

**ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ**

УДК 537.241

*Член-корреспондент О. Г. ПЕНЯЗЬКОВ, В. И. САВЕРЧЕНКО, С. П. ФИСЕНКО***РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ  
ФЕМТОЛИТРОВЫХ КАПЕЛЬ РАСТВОРОВ НА ПОДЛОЖКУ-ЭЛЕКТРОД  
ПРИ Пониженном Давлении***Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск**Поступило 25.08.2014*

**Введение.** Процесс осаждения фемтолитровых капель растворов на плоскую подложку из натекающего на нее ламинарного газового потока активно изучается и применяется во многих разделах прикладной физики. Исключительно важен этот процесс на финальной стадии высокоэффективного метода получения твердых наночастиц из капель растворов, так называемого распылительного пиролиза в условиях пониженного давления [1; 2] (по-английски – Low Pressure Spray Pyrolysis (LPSP)). При атмосферном давлении надежным методом увеличения эффективности осаждения микронных твердых частиц и капель является использование электростатического поля [3–6]. Однако при пониженном давлении необходимо дополнительное исследование целого ряда возникающих проблем. Прежде всего, для эффективного проведения электростатического осаждения необходимо передать движущимся вместе с газовым потоком каплям достаточно большой заряд. Зарядка фемтолитровых капель при помощи коронного разряда является многофакторным и стохастическим процессом [7; 8]. Важную роль в этом процессе для нашей экспериментальной установки играет, в частности, такой канал обратной связи, как рассеивание потока электронов между электродами, заряженными фемтолитровыми каплями [4]. В настоящее время многие детали зарядки капель количественно можно исследовать только экспериментально, особенно при пониженном давлении.

Отметим, что для успешного проведения распылительного пиролиза важно не только осадить капли из газового потока на подложку, но и максимально уменьшить при этом их агломерацию на подложке. Естественно, что осаждение капель на подложку определяется не только их зарядом  $q$  и напряженностью электростатического поля  $E$ , но и средней скоростью  $u_0$  и диаметром  $d$  набегающего газового потока, а также физико-химическими свойствами подложки-электрода. В частности, как показали наши эксперименты, наблюдается гидродинамическое и электростатическое влияние ранее осажденных капель на процесс осаждения последующих.

Цель работы – представить основные результаты исследования электростатического осаждения фемтолитровых гетерогенных капель, внутри которых находятся наночастицы [1; 2], на электрод-подложку при пониженном давлении. Отметим, что результаты работы могут быть также использованы для создания многокомпонентных покрытий с помощью аэрозолей [9].

**Экспериментальные и теоретические результаты.** В наших экспериментах для зарядки фемтолитровых капель, которые несет ламинарный газовый поток, использовался коронный разряд [3]. Основной электрод коронатора был сделан в виде иглы, в качестве второго электрода использовалась металлическая подложка [4]. Результаты измерения вольтамперной характеристики коронного разряда в нашей установке представлены на рис. 1. Символами отмечены зоны существования коронного разряда. Видно, что при понижении давления эти зоны существенно сокращаются, что связано с увеличением средней длины свободного пробега электронов при понижении общего давления в системе [3].

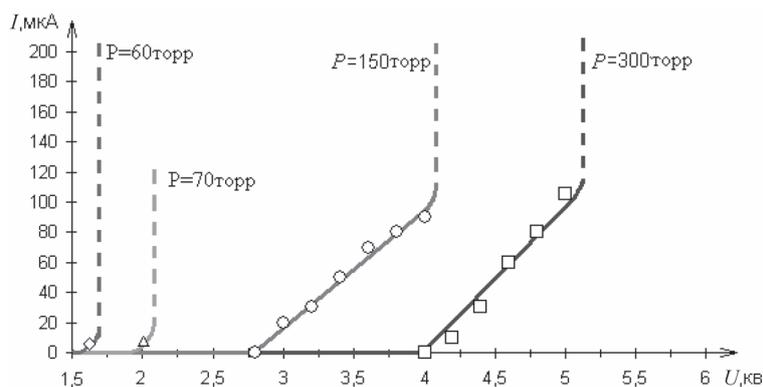


Рис. 1. Зависимость тока разряда от напряжения на коронаторе при межэлектродном расстоянии 1 см

Для применения электростатических методов осаждения важно иметь максимально возможный заряд  $q_m$  на каждой капле. Оценка, основанная на приравнивании средней кинетической энергии электрона потенциальной энергии кулоновского отталкивания от заряженной капли, дает следующее выражение для  $q_m$  [4]:

$$q_m = 4\pi\epsilon\epsilon_0 E\lambda R, \quad (1)$$

где  $R$  – радиус капли;  $E$  – напряженность электростатического поля в коронаторе;  $\lambda$  – средняя длина свободного пробега электронов;  $\epsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость среды, которую для наших полуколичественных оценок будем считать равной 1;  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума. Численная оценка на основе (1) для капли с радиусом 1 мкм показывает, что при давлении 60 торр и  $E = 10^6$  В/м максимальный заряд  $q_m$  равен  $2000e$ , где  $e$  – заряд электрона. Отметим, что средняя длина свободного пробега электронов  $\lambda$  зависит как от состава газовой смеси, так и от общего давления [3]. Как показали наши эксперименты и расчеты, характерное время зарядки фемтолитровой капли в коронаторе составляет около  $10^{-7}$  с [4], что существенно меньше других характерных времен в задаче об осаждении капли.

Схема движения заряженной капли вблизи подложки-электрода показана на рис. 2. Можно показать на основе гидродинамического анализа обтекания подложки-электрода, что эффективность электростатического осаждения капель высока, если справедливо неравенство

$$\frac{dR\mu u_0}{\epsilon_0 E^2 \lambda L} \ll 1, \quad (2)$$

где  $\mu$  – вязкость воздуха, не зависящая от давления. Как следует из выражения (2), которое получено для стоксового обтекания капли газовым потоком, при увеличении давления или увеличении радиуса капель, при неизменных других параметрах в системе, эффективность электростатического осаждения падает. Анализ экспериментальных результатов подтверждает этот вывод. В наших экспериментах при  $u_0 = 0,1$  м/с,  $R \approx 1$  мкм,  $E = 10^6$  В/м и при полном давлении  $P = 60$  торр в реакторе левая часть неравенства (2) составляет  $10^{-4}$ , так что можно ожидать, что при таких параметрах практически все заряженные капли должны оседать на подложке.

Измерения показали, что эффективность электростатического осаждения, определяемая как отношение массы осажденного вещества к массе растворенного вещества в растворе, который был пропущен через реактор, составляет примерно 90 %. Так как несколько процентов растворенных компонент испаряется в процессе распылительного пиролиза, то эффективность электростатического осаждения в нашей установке несколько выше. Представляется также, что заряд некоторых капель в силу стохастичности процесса существенно меньше принятого нами среднего значения  $1000e$ , что влияет на возможность отклонить капли электростатическим полем от линий тока газового потока.

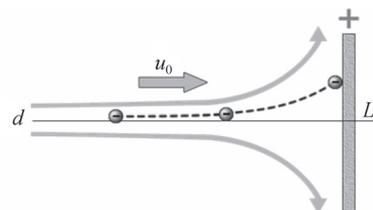


Рис. 2. Схема осаждения заряженной капли на подложку-электрод:  $L$  – ширина электрода,  $d$  – ширина набегающего потока

При осаждении капель на подогреваемую до 60 °С металлическую подложку наблюдалось формирование конической пористой структуры из материала, находящегося внутри осажденных капель. Отметим, что время испарения фемтолитровой капли на такой подложке порядка  $10^{-2}$  с. Диаметр основания конуса из осажденного материала примерно равен  $2d$ , а его высота зависела от длительности эксперимента. Центр конической структуры совпадал с осью газового потока. Очевидно, что образование конуса связано с неустойчивостью роста плоской поверхности осажденного материала при натекании на нее газового потока с каплями.

Скорость роста толщины покрытия  $h$ , как можно показать, используя развитые выше представления, зависит от следующих факторов:

$$\frac{dh}{dt} \sim \frac{\rho_d n R_d^2 q_m E}{\rho_c \mu},$$

где  $\rho_d$  – массовая плотность растворенной соли в капле;  $\rho_c$  – массовая плотность растворенного материала;  $n$  – число капель в единице объема потока, натекающего на подложку. Характерное время образования покрытия  $\tau_d$  соответственно равно

$$\tau = \rho_c \mu / \rho_d n R_d^2 q_m E.$$

При достаточно низких давлениях, когда числа Кнудсена для капель достаточно велики, выражения для скорости роста толщины покрытия и характерного времени роста могут быть получены и в свободномолекулярном приближении.

Специально были проведены эксперименты, в которых металлический электрод покрывался кремниевой пластиной толщиной 1 мм. Фото осажденного материала из высохших капель на диэлектрической подложке, полученное при увеличении  $\times 200$ , показано на рис. 3. Как видно, конической структуры из наночастиц не образуется, а за одинаковое время эксперимента каплями покрывается площадь подложки, которая существенно больше  $\pi d^2$ . Причина этого отличия, очевидно, медленное стекание заряда с капли после ее столкновения с диэлектрической подложкой. В результате движущаяся с потоком заряженная капля вблизи поверхности чувствует кулоновское отталкивание от заряженных капель на поверхности. Можно отметить также, что распределение осажденных капель несколько неоднородно по подложке (см. рис. 3). Наиболее плотное распределение осажденного материала наблюдается вблизи оси газового потока.

Если на диэлектрическую подложку осело достаточно большое количество капель, то напряженность эффективного электростатического поля  $E_{ef}$  вблизи подложки уменьшается и примерно равна [10]

$$E_{ef} \approx E - n_s q_m / \epsilon_0, \quad (3)$$

где  $n_s$  – число заряженных капель на единице площади подложки. Как следует из приближенного равенства (3), возникает своеобразный эффект «саморегулирования» при осаждении заряжен-



Рис. 3. Оптическое фото высушенных капель на диэлектрической подложке

ных капель на диэлектрическую подложку. Действительно, чем больше осело капель в локальной области подложки, тем меньше величина эффективного электростатического поля около него. Тогда в силу неравенства (2) в данном месте падает эффективность осаждения капель. Капли оседают в других частях подложки, вблизи которых эффективное электростатическое поле для осаждения больше. В результате «саморегулирования» резко увеличивается площадь подложки, занятая одним и тем количеством капель по сравнению с осаждением на металлической подложке. В свою очередь, расширение площади ведет к снижению агломерации наночастиц, находящихся внутри капель и собираемых с подложки.

Характерное время заполнения диэлектрической подложки  $\tau_{ds}$  каплями можно оценить как

$$\tau_{ds} \sim \left(\frac{L}{d}\right)^2 \frac{\mu}{nq_m ER}.$$

Для фиксированного размера диэлектрической подложки  $L$  величина  $\tau_{ds}$  обратно пропорциональна произведению трех параметров ( $d^2 n R$ ), при этом массовый расход небулайзера прямо пропорционален произведению  $nR^3$ . При  $n = 10^{12} \text{ м}^{-3}$  и  $R \approx 1 \text{ мкм}$ ,  $E = 10^6 \text{ В/м}$  имеем

$$\tau_{ds} \approx 5 \cdot 10^{-2} (L/d)^2.$$

Другими словами, если  $L/d \sim 10$ , то диэлектрическая подложка за несколько секунд покрывается фемтолитровыми заряженными каплями.

**Заключение.** На основании наших экспериментальных данных и результатов теоретического исследования проанализированы особенности зарядки и электростатического осаждения фемтолитровых капель при пониженном давлении из ламинарного газового потока на плоские подложки различной природы. В экспериментах были проведены измерения в диапазоне давлений 60–300 торр, напряженность электрического поля была около  $10^6 \text{ В/м}$ .

При электростатическом осаждении капель, внутри которых находятся наночастицы, на металлической подложке-электроде обнаружено формирование пористых конических структур из наночастиц. При этом капли испаряются за несколько сотых долей секунды. При одном и том же массовом расходе капель при их электростатическом осаждении на диэлектрические подложки на электроде обнаружено формирование более равномерного и более тонкого покрытия на значительно большей площади, что связано с кулоновским отталкиванием между заряженными каплями. Этот эффект важно учитывать при нанесении тонких пленок на подложку при помощи аэрозолей [9]. Получено выражение для оценки времени нанесения покрытия.

Как показал наш анализ, пониженное давление в аэрозольном реакторе сказывается на следующих процессах: при понижении давления увеличивается скорость испарения капель на подложке; при этом увеличивается максимальный заряд капли  $q_m$  и одновременно уменьшается диапазон устойчивой работы устойчивости коронного разряда.

Необычные физико-химические аспекты распылительного пиролиза при пониженном давлении при синтезе наночастиц на примере фемтолитровых капель водного раствора  $\text{NiCl}_2$  представлены в наших работах [11; 12].

## Литература

1. Wang W.-N., Lenggoro I. W., Okuyama K. // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology / ed. H. S. Nalwa. American Scientific Publishers, 2009. Vol. X.
2. Пенязьков О. Г., Саверченко В. И., Фисенко С. П. // Письма в Журн. техн. физики. 2013. Т. 39, № 3. С. 56–62.
3. Raiser Yu. P. The Physics of Gaseous Discharges. New York: Springer, 1992.
4. Пенязьков О. Г., Саверченко В. И., Фисенко С. П., Ходыко Ю. А. // Журн. техн. физики. 2014. Т. 84, № 8. С. 93–101.
5. Kubo M., Ishihara Y., Mantani Y., Shimada M. // Chem. Eng. J. 2013. Vol. 232. P. 221–227.
6. Gen M., Ikawa S., Sagawa Sh., Lenggoro I. W. // e-Journal Surface Science and Nanotechnology. 2014. Vol. 12. P. 238–241.
7. D'Addio L., Carotenuto C., Balachandran W. et al. // Chem. Eng. Sci. 2014. Vol. 102. P. 222–230.
8. Mazumder M. K., Sims R. A., Biris A. S. et al. // Chem. Eng. Sci. 2006. Vol. 61. P. 2192–2211.
9. Nikravech M., Baba K., Leneindre B., Rousseau F. // Chemical Papers. 2012. Vol. 66. P. 502–510.
10. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. – 621 с.

11. *Fisenko S. P., Khodyko J. A., Penyazkov O. G., Saverchenko V. I.* // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: Proceeding of Intern. Conference “Nanomeeting-2013” / eds. V. E. Borisenko, S. V. Gaponenko, V. S. Gurin, C. H. Kam. Singapore, 2013. P. 378–380.

12. *Пенязьков О. Г., Саверченко В. И., Фисенко С. П.* // Инженерно-физ. журн. 2014. Т. 87, № 4. С. 772–777.

*O. G. PENYAZKOV, V. I. SAVERCHENKO, S. P. FISENKO*

fsp@hmti.ac.by

**MODES OF ELECTROSTATIC DEPOSITION  
OF FEMTOLITER DROPLETS ON ELECTROD-HOLDER**

**Summary**

For reduced pressure 60–300 Torr experimental results and theoretical estimates of electrostatic deposition of femtoliter droplets, containing inside nanoparticles, from the gas stream on substrate-electrode are presented. It is shown that the corona discharge with a stream of droplets is stable in a limited range of currents and voltages. Similarity criterion of the process of electrostatic deposition is obtained. It was found that the use a thin dielectric substrate, covering the electrodes, significantly reduces agglomeration of charged droplets due to Coulomb repulsion.