

03;06;12

## Электрогидродинамическое диспергирование металлов с использованием электронно-лучевого нагрева

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

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

(Поступило в Редакцию 9 октября 2007 г.)

Рассматривается процесс генерации металлических наночастиц с помощью электрогидродинамического источника, в котором используется электронно-лучевое плавление поверхности острия металлического анода. Исследования показали, что при напряжении на аноде 11–12 кВ и токе 0.2–0.3 мА на подложке формируются структуры, состоящие в основном из металлических частиц размером 20–30 нм. Увеличение тока приводит к появлению на подложке более крупных частиц. Проанализированы условия образования наночастиц, показано, что они формируются в результате каскадного деления исходных металлических капель микронного размера, эмитируемых с поверхности анода под действием электрического поля. Причиной деления исходных капель является возбуждение капиллярной неустойчивости, возникающей вследствие перезарядки этих капель при пролете через сфокусированный у поверхности анода электронный пучок.

PACS: 81.07.-b

### 1. Введение

Интерес к разработке новых технологий получения наноструктур связан с признанием широких перспектив их практического применения. Исследования, проводимые в этом направлении, сконцентрированы прежде всего на модификации существующих технологий с целью повышения их эффективности и улучшения параметров наноструктур. Однако в последнее время все больше внимания уделяется разработке новых методов, позволяющих формировать наноструктуры с качественно новыми свойствами. В частности, появившаяся недавно технология лазерного электродиспергирования (ЛЭД) [1] позволяет получать монодисперсные металлические наноструктуры. В основе технологии ЛЭД лежит процесс каскадного деления капель, эмитируемых с поверхности металлической мишени под действием облучения мощными лазерными импульсами. Формирующиеся в результате деления капли нанометрового размера быстро охлаждаются, и при их солидификации образуются аморфные наночастицы. Исследования показали, что наноструктуры, составленные из монодисперсных аморфных наночастиц, обладают набором уникальных электрических, магнитных, оптических и каталитических свойств [2–4]. Однако использование мощного импульсного лазера ограничивает скорость генерации наночастиц и делает данную технологию недостаточно эффективной для широкого применения.

В то же время реализуемый в импульсном методе ЛЭД процесс деления капель, обусловленный развитием электрокапиллярной неустойчивости, давно используется в стационарных устройствах для электродиспергирования проводящих жидкостей и имеет множество приложений: от каплеструйной печати [5] до космических двигателей малой тяги [6]. С конца 1970-х гг. процесс

электродиспергирования применялся для получения металлических частиц размером порядка нескольких микрон [7–9], а позже, в конце 1990-х, этим методом были получены металлические частицы нанометрового размера [10–12]. Но в отличие от технологии ЛЭД, при которой капли заряжаются в плазме в процессе деления и диспергирование продолжается до полного перевода крупных капель в нанометровые, в работах [7–12] применялись электрогидродинамические источники, в которых исходные капли заряжаются только в момент отрыва от анода. Вследствие того что в электрогидродинамических источниках при делении не происходит дозарядки капель, в образующихся структурах остаются относительно крупные капли, и такие структуры являются полидисперсными [13,14].

Увеличить число актов деления капель в электрогидродинамическом источнике для уменьшения дисперсии их размера можно за счет использования специального эмиттера электронов, создающего электронное облако в прианодной области. В этом облаке может происходить дополнительная зарядка исходных микрокапель в процессе их деления. Кроме того, поток электронов на острие анода может использоваться при плавлении его поверхности, что необходимо для образования исходных микрокапель. Методика плавления электронным пучком давно используется в электронно-лучевых испарителях [15] и в источниках ионов тугоплавких металлов [16]. Однако в работах [15,16] процессы генерации капель и диспергирования расплавленной поверхности анода не исследовались.

Настоящая работа посвящена исследованию процесса электродиспергирования металла с использованием электронного пучка для плавления поверхности анода и подзарядки эмитируемых капель при их делении. Изучается возможность использования данного метода

для формирования металлических наноструктур с узкой дисперсией размеров наночастиц.

## Результаты эксперимента

Эксперименты проводились с использованием электродинамического (ЭГД) источника, схема которого приведена на рис. 1. Источником электронов служат вольфрамовые спирали, расположенные в металлическом кожухе, в котором имеются отверстия, обеспечивающие выход потока электронов и прохождение генерируемых частиц к подложке. Высокое напряжение приложено между кожухом и анодом, представляющим собой тонкую медную проволоку, закрепленную в специальном держателе. Поток электронов, выходящих через отверстие в кожухе, ускоряется под воздействием приложенного напряжения и фокусируется на вершине тонкого стержня. Ток накала вольфрамовых нитей и напряжение на аноде подбираются таким образом, чтобы обеспечить поток мощности  $W$ , достаточный для прогрева и плавления вершины анода. Оценка величины требуемой мощности, проведенная с учетом теплоотвода по аноду и радиационных потерь с его поверхности, показывает, что эта мощность определяется температурой плавления материала  $T_m$ , диаметром анода  $d$  и теплопроводностью материала  $\chi$ :

$$W = \pi \sqrt{\sigma \chi d^3 T_m^5 / 10}, \quad (1)$$

где  $\sigma$  — постоянная Стефана–Больцмана.

Выбор величины приложенного напряжения осуществляется также исходя из требования  $E > E_{th}$ , где  $E$  — напряженность электрического поля на вершине анода, а  $E_{th}$  — пороговая напряженность электрического поля, при которой на вершине анода развивается капиллярная неустойчивость расплавленного слоя, приводящая к эмиссии жидких капель металла. Как следует из [14], значение  $E_{th}$  определяется поверхностным натяжением расплава  $\alpha$  и диаметром проволоки:

$$E_{th} = \sqrt{\pi \alpha / (\epsilon_0 d)}, \quad (2)$$

здесь  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума. Частицы, эмитируемые с вершины анода, осаждались на подложку, и получаемая структура излучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа.

В экспериментах в качестве анода использовалась медная проволока диаметром  $d = 0.3 \text{ mm}$ , при этом значение мощности, требуемой для плавления вершины анода, и пороговая напряженность электрического поля равны  $1.7 \text{ W}$  и  $4 \cdot 10^7 \text{ V/m}$  соответственно. Вершина анода располагалась на расстоянии  $L = 0.5 \text{ cm}$  от центра нижнего отверстия в кожухе. Радиус этого отверстия  $r_h = 0.1 \text{ cm}$ , а радиус основания кожуха  $r_d = 2 \text{ cm}$ .

В экспериментах поток электронов от вольфрамовой нити, регулируемый за счет тока накала нити, медленно увеличивался при фиксированном напряжении в зазоре

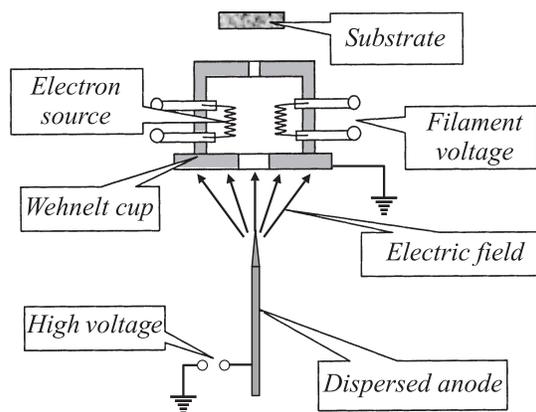


Рис. 1. Схема исследуемого ЭГД источника металлических капель.

анод–катод. Когда ток достигал величины, соответствующей мощности потока  $0.7\text{--}0.8 \text{ W}$ , вершина проволоки начинала плавиться. При этом форма острия анода, образующегося в процессе работы источника, зависит прежде всего от приложенного напряжения. Анализ формы поверхности острия, проведенный с помощью сканирующего электронного микроскопа, показал, что при напряжении ниже  $11 \text{ kV}$  поверхность вершины проволоки сглаживается за счет плавления, но остается плоской, и признаков развития неустойчивости не наблюдается (рис. 2, *a*). Отметим, что в этом режиме на поверхности подложки каких-либо следов распыленного материала анода не обнаружено.

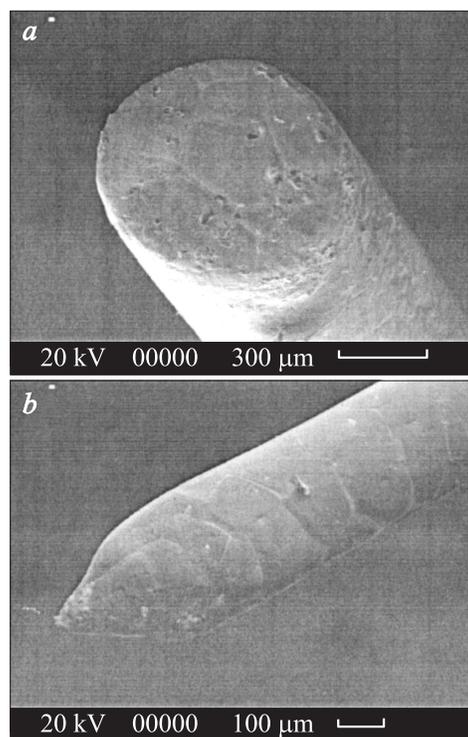


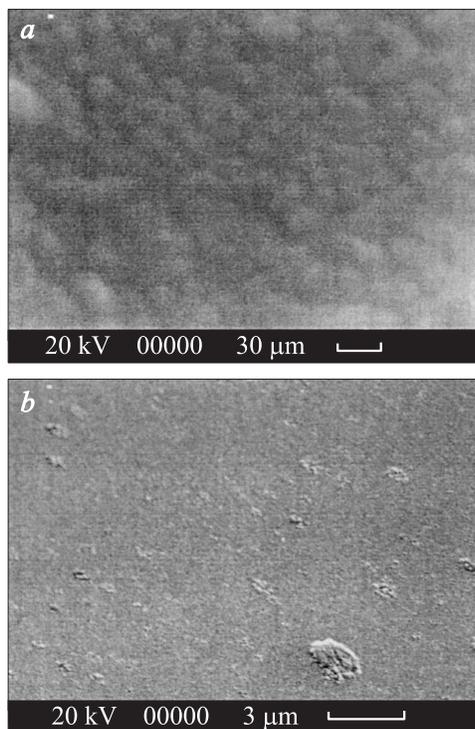
Рис. 2. Вершина проволоки после плавления при напряжении  $10.5 \text{ kV}$  (*a*),  $11.5 \text{ kV}$  (*b*).

При напряжении 11–12 kV и анодном токе 200–300  $\mu\text{A}$  расплавленная поверхность проволоки становится неустойчивой и вытягивается в конус (рис. 2, *b*), при этом переход системы в квазистационарный режим работы происходит скачкообразно, т.е. ток поднимается управляемо до 80–100  $\mu\text{A}$ , затем резко и неконтролируемо возрастает до 200–300  $\mu\text{A}$ .

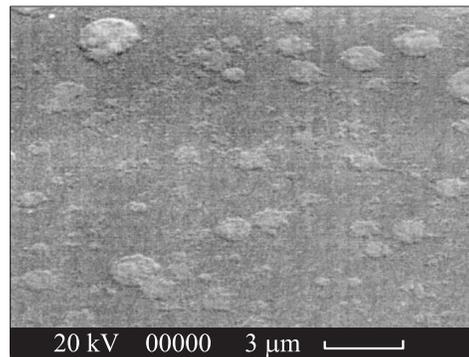
Кроме того, в квазистационарной фазе в структуре анодного тока появляются резкие колебания с амплитудой около 100  $\mu\text{A}$ . Важно, что в этом режиме было зафиксировано появление на поверхности подложки частиц нанометрового размера (рис. 3, *a*). Как видно из рис. 3, формируемая наноструктура состоит в основном из частиц размером 20–30 nm, а доля частиц микронного размера, наблюдаемых на подложке, мала. Учитывая, что колебания тока возникают в тех же режимах, в которых появляются наноструктуры на подложке, можно предположить, что колебания анодного тока определяются эмиссией капель с вершины анода.

При напряжении 12–14 kV в процессе эмиссии капель ток колеблется в диапазоне от 0.8 до 1.3 mA. На подложке присутствуют частицы размером от нескольких десятков нанометров до нескольких микрон. При этом, как видно из рис. 4, капли размером от ста нанометров до нескольких микрон при столкновении с подложкой сплющиваются, из чего следует, что на подложку они осаждаются в жидком состоянии.

При дальнейшем повышении напряжения до 14–15 kV ток на аноде колеблется в диапазоне 1.3–2 mA. На подложке наблюдается резкое увеличение



**Рис. 3.** Морфология поверхности подложки при различном увеличении после нанесения частиц в разряде с напряжением 11.5 kV.



**Рис. 4.** Морфология поверхности подложки после нанесения частиц в разряде с напряжением 13 kV.

максимального размера крупных капель до 100  $\mu\text{m}$ , возрастает также их число. Отметим, что в структуре присутствуют и частицы размером до 100 nm. Другой особенностью работы в этом диапазоне напряжений является то, что в данном режиме реализуется самостоятельный разряд, при котором генерация капель продолжается даже в случае отключения термоэмиссионного источника электронов. Переход разряда в самостоятельный режим указывает на то, что существенную роль начинает играть вещество, испаренное с поверхности расплавленного слоя, которое возникает вследствие увеличения мощности разряда.

## Обсуждение результатов экспериментов

Таким образом, при напряжении на аноде выше 11 kV и мощности нагрева, превышающей 0.7 W, вершина анода плавится, вытягивается в конус и эмитирует капли. Наилучший с точки зрения формирования наноструктур режим работы источника металлических капель реализуется при напряжении 11–12 kV. С ростом прикладываемого напряжения максимальный размер генерируемых капель увеличивается, и структура становится более полидисперсной. Увеличение размера капель, с нашей точки зрения, определяется тем, что при возрастании напряжения мощность разряда в квазистационарной фазе становится более высокой. Вследствие этого увеличивается глубина проплавления поверхности анода, что приводит к увеличению среднего размера выплескиваемых капель. Однако следует отметить, что режим работы при напряжении 11–12 kV нестабилен, т.е. он может переходить в состояние с большой амплитудой колебаний тока на аноде и генерацией крупных капель.

Причина возникновения нестабильности, скорее всего, связана с тем, что в этом режиме толщина расплавленного слоя существенно меньше диаметра проволоки. В этих условиях случайное возрастание мощности нагрева вершины анода должно приводить к увеличению интенсивности его испарения, что влечет за собой дальнейший рост тока разряда и мощности нагрева

анода. Подавление этой неустойчивости является одной из основных целей дальнейших работ и может быть обеспечено введением элементов обратной связи, контролирующей мощность разряда.

Отметим также, что экспериментальное значение мощности, требуемой для плавления (0.7 W), оказалось меньше величины, предсказываемой из теоретических оценок (1.7 W). Возможная причина расхождения экспериментальных и теоретических данных заключается в том, что в проводимых теоретических оценках использовалась температура плавления объемного образца меди (1083°C). В то же время известны работы, например [17], которые показывают, что температура плавления медных пленок зависит от их толщины и при толщине около 100 нм она снижается до 727°C. Для такой температуры плавления поверхности оценка требуемой мощности электронного нагрева дает 0.73 W, что хорошо согласуется с экспериментом.

Как было отмечено выше, во всех режимах, в которых напряжение превышает 11 кВ, на подложке наблюдались частицы нанометрового размера. Появление наночастиц в составе потока капель, вылетающих из анодной области, описано во многих работах, например в [10–12], и связывается с делением микронных и субмикронных капель, выплескиваемых с расплавленной поверхности анода. Как показано в обзоре [13], в котором проанализирована неустойчивость капель, вылетающих с поверхности проводящей жидкости под воздействием внешнего электрического поля, эти капли заряжены, причем их заряд превосходит критическое значение

$$Q_{cr} = 8\pi\sqrt{\varepsilon_0\alpha R_0^3}, \quad (3)$$

здесь  $R_0$  — радиус капли.

При величине заряда, превосходящей  $Q_{cr}$ , силы кулоновского расталкивания на поверхности капель сравниваются с давлением поверхностного натяжения, что приводит к делению капель, происходящему вследствие возникновения неустойчивости, называемой неустойчивостью Рэлея. Важной особенностью неустойчивости Рэлея является тот факт, что дочерние капли, появляющиеся в результате деления, также неустойчивы и делятся, т.е. процесс деления происходит каскадным образом и завершается формированием большого числа капелек нанометрового размера. Однако применение результатов исследования процесса каскадного деления, приведенных в работе [13], для объяснения вышеописанных экспериментов, скорее всего, неправомерно, поскольку в этой работе не учитывается возможность дополнительной зарядки капель после их отрыва от поверхности расплава. В нашем случае этот процесс должен быть учтен, поскольку капля после отрыва пролетает через область у вершины анода, в которой сфокусирован пучок электронов.

Для анализа динамики заряжения капли с учетом этого процесса необходимо решить задачу о движении заряженной капли внутри электронного пучка под

воздействием неоднородного электрического поля. Это движение описывается системой уравнений

$$\frac{dQ}{dt} = -\pi R^2 j, \quad \frac{dx}{dt} = v, \quad \frac{dv}{dt} = \frac{QE}{M}, \quad (4)$$

где  $x$ ,  $v$ ,  $Q$  и  $M$  — соответственно координата, скорость, заряд и масса капли, а  $j$  и  $E$  — плотность тока пучка и напряженность электрического поля. В первом приближении можно считать, что плотность тока пучка и напряженность электрического поля распределены равномерно по сечению конуса, вершина которого находится на острие анода, а основание на поверхности кожуха, являющегося в нашем случае также и катодом (см. рис. 1). В этом случае зависимости тока пучка и напряженности электрического поля от расстояния до вершины анода ( $x$ ) определяются соотношениями

$$j(x) = \frac{I}{\pi r^2}, \quad E(x) = \frac{U r_a r_c}{L r^2}, \quad r(x) = \frac{x}{L}(r_c - r_a) + r_a. \quad (5)$$

Здесь  $U$  и  $I$  — пороговое напряжение на аноде и ток электронного пучка,  $r_a$  и  $r$  — радиусы анодного пятна и окружности в сечении конуса на расстоянии  $L-x$  от диафрагмы, а  $r_c$  — радиус основания конуса (на катоде). Радиус основания конуса оценивается из результатов экспериментальных измерений, а именно из условия достижения пороговой напряженности электрического поля на аноде при напряжении  $U_{th} = 11$  кВ. Объединив (2) и (5), получим

$$E(x)|_{x=0} = E_{th} \Rightarrow r_c = \frac{\sqrt{\pi\alpha/(\varepsilon_0 2r_a)}}{U_{th}} L r_a. \quad (6)$$

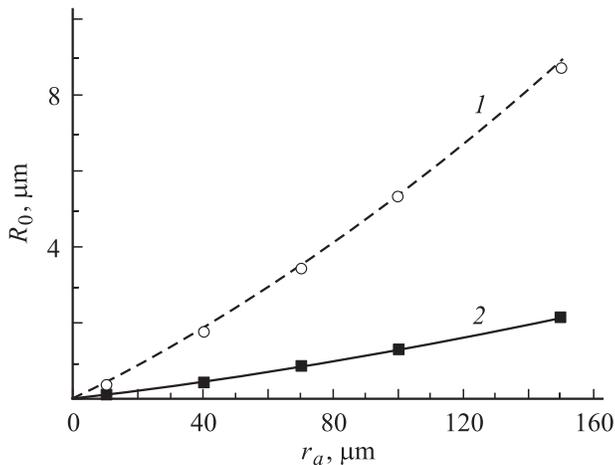
Система уравнений (4)–(6) решалась со следующими начальными условиями:

$$x|_{t=0} = 0, \quad v|_{t=0} = v_0, \quad Q|_{t=0} = Q_0, \quad (7)$$

где  $v_0$  и  $Q_0$  — скорость и заряд капли в момент отрыва от острия анода. Начальная скорость капли находится из условия, что ее кинетическая энергия сравнима с работой сил поверхностного натяжения, совершаемой при формировании капли

$$v_0 = \sqrt{2\alpha/\rho R_0}, \quad (8)$$

где  $\rho$  — плотность жидкости. Начальный заряд капли положительный, поскольку в нашем случае капли отрываются от анода, кроме того, аналитические оценки работы [13] показывают, что  $Q_0 > Q_{cr}$ , т.е. при пролете капель через прианодную область, в которой сфокусирован пучок электронов, их заряд должен уменьшаться, и может достичь  $Q = Q_{cr}$ . В этом случае неустойчивость стабилизируется, и процесс деления прекращается. В процессе дальнейшего движения захват электронов пучка каплей может привести к смене знака заряда капли и даже достижению состояния, при котором  $Q = -Q_{cr}$ , и капля вновь переходит в неустойчивое состояние.



**Рис. 5.** Зависимости  $R_0(r_a)$ , определяющие условия осуществления процесса разрядки каплей электронным пучком до  $Q_{cr}$  (квадраты) и зарядки до  $-Q_{cr}$  (кружки). Расчеты проводились при  $Q_0/Q_{cr} = 1.3$ ; 1 —  $R_0 = g(r_a)$ ; 2 —  $R_0 = f(r_a)$ .

Решение системы уравнений (4)–(6) с начальными условиями (7), (8) позволяет оценить начальный размер каплей ( $R_0$ ), которые могут достичь состояния  $Q = Q_{cr}$  или  $Q = -Q_{cr}$ . Анализ полученных решений при параметрах разряда, типичных для проводимого эксперимента, показал, что условия достижения заряда  $Q = \pm Q_{cr}$  определяются, прежде всего, параметрами  $R_0$  и  $r_a$  и слабо зависят от величины  $Q_0/Q_{cr}$  (при изменении последней в пределах от 1.1 до 1.5).

На рис. 5 представлены зависимости размера каплей от радиуса анодного пятна, определяющие условия достижения состояний  $Q = \pm Q_{cr}$ . Отметим, что диапазон параметров  $R_0$  и  $r_a$ , представленных на графике, соответствует условиям эксперимента. Так, диаметр анодного пятна не превышает диаметра анода ( $300 \mu\text{m}$ ), и величина  $r_a$  ограничена неравенством  $r_a < 150 \mu\text{m}$ . Что касается максимального значения параметра  $R_0$ , следует принять во внимание, что размер, каплей, наблюдаемых на подложке в режимах работы, в которых испарение анодного материала несущественно (до 14 kV), не превышает  $20 \mu\text{m}$ .

Кривые, представленные на рис. 5, с хорошей точностью аппроксимируются выражениями  $R_0 = f(r_a) = 0.01r_a + 3 \cdot 10^{-5}r_a^2$  (для условия  $Q = Q_{cr}$ ) и  $R_0 = g(r_a) = 0.04r_a + 1.2 \cdot 10^{-4}r_a^2$  (для условия  $Q = -Q_{cr}$ ). В вышеприведенных формулах радиусы капли и анодного пятна измеряются в микронах. Как видно из рисунка, капли размером  $R_0 < f(r_a)$  остаются неустойчивыми в течение всего полета. Капли, размер которых удовлетворяет неравенству  $f(r_a) < R_0 < g(r_a)$ , неустойчивы в момент отрыва от поверхности расплава, но становятся устойчивыми вследствие уменьшения заряда под воздействием электронного потока.

Крупные капли, размер которых удовлетворяет неравенству  $R_0 > g(r_a)$ , заряжаются в электронном пучке отрицательно до порога неустойчивости Релея и делятся.

Как было показано в [1], в финальной стадии процесса каскадного деления отрицательно заряженных каплей формируется небольшое число крупных каплей и большое число капелек нанометрового размера.

Таким образом, расчеты показывают, что наночастицы должны образовываться из каплей, начальный размер которых удовлетворяет одному из неравенств  $R_0 < f(r_a)$ ,  $R_0 > g(r_a)$ . Учитывая, что основная масса металла выносится с анода в виде крупных каплей, наиболее важным представляется вывод о том, что крупные капли, удовлетворяющие условию  $R_0 > g(r_a)$ , становятся неустойчивыми. Однако для формирования большого количества наночастиц необходимо также, чтобы доля массы исходных каплей, переходящая в наночастицы, была значительной. В работе [13] показано, что эта доля ограничивается процессом уноса дочерними каплями заряда материнских каплей, и при увеличении размера исходной частицы она экспоненциально падает. Поэтому в настоящее время ключевой является задача повышения эффективности деления крупных каплей. Для решения этой задачи необходимо осуществить процесс восстановления заряда материнских каплей в момент их деления, т.е. должна быть организована дополнительная зарядка частиц за пределами прианодной зоны. В настоящее время проводятся исследования, направленные на разработку дополнительного узла, позволяющего реализовать этот процесс.

## Заключение

В процессе исследования нового метода получения металлических наноструктур разработана система электрогидродинамического диспергирования тонкой металлической проволоки с применением электронно-лучевого плавления ее поверхности. Использование электронного пучка для формирования расплава позволяет работать с материалами, обладающими высокой температурой плавления, что невозможно в традиционных электрогидродинамических источниках каплей металлов, основывающихся на резистивном нагреве. Было установлено, что морфология структуры, формируемой на подложке, зависит от прикладываемого напряжения. Так, при напряжении 11–12 kV формируются структуры, состоящие в основном из наночастиц. С увеличением прикладываемого напряжения, сопровождаемого ростом разрядного тока, в структуре появляются частицы большего размера. При напряжении 14–15 kV максимальный размер частиц, присутствующих на подложке, составляет  $100 \mu\text{m}$ . Число крупных частиц также растет с увеличением напряжения.

Анализ движения каплей, срывающихся с анода, показал, что появление наночастиц на подложке является результатом деления этих каплей. Деление каплей, в свою очередь, обусловлено развитием капиллярной неустойчивости, возникающей вследствие зарядки в потоке электронов в прианодной области. Также было показано, что эффективность формирования наночастиц

может быть существенно повышена за счет организации процесса дополнительной зарядки капель во время их деления.

Работа выполнена при поддержке МНТЦ (грант № 2955), госконтракта 02.513.11.3204, программы президиума РАН „Квантовые наноструктуры“ и программы ОФН РАН „Новые материалы и структуры“.

## Список литературы

- [1] *Kozhevnikov V.M., Yavsin D.A. et al. // J Vac. Sci. Technol. B. 2000. Vol. 18. N 3. P. 1402.*
- [2] *Козуб В.И., Кожевин В.М. // Письма в ЖЭТФ. 2005. Т. 81. Вып. 5. С. 287–291.*
- [3] *Rostovshchikova T.N., Smirnov V.V., Kozhevnikov V.M., Yavsin D.A. // Appl. Catalysis A. 2005. Vol. 296. Is. 1. P. 70–79.*
- [4] *Khairullina A.Ya., Bui L.M., Olshanskaya T.V., Babenko V.A., Yavsin D.A., Kozhevnikov V.M., and Gurevich S.A. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2006. Vol. 39. P. 1667–1873.*
- [5] *Baily A.G. // Atomization and Spray Techn. 1986. Vol. 2. P. 95–134.*
- [6] *Martinez Sanchez M. // J. of Propulsion and Power. 1998. Vol. 14. N 5. P. 688–699.*
- [7] *D'Cruz C., Pourrezaei K., Wagner A. // J. Appl. Phys. 1985. Vol. 58. Is. 7. P. 2724.*
- [8] *Clampitt R. // Thin Solid Films. 1979. Vol. 64. P. 471–478.*
- [9] *Clampitt R., Jefferies D.K., Garland L., and Aitken K.L. // Thin Solid Films. 1979. Vol. 58. P. 111.*
- [10] *Vladimirov V.V., Badan V.E. // Appl. Surface Sci. 1993. Vol. 65/66. P. 1–12.*
- [11] *Vieu C., Gierak J. // Microelectronic Eng. 1997. Vol. 35. P. 349–352.*
- [12] *Гасанов И.С. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. Вып. 17. С. 23–28.*
- [13] *Grigor'ev A.I., Shir'aeva S.O. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1990. Vol. 23. P. 1361–1370.*
- [14] *Григорьев А.И. // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 2. С. 31–40.*
- [15] *Технология тонких пленок / Под ред. Л. Майссел, Р. Глэнг. М.: Сов. радио, 1977.*
- [16] *Сихарулидзе Г.Г. // ЖТФ. 1997. Т. 67. Вып. 11. С. 82.*
- [17] *Громов Д.Г., Гаврилов С.А., Редичев Е.Н., Аммосов Р.М. // ФГТ. 2007. Т. 49. Вып. 1. С. 172.*