

05:12

Механизмы генерации наноразмерных металлических частиц при электрическом взрыве проводников

© Н.Б. Волков,¹ А.Е. Майер,² В.С. Седой,³ Е.Л. Фенько,¹ А.П. Яловец²¹ Институт электрофизики УрО РАН,
620016 Екатеринбург, Россия² Южно-Уральский государственный университет,
454080 Челябинск, Россия³ Институт сильноточной электроники СО РАН,
634055 Томск, Россия
e-mail: nbv@ami.uran.ru

(Поступило в Редакцию 1 июля 2009 г.)

Обсуждаются механизмы разрушения проводников и генерации наноразмерных металлических частиц при электрическом взрыве. Показано, что разрушение поликристаллических проводников с размером кристаллитов менее 100 нм при быстром вводе электромагнитной энергии может происходить в результате ее локализации в области межкристаллитных границ. В рамках механики гетерогенных сред с учетом процессов конденсации и испарения численно исследована динамика продуктов взрыва (капель и пара), разлетающихся в буферный газ. Расчетные распределения частиц по размерам качественно и количественно согласуются с экспериментально полученными распределениями.

Электрический взрыв проводников (ЭВП) является одним из наиболее перспективных методов получения наноразмерных порошков [1,2]. Однако до сих пор остаются открытыми вопросы. 1) Наночастицы образуются в результате конденсации пара при разлете продуктов взрыва в буферный газ или в результате диспергирования жидкометаллического проводника в процессе взрыва? 2) Как влияет микроструктура исходной проволоки на размер наночастиц, образуемых на ЭВП? В пользу существования такого влияния следует привести установленную в [2] корреляцию между размерами кристаллитов исходной проволоки и размерами получаемых металлических наночастиц. Поэтому целями предлагаемой работы являются поиск ответов на указанные вопросы, а также моделирование динамики разлета продуктов ЭВП в буферный (инертный) газ в рамках модели гетерогенных сред с учетом процессов взаимодействия фаз и фазовых переходов (испарения, конденсации и коагуляции).

Определим, прежде всего, условия, при которых реализуется режим ЭВП. Пусть цилиндрическая проволока однородна по сечению $s = \pi r_w^2$ (r_w — радиус проволоки) и длине L . Время ввода в проводник энергии, равной энергии сублимации $W_s \approx \rho C_s^2/2$ (ρ , C_s — плотность и скорость звука), равно $t_h = W_s \sigma / j^2 = \rho \sigma C_s^2 / (2j^2)$ (σ — электропроводность). Время акустической разгрузки проводника равно $t_s = 2r_w / C_s$. Для ЭВП необходимо выполнение условия $t_h \leq t_s$. Из равенства $t_h = t_s$ следует нижняя оценка критической плотности тока

$$j_* = \sqrt{q_* \sigma / (2r_w)},$$

где $q_* = \rho C_s^3 / 2$ — характерное для данного металла значение потока энергии.

Для получения наночастиц с помощью ЭВП предпочтительнее использовать тонкие проводники. Минимальное значение радиуса такого проводника определяется размерными эффектами и возникновением шунтирующего разряда, снижающего эффективность энергозаклада в проводник, по его поверхности. Значение удельного сопротивления цилиндрического проводника с учетом размерных эффектов может быть найдено по формуле $\sigma^{-1} = \sigma_0^{-1}(1 + l_p r_w^{-1}) = \sigma_0^{-1}(1 + \sigma_0 \sigma_\infty^{-1})$ [3], где $\sigma_0 = e^2 n l_p / p_F = \sigma' l_p$, $\sigma_\infty = \sigma' r_w$, e , n , l_p — заряд, концентрация и длина свободного пробега электронов; p_F — импульс Ферми. Приравняв значение напряженности электрического поля на поверхности проводника к значению пробивной напряженности на кривой Пашена F_b при данном значении давления буферного газа P , получим нижнюю оценку минимального радиуса проводника

$$r_{wm} = \frac{q_*}{4\sigma_0 E_b^2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{8\sigma_0^2 E_b^2}{q_* \sigma'}} \right). \quad (1)$$

Для отсутствия шунтирующего разряда вдоль поверхности проводника необходимо выполнить условие $r_w > r_{wm}$. Из формулы (1) следуют два предельных случая: $l_p \ll r_w$, когда $r_{wm}^{(1)} = q_* (2\sigma_0 B_b^2)^{-1}$, и $l_p \gg r_w$, когда $r_{wm}^{(2)} = (q_* / (2\sigma'))^{1/2} E_b^{-1}$. Из (1) следует, что увеличение E_b с ростом давления буферного газа приводит к уменьшению минимального радиуса проволоки при сохранении эффективности энергозаклада.

Рассмотрим механизмы разрушения проводника электрическим током, наиболее существенные, по мнению авторов, для получения металлических наночастиц.

Магнитная индукция на поверхности цилиндрического проводника определяется соотношением $B_e =$

$= \mu_0 I / (2\pi r_w)$, где I — электрический ток; μ_0 — магнитная постоянная. В случае достаточно медленного ввода энергии в проводник предполагается, что его нагрев практически однороден по сечению. В этом случае разрушение путем разбегания (диспергирования) образующегося при плавлении квазиоднородного жидкометаллического проводника на поперечные слаты возможно в результате перетяжечной („сосисочной“) магнитогидродинамической (МГД) неустойчивости [4,5].

Согласно [4], время развития перетяжечной неустойчивости $t_{in} = r_w / (v_A \Omega_{max})$, где $v_A = B_e / \sqrt{\mu_0 \rho}$ — альфвеновская скорость; $\Omega_{max} = \sqrt{2}$ — максимальный инкремент, соответствующий развитию возмущения поверхности с магнитозвуковой скоростью $v_{sA} = \sqrt{C_s^2 + v_A^2}$ при $v_A = C_s$. Из условия $t_{in} \leq t_h$ следует, что для разрушения проводника электрическим током в перетяжечной МГД-неустойчивостью необходимо выполнить условие $r_w \geq r_w^* = 2v_m / C_s$ ($v_m = (\mu_0 \sigma)^{-1}$ — коэффициент магнитной диффузии). Длина волны МГД-возмущений поверхности проводника определяется балансом капиллярных сил и магнитного давления, вследствие чего размер образующихся частиц меньше его радиуса.

Более интересна для получения наночастиц с помощью ЭВП стратификация взрывающегося проводника, наблюдаемая в экспериментах по наносекундному электрическому взрыву проволочек микронного размера в вакууме [5], в которых плотность электрического тока существенно превышала наблюдаемую в экспериментах Перегуда Б.П. с сотрудниками [4] плотность тока. Увеличению скорости роста возмущений поверхности проводника вследствие перетяжечной неустойчивости способствует также уход вещества из области перетяжки и его эффективное охлаждение в результате излучения [6], что не учитывается в линейной теории МГД-неустойчивостей [4,5]. Кроме того, линейная теория не учитывает вклад в развитие МГД-неустойчивости конвекции, всегда имеющей место в экспериментах.

Учет нелинейных конвективных членов в уравнениях движения и магнитной диффузии приводит к развитию конвективной МГД-неустойчивости, как показано в [7–10], даже в несжимаемой жидкости. Она возникает, когда конвективный внос магнитного поля в проводник становится равным диффузионному вносу или больше его. Существенным фактором, способствующим развитию конвективной МГД-неустойчивости, является неоднородность распределения электрического тока по сечению проводника, поскольку ее инкремент тем больше, чем выше электропроводность проводника. (Следует отметить, что в общем случае переменного по времени тока его распределение по сечению проводника всегда неоднородно; следовательно, и нагрев проводника неоднороден). Длина волны возмущения, соответствующая максимальному инкременту конвективной МГД-неустойчивости, равна $\lambda = 2.32r_w$.

В результате конвективной неустойчивости в жидкометаллическом проводнике с током возникают гидродинамические и токовые вихревые структуры [7–10].

Между двумя гидродинамическими вихревыми кольцами с противоположно направленным движением частиц в центре вихрей возникают возмущения поверхности в виде узких кольцевых прорезей, которые за конечное время разбивают проводник на частицы диаметром порядка диаметра проводника [8,9]. Падение напряжения на прорези, растущей внутрь проводника, ведет себя как $U \sim (t_* - t)^{-1/2}$, а ток в проводнике — как $I \sim (t_* - t)^{1/2}$ (t_* — момент времени, когда кольцевая прорезь достигает оси) [8,9]. При этом затрачиваемая на формирование кольцевой прорези мощность $P = UI \sim (t_* - t)^0 = \text{const}$. Следовательно, разбегание проводника на частицы размером порядка диаметра проводника является энергетически более выгодным, чем сохранение его однородным по длине в процессе взрыва. Кроме того, на оси проводника между вихревыми кольцами с противоположно направленным движением частиц в центре вихрей в результате локализации джоулевого источника тепла образуются горячие точки с температурой, превышающей среднюю по объему проводника температуру на порядок [7,10]. Эти горячие точки способствуют дальнейшему дроблению частиц.

Таким образом, даже в случае квазиоднородного жидкометаллического проводника с током существуют нелинейные механизмы, приводящие к его диспергированию.

Реальные проволоочки, используемые для получения наночастиц с помощью ЭВП, — поликристаллические со случайно ориентированными зернами, средний размер которых для различных материалов в зависимости от обработки составляет $d = 20\text{--}80$ nm [2]. Границы таких (большеугловых) зерен, как известно [11,12], насыщены дефектами, в основном скоплениями дислокаций, а также содержат дисклинации в области тройных стыков кристаллитов. Эти дефекты изменяют механическую прочность металла и являются центрами рассеяния и локализации [13] электронов проводимости, существенно изменяя его электронные транспортные свойства. В работе [14] получено выражение для удельного сопротивления поликристаллической пленки, границы зерен в которой моделировались потенциальными барьерами с произвольным коэффициентом отражения:

$$\frac{\rho_0}{\rho_g} = 1 - \frac{3}{2}\alpha + 3\alpha^2 - 3\alpha^3 \ln\left(1 + \frac{1}{\alpha}\right), \quad (2)$$

где $\alpha = l_0 R / dD$; l_0 — длина свободного пробега электрона без учета рассеяния на границе зерна; R — коэффициент отражения электрона от потенциального барьера; $D = 1 - R$ — коэффициент прозрачности потенциального барьера; d — размер кристаллита; ρ_0, ρ_g — удельное сопротивление без учета и с учетом рассеяния электронов на границах кристаллитов соответственно.

Согласно [12], формула (2) с $R = 0.23$ достаточно хорошо описывает удельное сопротивление поликристаллических проводников с размером кристаллитов от $300\text{ }\mu\text{m}$ до $13\text{ }\mu\text{m}$. В свою очередь, коэффициент отражения существенно зависит от размера зерна и температуры: так, для крупнозернистой меди $R = 0.24$,

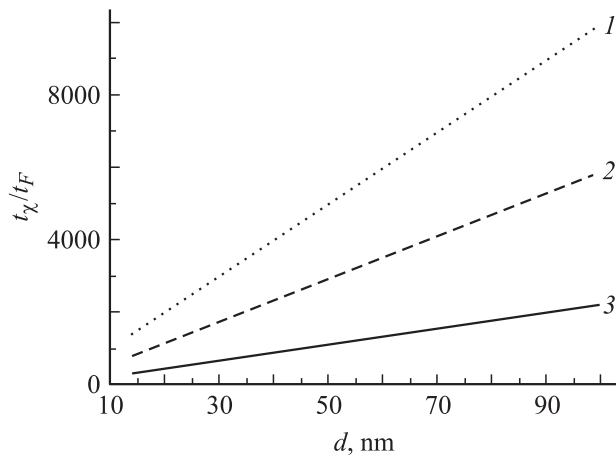


Рис. 1. Отношение времени выравнивания температуры по кристаллиту к времени пробега электрона проводимости через кристаллит в поликристаллической меди: 1 — $T = 1396$; 2 — 800; 3 — 300 К.

а для наноструктурной меди $R = 0.468$ при $T = 100$ К и $R = 0.506$ — при $T = 275$ К [15].

В случае $\alpha \gg 1$, соответствующем определяющему вкладу межкристаллитных границ в сопротивление проводника, справедлива асимптотика [14] $\rho_g = 4\alpha\rho_0/3$. Выравнивание температуры внутри кристаллитов в этом случае будет определяться не электронной теплопроводностью, а фоновой, которая обратно пропорциональна температуре.

На рис. 1 приведено отношение времени выравнивания температуры по кристаллиту в результате фоновой теплопроводности и времени пробега электрона проводимости через кристаллит от его размера для различных значений температуры. Проанализировав поведение кривых на рис. 1, можно сделать вывод о том, что поликристаллический металл с размером кристаллитов менее 100 nm следует рассматривать как гетерогенную среду с неоднородным распределением температуры. При прохождении электрического тока через такую среду в первую очередь будет нагреваться вещество в межкристаллитных областях, в результате чего проводник превратится в смесь пара и капель (кластеров) с размером, близким к размеру кристаллитов в исходной проволочке.¹

¹ Сделаем два замечания. В работе [16] путем отжига достаточно толстой проволочки была выращена структура зерен с границами, перпендикулярными ее оси. В [16] предполагалось, что в результате выделения энергии на границе зерен плавление проволочки произойдет в межкристаллитных областях и в них разовьется перетяжечная неустойчивость. Зажигание частичных электрических дуг в межкристаллитных областях должно было, по мнению авторов [16], привести к контролируемому числу ступенек на кривой напряжения от времени. Полученные в [16] экспериментальные результаты не противоречили высказанным их авторами предположениям.

В обзоре [17] С.В. Лебедевым была высказана гипотеза о возможности превращения взрывающегося проводника при быстром вводе энергии в золь размером порядка длины свободного пробега. Сделанный нами выше анализ не только не противоречит гипотезе С.В. Лебедева, а наоборот, подводит под нее теоретический базис.

При получении металлических нанопорошков с помощью ЭВП режим работы экспериментальных установок выбирается таким, чтобы к моменту паузы тока вся энергия, запасенная в источнике, выделилась в проводнике. После чего продукты ЭВП (смесь пара и капель (кластеров) различного размера) расширяются в инертный газ. Моделирование разлета продуктов ЭВП проводилось в одномерном приближении модели гетерогенных сред, предложенной авторами в [18] и включающей в себя уравнения баланса массы, импульса, энергии каждой из компонент с учетом взаимодействия фаз и фазовых переходов (испарения, конденсации и коагуляции).

В качестве начального состояния продуктов взрыва выбирались два предельных случая. Первый случай соответствовал расширению в инертный газ парового цилиндра. Наноразмерные частицы в этом случае образовывались в результате конденсации пара в области смешивания пара с буферным газом. Проведенные расчеты показали, что размер образующихся при этом частиц $D_p \leq 10$ nm.

Второй предельный случай — это разлет парокapельной смеси в инертный газ, начальный размер всех капель в которой принимался одним и тем же и близким к среднему размеру кристаллитов в исходной проволочке. При этом массовая доля паровой составляющей в смеси, образующейся за счет вскипания межкристаллических областей, существенно меньше массовой доли капельной компоненты смеси. Полученные численным решением уравнений динамики разлета парокapельной смеси в буферный газ приведены на рис. 2 и 3.

Рис. 2 показывает, что расчетная зависимость среднего размера наночастиц качественно и количественно

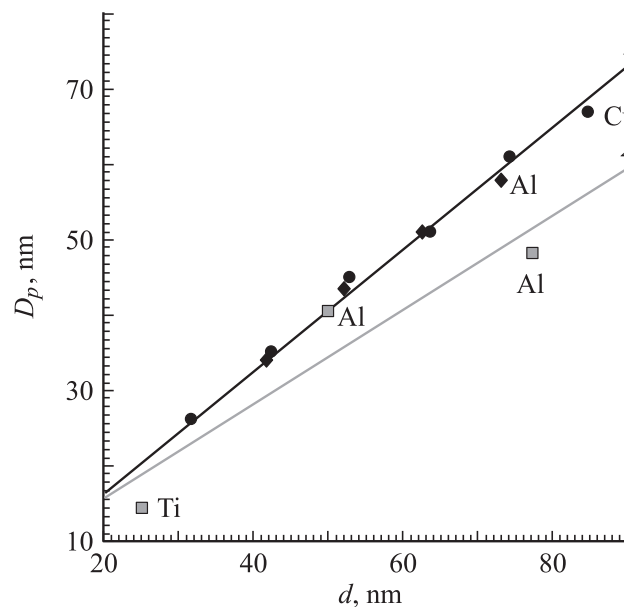


Рис. 2. Зависимость среднего размера частиц от среднего размера кристаллитов в исходной проволочке (1 — расчет, 2 — эксперимент). Экспериментальные результаты взяты из работы [2].

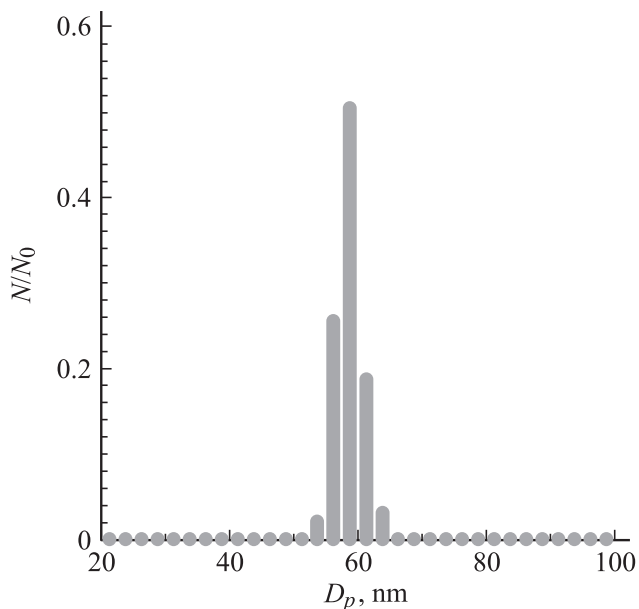


Рис. 3. Расчетное распределение частиц Al по размерам, $d = 73$ nm.

согласуется с аналогичной экспериментальной зависимостью. При этом расчетное распределение частиц по размерам (рис. 3) более узкое, чем экспериментальное (см. работу [2]). Это вызвано, прежде всего, исходной монодисперсностью парокапельной смеси и малым количеством испаренного вещества в области границ зерен.

Таким образом, из настоящего рассмотрения следует необходимость: 1) учета влияния микроструктуры взрывающегося проводника как на процесс его разрушения при электрическом взрыве, так и на процесс формирования металлических наночастиц при разлете продуктов взрыва в инертный газ; 2) перехода к более высоким скоростям ввода энергии и меньшим значениям диаметра взрываемых проводников; 3) увеличения давления буферного газа.

Последнее требование решает одновременно несколько проблем: снижает вероятность формирования шунтирующего разряда вдоль поверхности проводника, повышает эффективность энерговыклада и увеличивает вероятность коагуляции наночастиц в области перемешивания продуктов взрыва и буферного газа.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (госконтракт № 2.513.11.3127), ИНТАС (проект № 06-1000013-8949), РФФИ (проект № 06-08-00355а), РФФИ–Урал (проект № 07-08-96032), президиума УрО РАН в рамках целевой программы поддержки интеграционных проектов, выполняемых в содружестве с учеными СО и ДВО РАН, а также — в рамках программы фундаментальных исследований президиума РАН „Теплофизика и механика экстремальных энергетических воздействий и физика сильно сжатого вещества“.

Список литературы

- [1] Kotov Y.A. // *J. Nanopart. Res.* 2003. Vol. 5. P. 539.
- [2] Sedoi V.S. and Ivanov Y.F. // *Nanotechnology.* 2008. Vol. 19. A. no. 145710.
- [3] Лифшиц И.М., Азбель М.Я., Каганов М.И. *Электронная теория металлов.* М.: Наука, 1971.
- [4] Абрамова К.Б., Валицкий В.П., Вандакуров Ю.В. и др. // *ДАН СССР.* 1966. Т. 167. С. 778.
- [5] Иваненков Г.В., Пикуз С.А., Шелковенко Т.А. и др. // *Энциклопедия низкотемпературной плазмы.* Сер. Б. Справочные приложения. Базы и банки данных. Т. IX-3. Радиационная плазмодинамика / Под ред. В.А. Грибкова. М.: Янус-К, 2007. С. 288.
- [6] Боброва Н.А., Имиенник В.С. // Там же. Т. IX-2. Высокоэнергетичная плазмодинамика / Под ред. А.С. Кингсепя. М.: Янус-К, 2007. С. 104.
- [7] Volkov N.B. and Iskoldsky A.M. // *J. Phys. A: Math. and Gen.* 1993. Vol. 26. P. 6635–6667.
- [8] Волков Н.Б., Искольдский А.М. // *Письма в ЖТФ.* 1994. Т. 20. Вып. 24. С. 71.
- [9] Volkov N.B. and Iskoldsky A.M. // *J. Phys. A: Math. and Gen.* 1995. Vol. 28. P. 1789.
- [10] Iskoldsky A.M., Volkov N.B., and Zubareva O.V. // *Physica D.* 1996. Vol. 91. P. 182.
- [11] Чувильдеев В.Н. *Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения.* М.: Физматлит, 2004.
- [12] Валиев Р.З., Александров И.З. *Объемные наноструктурные материалы.* М.: ИКЦ „Академкнига“, 2007.
- [13] Гантмахер В.Ф. *Электроны в неупорядоченных средах.* М.: Физматлит, 2003.
- [14] Mayadas A.F. and Shatzkes M. // *Phys. Rev. B.* 1970. Vol. 1. P. 1382.
- [15] Гусев А.И. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии.* М.: Физматлит, 2007.
- [16] Будович В.Л., Закстельская О.А., Котова И.С., Кузнецкин И.П. // *ЖТФ.* 1978. Т. 48. С. 1219.
- [17] Лебедев С.В., Савватимский А.И. // *УФН.* 1984. Т. 144. С. 215.
- [18] Fenko E.L., Volkov N.B., and Yalovets A.P. // *9th Int. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows.* Proc. / Ed. by N. Koval and A. Ryabchikov. Tomsk: IAO SB RAS, 2008. P. 701.