

Получение структур из аморфных металлических наночастиц диспергированием металлических капель, непрерывно заряжаемых в потоке электронов

© М.В. Горохов, В.М. Кожевин, Д.А. Явсин, А.В. Анкудинов, А.А. Ситникова, С.А. Гуревич

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: M.Gorokhov@mail.ru

(Поступило в Редакцию 19 сентября 2011 г.)

Работа посвящена исследованию процесса формирования аморфных наночастиц металлов с помощью метода электрогидродинамического диспергирования. Метод основан на использовании процессов генерации жидких микрокапель расплава, их зарядки в потоке электронов до неустойчивого состояния и последующего деления до капель нанометрового размера. При быстром охлаждении капель нанометрового размера получают аморфные металлические наночастицы. Основная проблема эффективного формирования таких частиц состоит в сложности зарядки капель расплавленного металла до неустойчивого состояния, поскольку процесс бомбардировки поверхности капли потоком электронов может сопровождаться интенсивной эмиссией электронов. Для решения этой проблемы в работе капли заряжали потоком электронов низкой энергии. При этом для зарядки капель неустойчивого состояния выбраны режимы, в которых энергия электронов увеличивается одновременно с ростом заряда капли. Показано, что метод позволяет получать гранулированные пленки, состоящие из аморфных металлических частиц. Получены пленки меди со средним размером наночастиц 2 nm и узкой дисперсией размеров.

Введение

Интерес к исследованию новых материалов продолжает расти, что обусловлено широкими возможностями их практического применения. Особый интерес вызывают материалы на основе аморфных металлов. По своим свойствам аморфные металлы значительно отличаются от кристаллических, в частности, они обладают высокой коррозионной стойкостью, прочностью и износостойкостью [1].

Основным условием получения аморфных металлов и металлических стекол является быстрое охлаждение их расплавов. Для оценки величины требуемой скорости охлаждения чаще всего используется модель Джонсона–Мэла–Аврами [2,3], основанная на предположении о том, что кристаллизация осуществляется путем зарождения в расплаве сферических центров (зародышей) кристаллизации и дальнейшего изотропного роста этих центров. В рамках этой модели зависимость доли закристаллизованного объема от времени $x(t)$ описывается простой формулой

$$x(t) \approx \frac{\pi}{3} I u^3 (t - t_m)^4, \quad (1)$$

здесь I — частота образования зародышей кристаллов, отнесенная к единице объема, u — скорость роста кристаллов, зависящая от температуры расплава и типа материала, t_m — момент времени, когда температура расплава равна температуре плавления материала T_m . Как видно из (1), доля кристаллизовавшегося материала сильно зависит от скорости роста кристалла, соответственно наименьшая скорость охлаждения требуется

для перевода в аморфное состояние металлов с низкой скоростью роста кристаллов. Отмечая также, что аморфными принято считать материалы, у которых к моменту затвердевания выполняется условие $x < 10^{-4}$, и учитывая, что в настоящее время технически возможно осуществлять охлаждение со скоростями до 10^{10} K/m [1], получаем из (1), что аморфизировать можно лишь те металлы, скорость роста кристаллов которых не превышает 0.1 m/s. По этой причине ряд металлов, скорость роста кристаллов у которых составляет несколько m/s, например, Cu и Al, до сих пор не удалось перевести в аморфное состояние, так как для этого требуется слишком высокая скорость их охлаждения ($10^{10} - 10^{13}$ K/s).

В то же время ситуацию можно существенно изменить, если перед охлаждением раздробить расплав на множество капель нанометрового размера. Так как в этом случае капли меньше нанокристаллитов, обычно образующихся в объемном металле к моменту его затвердевания, то объем выросшего кристалла не может превысить объем капли. Это приводит к исчезновению зависимости требуемой скорости охлаждения расплава от типа металла, и доля закристаллизованного объема определяется лишь частотой образования зародышей кристаллов I . Соответственно соотношение (1) сводится к простому выражению

$$x(t) \leq I(t - t_m)V_d, \quad (2)$$

где V_d — объем нанокapли. Расчеты, проведенные с использованием (2) для капель расплава размером $d < 5$ nm, показывают, что в этом случае критическая скорость охлаждения не превышает величины 10^8 K/s для всех типов металлов.

Один из способов дробления расплава — это деление сильно заряженных капель, т. е. процесс электродиспергирования. Существующие технологии электродиспергирования расплава в сильном электрическом поле [4,5] позволяют формировать капли, заряженные до такого предела, при котором они становятся неустойчивыми и эмитируют капельки нанометрового размера за счет процесса каскадного деления. Однако в таком процессе капли заряжаются лишь однократно в стадии их формирования. Вследствие этого массовая доля наночастиц в конечном продукте ничтожно мала, поскольку основная масса остается в крупных каплях, деление которых прекращается вследствие сброса заряда. Поэтому для увеличения массовой доли нанометровых капель необходимо осуществлять постоянную зарядку капель на всех этапах их деления. Этот процесс можно реализовать, например, при зарядке капель в плазме или в электронном пучке. Деление металлических капель при их постоянной подзарядке в плазме было впервые осуществлено с использованием метода лазерной абляции [6]. Наноструктуры, формируемые этим методом, обладают рядом уникальных свойств, однако возможности практического использования этих структур сильно ограничены низкой производительностью метода. Основная причина низкой производительности установки обусловлена импульсным режимом работы лазера, поэтому актуальной является задача повышения скорости генерации аморфных наночастиц за счет перехода к стационарному режиму их формирования.

С целью отработки такого режима нами проведены исследования процесса деления металлических капель, непрерывно заряжаемых до неустойчивого состояния в потоке электронов. В процессе этих исследований найдены условия, необходимые для диспергирования медных микрокапель до капель нанометрового размера и формирования из них аморфных наночастиц.

1. Особенности зарядки металлических микрокапель до неустойчивого состояния в электронном потоке

Причина деления заряженных капель состоит в том, что возникающие силы кулоновского отталкивания зарядов могут превосходить силы поверхностного натяжения. Такие капли становятся неустойчивыми и начинают делиться на более мелкие капельки [7,8]. Впервые явление неустойчивости сильно заряженной капли было описано Рэлеем [9] и впоследствии получило его имя. В отсутствие внешнего электрического поля критический заряд сферической капли, при котором она становится неустойчивой и начинает делиться, определяется условием [7]

$$Q_{cr} = 8\pi \sqrt{\alpha R^3 \epsilon_0}, \quad (3)$$

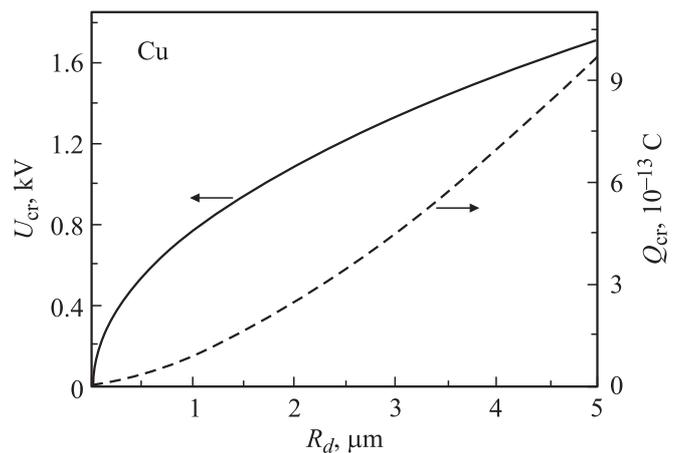


Рис. 1. Зависимости критического заряда (штриховая кривая) и критического потенциала (сплошная кривая) капли от ее размера.

где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, R — радиус капли, α — коэффициент поверхностного натяжения материала капли. Для того, чтобы зарядить каплю в потоке электронов до критического заряда Q_{cr} , описываемого выражением (3), электроны должны совершить работу против электрического поля заряженной капли, величина которой равна

$$eU_{cr} = \frac{eQ_{cr}}{4\pi\epsilon_0 R} = 2e\sqrt{\frac{\alpha R}{\epsilon_0}}. \quad (4)$$

Поэтому необходимым условием заряжения капель до критического заряда является наличие электронов, энергия которых превосходит eU_{cr} . Критический заряд и соответствующий потенциал капель меди для различных размеров капель приведены на рис. 1. Отметим, что максимальная энергия электронов необходима для заряжения крупных капель размером несколько микрон, и эта энергия превышает 1 keV.

Как отмечалось выше, для реализации процесса эффективного деления необходимо организовать постоянную зарядку капель на всех этапах их деления. При этом сложность непрерывной зарядки капель расплавленного металла до неустойчивого состояния состоит в том, что процесс зарядки сопровождается эмиссией электронов с капли. При зарядке капель потоком электронов в вакууме следует выделить 3 механизма электронной эмиссии — вторичную электронную эмиссию [10], термоэлектронную эмиссию [11] и автоэлектронную эмиссию [12].

Важно также отметить, что развитие неустойчивости не зависит от знака заряда капли. Если эмиссия электронов с капель превышает поток электронов на каплю, тогда капли будут заряжаться положительно. Однако при достижении потенциалом капли нескольких вольт эмитированные электроны начнут притягиваться полем капли и возвращаться. При этом зарядка капли прекращается, что не позволяет заряжать капли до

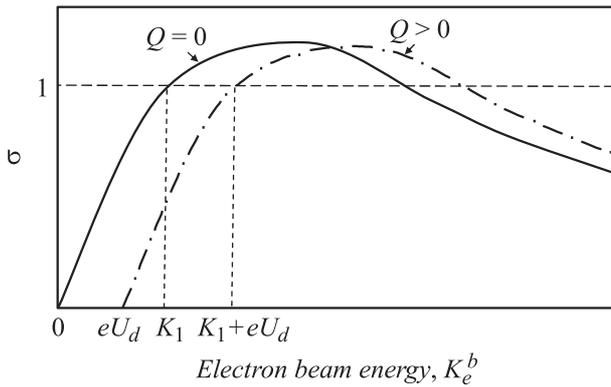


Рис. 2. Характерные зависимости коэффициента вторичной электронной эмиссии от энергии первичных электронов для незаряженной капли (сплошная кривая) и заряженной до потенциала U_d (штрихпунктирная кривая).

потенциала выше нескольких вольт, в то время как требуемая величина потенциала превышает несколько сотен вольт (см. рис. 1). Таким образом, неустойчивого состояния могут достигать только капли, которые в потоке электронов заряжаются отрицательно. Для этого поток электронов на капли должен превышать эмиссию электронов с капель.

В диапазоне энергий электронов, необходимых для зарядки капель до неустойчивого состояния (0.2–2 keV), для большинства металлов, и в частности меди, доминирующим механизмом эмиссии становится вторичная эмиссия [10]. При этом коэффициент вторичной эмиссии σ , являющийся отношением числа электронов N_2 , испускаемых телом — вторичных электронов, к числу падающих на него за то же время первичных электронов N_1 : $\sigma = N_2/N_1 = I_2/I_1$ (I_1, I_2 — первичный и вторичный токи соответственно) может превысить единицу. Отметим, что коэффициент вторичной эмиссии зависит от энергии падающих электронов K_e и от свойств материала.

Зависимость $\sigma(K_e)$ носит немонотонный характер (сплошная кривая на рис. 2), и для большинства металлов имеется интервал энергий $K_1 < K_e < K_2$, в котором коэффициент вторичной эмиссии превышает единицу [10,13].

При зарядке металлических капель потоком электронов с энергией, соответствующей высокому коэффициенту вторичной электронной эмиссии ($\sigma(K_e) > 1$), капли будут заряжаться положительно. Заряжать капли расплава отрицательно можно только электронами с энергией, соответствующей коэффициенту вторичной электронной эмиссии меньшему 1, когда $\sigma(K_e) < 1$. Отметим, что в процессе зарядки величина потенциала капли увеличивается. Для зарядки капли электронам требуется совершить работу против электрического поля заряженной капли, при этом уменьшается энергия электронов, с которой они достигают поверхности капли $K_e = K_e^b - eQ/4\pi\epsilon_0 R$, где K_e^b — исходная энергия

электронов пучка, K_e — энергия электронов в момент их достижения поверхности на каплю, Q — заряд капли. Соответственно уменьшение энергии электронов, заряжающих каплю, ведет к изменению коэффициента вторичной электронной эмиссии с капли. Изменение коэффициента вторичной электронной эмиссии, обусловленное зарядкой капли, можно представить как смещение кривой $\sigma(K_e^b)$ вдоль оси абсцисс (штрихпунктирная кривая на рис. 2). Как следует из рисунка, для капли, заряженной до потенциала $U_d = Q/4\pi\epsilon_0 R$, существуют два интервала энергии электрона в пучке, когда коэффициент вторичной электронной эмиссии не превышает единицу:

$$eU_d < K_e^b < K_1 + eU_d, \quad K_e^b > K_2 + eU_d. \quad (5)$$

Интервал энергий $K_e^b > K_2 + eU_d$ характеризуется тем, что энергия электронов в пучке превышает энергию K_2 , которая для большой группы металлов, наиболее интересной с точки зрения практических приложений, превышает 5 keV [10,13]. При такой энергии электронов капли интенсивно нагреваются, что приводит к возрастанию роли термоэлектронной эмиссии и соответственно к усложнению процесса зарядки. Отметим, что как интенсивность нагрева капель, так и скорость их зарядки зависят от размера капель. Оценки показывают, что при определенных размерах капель их зарядка до неустойчивого состояния становится невозможной. Противоположная ситуация возникает при работе в режиме, когда $eU_d < K_e^b < K_1 + eU_d$, поскольку типичная величина параметра K_1 для разных металлов варьируется в диапазоне 0.1–0.2 keV. При этих энергиях интенсивность нагрева капель снижается больше чем на порядок, и роль термоэлектронной эмиссии остается незначительной. При этом капли заряжаются отрицательно, и при увеличении потенциала капель электроны пучка тормозятся сильнее, что приводит к снижению коэффициента вторичной эмиссии. Однако как только потенциал капли достигает величины K_e^b/e , электроны перестают достигать поверхности капли, ее зарядка прекращается. Поэтому до момента достижения критического потенциала одновременно с возрастанием потенциала капли должно происходить увеличение энергии электронов, причем разгон электронов следует проводить с выполнением условия $eU_d < K_e^b < K_1 + eU_d$.

2. Схема эксперимента

Установка, реализующая процесс диспергирования металлических капель, состоит из двух блоков — источника капель и блока деления капель. В качестве источника капель используется жидкометаллический эмиттер, схема которого приведена в работе [5]. Формируемые микрокапли металла попадают в поток электронов блока деления капель, в котором заряжаются до неустойчивого состояния. Этот блок состоит из эмиссионной камеры и ускоряющего полого электрода (рис. 3). Эмиссион-

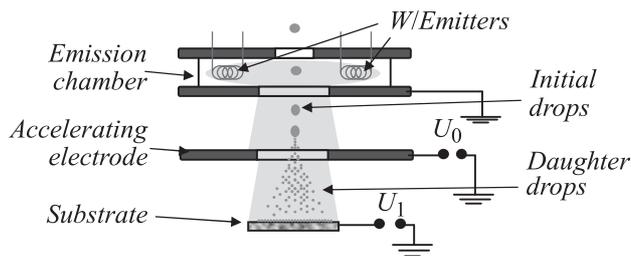


Рис. 3. Схемы системы зарядки металлических капель в потоке электронов.

ная камера представляет собой два заземленных полых диска, между которыми располагаются вольфрамовые спирали, служащие источниками электронов. Напряжение на ускоряющем электроде создает электрическое поле, которое вытягивает электроны из отверстия в эmissive камере и формирует электронный поток, заряжающий металлические капли. Капли попадают в систему зарядки со стороны катода, т.е. в начальный момент они находятся в области, где электроны только начинают ускоряться, и их энергия мала. Во внешнем электрическом поле электроны набирают энергию, в результате чего капли, двигаясь вдоль электрического поля, одновременно заряжаются и попадают в области со все большей энергией электронов.

Отметим, что основное ограничение на параметры блока зарядки определяется требованием выполнения условия $eU_d < K_e^b < K_1 + eU_d$. Для обеспечения условия $K_e^b < K_1 + eU_d$ нужно, чтобы капли заряжались быстрее, чем энергия электронов увеличивается во внешнем электрическом поле E . Это условие записывается как

$$\frac{dK_e^b}{dz} < \frac{e}{4\pi\epsilon_0 R} \frac{dQ}{dz}. \quad (6)$$

С учетом движения капель вдоль оси z со скоростью v условие (6) принимает вид

$$\frac{dQ}{dt} > 4\pi\epsilon_0 R v E, \quad (7)$$

откуда получаемое условие, ограничивающее плотность потока электронов

$$j_0 > \frac{4\epsilon_0 v E}{R}. \quad (8)$$

Скорость капель можно оценить исходя из того, что ее кинетическая энергия при отрыве от эмиттера сравнима с работой против сил поверхностного натяжения, совершаемой при формировании капли [5]

$$v = \sqrt{\frac{2\alpha}{\rho R}}, \quad (9)$$

где ρ — плотность материала капли. Полагая, что длина области заряда капель составляет 1 см, получим, что минимальная величина электрического поля, которое

требуется для ускорения электронов до энергии, достаточной для зарядки металлических микрокапель до неустойчивого состояния, описывается выражением

$$E = \frac{U_{cr}}{10^{-2}} = 200 \sqrt{\frac{\alpha R}{\epsilon_0}}. \quad (10)$$

Подставляя выражения (9) и (10) в условие (8), получаем

$$j_0 > 800 \sqrt{\frac{2\epsilon_0}{\rho}} \frac{\alpha}{R}. \quad (11)$$

Для меди получаем, что для зарядки до неустойчивого состояния плотность потока должна превышать 46 mA/cm^2 для капель радиусом 100 nm и 4.6 mA/cm^2 для капель радиусом $1 \mu\text{m}$. Отметим, что зарядка капель сопровождается термоэлектронной эмиссией. Плотность термоэлектронного тока с капель описывается уравнением Ричардсона–Дэшмана, в котором учитывается эффект уменьшения потенциального барьера на границе металл–вакуум под действием поля собственного заряда капли (эффект Шоттки):

$$j_T = A_0 D T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_0}{kT}\right) \exp\left(e \sqrt{\frac{eE_d}{4\pi\epsilon_0}} / kT\right), \quad (12)$$

где $A_0 = (2\pi e k^2 m_e)/h^3$ — постоянная эмиттера, h — постоянная Планка, D — средний коэффициент прозрачности потенциального барьера для электронов, энергия которых достаточна для его преодоления, E_d — электрическое поле на поверхности капли, $e\phi_0$ — работа выхода материала расплава, T — температура капли. Оценка, сделанная с использованием формулы (12), показала, что для медных микрокапель, заряженных до порога неустойчивости и имеющих температуру, близкую к температуре плавления, выполняется неравенство $j_T \ll j_0$ и термополевая эмиссия не оказывает существенного влияния на процесс зарядки капель.

Экспериментальное исследование зарядки и деления микрокапель меди проводилось при фиксированном токе в блоке деления. Энергия электронов в потоке, который использовался для зарядки капель, варьировалась за счет изменения напряжения на ускоряющем электроде. Во всех экспериментах время нанесения частиц на подложку составляло 2 мин. Ток электронной эмиссии блока зарядки и деления составлял 20 мА. При диаметре выходного отверстия в эmissive камере 8 мм максимальная плотность электронного потока в блоке зарядки и деления была равна 40 mA/cm^2 . Такая величина плотности тока обусловлена нагревом ускоряющего электрода при более высоких токах и ухудшением вакуумных условий в камере, вызванных этим нагревом.

В качестве подложек, на которые наносились сформированные наночастицы, использовались кремниевые пластины, характерная шероховатость которых составляла от нескольких десятых нанометра до одного нанометра.

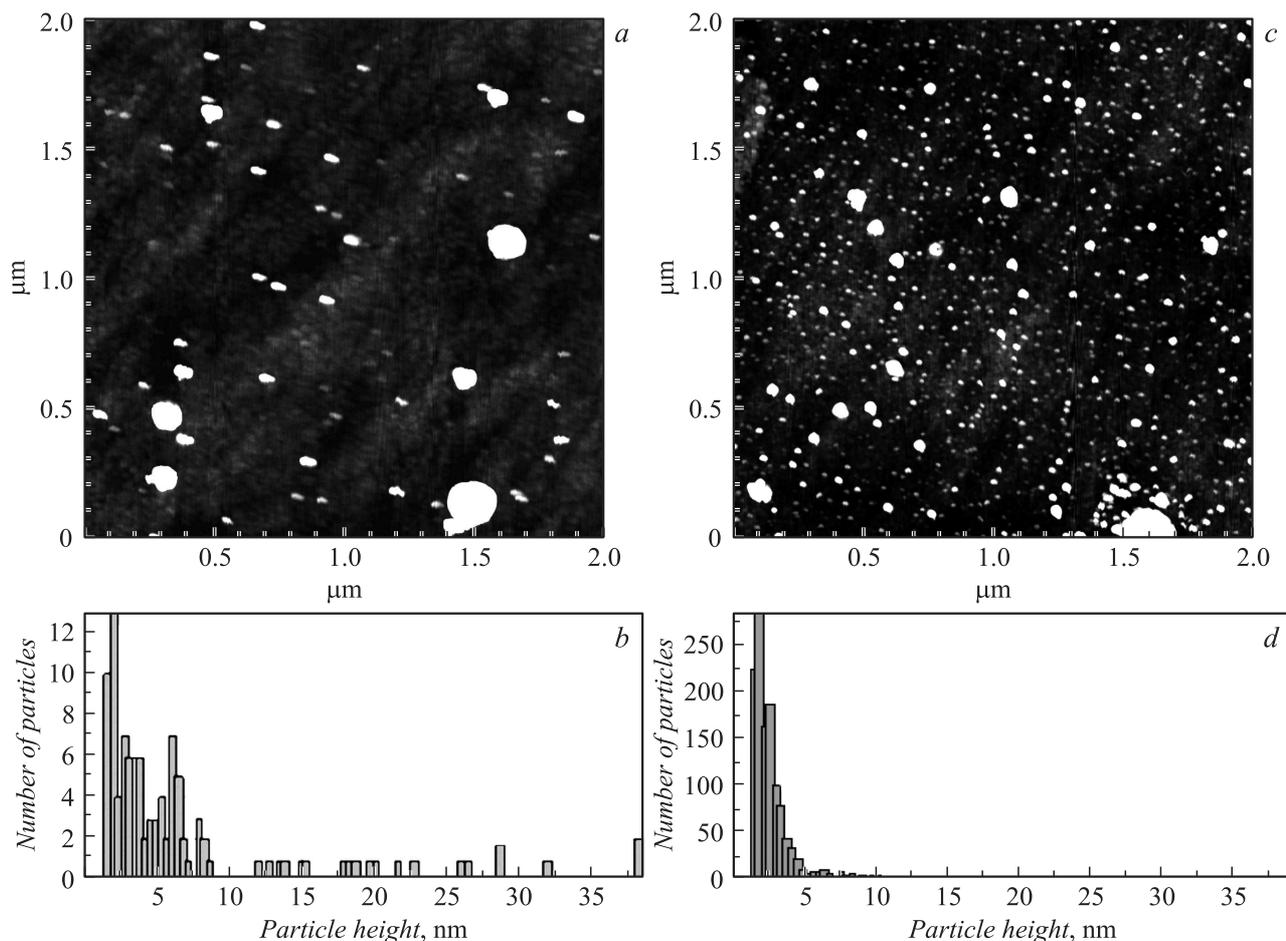


Рис. 4. АСМ-изображение структуры (а) и распределение частиц в этой структуре по высотам (b) для режима работы с выключенным блоком деления микрокапель. АСМ-изображение структуры (с) и распределение частиц в этой структуре по высотам (d) для режима работы с включенным блоком деления микрокапель.

3. Экспериментальные результаты

Исследования структуры полученных образцов проводились с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе CamScan S4-90 FE, по методу сканирующей атомно-силовой микроскопии (АСМ) на установке Integra Aura, а также с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием установки Philips EM-420.

При работе блока генерации микрокапель без включения блока зарядки и деления капель на подложке наблюдались как частицы микронного и субмикронного размеров (рис. 4, а), так и частицы нанометрового размера (рис. 4, с). Наличие частиц нанометрового размера в таком режиме работы может быть обусловлено только тем, что генерация микрокапель в процессе электродиспергирования металлического расплава на вершине острейшего анода сопровождается их каскадным делением, основные особенности которого описаны в работе [7].

Включение блока зарядки и деления капель производилось при постепенном увеличении напряжения на

ускоряющем электроде (рис. 3). Было обнаружено, что количество нанометровых частиц существенно увеличивается, когда напряжение на ускоряющем электроде достигает 3 кV. Такая величина напряжения соответствует энергии электронов в области зарядки и деления микрочастиц порядка 1.5 кeV, что хорошо согласуется с оценкой по формуле (4).

Сравнение структур, формируемых при работе с выключенным и включенным блоком деления, приведено на рис. 4, а, b относятся к режиму работы с выключенным блоком деления, а рис. 4, с, d относятся к режиму работы с включенным блоком деления. Подсчет частиц на площадках $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, приведенных на рис. 4, а, с, позволяет получить распределения формируемых частиц по высотам, которые представлены на рис. 4, b, d.

Сопоставление рис. 4, а, с, показывает, что зарядка и деление капель приводят к снижению количества частиц больших размеров и существенному увеличению количества частиц нанометрового размера, так что в итоговом распределении на рис. 4, d доминируют наночастицы. Этот факт свидетельствует, что во втором блоке происходит каскадное деление капель.

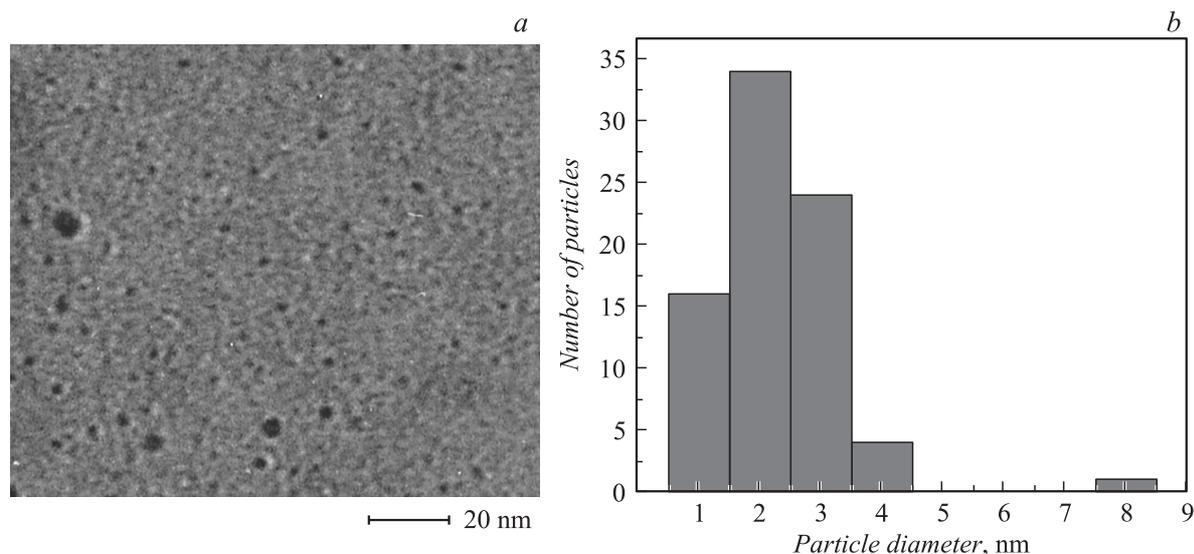


Рис. 5. ПЭМ-изображение Cu-наноструктуры, полученной при работе в режиме с включенным блоком зарядки и деления микрокапель (*a*); распределение частиц по размеру (*b*).

Для исследования формируемых наноструктур с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии частицы наносились на тонкую пленку Si_3N_4 . Результаты просвечивающей электронной микроскопии структур меди, полученных при работе в режиме с включенным блоком зарядки и деления микрокапель, приведены на рис. 5. Как видно из рис. 5, *a, b* в структуре преобладают частицы размером менее 10 nm. Распределение частиц по размерам (рис. 5, *b*), полученное обработкой ПЭМ-изображения, показывает, что средний размер частиц равен 2 nm при достаточно малой дисперсии размеров. Результаты рис. 5, *b* согласуются с результатами АСМ-диагностики, приведенными на рис. 4, *d*.

Данные о фазовом состоянии металлических наночастиц были получены из анализа картин дифракции электронов на изготовленных структурах. Полученные дифракционные картины имеют вид неструктурирован-

ного галло (рис. 6). Отсутствие колец, характерных для поликристаллических частиц, свидетельствует о том, что наночастицы имеют аморфную структуру.

Заключение

В работе описаны основы разработанного авторами нового метода диспергирования микрокапель расплава до капель нанометрового размера в потоке электронов, предназначенного для получения наноструктур из аморфных металлических частиц. Экспериментальные исследования, проведенные на установке, созданной для реализации этого метода, показали, что при плотности тока в камере деления микрокапель более 40 mA/cm^2 и напряжения на ускоряющем электроде 3 keV происходит зарядка микрокапель меди в потоке электронов и осуществляется их каскадное деление до нанометрового размера. Получены наноструктуры из аморфных частиц меди со средним размером 2 nm и малой дисперсией размеров.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ, номер проекта 10-08-01205-а.

Список литературы

- [1] Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. М. Металлургия, 1987. 328 с.
- [2] Jonson W.A., Mehl R.I. // Trans. Amer. Inst. Min. Met. 1939. Vol. 135. P. 416–452.
- [3] Avrami M. // J. Chem. Phys. 1939. Vol. 7. N 12. P. 1103–1112.
- [4] Jaworek A. // Powder Technology. 2007. Vol. 176. P. 18–35.
- [5] Горохов М.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А. // ЖТФ. 2008. Т. 78. Вып. 9. С. 46–51.

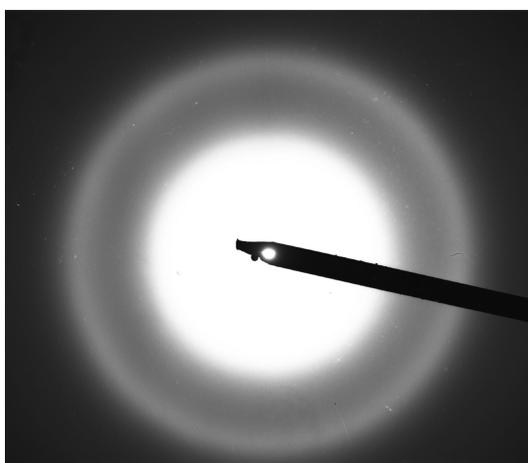


Рис. 6. ПЭМ-картина дифракции электронов.

- [6] *Kozhevnikov M., Yavsin D.A., Kouznetsov V.M. et al.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 2000. Vol. 18. P. 1402.
- [7] *Григорьев А.И., Ширяева С.О.* // ЖТФ. 1991. Т. 61. Вып. 3. С. 19–28.
- [8] *Schweizer J.W., Hanson D.N.* // J. Coll. Interface Sci. 1971. Vol. 35. N 3. P. 417–423.
- [9] *Lord Rayleigh* // Phi. Mag. 1882. Vol. 5. N 14. P. 184–186.
- [10] *Бронштейн И.М., Фрайман Б.С.* Вторичная электронная эмиссия. 1969. 407 с.
- [11] *Richardson O.W.* The Emission of Electricity from Hot Bodies. London: Longmans, 1916. 225 с.
- [12] *Fowler R.H., Nordheim L.* // Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1928. Vol. 119. N 781. P. 173.
- [13] Таблицы физических величин: Справочник / Ред. И.К. Кирилин. М.: Атомиздат, 1976. 820 с.