Heer, *Phys. Rev. Lett.* 93, 086803 (2004).
- [10] A. Halder, A. Liang, and V.V.Kresin, *Nano Lett.* 15,1410 (2015).
- [11] J.A. Scholl,A.L. Koh and J. A. Dionne, *Nature* 483, 421 (2012).
- [12] X. J. Wang, B. Yin, L.R.Jiang, C.Yang,Y.Liu,G.Zou, S.Chen, M.Z.Zhu, *Science* 381,784(2023).
- [13] J.J.de Pablo, N.E.Jackson, M.A.Webb,L.Q.Chen,J.E. Moore,D. Morgan, R. Jacobs, T. Pollock, D. G. Schlom, E. S. Toberer, J. Analytis, I. Dabo, D. M. DeLongchamp, G. A. Fiete, G. M. Grason, G. Hautier, Y. F. Mo, K. Rajan, E. J. Reed, E. Rodriguez, V. Stevanovic, J. Suntivich, K. Thornton and J. C. Zhao, *Npj Comput. Mater.* 5, 41 (2019).
- [14] W. A. De Heer, *Rev. Mod. Phys.* 65, 611 (1993).
- [15] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, *Nature* 318, 162 (1985).
- [16] P. R. Ellis, C. M. Brown, P. T. Bishop, J. L. Yin, K. Cooke, W. D. Terry, J. Liu, F. Yin and R. E. Palmer, *Faraday Discuss.* 188, 39 (2016).
- [17] H. Haberland, M. Karrais, and M. Mall, *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters* 20, 413 (1991).
- [18] C. H. Zhang, H. Tsunoyama, H. Akatsuka, H. Sekiya, T. Nagase and A. Nakajima, 8th Annual IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems 428-431 (2013).
- [19] M. D. Morse, "Supersonic beam sources," in *Methods of Experimental Physics: Atomic, Molecular, and Optical Physics*, Vol II. Atoms and Molecules, edited by F. B. Dunning and R. Hulet (Academic Press, Inc., Orlando, Florida, 1996).
- [20] B. V. Issendorff and R. Palmer, *Rev. Sci. Instrum.* 70, 4497 (1999).
- [21] S. Pratontep, S. Carroll, C. Xirouchaki, M. Streun and R. Palmer, *Rev. Sci. Instrum.* 76, 45103 (2005).
- [22] R. E. Palmer, L. Cao, and F. Yin, *Rev. Sci. Instrum.* 87, 046103 (2016).
- [23] A. N. Banerjee, C. K. Ghosh, K. K. Chattopadhyay, H. Minoura, A. K. Sarkar, A. Akiba, A. Kamiya, T. Endo, *Thin Solid Films*, 496, 112 (2005).
- [24] R. E. Palmer, R. S. Cai, and J. Vernieres, *Acc. Chem. Res.* 51, 2296 (2018).
- [25] S. R. Plant, L. Cao and R. E. Palmer, *J. Am. Chem. Soc.* 136, 7559 (2014).
- [26] Z. Wang and R. Palmer, *Nano Lett.* 12, 91 (2012).
- [27] Z. Wang and R. Palmer, *Phys. Rev. Lett.* 108, 245502 (2012).
- [28] S. Q. Lu, K. J. Hu, Z. W. Zuo, S. Y. Hu, G. H. Wang, F. Q. Song and L. Cao, *Nanoscale Adv.* 2, 2720 (2020).
- [29] R. E. Palmer, A. P. G. Robinson, and Q. Guo, *ACS Nano* 7, 6416 (2013).
- [30] F. Greco, A. Bellacicca, M. Gemmi, V. Cappello, V. Mattoli, and P. Milani, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 7060 (2015).
- [31] P. Hernandez-Fernandez, F. Masini, D. N. McCarthy, C. E. Strebel, D. Friebe, D. Deiana, P. Malacrida, A. Nierhoff, A. Bodin, A. Wise, J. Nieisen, T. Hansen, A. Nilsson, I. Stephens, and I. Chorkendorff, *Nat. Chem.* 6, 732 (2014).
- [32] E. C. Tyo and S. Vajda, *Nat. Nanotechnol.* 10, 577 (2015).
- [33] M. T. Qureshi, S. H. Baker, C. Binns, M. Roy, S. Laureti, D. Fiorani, and D. Peddis, *J. Magn. Magn. Mater.* 378, 345 (2015).
- [34] C. Leung, C. Xirouchaki, N. Berovic, and R. E. Palmer, *Adv. Mater.* 16, 223 (2004).

版权声明: ©2024 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



OPEN ACCESS