Применение метода жидкого анода для получения сферических частиц при плазменном распылении золота, серебра, меди

© Ю.С. Барышников, Ф.А. Орлов, А.Д. Трофимук, А.С. Чижикова, А.В. Чикиряка, М.И. Теневич, С.А. Поняев

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: iulianb@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 2 мая 2025 г.
В окончательной редакции 30 июня 2025 г.
Принято к публикации 30 июля 2025 г.

Описан способ получения сферических частиц диаметром менее 150 μm при распылении на жидком аноде металлов с высокой теплопроводностью (золото, серебро, медь). Проведен анализ элементного состава полученных сферических частиц.

Ключевые слова: жидкий анод, сферические частицы, разряд в жидкости.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.23.61679.7987

Метод жидкого анода для получения сферических частиц при плазменном распылении металлов интересен простотой осуществления и меньшей энергозатратностью в сравнении, например, с методом жидкого катода [1] или использованием генератора импульсов в воде [2]. Получение сферических частиц при распылении металлических катодов с низкой теплопроводностью (титан, железо, нержавеющая сталь) на жидком аноде рассмотрено в нашей работе [3], однако получение сферических частиц методом жидкого анода при распылении металлов с высоким коэффициентом теплопроводности, например меди, осуществить не удавалось. Возможно, это происходило из-за недостаточности температуры нагрева катода в разряде для выполнения условий влияния сил поверхностного натяжения для образования сферических частиц при фазовом переходе расплава металла в твердое тело. Задачей представленного исследования является получение сферических частиц диаметром более 10 μm и менее 150 μm при распылении методом жидкого анода металлов с высоким коэффициентом теплопроводности (меди, серебра, золота). Сферические частицы такого диапазона находят применение в аддитивных технологиях [4]. Получение сферических частиц из золота другими исследователями с применением других методов описаны в [5–10], сферических частиц из серебра — в [11–15], сферических частиц из меди — в [16–21].

Принципиальная схема экспериментальной установки для реализации метода жидкого анода приведена на рис. 1. Однофазное переменное напряжение выпрямлялось с применением диодного моста MDS100-1800V и сглаживающего конденсатора К41И-7. Катодом в первом случае являлась медная проволока (взятая из жилы электрического медного провода), во втором — серебряная проволока 999 пробы, в третьем — проволока из золота 999 пробы.

Жидким анодом служил водно-солевой раствор с температурой 80–90 °C, в котором значение электропроводности меняли путем добавления хлорида натрия (пищевая соль). Температура жидкого анода во время эксперимента измерялась термометром ТЛ-2. Электропроводность раствора измерялась кондуктометром Эксперт-002 при комнатной температуре раствора (около 20 °C). При подаче напряжения происходило распыление твердого металлического катода, а полученные сферические частицы из него попадали в анодный раствор и осаждались на фильтровальную подложку. После проведения эксперимента подложку извлекали, промывали в водопроводной воде и сушили при температуре около 50 °C.

Электрические параметры разряда, возникающего при соприкосновении катода с жидким анодом, регистрировались с помощью цифрового вольтметра-амперметра YB4835HVA. Поджиг разряда происходил в воздушной среде соприкосновением металлического катода с жидким анодом. Напряжение на разрядном промежутке составляло 270–320 V. Ток составлял от 1 до 5 A в зависимости от площади контакта катода с жидким анодом.

Анализ и фотографирование получаемых частиц проводились с помощью оптического микроскопа Altami MET 5 с камерой Altami USB 3150R6 1/2CMOS с последующей обработкой изображений в программе Altami Studio 3.5.

Энергодисперсионный (элементный) анализ получаемых сферических частиц проводился на электронном микроскопе Tescan Vega 3.

При увеличении электропроводности жидкого анода было обнаружено, что на основе металлов с высоким коэффициентом теплопроводности также могут быть получены сферические частицы диаметром менее 150 μm при том же напряжении разряда 270–320 V, которое применялось для металлов с низким коэффициентом теплопроводности при получении сферических частиц с использованием жидкого анода, но с гораздо меньшей его электропроводностью [3]. Электропроводность электролита (раствор водопроводной воды с пищевой солью), который позволил получить сферические частицы диаметром менее 150 μm при распылении ме-

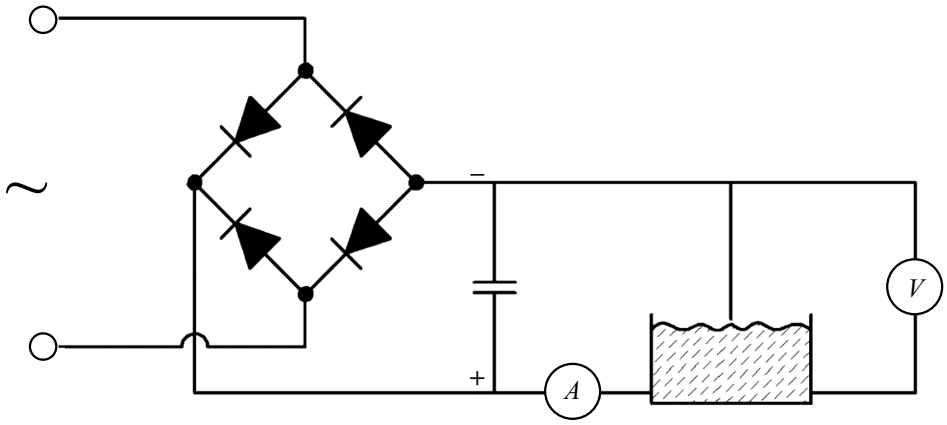

Рис. 1. Принципиальная электрическая схема установки по получению сферических частиц методом жидкого анода.

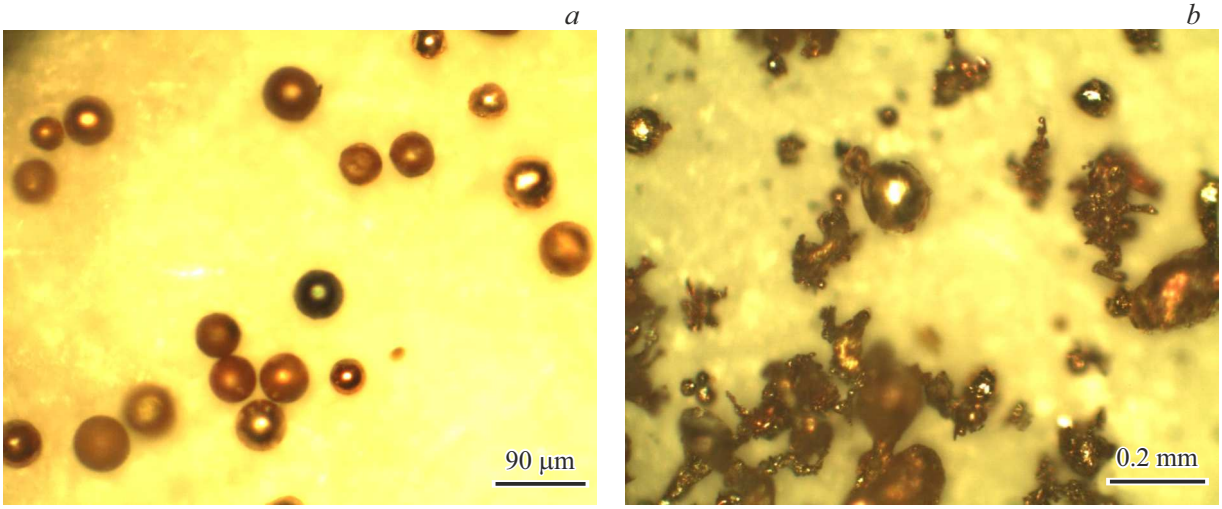

Рис. 2. Сферические частицы (*a*) и дендридообразные частицы (*b*), полученные при разряде с медным катодом при разных электропроводностях раствора жидкого анода.

таллов (меди, серебра, золота), составляла 240 mS/cm, проводимость раствора измерялась при комнатной температуре. Примеры полученных из медного катода сферических частиц с разной электропроводностью электролита представлены на рис. 2: 240 mS/cm (*a*) и менее 31.85 mS/cm (*b*). Для рис. 2, *a* диаметр медной проволоки 2 mm, для рис. 2, *b* диаметр проволоки 1 mm. Напряжение разряда 270–320 V, токи 1–5 A (ток зависел от глубины погружения катода в жидкий анод).

Следует заметить, что сферические частицы получались и с медными проволоками меньшего диаметра (0.5–1 mm) при тех же параметрах электропроводности раствора (240 mS/cm), тока (1–5 A) и напряжения (270–320 V). Элементный состав сферических частиц, получаемых при плазменном распылении медного катода (медной проволоки), представлен в табл. 1.

Наличие углерода, скорее всего, можно объяснить тем, что до эксперимента с медью использовалось трансформаторное масло в той же емкости, где происходил разряд при распылении медной проволоки, либо это могло быть следствием другого загрязнения на сканируемом участке.

Таблица 1. Элементный состав сферических частиц, получаемых при плазменном распылении медного катода (медной проволоки)

Элемент	Атомная концентрация, %	Массовая концентрация, %
Cu	63.72	87.54
O	26.78	9.26
C	8.73	2.27
Fe	0.77	0.93

Примеры частиц, полученных методом разряда с жидким анодом при одинаковом напряжении разряда 270–320 V при распылении металлического катода из серебра пробы 999, представлены на рис. 3: *a* — при проводимости электролита 240 mS/cm, *b* — при проводимости электролита 31.85 mS/cm.

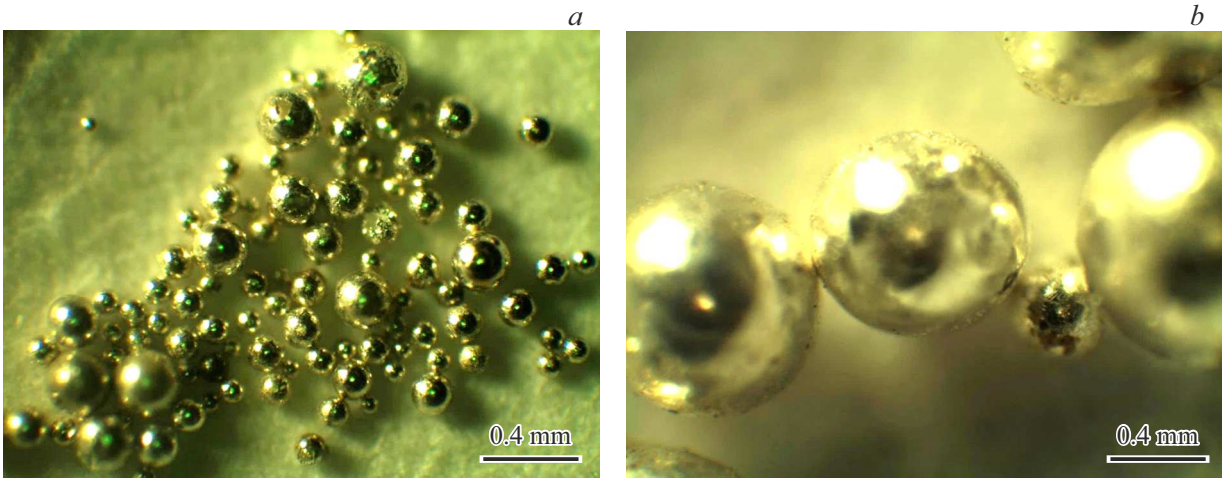

Рис. 3. Сферические частицы при электропроводности электролита 240 mS/cm (*a*) и дробь при электропроводности электролита 31.85 mS/cm (*b*), полученные при разряде с серебряным катодом.

Таблица 2. Элементный состав сферических частиц, получаемых при плазменном распылении серебряного катода

Элемент	Атомная концентрация, %	Массовая концентрация, %
Ag	95	99.23
O	5	0.77

Видно, что при одинаковом напряжении разряда, но при разной электропроводности электролита получаются частицы разного диаметра. При большей электропроводности электролита получаются, как правило, сферические частицы меньшего диаметра, чем при меньшей электропроводности (в этом случае получается в основном дробь диаметром свыше $0.5\,\mu$m). Элементный состав сферических частиц, получаемых при плазменном распылении серебряного катода, приведен в табл. 2.

Эксперимент по распылению золота пробы 999 на жидком аноде при проводимости электролита 240 mS/cm представлен на рис. 4, *a*, при проводимости электролита 31.85 mS/cm — на рис. 4, *b*. Элементный состав сферических частиц приведен в табл. 3.

Наличие натрия и хлора объясняется тем, что остались высохшие следы от раствора жидкого анода, содержащего пищевую соль. Наличие углерода, так же как и в случае с медью, объясняется, скорее всего, тем, что до эксперимента с золотом использовалось трансформаторное масло в той же емкости, где происходил разряд при распылении золотой проволоки, либо это могло быть следствием другого загрязнения на сканируемом участке. Для исключения таких примесей нужно проводить более тщательную промывку образцов, например, в ультразвуковой ванне и использовать отдельные емкости для разного по составу электролита жидкого анода.

В результате исследования путем повышения электропроводности жидкого анода удалось получить сфериче-

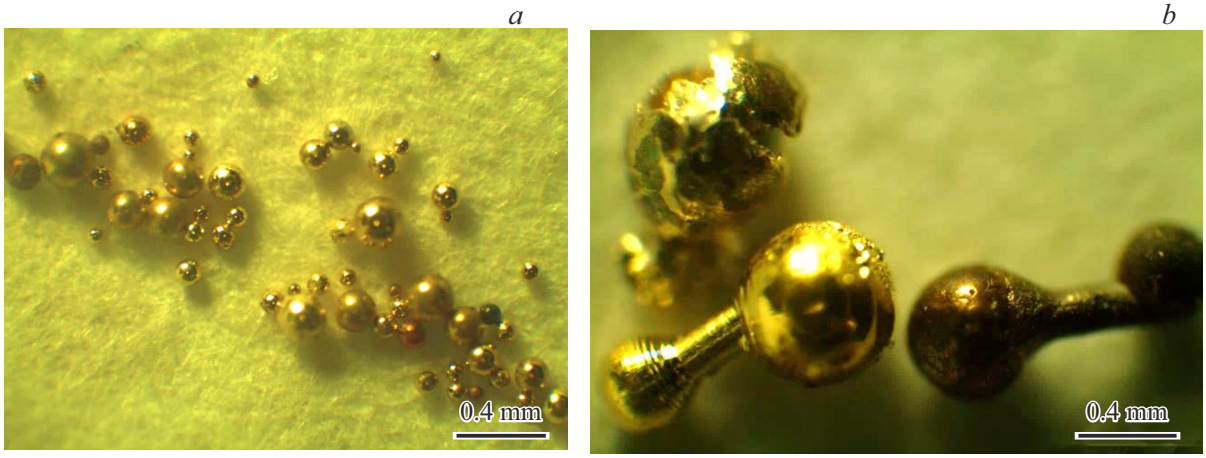

Рис. 4. Сферические частицы при электропроводности электролита 240 mS/cm (*a*) и несферические частицы при электропроводности электролита 31.85 mS/cm (*b*), полученные при разряде катодом из золота 999 пробы.

Таблица 3. Элементный состав сферических частиц, получаемых при плазменном распылении из золота 999 пробы

Элемент	Атомная концентрация, %	Массовая концентрация, %
Au	59.90	95.04
O	19.81	2.55
C	16.69	1.61
Cl	1.27	0.36
Na	2.33	0.43

ские частицы необходимого диапазона для аддитивных технологий при распылении металлов с высоким коэффициентом теплопроводности: медь, серебро, золото. Проведен также элементный анализ сферических частиц, полученных при распылении указанных металлов, с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX).

Использованный метод получения сферических частиц более технологичен, чем метод жидкого катода [1], поскольку для получения сферических частиц в методе жидкого анода нужны меньшие напряжения. Также данный метод отличается от методов, где сферические частицы получаются в нанометровом диапазоне (см., например, [5,8,10]) или в диапазоне от 1 до 10μm [11,12,14], более прост для осуществления, чем метод [16,21], но в отличие от метода [16], где использовалось восстановление меди при помощи графита, содержит больше примесей.

Финансирование работы

М.И. Теневич выражает признательность Министерству науки и высшего образования РФ за поддержку, оказанную в рамках государственного задания для Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук (проект FFUG-2024-0036).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] А.Ф. Гайсин, патент RU № 2802608C1 (опубл. 30.08.2023).
[2] Р.А. Латыпов, Н.Н. Карпенко, Г.Р. Латыпова, Е.В. Агеева, патент RU № 2791308C1 (опубл. 07.03.2023).
[3] Ю.С. Барышников, Р.О. Куракин, А.В. Чикиряка, Ф.А. Орлов, К.В. Твердохлебов, С.А. Леухин, М.И. Юрченков, С.А. Поняев, Прикладная физика, № 3, 18 (2023). DOI: 10.51368/1996-0948-2023-3-18-24
[4] S. Vock, B. Klöden, A. Kirchner, T. Weißgärber, B. Kieback, Prog. Addit. Manuf., **4**, 383 (2019). DOI: 10.1007/s40964-019-00078-6
[5] S.D. Perrault, W.C.W. Chan, J. Am. Chem. Soc., **131** (47), 17042 (2009). DOI: 10.1021/ja907069u
[6] F. Chong, patent CN 104289728A (publ. 21.01.2015).
[7] N. Collier, Gold Bull., **10**, 62 (1977). DOI: 10.1007/BF03215432
[8] A.B. Evlyukhin, A.I. Kuznetsov, S.M. Novikov, J. Beermann, C. Reinhardt, R. Kiyan, S.I. Bozhevolnyi, B.N. Chichkov, Appl. Phys. B, **106**, 841 (2012). DOI: 10.1007/s00340-011-4727-5
[9] C.C. Chen, P.L. Kuo, Y.C. Cheng, Nanotechnology, **20** (5), 055603 (2009). DOI: 10.1088/0957-4484/20/5/055603
[10] Y. Inoue, Y. Tsutamoto, D. Muko, Anal. Sci., **32**, 875 (2016). DOI: 10.2116/analsci.32.875
[11] Y. Lai, H. Huang, Q. Huang, H. Zhang, Z. Guo, Powder Technol., **263**, 7 (2014). DOI: 10.1016/j.powtec.2014.04.087
[12] K. Ogi, T. Fujino, patent US 20050257643A1 (publ. 24.11.2005).
[13] Y. Zhihao, Z. Yuanjun, L. Ronghao, L. Zhongzan, L. Mouxuan, patent CN 113226597A.
[14] N. Li, J. Li, X. Wan, Y. Niu, Y. Gu, G. Chen, S. Ju, Materials, **16** (4), 1733 (2023). DOI: 10.3390/ma16041733
[15] O. Kemmei, patent EP 3825040A1 (publ. 26.05.2021).
[16] K.S. Sista, A.P. Moon, S. Agrawal, B.M. Pirjade, S. Dwarapudi, Trans. Indian Inst. Met., **77**, 889 (2024). DOI: 10.1007/s12666-023-03199-3
[17] T. Shaolong, L. Chenglong, H. Haifu, patent CN 104874806A (publ. 02.09.2015).
[18] J. Wei, L. Wenbo, Z. Yi, patent CN 109234767B (publ. 15.01.2021).
[19] P.B. Kemp, Jr., W.A. Johnson, patent US 4711661A (publ. 08.12.1987).
[20] Y. Masahiro, I. Kenichi, E. Atsushi, M. Yoshiyuki, Y. Takahiro, patent EP 3560637B1 (publ. 02.01.2023).
[21] N.P. Sleptsova, A.N. Krasnov, V.V. Ivashchenko, Powder Metall. Met. Ceram., **4**, 871 (1965). DOI: 10.1007/BF00773688