

12

## **Стабилизация процесса электрогидродинамического диспергирования металлов с электронно-лучевым нагревом**

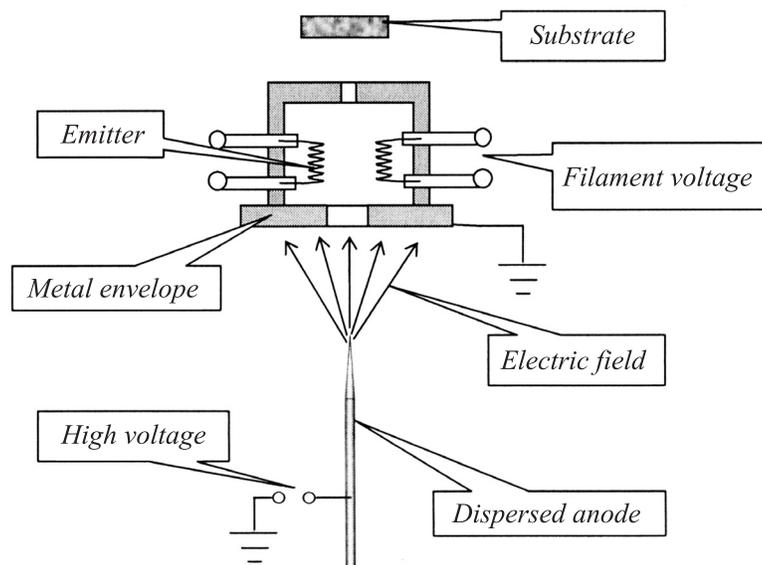
© В.М. Кожевин, М.В. Горохов, Д.А. Явсин, П.А. Дементьев,  
С.А. Гуревич

ООО „ИНКАТТЕК“, Санкт-Петербург  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
E-mail: vkozhevin@incattech.com

*Поступило в Редакцию 19 октября 2009 г.*

Исследована стабильность процесса формирования металлических наноструктур методом электрогидродинамического диспергирования металлов с электронно-лучевым нагревом. Рассмотрены основные причины срыва процесса, а также найдены условия, при которых переход к режиму стабильного функционирования установки не приводит к снижению эффективности процесса формирования наночастиц. Обнаружено, что в этом режиме процесс формирования наночастиц является квазистационарным, в котором на фоне постоянного пьедестала потока частиц наблюдаются импульсы с амплитудой около 50%.

Одним из наиболее перспективных методов высокопроизводительного получения аморфных металлических наночастиц, свойства которых существенно отличаются от свойств кристаллических наночастиц [1,2], признан метод электрогидродинамического диспергирования металлов с электронно-лучевым нагревом (ЭДЭЛН) [3,4]. Однако возможности практического применения этого метода ограничены из-за широкого разброса размеров получаемых наночастиц. В связи с этим в последнее время были начаты исследования, направленные на разработку модифицированных вариантов метода, позволяющих осуществлять высокопроизводительное получение аморфных металлических наночастиц с меньшим разбросом размеров [3,5]. Одним из эффективных методов уменьшения разброса размеров наночастиц является использование процесса каскадного деления заряженных микрокапель расплавленного металла [6]. В работе [5] показано, что в методе ЭДЭЛН этот процесс



**Рис. 1.** Схема исследуемого источника металлических наночастиц.

может быть инициирован при пропускании расплавленных микрокапель металла через плотное электронное облако, при этом разброс размеров наночастиц существенно уменьшается. Однако было также обнаружено, что увеличение длительности работы установки, реализующей этот вариант метода ЭДЭЛН, приводит к срыву процесса формирования наноструктур.

В данной работе исследуются причины дестабилизации процесса формирования металлических наночастиц методом ЭДЭЛН и описываются условия, при которых осуществляется переход к стабильному режиму работы установки.

Исследования проводились с использованием электрогидродинамического источника, схема которого приведена на рис. 1. Эмиссия микрокапель осуществляется с вершины медного анода, представляющего собой тонкую проволоку толщиной 0.1 мм. Для инициирования этого процесса между металлическим кожухом и анодом приложено высокое напряжение (7 kV), создающее электрическое поле, которое ускоряет

электроны, эмитируемые вольфрамовыми спиралями, и фокусирует их на вершину анода. Пучок электронов поглощается на вершине анода и плавит ее. Под воздействием электрического поля, напряженность которого на вершине анода превосходит  $10^6$  V/cm, происходит эмиссия микрокапель. Эти капли заряжаются отрицательно, пролетая через облако электронов, сформированное внутри кожуха. Когда заряд микрокапель превосходит критическое значение  $Q_{cr} = 8\pi\sqrt{\varepsilon_0\alpha R_0^3}$  (здесь  $R_0$  — радиус капли,  $\alpha$  — коэффициент поверхностного натяжения расплавленной меди), начинается процесс их каскадного деления, завершающийся формированием большого количества наночастиц [7].

Исследования показали, что при увеличении длительности работы установки происходит постепенное возрастание давления в вакуумной камере. В момент, когда давление превосходит начальное значение в два-три раза, начинается экспоненциальный рост разрядного тока, сопровождающийся плавлением анода по всей длине и его разрушением. Полученные данные позволили предположить, что причиной возрастания давления в вакуумной камере является формирование парового облака вблизи анода, которое появляется вследствие испарения металла с поверхности расплавленной вершины анода и микрокапель. Причиной резкого возрастания тока является пробой, обусловленный лавинной ионизацией пара, который происходит при плотности пара более  $10^{13}$  см<sup>-3</sup> [8]. Отметим, что до пробоя величина разрядного тока мала, омический нагрев анода мал и разогрев анода, обусловленный поглощением высокоэнергетичных электронов, имеет поверхностный характер. При резком возрастании разрядного тока нагрев становится объемным, поскольку омический нагрев доминирует. Вследствие этого плавление анода происходит одновременно по всей длине, что приводит к его разрушению. Соответственно для стабилизации процесса необходимо прежде всего ограничить процесс развития пробоя по объему парового облака. Такое ограничение обычно осуществляют, вводя в электрическую цепь балластное сопротивление, которое должно быть достаточно большим, чтобы мощность омического нагрева анода всегда была существенно меньше мощности электронного пучка. Однако в данном случае подбор величины балластного сопротивления следует проводить с учетом того факта, что его введение приводит к падению напряжения в области ускорения электронов и соответственно к

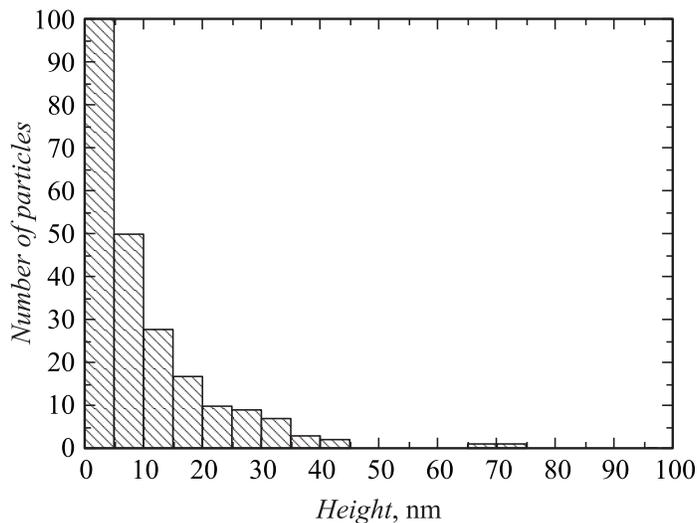


Рис. 2. Распределение частиц меди по размерам.

снижению их энергии. Учитывая, что величина заряда микрокапель  $Q$  пропорциональна энергии электронов, а максимальный радиус капель, участвующих в процессе деления  $R_{\max}$  пропорционален  $Q^{2/3}$  [7], легко понять, что снижение энергии электронов ведет к уменьшению числа микрокапель, заряд которых превосходит  $Q_{cr}$ . Таким образом, введение балластного сопротивления снижает число делящихся микрокапель и при большой величине этого сопротивления эффективность процесса деления микрокапель может оказаться недопустимо низкой.

В связи с вышесказанным экспериментальная процедура выбора величины балластного сопротивления проводилась нами с постоянным контролем размеров формируемых наночастиц. Контроль размеров осуществлялся на основании результатов анализа структуры формируемых пленок, которая изучалась с использованием атомно-силового микроскопа Integra Auga. Исследования показали, что при минимальной величине балластного сопротивления  $120 \text{ M}\Omega$ , при которой режим работы установки стабилизировался, существенного снижения эффективности

деления микрокапель не произошло, поскольку распределение наночастиц по размерам у этих структур, показанное на рис. 2, лишь немного шире, чем у структур, полученных в нестабильной моде. Отметим, что в стабильном режиме отношение мощности омического нагрева анода к мощности электронного пучка остается малым, не превышает  $10^{-6}$ , а отношение величины падения потенциала на балластном сопротивлении к приложенному напряжению меньше 0.4.

Было также обнаружено, что система выходит в режим стабильной работы за 40–60 с, при этом ток подрастает от начального значения на 30–40%. Важно отметить, что в режиме стабильной работы ток является квазистационарным, а именно, на фоне постоянного пьедестала тока наблюдаются импульсы с амплитудой около 10% от величины пьедестала. Длительность импульсов уменьшается с увеличением мощности разряда и варьируется в пределах от 5 до 12 ns. При измерении тока через подложку, на которую осаждаются наночастицы, также наблюдались импульсы тока, причем длительность и период следования этих импульсов совпадали с длительностью и периодом импульсов разрядного тока. Однако глубина модуляции импульсов тока на подложке была существенно выше (50–60%). Полученные экспериментальные данные указывают на то, что выброс капель с острия анода происходит в пульсирующем режиме. С нашей точки зрения наиболее вероятная причина формирования такого режима состоит в том, что скорость распространения волны плавления вдоль анода слабо зависит от глубины проплавленного слоя, в то время как скорость выброса массы микрокапель с острия анода быстро нарастает с увеличением этой глубины. Это различие должно приводить к тому, что вначале, когда скорость выброса массы микрокапель мала, формируется расплавленный слой на вершине анода, а затем вследствие резкого нарастания этой скорости расплавленный слой быстро удаляется в виде микрокапель.

Оценим характерную длительность импульса исходя из вышеописанной модели. Частота вылета микрокапель может быть оценена как  $f \approx \gamma v / 2R$ , где  $v$  — скорость вылета капли, равная в соответствии с работой [6]  $v = \sqrt{2\alpha / \rho R}$ ,  $R$  — радиус капли,  $\rho$  — плотность металла,  $\gamma$  — коэффициент пропорциональности ( $\gamma < 1$ ),  $\alpha$  — коэффициент поверхностного натяжения расплава металла. Соответственно скорость

выброса массы оценивается как

$$\dot{M} \approx f m = \gamma \sqrt{8\alpha\rho R^3}, \quad (1)$$

здесь  $m$  — масса микрочастицы радиусом  $R$ . Скорость роста массы расплавленного вещества, равная  $\dot{M}_m = \pi D^2 U \rho / 4$ , определяется разностью  $\Delta W = W - W_0$ , где  $W$  — удельная мощность нагрева поверхности анода,  $W_0 = \pi \sqrt{\sigma \chi D^3 T_m^5 / 10}$  — минимальная удельная мощность нагрева, при которой происходит плавление поверхности анода [6]. Здесь  $D$  — диаметр анода,  $U$  — скорость распространения волны плавления,  $T_m$  — температура плавления металла,  $\sigma$  — постоянная Стефана–Больцмана,  $\chi$  — теплопроводность металла. Полагая, что вся избыточная мощность  $\Delta W$  расходуется на плавление металла, получаем соотношение:

$$\dot{M}_m = \Delta W \pi D^2 / 4\lambda, \quad (2)$$

где  $\lambda$  — удельная теплоемкость плавления металла. Учитывая, что размер вылетающих капель не превосходит толщины расплавленного слоя, т.е.  $2R \leq Ut$ , где  $t$  — время процесса, из (1) и (2) можно вычислить величины масс-расплавленного и диспергированного материалов к моменту времени  $t$ . Приравнявая эти массы, получаем искомую длительность импульса  $t_{imp}$ :

$$t_{imp} \approx 1.6 \left( \frac{\rho D^2}{\gamma} \right)^{2/3} \left( \frac{\lambda}{\alpha \Delta W} \right)^{1/3}. \quad (3)$$

Для частиц меди при параметрах эксперимента формула (3) дает величину  $t_{imp} \approx 5 - 10$  ms, что хорошо согласуется с результатами измерений. С экспериментальными данными хорошо согласуется также тот факт, что  $t_{imp}$  падает приблизительно в 2 раза при увеличении мощности нагрева до такой величины, при которой  $\Delta W$  возрастает в 10 раз.

Таким образом, в результате проведенных исследований были найдены режимы стабильной работы установки, позволяющие формировать наноструктуры методом электрогидродинамического диспергирования металлов. Также были изучены характерные особенности функционирования установки в этих режимах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям, государственный контракт № 02.513.11.3466.

## Список литературы

- [1] *Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Grigoriev E.I., Zavjalov S.A., Zufman V.Yu., Smirnov V.V.* // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2000. V. 130. P. 941–952.
- [2] *Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А.* // *Российские нанотехнологии*. 2007. Т. 2. В. 1–2. С. 47–52.
- [3] *Jaworek A.* // *Powder Technology*. 2007. V. 176. Iss. 1. P. 18–35.
- [4] *Mahoney J.F., Taylor S., Perel J.* // *IEEE Trans. Ind. Appl.* 1987. V. 23. P. 197–204.
- [5] *Горохов М.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А.* // *ЖТФ*. 2008. Т. 78. № 9. С. 46–51.
- [6] *Kozhevina V.M., Yavsin D.A., Kouznetsov V.M., Busov V.M., Mikushkin V.M., Nikonov S.Yu., Gurevich S.A., Kolobov A.* // *J. Vac. Sci. Techn.* 2000. V. 18. P. 1402–1405.
- [7] *Grigor'ev A.I., Shir'aeva S.O.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1990. V. 23. P. 1361–1370.
- [8] *Raizer Y.P., Allen J.E., Kisin V.I.* *Gas Discharge Physics*. Springer, 1991.