

Учреждение Российской академии наук
Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН

на правах рукописи

Горохов Максим Вадимович

НАНОСТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛ-
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО
ДИСПЕРГИРОВАНИЯ

Специальность:

01.04.07 - физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

научный руководитель:

доктор физико-математических наук,
профессор С. А. Гуревич

Санкт-Петербург

2011

Оглавление

Введение	3
1 Электродиспергирование металла с плавлением его поверхности потоком электронов	10
1.1 Методы генерации металлических капель (обзор)	12
1.2 Описание экспериментальной установки	17
1.3 Плавление металлического анода	18
1.4 Диспергирование металлического анода	20
1.5 Стабильность процесса диспергирования металлического анода	24
1.6 Движение микрокапель, эмитируемых с вершины анода	28
2 Электродиспергирование металлических капель потоком электронов	33
2.1 Физические основы электродиспергирования капель металлического расплава	33
2.2 Заряжение металлических капель в потоке моноэнергетических электронов до неустойчивого состояния	36
2.3 Заряжение металлических капель в потоке электронов, ускоряемых электрическим полем	54
2.4 Заряжение металлических капель в потоке электронов с максвелловским распределением по энергии	56
3 Наноструктуры металлов, формируемые методом электродиспергирования	63
3.1 Блок заряжения и деления микрокапель	
3.2 Установка электродиспергирования металлов	64
3.3 Экспериментальные результаты	69
4 Электрогидродинамическое распыление жидких дисперсий для формирования металл-полимерных нанокомпозитов	78
4.1 Метод формирования металл-полимерных композитов	78

4.2 Структурные свойства металл-полимерных композитов	83
4.3 Электрические свойства металл-полимерных композитов	85
4.4 Оптимизация параметров металл-полимерных композитов	89
Заключение	92
Публикации автора по теме по теме диссертации	94
Литература	97

Введение

Актуальность темы диссертации.

Интерес к исследованию наноструктурированных материалов непрерывно растет, что обусловлено необычностью их физических свойств, а также широкими возможностями их практического применения. В частности, структуры, состоящие из металлических наночастиц являются перспективным материалом для создания сенсоров, коррозионно-стойких покрытий, высокоэффективных катализаторов и т.д. Традиционные методы формирования металлических наночастиц, основанные на процессах конденсации атомов в условиях близких к равновесным, позволяют получать кристаллические частицы. Однако такие частицы имеют тенденцию к коагуляции при соприкосновении, что затрудняет получение на их основе структур высокой плотности, в то время как в структурах с плотной упаковкой частиц эффекты межчастичного взаимодействия приводят к появлению новых свойств, наиболее интересных, как с физической, так и с практической точек зрения.

Альтернативные методы получения металлических наноструктур, основаны на электродиспергировании расплавов металлов. В рамках этих методов наночастицы формируются в результате заряжения и последовательного (каскадного) деления металлических капель, при этом процесс протекает в сильно неравновесных условиях, вследствие чего получаемые частицы находятся в аморфном состоянии. По своим свойствам аморфные наночастицы значительно отличаются от кристаллических, в частности, было показано, что они устойчивы по отношению к коагуляции, в силу чего на основе аморфных наночастиц могут быть получены структуры со значительно более широким набором полезных свойств.

Однако известные методы электродиспергирования металлов были реализованы в режиме коротких импульсов, поскольку заряжение капель металлов до порога неустойчивости и их деление осуществлялось в плазме с

высокой плотностью ($\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и температурой электронов (свыше 10 эВ). Такие экстремальные условия могли быть созданы только в режиме коротких импульсов, в силу чего для данных методов характерна крайне низкая скорость генерации наночастиц. Поэтому разработка новых физических принципов непрерывного электродиспергирования металлов для получения аморфных наночастиц на основе широкого класса материалов является актуальной задачей.

Одним из перспективных классов материалов являются металл-полимерные нанокомпозиты, в которых сочетаются свойства наночастиц металлов и полимеров. В частности, такие композиты, обладающие смешанной электронной и ионной проводимостью, рассматриваются в качестве активного материала высокоэффективных топливных элементов и литий-ионных аккумуляторов. В связи с этим актуальной является задача развития методов непрерывного электродиспергирования для получения металл-полимерных нанокомпозитов – методов, обеспечивающих возможность управления структурными и электрическими свойствами материалов при высокой производительности их получения.

Цель работы. Разработка физических принципов электродиспергирования металлов, основанного на процессах генерации металлических капель, их непрерывного заряжения в потоке электронов до неустойчивого состояния и каскадного деления до образования аморфных металлических наночастиц. Исследование особенностей процесса электродиспергирования многокомпонентных жидкостей для получения металл-полимерных нанокомпозитов с управляемыми свойствами. Исследование свойств получаемых материалов.

Для достижения поставленных целей потребовалось решить ряд задач:

- Разработать физические принципы и провести экспериментальные исследования процесса формирования микрокапель металлов путем плавления поверхности металла потоком электронов и электродиспергирования расплава.

- Построить физическую модель процесса непрерывного заряжения металлических капель в потоке электронов и на её основе провести анализ условий достижения заряженными каплями неустойчивого состояния, обеспечивающего деление капель.
- Создать экспериментальную установку и провести исследования процессов генерации металлических капель, их заряжения и каскадного деления в потоке электронов, ускоряемых стационарным электрическим полем, с формированием в результате этих процессов аморфных металлических наночастиц.
- Исследовать возможность управления структурными и электрическими свойствами металл-полимерных нанокомпозитов при их получении методом электрогидродинамического диспергирования жидкости.
- Исследовать зависимость характеристик полученных материалов, металлических наноструктур и металл-полимерных нанокомпозитов, от условий их получения.

Научная новизна работы состоит в следующем:

- Впервые экспериментально показано, что электродиспергирование металла с плавлением его поверхности потоком электронов, ускоряемых стационарным электрическим полем приводит к эффективной генерации металлических капель микронного и субмикронного размера.
- Построена физическая модель, с помощью которой впервые определены условия заряжения металлических капель в потоке электронов до порога капиллярной неустойчивости, достижение которого ведет к каскадному делению капель.
- Впервые экспериментально реализован квазинепрерывный процесс электродиспергирования металлов в потоке электронов, сопровождающийся генерацией микрокапель металла, их заряжением и каскадным делением с образованием аморфных металлических

наночастиц. Данный процесс позволяет получать наночастицы на основе широкого круга металлов, в том числе тугоплавких.

- Показано, что структурными и электрическими свойствами важного класса материалов - металл-полимерных нанокомпозитов, можно управлять в широких пределах при их получении методом электрогидродинамического диспергирования.

Практическая значимость работы. Разработанные основы методов электродиспергирования открывают возможность получения наноструктур на основе широкого круга металлов и металл-полимерных композитов с высокой производительностью, достаточной для их практического применения в таких областях как химическое производство (катализ), медицина (адресная доставка лекарств в организме), энергетика (топливные элементы, литий-ионные аккумуляторы).

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Металлические капли микронного и субмикронного размеров генерируются в результате плавления поверхности металла потоком высокоэнергетичных электронов и развития электрокапиллярной неустойчивости расплава под действием электрического поля напряженностью более 10^6 В/см.

2. При генерации металлических капель путем электродиспергирования расплава, формируемого потоком ускоренных электронов, необходимо ограничивать скорость ионизации паров металла для достижения стабильности процесса во времени.

3. Заряжение микрокапель металлов в потоке электронов до порога капиллярной неустойчивости и последующее каскадное деление капель до нанометрового размера осуществляется при плотности потока электронов не менее 30 мА/см², при условии, что энергия электронов в потоке возрастает вдоль направления движения микрокапель до величины не менее 3 кэВ.

4. Электродиспергирование металлов в потоке электронов, ускоряемых стационарным электрическим полем, приводит к образованию

металлических наночастиц, имеющих аморфную структуру. Средний размер наночастиц зависит от природы металла.

5. Структурными и электрическими свойствами металл-полимерных композитов, получаемых электродиспергированием многокомпонентных дисперсий, можно управлять выбором параметров процесса и состава исходной дисперсии.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на 5-ой Российской конференции «Физические проблемы водородной энергетики» (Санкт-Петербург, 2009), на 3-м Международном симпозиуме по Водородной энергетике, (Москва, 2009), на школе молодых ученых «Нанозифика и наноэлектроника - 2008» (Нижний Новгород, 2008).

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 8 печатных работах, в том числе в 6 статьях в рецензируемых научных журналах и в 2 тезисах докладов на конференциях (список приведен в конце диссертации).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Диссертация содержит 102 страницы текста, включая 46 рисунков и 4 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 70 наименований.

Первая глава «Электродиспергирование металла с плавлением его поверхности потоком электронов» посвящена исследованию процесса генерации металлических микрокапель за счет плавления металла потоком электронов и диспергирования расплава в сильном электрическом поле. Решается задача создания источника исходных металлических капель микронного размера. Приводится описание разработанного источника. Приводятся результаты исследования проблемы стабильности процесса диспергирования. Решается задача о движении эмитированных капель и исследуются условия их пролета в блок зарядки и деления. Показано, что капли размером порядка микрона и меньше достигают блока зарядки и деления. Этот вывод подтверждается результатами эксперимента.

Вторая глава «Электрогидродинамическое диспергирование металлических капель потоком электронов» посвящена теоретическому исследованию процесса зарядки металлических капель до неустойчивого состояния в потоке электронов. Рассматриваются явление неустойчивости Рэлея и физические основы процесса электродиспергирования капли. Далее рассматривается процесс заряжения капель в потоке электронов. При этом учитываются три механизма электронной эмиссии с заряженных металлических капель: вторичная электронная эмиссия, термоэлектронная эмиссия и автоэлектронная эмиссия. Показано, что заряжать капли до неустойчивого состояния можно только электронами с энергией, соответствующей коэффициенту вторичной электронной эмиссии меньшему. При анализе условий заряжения капель до неустойчивого состояния учитывается их нагрев. Приводятся оценки характерных времен, определяющих процесс диспергирования капель, в частности, время зарядки до неустойчивого состояния, время деления, время нагрева до критической температуры, при которой процесс заряжения прекращается из-за высокой термоэлектронной эмиссии. Получены условия, при которых будет происходить заряжение и деление металлических микрокапель.

В **третьей главе** «Наноструктуры металлов, формируемые методом электродиспергирования» описывается методика и результаты экспериментов по диспергированию металлических капель в электронном потоке. Рассматривается конструкция разработанного блока заряжения и деления металлических капель, а также экспериментальной установки в целом (вместе с блоком генерации микрокапель). Определены условия, при которых происходит заряжение и деление металлических микрокапель до нанометрового размера. Проводится анализ экспериментальных результатов и сопоставление с расчетом. Приводятся результаты исследования структуры, полученных гранулированных металлических пленок. Структурные параметры пленок исследовались с применением комплекса диагностических методов. Использовались методы сканирующей и

просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Показано, что электродиспергирование металлов в потоке электронов, ускоряемых стационарным электрическим полем, приводит к образованию металлических наночастиц, имеющих аморфную структуру. Средний размер наночастиц зависит от природы металла.

Четвертая глава «Электрогидродинамическое распыление жидких дисперсий для формирования металл-полимерных нанокомпозитов» посвящена исследованию особенностей процесса электрогидродинамического (ЭГД) распыления многокомпонентных жидких дисперсий для формирования металл-полимерных композитов. Дается детальное описание созданной экспериментальной установки ЭГД распыления и методики эксперимента. Структурные свойства металл-полимерных композитов, полученных методом ЭГД распыления, исследовались с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Электрические свойства полученных металл-полимерных композитов исследовались с помощью АСМ в режиме сканирующей резистивной микроскопии. Метод позволяет выявлять с нанометровым разрешением области с преобладанием электронной или ионной проводимости. Показано, что получаемые металл-полимерные композиты могут использоваться в качестве активных слоев мембранно-электродных блоков (МЭБ) топливных элементов. Удельная мощность полученных мембранно-электродных блоков топливных элементов, работающих в режиме подачи воздуха на катод и водорода на анод, превышает 210 мВт/см^2 при комнатной температуре.

В **Заключении** сформулированы основные результаты работы.

Формулы, рисунки и таблицы диссертации нумеруются по главам, нумерация литературы единая для всего текста.

Глава 1

Электродиспергирование металла с плавлением его поверхности потоком электронов

Хорошо известно, что свойства наноструктурированных материалов (наноматериалов) качественно отличаются от свойств объемных материалов и являются уникальными. Методы получения наноматериалов можно разделить на два типа: диспергирование крупных частиц, так называемые технологии сверху-вниз, и «сборка» наночастиц за счет объединения отдельных атомов и кластеров, так называемые технологии снизу-вверх. Особое положение среди технологий диспергирования занимают методы электродиспергирования металлов. В рамках этих методов наночастицы формируются в результате заряжения и последовательного (каскадного) деления металлических капель, при этом процесс протекает в сильно неравновесных условиях, вследствие чего получаемые частицы находятся в аморфном состоянии. По своим свойствам аморфные наночастицы значительно отличаются от кристаллических, в частности, было показано, что они устойчивы по отношению к коагуляции, в силу чего на основе аморфных наночастиц могут быть получены структуры со значительно более широким набором полезных свойств. Однако известные методы электродиспергирования металлов [1] были реализованы в режиме коротких импульсов, поскольку заряжение капель металлов до порога неустойчивости и их деление осуществлялось в плазме с высокой плотностью ($\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и температурой электронов (свыше 10 эВ). Такие экстремальные условия могли быть созданы только в режиме коротких импульсов, в силу чего для данных методов характерна крайне низкая скорость генерации наночастиц. Поэтому требуется разработка новых физических принципов непрерывного электродиспергирования металлических капель и формирования аморфных наночастиц.

В данной работе исследуется возможность непрерывного электродиспергирования капель металлов до нанометрового размера за счет их заряжения до неустойчивого состояния в потоке электронов. Для этого требуется создать источник исходных металлических капель, а также систему заряжения и деления исходных капель до капелек нанометрового размера.

Принципиальная схема установки, в которой реализуется процесс генерации металлических наночастиц, показана на Рис.1.1. Как видно из рисунка установка состоит из двух сопряженных блоков. Блок 1 предназначен для формирования потока расплавленных капель микронного и субмикронного размера. В блоке 2 происходит заряжение капель расплава в электронном облаке, перевод их в неустойчивое состояние и каскадное деление до капель нанометрового размера. Эти «нанокапли» быстро остывают, превращаясь в твердые аморфные наночастицы, которые осаждаются на подложку.

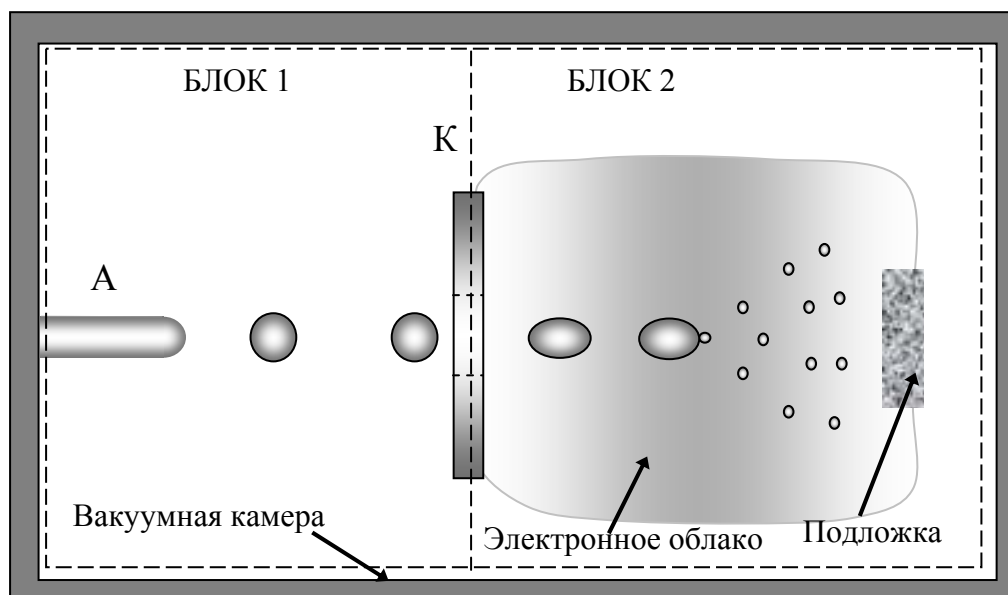


Рис. 1.1: Схема установки электродиспергирования металлов.
А – анод, К – катод.

1.1 Методы генерации металлических капель (обзор)

Проблеме генерации металлических капель посвящены многочисленные исследования [2-6]. Методы диспергирования металлических расплавов и формирования капель металлов можно разделить по виду воздействия на расплав: диспергирование струи расплавленного металла потоком сжатого газа или жидкости, центробежное распыление расплавов, ультразвуковое распыление, электродиспергирование.

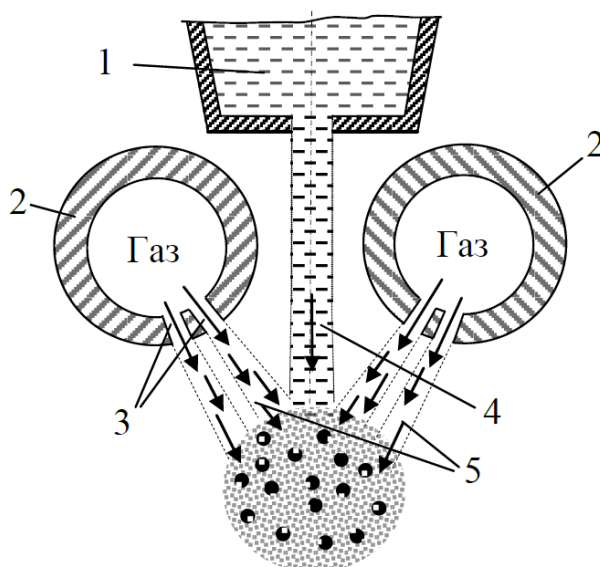


Рис.1.2: Схемы распыления расплава воздействием струи газа (жидкости): 1 – резервуар с расплавленным металлом; 2 – трубопроводы; 3 – отверстия для выхода газа; 4 – струя расплава; 5 – струи газа

Схема диспергирования свободно истекающей струи расплавленного металла потоком сжатого газа или жидкости приведена на Рис. 1.2. На струю жидкого металла 4 (Рис.1.2) направляется струя 5 воды или сжатого газа из высоконапорной сети 2. При этом образуются частички материала правильной сферической формы. При соответствующем подборе режимов данного процесса возможно получение полых микросфер за счет захвата воздуха при диспергировании струи [2,3]. Данный метод распыления широко используют для получения порошков железа, сталей, а также порошков цветных металлов (алюминия, меди, свинца, цинка, титана, вольфрама и др.). Процесс характеризуется высокой производительностью, но при этом позволяет формировать только капли крупного размера, от нескольких десятков микрон и выше.

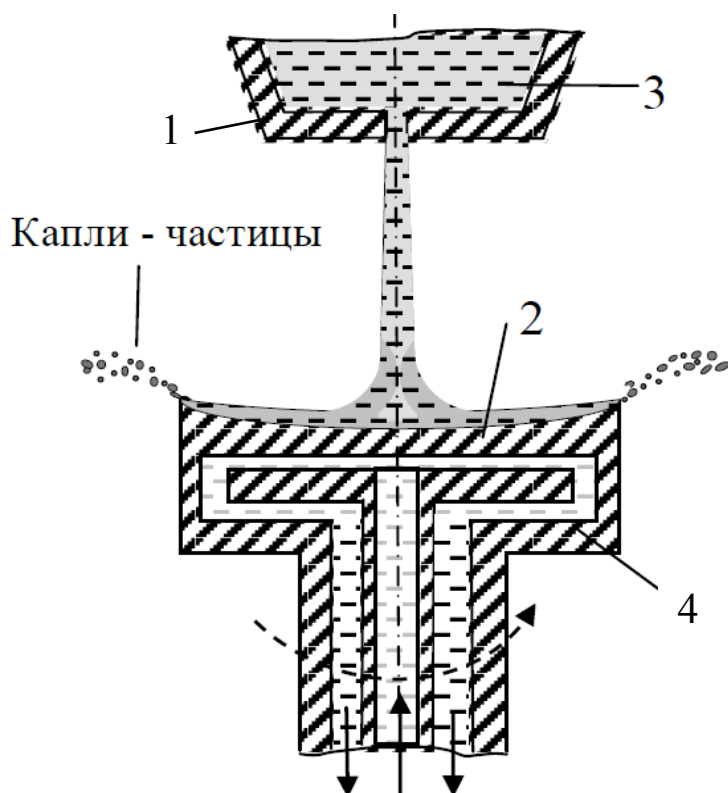


Рис.1.3: Схема установки для центробежного распыления расплавов металлов: 1 – тигель; 2 – водоохлаждаемый диск с пленкой металла; 3 – расплав металла, 4 – водяное охлаждение диска

Другой метод диспергирования расплава и получения капель металлов заключается в центробежном распылении расплавов [3-5]. Система центробежного диспергирования расплавов содержит тигель 1 (Рис.1.3), а также быстро вращающийся диск 2, который охлаждается потоком воды 4. Истекающий из тигля поток расплавленного материала 3 попадает на торцовую поверхность диска, который вращается со скоростью до 24 000 об/мин, на вогнутой поверхности диска образуется пленка жидкого металла, от которой отрываются капли размером до 100 мкм.

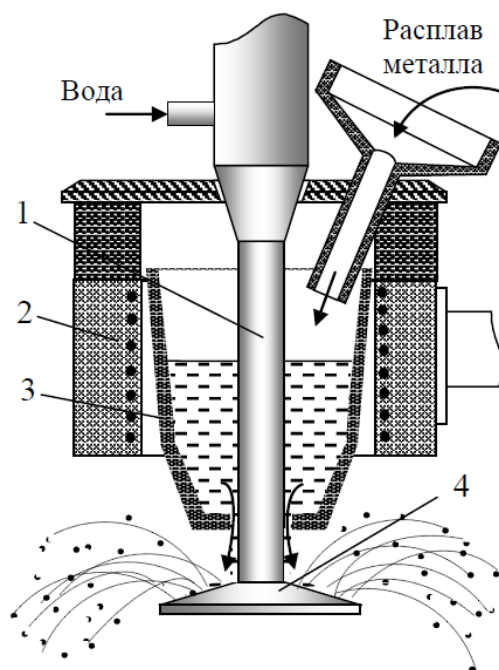


Рис. 1.4: Схемы ультразвукового диспергирования расплавов металлов: 1 – концентратор колебаний; 2 –нагревательное устройство; 3 – контейнер с расплавом; 4 – излучатель

Ультразвуковой метод распыления расплавов (Рис.1.4) применяют при диспергировании легкоплавких металлов и сплавов ($T_{пл} < 1000^{\circ}\text{C}$) [4,5].

Распыление тонкой пленки расплава происходит с внешней поверхности конической части ультразвуковой насадки, проходящей через емкость с расплавленным металлом. Метод обладает высокой производительностью, но не позволяет получать металлические капли размером меньше десятков микрон.

С 70-х годов 20 века для формирования ультрадисперсных капель металлов, то есть капель микронного и субмикронного размера, используется метод электродиспергирования [6-21]. Характерная схема электрогидродинамического источника капель металлов приведена на Рис.1.5. Источник состоит из резервуара, выполненного из тугоплавкого материала, капилляра и электрода-экстрактора. Металл в резервуаре плавится с помощью резистивного нагрева. Расплавленный металл поступает из резервуара в капилляр, на конце капилляра образуется мениск из расплава. При подаче высокого напряжения на электрод-экстрактор между ним и капилляром создается сильное электрическое поле. Под действием этого

поля развивается электрокапиллярная неустойчивость расплава, и мениск на конце капилляра вытягивается в конус, с вершины которого происходит эмиссия капель металла.

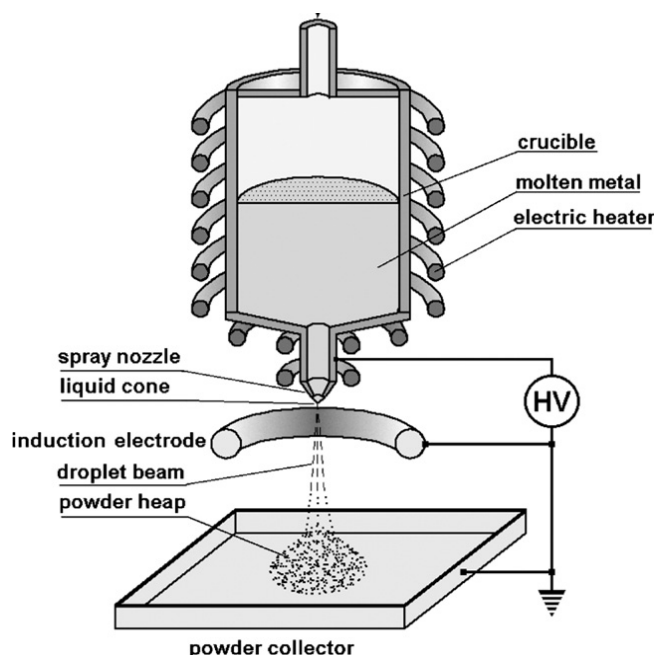


Рис.1.5: Схема электрогидродинамического источника капель расплавленного металла с тугоплавким капилляром.

Данная схема применялась в работах [8-13]. В работах [10,11] авторы исследовали возможность получения капель галлия субмикронного размера. В экспериментах были получены капли со средним размером 2 мкм, но с большой дисперсией размеров: от 400 нм до 20 мкм. В работах [12,13] диспергировались такие металлы как медь, серебро, золото. За счет использования более тонкого молибденового капилляра авторам удалось ограничить размер генерируемых капель. При этом наблюдались капли размером от 30 нм до 2 мкм, а средний размер формируемых капель составлял 0.8 мкм.

Для генерации металлических капель нанометрового размера в работах [14-18] использовался острый эмиттер (Рис.1.6). Такой эмиттер выполнен в виде иглы из вольфрама. Расплавленный металл находится в резервуаре, выполненном в виде спирали. Плавление осуществляется с помощью резистивного нагрева. За счет капиллярных сил расплав поступает к вершине вольфрамовой иглы, где под действием сильного электрического поля диспергируется на мелкие капли. Применение такой схемы

электродиспергирования в работе [18] позволило получить наночастицы золота размером от 1 нм до 4 нм.

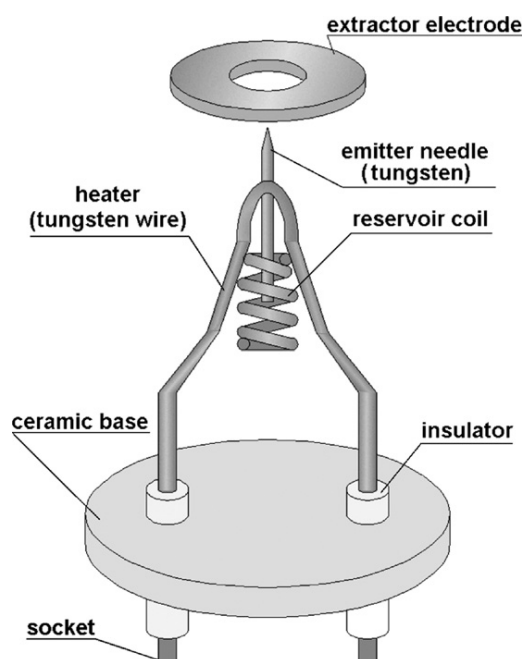


Рис.1.6: Схема электрогидродинамического источника капель расплавленного металла с острым эмиттером.

Другой вариант электродиспергирования был предложен в работе [7]. Схема метода приведена на Рис.1.7. Метод основан на плавлении и электродиспергировании вершины металлического анода, выполненного в виде проволоки диаметром от 0,5 мм до 1,5 мм. Подход состоит в том, что электроны, эмитируемые термоэмиссионным катодом, ускоряются по направлению к вершине проволоки, находящейся под высоким положительным потенциалом. Электронная бомбардировка ведет к разогреву поверхности металла и его плавлению. Высокое положительное напряжение на аноде создает сильное электрическое поле на его вершине. В процессе плавления сильное электрическое поле на вершине проволоки возбуждает электрокапиллярную неустойчивость расплава и ведет к эмиссии капель. Этот метод позволяет диспергировать металлы с высокой температурой плавления (например, Ta, Mo, Ti, Pt, Pd). Такой подход имеет ряд преимуществ по сравнению с плавлением металла в резервуаре (тигле). В частности, решается проблема существенных потерь тепла на нагрев резервуара и его излучение. Поскольку расплавленный материал находится в

контакте только с собственной твердой фазой, решается проблема смачивания капилляра (иглы) и его разрушения.

Метод позволяет формировать направленные потоки микрокапель, он применим для широкого круга металлов, и поэтому был взят за основу разрабатываемого блока генерации исходных металлических капель.

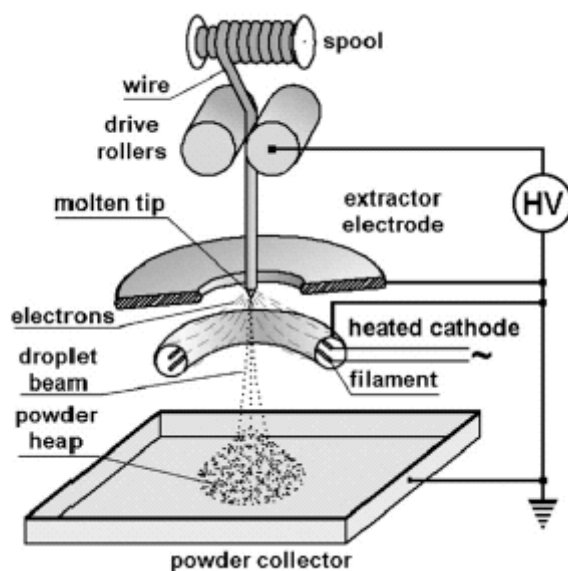


Рис.1.7: Схема электродиспергирования вершины проволоки с электронно-лучевым плавлением.

Для создания технологического узла электродиспергирования металлической проволоки требовалось решить следующие задачи: получить расплав на вершине проволоки, создать условия для развития электрокапиллярной неустойчивости данного расплава, обеспечить стабильность процесса диспергирования. Основное требование к блоку генерации капель заключается в том, что вершина проволоки должна эмитировать микронные и субмикронные капли, которые в последующем должны служить источником капель нанометрового размера.

1.2 Описание блока генерации микронных и субмикронных металлических капель

Для реализации процесса диспергирования вершины металлического острейного анода и формирования потока микронных и субмикронных капель был создан блок электрогидродинамического источника металлических капель, схема которого приведена на рисунке 1.8.

Блок располагается в вакуумной камере стандартного вакуумного поста ВУП-5. Источником электронов служат нагреваемые 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 проволоку, закрепленную в специальном держателе. Поток электронов, выходящих через отверстие в кожухе, ускоряется под воздействием приложенного напряжения и фокусируется на вершине анода. Ток накала вольфрамовых нитей и напряжение на аноде подбираются так, чтобы обеспечить плавление вершины анода, развитие капиллярной неустойчивости расплава и эмиссию капель с вершины анода. Поток заряженных частиц на подложку создает электрический ток, по которому можно определить заряд наносимых частиц. Ток через подложку измеряется с помощью амперметра.

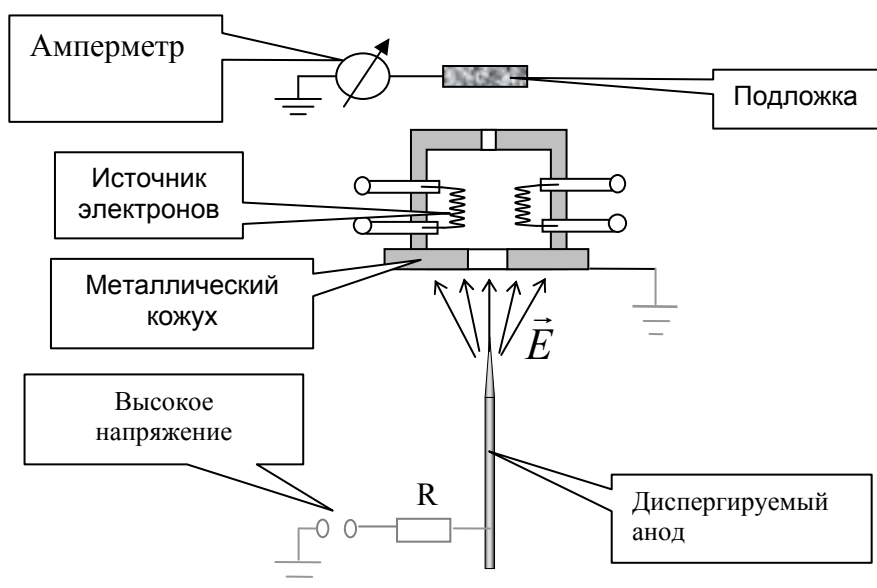


Рисунок 1.8 – Схема ЭГД источника металлических капель

1.3 Плавление металлического острейного анода

Для плавления вершины острейного анода необходимо нагреть её поверхность до температуры выше температуры плавления материала анода. Для оценки величины мощности электронного нагрева, которая требуется для плавления вершины анода, решается задача теплопроводности для

полубесконечного тонкого стержня, нагреваемого с торца. При этом учитываются отвода тепла по сержню за счет теплопроводности, а также радиационные потери с его поверхности (Рис.1.9). Предполагается, что температура на бесконечности равна нулю. В этом случае излучательные потери, пропорциональные σT^4 , падают при удалении от торца стержня.

Будем считать, что температура распределена равномерно по поперечному сечению стержня. Такое предположение оправдано, так как рассматривается случай тонкого стержня. При этом задача становится одномерной, и температура зависит только от координаты z , направленной вдоль оси стержня.

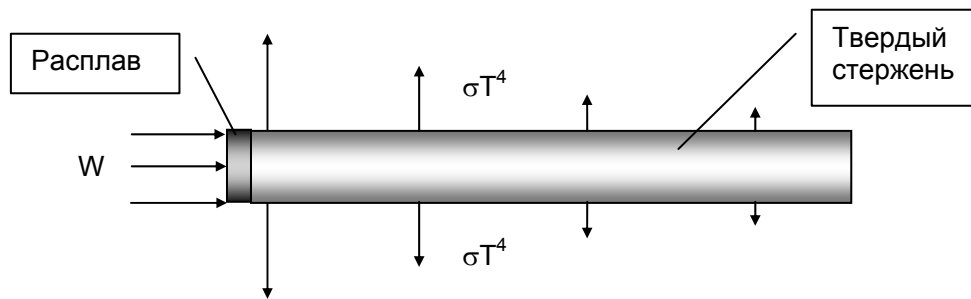


Рис.1.9: Распределение тепловых потоков по поверхности стержня

Уравнение теплопроводности для стационарной задачи в такой постановке имеет вид

$$\chi D \frac{d^2 T}{dx^2} = 4 \sigma_0 T^4, \quad (1.1)$$

где χ – теплопроводность материала, σ – постоянная Стефана-Больцмана, D – диаметр стержня. Рассмотрим ситуацию, когда поток тепла на торце стержня превосходит критический поток тепла W_m , при котором начинается плавление стержня. В этом случае можно расположить начало координат на границе между расплавленным слоем и твердой поверхностью стержня, т.е. в точке, где $T = T_m$, где T_m – температура плавления материала. Будем также считать, что при $z \rightarrow \infty$ температура стремится к нулю. Решение уравнения (1.1) при таких граничных условиях имеет вид:

$$T(z) = \left(\frac{5}{18} \frac{\chi D}{\sigma}\right)^{1/3} (z + z_m)^{-2/3}$$

$$z_m = T_m^{-3/2} \left(\frac{5}{18} \frac{\chi D}{\sigma}\right)^{1/2},$$
(1.2)

Критический поток тепла $W_m = \pi \frac{D^2}{4} \chi \frac{dT}{dz} \Big|_{z=0}$, при котором начинается плавление стержня, находится из (1.2). Он равен

$$W_m = \pi \left(\frac{1}{10} \chi \sigma D^3 T_m^5\right)^{1/2}$$
(1.3)

В первых экспериментах в качестве анода использовалась медная проволока диаметром $D = 0,3$ мм, при этом расчетная величина мощности, требуемой для плавления вершины анода составляет 1,7 Вт.

1.4 Диспергирование металлического анода

Выбор величины приложенного напряжения осуществляется 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 металлических капель. Как следует из [19], величина E_{th} определяется поверхностным натяжением расплава α и диаметром проволоки:

$$E_{th} = \sqrt{\pi \alpha / (\varepsilon_0 D)},$$
(1.4)

Для медной проволоки диаметром $D = 0,3$ мм расчетная величина электрического поля, необходимого для развития электрокапиллярной неустойчивости расплава на вершине анода, составляет $4 \cdot 10^7$ В/м.

После воздействия на вершину проволоки потоком электронов поверхность проволоки исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа CamScan S4-90 FE. Частицы, эмитируемые с вершины анода, осаждались на подложку, и получаемая структура также изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа.

В проводимых экспериментах поток электронов от вольфрамовой нити регулировался за счет изменения тока накала нити, и варьировался при

фиксированном напряжении в зазоре анод-катод. Когда ток накала достигал величины, соответствующей мощности нагрева вершины анода $0,8 \pm 0,1$ Вт, вершина анода начинала плавиться. При увеличении мощности глубина плавления вершины проволоки увеличивалась и при мощности $1 \pm 0,1$ Вт становилась сравнимой с толщиной проволоки.

Развитие неустойчивости расплава на вершине проволоки зависит, прежде всего, от напряжения в зазоре анод-катод [20]. Так, анализ формы острия, проведенный с помощью сканирующего электронного микроскопа, показал, что при напряжении ниже 11 кВ и мощности нагрева 0.8 Вт поверхность вершины проволоки плавится, но признаков развития неустойчивости не наблюдается. При рабочем напряжении 12 кВ и выше поверхность расплава, формируемого на вершине проволоки становится неустойчивой и вытягивается в конус (Рис. 1.10а,б), с вершины которого происходит эмиссия капель металла. Важно отметить, что при нагреве проволоки мощностью 1,1 Вт вершина проволоки проплавляется на глубину, превышающую размер проволоки (Рис 1.4 б). Такая ситуация опасна тем, что возможен отрыв расплава от проволоки и нарушение процесса диспергирования. Поэтому

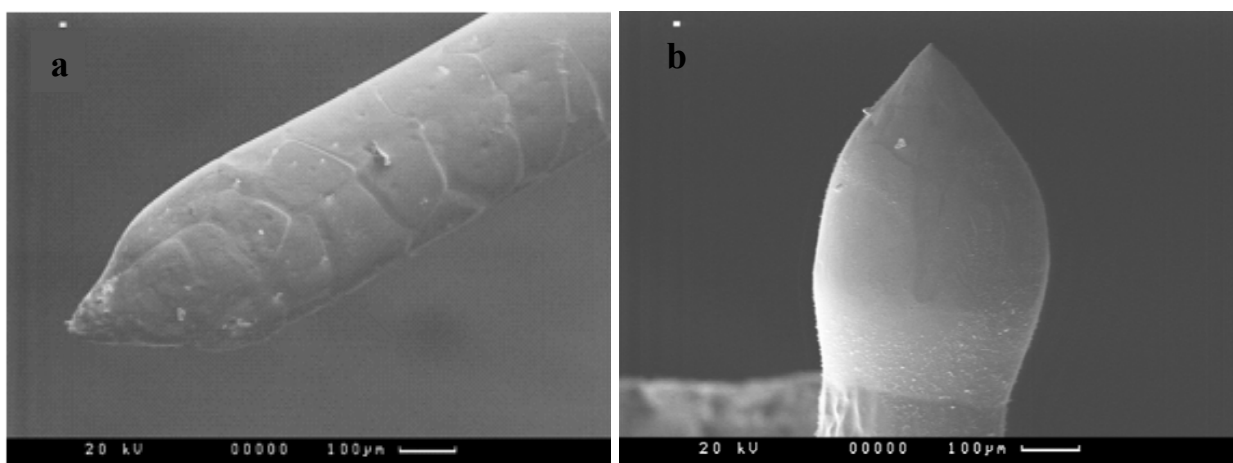


Рис.1.10: Микрофотографии вершины проволоки при напряжении 13 кВ и нагреве мощностью 0,8 Вт (а), 1,1 Вт (б)

нагрев вершины диспергируемой проволоки должен с одной стороны обеспечивать проплавление на глубину, достаточную для развития электрокапиллярной неустойчивости, но с другой стороны не приводить к

переплавлению проволоки и отрыву расплава. Таким образом, рабочий диапазон мощности нагрева медной проволоки диаметром 0,3 мм составляет 0,8 Вт ÷ 1 Вт.

При напряжениях 11÷13 кВ и мощности нагрева 0,8 Вт ÷ 1 Вт расплавленная поверхность проволоки становится неустойчивой и вытягивается в конус. С вершины конуса эмитируются капли расплава. При этом частицы на подложке имеют не сферическую форму, а форму диска (Рис. 1.11). Размеры частиц на подложке соответствуют сферическим каплям микронного и субмикронного размера. То есть капли размером от ста нанометров до нескольких микрон осаждаются на подложку в жидком состоянии.

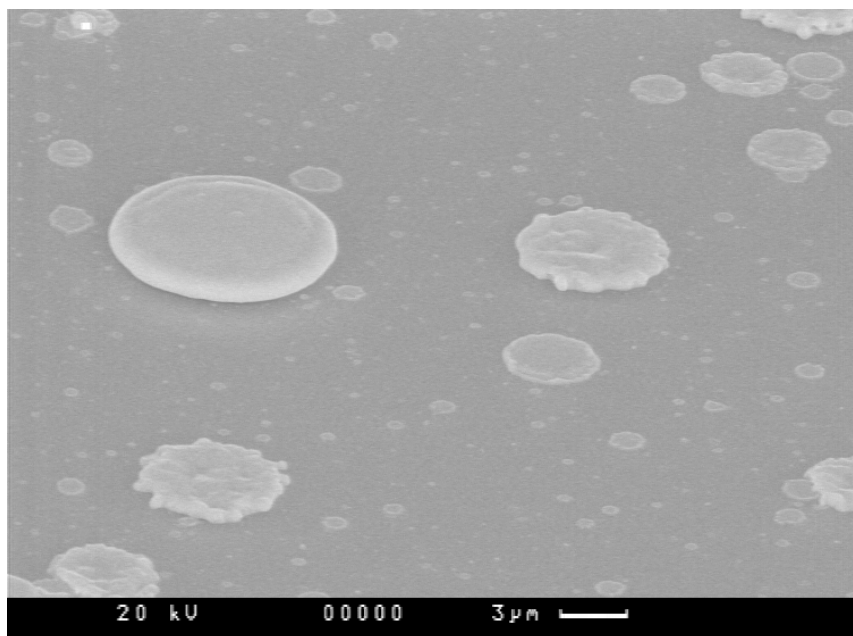


Рис.1.11: Морфология поверхности подложки после нанесения частиц в разряде с напряжением 13 кВ

При дальнейшем повышении напряжения до 14÷15 кВ ток на аноде резко увеличивается до 1÷2 мА. На подложке наблюдается резкое увеличение максимального размера крупных капель до нескольких десятков микрон (Рис.1.12). Колебания капли, которые возникают при её падении на подложку, приводят к тому, что капля затвердевает в форме, напоминающей пирамиду.



Рис.1.12: Морфология поверхности подложки после нанесения частиц в разряде с напряжением 15 кВ

Отметим, что на подложке присутствуют и частицы размером до 100 нм. 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 ионизация вещества, испаренного с поверхности расплавленного слоя. Ионизация паров ведет к увеличению потока электронов на металл, возникает дополнительный нагрев поверхности, что ведет к увеличению скорости испарения металла и к дальнейшему росту тока на анод. Таким образом, возникает положительная обратная связь, которая может приводить к неконтролируемому развитию процесса. Ограничение скорости испарения металла достигается выбором балластного сопротивления, при котором изменение потока электронов на анод слабо отражается на мощности нагрева его поверхности [21]. Это позволяет стабилизировать процесс во времени.

Таким образом, можно выделить следующие режимы работы блока генерации металлических капель микронного и субмикронного размеров.

При мощности нагрева вершины проволоки меньше 0,7 Вт и напряжении до 15 кВ проволока нагревается, но плавления не происходит, диспергирование отсутствует. При мощности нагрева выше 1,1 Вт и напряжении выше 12 кВ поверхность проволоки плавится, вытягивается в конус, с вершины которого происходит эмиссия микронных и субмикронных капель. Однако проплавление проволоки на большую глубину ведет к генерации капель размером несколько десятков микрон и срыву процесса диспергирования анода. При мощности нагрева от 0.8 Вт до 1 Вт и напряжении от 11 кВ до 13 кВ поверхность расплава на вершине диспергируемой проволоки эмитирует капли микронного и субмикронного размера, которые могут использоваться для дальнейшего диспергирования и генерации наночастиц.

1.5 Стабильность процесса диспергирования острейного металлического анода

При создании источника металлических микрокапель требуется обеспечить стабильность его работы. Условие стабильности состоит в том, что скорость плавления вершины острия анода не должна превышать скорость диспергирования расплава. Если мощность нагрева будет превышать некоторое критическое значение, зависящее от скорости диспергирования, то глубина расплава будет расти, при этом изменятся параметры электрокапиллярной неустойчивости, и, главное, может возникнуть срыв процесса диспергирования.

Отметим, что в традиционных схемах электродиспергирования [8-13, 22-28], в которых не используется электронно-лучевое плавление, режим генерации капель определяется напряжением на капилляре и скоростью подачи диспергируемой жидкости (расплава). В частности эти параметры задают размер генерируемых капель, направленность потока капель и дисперсию их размера [22-24]. При электродиспергировании вершины анода (проволоки) с использованием электронно-лучевого нагрева ситуация сложнее. Скорость плавления проволоки играет роль скорости подачи диспергируемой жидкости, но эмиссия капель сопровождается ионизацией

паров испаренного металла. Ионизация паров металла в потоке электронов ведет к тому, что ток через анод увеличивается, а нагрев анода возрастает. При напряжениях заметно выше порогового значения поток электронов на анод, вызванный ионизацией паров, многократно превышает поток электронов от термоэлектронных эмиттеров. При этом возрастает доля крупных капель размеров несколько десятков микрон. Генерация крупных капель ведет к быстрому расходу проволоки и остановке процесса диспергирования.

Было обнаружено, что перед эмиссией крупных капель постепенно возрастает давление в вакуумной камере. В момент, когда это давление превосходит начальное значение в два-три раза, начинается экспоненциальное нарастание тока в цепи анод-катод, сопровождающееся резким разогревом анода и увеличением глубины расплава. Полученные данные позволили предположить, что причиной дестабилизации процесса является образование вблизи острия анода облака из паров металла, источником которых является расплавленная поверхность анода и поверхность эмитируемых микрокапель. При возрастании плотности паров в облаке до критического значения порядка 10^{15} см^{-3} происходит ионизация пара под воздействием потока электронов, поступающих на анод. Появление дополнительных носителей заряда в электрическом поле сопровождается резким ростом разрядного тока. Отметим, что при малой величине разрядного тока, характерной для начальной стабильной фазы процесса, омический нагрев анода мал, и разогрев анода происходит только вследствие поглощения высокоэнергетичных электронов на его острие. При повышении тока омический нагрев может стать доминирующим, вследствие чего нагрев становится объемным, плавление анода распространяется по всей длине проволоки, что приводит к неконтролируемому разрушению анода. Для стабилизации процесса необходимо, прежде всего, ограничить возрастание разрядного тока, обусловленное ионизацией паров металла вблизи острия анода. Таким ограничителем может служить балластное сопротивление в

цепи анода (Рис.1.8). Это сопротивление должно быть достаточно большим, чтобы мощность омического нагрева анода была существенно меньше мощности, приносимой потоком электронов. С другой стороны, это сопротивление должно быть достаточно малым, чтобы основное падение напряжения происходило на зазоре анод-катод.

Экспериментальный подбор величины балластного сопротивления, проведенный с учетом этих требований, позволил реализовать режим стабильной работы системы электродиспергирования. При использовании балластного сопротивления номиналом 130 МОм отношение мощности омического нагрева анода к мощности электронного пучка не превышало 10^{-6} , а падение напряжения на балластном сопротивлении не превышало 40% напряжения, приложенного к аноду.

Измерения показали, что в стабильный режим работы источника капле металла является квазистационарным, а именно, носит импульсно-периодический характер. Это было установлено при измерении тока через подложку, на которую осаждаются заряженные капли. В экспериментах наблюдались импульсы тока амплитудой 14 мкА, длительностью около 10 мс и периодом повторений около 20 мс (Рис.1.12).

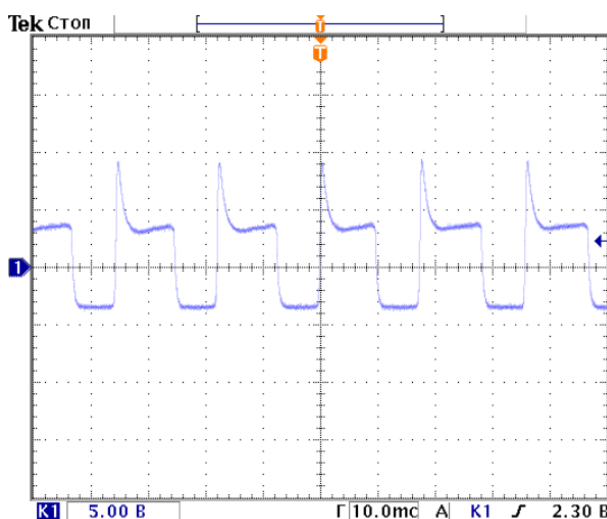


Рис.1.12: Осциллограмма колебаний тока на подложке в процессе нанесения микрокапель.

Полученные экспериментальные данные указывают на то, что генерация капле 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 выбрасывается в виде микрокапель.

Исходя из вышеописанной качественной модели можно оценить характерную длительность импульсов тока. Частота вылета микрокапель может быть оценена как $f \approx v/2R$, где v - скорость вылета капли, равная в соответствии с работой [20] $v = \sqrt{2\alpha/\rho R}$, R - радиус капли, ρ - плотность металла, α - коэффициент поверхностного натяжения расплава металла. Соответственно, скорость выброса массы можно оценить как:

$$\dot{M} = f \cdot m \approx \sqrt{8\alpha\rho} R^3, \quad (1.5)$$

здесь m - масса микрочастицы радиусом R . Скорость роста массы расплавленного вещества равная $\dot{M}_m = (\pi D^2 \rho / 4) \dot{H}$, 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 [20]. Здесь D - диаметр анода, \dot{H} - скорость изменения глубины расплава, T_m - температура плавления металла, σ - постоянная Стефана-Больцмана, χ - теплопроводность металла. Полагая, что вся избыточная мощность ΔW расходуется на плавление металла, получаем соотношение:

$$\dot{M}_m = \Delta W / \lambda, \quad (1.6)$$

где λ - удельная теплоемкость плавления металла. Учитывая, что расплав при электродиспергировании имеет форму конуса высотой $H \approx D/2$, оценим массу расплава:

$$M = \frac{1}{3} \rho \cdot \pi \frac{D^2}{4} H \approx 0,13 \rho D^3 \quad (1.7)$$

Сопоставление (1.5) и (1.7) позволяет вычислить характерное время диспергирования расплавленной вершины анода. Из (1.6) и (1.7) можно вычислить характерное время плавления вершины анода. Для параметров эксперимента, при эмиссии капель микронного размера, характерное время диспергирования расплава на вершине анода составляет 100 мс. Время плавления вершины анода составляет 120 мс. Отметим, что результаты измерений Рис.1.12 показывают, что характерное время импульса составляет 10 мс, а интервал между импульсами 8 мс. Это может свидетельствовать о том, что процесс диспергирования прерывается, когда за счет эмиссии капель расходуется 10% массы расплава.

Таким образом, в результате проведенных исследований были найдены режимы стабильной работы блока формирования капель, позволяющие генерировать металлические микрокапли методом электродиспергирования в устойчивом режиме.

1.6 Движение микрокапель, эмитируемых с вершины анода.

Как уже отмечалось, одна из целей данной работы состоит в получении металлических наночастиц путем заряжения и последующего деления заряженных микрокапель металлов до размеров порядка нескольких нанометров, при этом наночастицы образуются в результате затвердевания полученных «наноккапель». Источник металлических капель, описанный в предыдущих разделах главы, формирует поток исходных капель для их последующего заряжения и деления до капелек нанометрового размера. Для того чтобы металлические капли, формируемые в блоке 1 (Рис.1.1), диспергировать до нанометрового размера, необходимо обеспечить их

доставку в блок заряжения и деления (блок 2). Капли эмитируются с вершины анода под действием сил кулоновского расталкивания и несут положительный заряд [28]. Однако в используемой схеме капли попадают во встречный поток электронов, который используется для плавления анода. В этом потоке электронов капли могут зарядиться отрицательно, и в тормозящем электрическом поле капли могут запереться в области между анодом и катодом и не достигать блока заряжения и деления. Для определения условий, при которых происходит запираение металлических капель в блоке их генерации (блок 1) исследуется движение капель после отрыва от анода.

Для исследования движения капель необходимо решить задачу о движении заряженной капли в потоке электронов под воздействием неоднородного электрического поля. Это движение описывается системой уравнений:

$$\frac{dQ}{dt} = -\pi R^2 j, \quad \frac{d^2x}{dt^2} = \frac{QE}{m}, \quad (1.8)$$

где x , Q и m – соответственно координата, заряд и масса капли, а j и E плотность тока электронного потока и напряженность электрического поля. Первое уравнение описывает зарядение капли в потоке электронов, а второе уравнение – движение заряженной капли в электрическом поле. 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.1.8). В этом случае зависимости тока пучка и напряженности электрического поля от расстояния до вершины анода (x) определяются соотношениями:

$$j(x) = \frac{I}{\pi r^2}, \quad E(x) = \frac{U r_a r_c}{L r^2}, \quad r(x) = \frac{x}{L}(r_c - r_a) + r_a, \quad (1.9)$$

здесь U и I – напряжение на аноде и ток электронного пучка, r_a и r – радиусы анода и окружности в сечении конуса на расстоянии $L-x$ от диафрагмы, а r_c

радиус основания конуса (на катоде). Радиус основания конуса оценивается из условия достижения пороговой напряженности электрического поля на аноде при напряжении $U_{th} = 11$ кВ. Пороговая напряженность электрического поля, при которой начинается эмиссия капель с анода, описывается выражением (1.5). Объединяя (1.5) и выражение для напряженности электрического поля (1.9), получаем оценку для радиуса основания конуса:

$$E(x)|_{x=0} = E_{th} \Rightarrow r_c = \frac{\sqrt{\pi\alpha/(\varepsilon_0 2r_a)}}{U_{th}} Lr_a. \quad (1.10)$$

Система уравнений (1.8), (1.9), (1.10) решалась со следующими начальными условиями:

$$x|_{t=0} = 0, \quad v|_{t=0} = v_0, \quad Q|_{t=0} = Q_0, \quad (1.11)$$

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:

$$v_0 = \sqrt{2\alpha/\rho R}, \quad (1.12)$$

где ρ – плотность расплава. Начальный заряд капли положителен, поскольку в нашем случае капли отрываются от анода [28,29]. Кроме того, начальный заряд, эмитируемых капель превышает критический $Q_0 > Q_{cr}$ [29,30], и при пролете капель через прианодную область, в которой сфокусирован поток электронов, заряд капель должен уменьшаться, и может достичь величины $Q < Q_{cr}$. В этом случае капли становятся устойчивыми. В процессе дальнейшего движения захват капель электронов может привести к смене знака заряда капли и даже достижению состояния, при котором $Q = -Q_{cr}$ и капля вновь переходит в неустойчивое состояние.

Решение системы уравнений (1.8, 1.9) с начальными условиями (1.11, 1.12) позволяет оценить начальный размер капель (R), 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 $Q = -Q_{cr}$ определяются, прежде всего, параметрами R и r_a и слабо зависят от величины Q_0/Q_{cr} (при изменении последней в широких пределах от 1,1 до 1,5). На Рис. 1.13 представлены зависимости размера каплей от радиуса анода, определяющие условия достижения состояний $Q = Q_{cr}$ и $Q = -Q_{cr}$. Отметим, что диапазон параметров R и r_a , представленных на графике, соответствует условиям эксперимента. Так диаметр анода не превышает диаметра диспергируемой проволоки (300 мкм) и величина r_a ограничена неравенством $r_a < 150$ мкм.

Кривые, представленные на Рис. 1.13 с хорошей точностью аппроксимируются выражениями $R = f(r_a) = 0,01r_a + 3 \cdot 10^{-5} r_a^2$ (для условия $Q = Q_{cr}$) и $R = g(r_a) = 0,04r_a + 1,2 \cdot 10^{-4} r_a^2$ (для условия $Q = -Q_{cr}$). В вышеприведенных формулах радиусы капли и анодного пятна измеряются в микронах. Как видно из рисунка, капли размером $R < f(r_a)$ остаются неустойчивыми в течение всего полета. Капли, размер которых удовлетворяет неравенству $f(r_a) < R < g(r_a)$, неустойчивы в момент отрыва от поверхности расплава, но становятся устойчивыми вследствие уменьшения заряда под воздействием электронного потока.

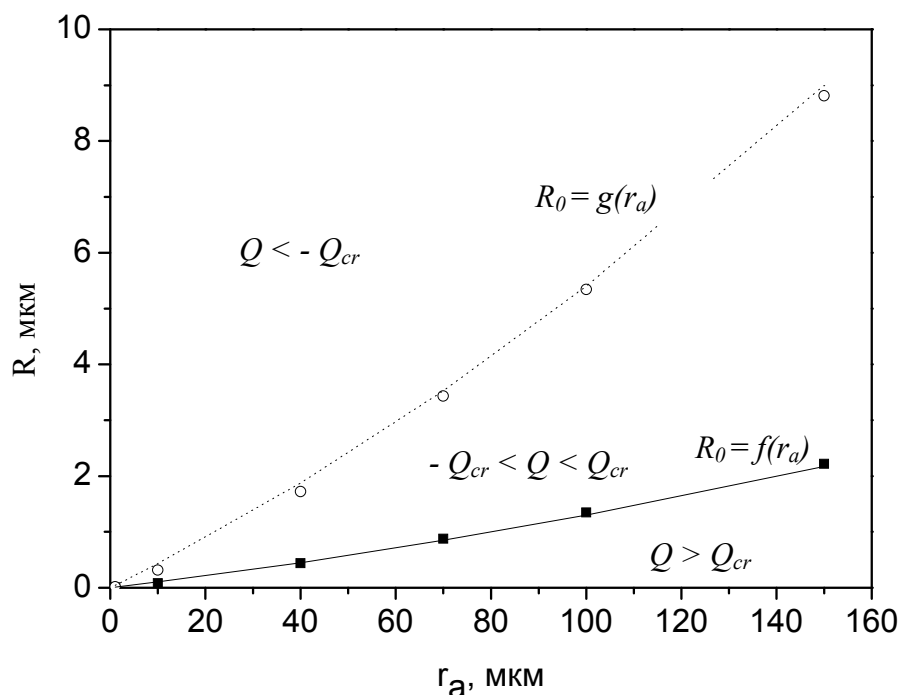


Рис. 1.13: Зависимости $R_0(r_a)$, определяющие условия осуществления процесса разрядки каплей электронным пучком до Q_{cr} (квадраты) и зарядки до $-Q_{cr}$ (кружки). $f(r_a)=0,01r_a+3\cdot 10^{-5}r_a^2$, $g(r_a)=0,04r_a+1,2\cdot 10^{-4}r_a^2$, соответственно. Расчеты проводились при $Q_0/Q_{cr} = 1,3$.

Крупные капли, размер которых удовлетворяет неравенству $R_0 > g(r_a)$, заряжаются в электронном пучке отрицательно до порога неустойчивости Рэлея и делятся. Таким образом, расчеты показывают, что наночастицы должны образовываться из капель, начальный размер которых удовлетворяет одному из неравенств $R < f(r_a)$, $R > g(r_a)$.

Отметим, что капли размером порядка микрона и меньше должны достигать блока зарядения и деления. Этот вывод подтверждается результатами эксперимента. Как отмечалось ранее, на подложке, которая расположена на выходе из блока генерации исходных металлических капель, присутствуют частицы как раз микронного и субмикронного размеров (Рис.1.11). Таким образом, разработанный источник позволяет формировать поток металлических капель микронного и субмикронного размеров.

Глава 2

Электродиспергирование металлических капель потоком электронов

2.1 Физические основы электродиспергирования металлических капель

Одна из целей данной работы состоит в получении металлических наночастиц с помощью заряжения микрокапель металлов до неустойчивого состояния и последующего их деления до размеров порядка нескольких нанометров. Известно, что в сильно заряженных металлических каплях силы кулоновского отталкивания зарядов могут превосходить силы поверхностного натяжения, благодаря чему такие капли становятся неустойчивыми и могут делиться на более мелкие [30-37].

В отсутствие внешнего электрического поля критическая величина заряда сферической капли, при котором капля становится неустойчивой, определяется критерием неустойчивости Рэля [30]:

$$\frac{Q^2}{16\pi^2 \varepsilon_0 \alpha R^3} \geq (n+2), \quad (2.1)$$

где Q — заряд капли, n — номер моды колебаний капли, ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, α — коэффициент поверхностного натяжения расплава, R — радиус капли. Критическому заряду капли соответствует потенциал капли:

$$U_{cr} = 2\sqrt{\frac{\alpha R}{\varepsilon_0}} \quad (2.2)$$

Отметим, что зависимость потенциала от материала капли заключается только в коэффициенте поверхностного натяжения, и при этом эта зависимость слабая. Для большинства металлов $\alpha \approx 1$ Н/м, и поэтому для различных металлов пороговые потенциалы имеют близкие значения. Оценки порогового потенциала капли, при котором развивается электрокапиллярная неустойчивость, показаны на графике (Рис.2.1). Здесь и далее приводятся оценки для меди и платины. Это связано с тем, что

экспериментальные исследования проводились на меди, при этом платина представляет определенный практический интерес, а также в силу ряда физических свойств относится к группе металлов, которые имеют наиболее сложные условия диспергирования в потоке электронов. Подробнее условия диспергирования металлов в потоке электронов будут рассмотрены ниже.

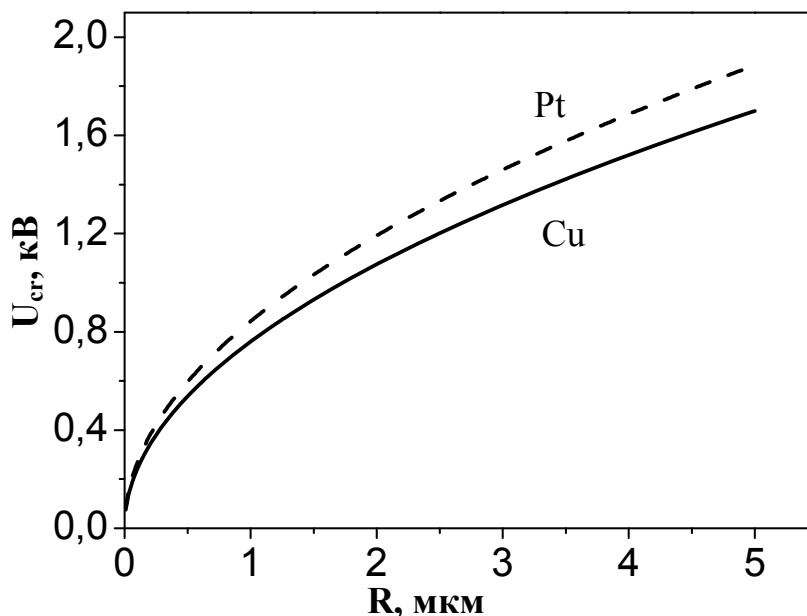


Рис.2.1: Зависимость критического потенциала от радиуса капли (сплошная кривая соответствует меди, пунктирная — платине).

Отметим, что условие неустойчивости (2.1) не зависит от знака заряда капли, то есть неустойчивыми могут быть как положительно заряженные капли, так и капли, заряженные отрицательно.

При выполнении условия (2.1) для основной моды капиллярных волн с $n=2$ заряженная капля начинает вытягиваться в сфероид. При этом для электропроводящей жидкости по мере увеличения эксцентриситета сфероида поверхностная плотность заряда на его вершинах увеличивается, что ведет к возбуждению более высоких мод, суперпозиция которых вызывает формирование на вершинах капли эмиссионных выступов, с которых происходит сброс массы и заряда (эмиссия капелек) [35]. По современным представлениям неустойчивая капля эмитирует $\approx 100 \div 200$ высокодисперсных капелек [36]. При этом в наиболее точных измерениях [37] обнаружено, что потеря заряда при рэлеевском распаде капли составляет

примерно 25%, а потеря массы 5%. Интересно отметить, что все дочерние капельки несут заряд, запредельный в смысле устойчивости по Рэлею (в смысле критерия (2.1)). Заряд, эмитируемых капель превышает величину предельного по Рэлею заряда $Q_0 > Q_{cr}$ [34,36], поэтому спустя некоторое время после эмиссии, определяемое инкрементом нарастания неустойчивости в дочерних капельках, они должны распасться.

Особенностью процесса является тот факт, что до тех пор, пока размер эмитированных капель больше 10 нм нанометров, деление представляет собой эмиссию с полюсов материнской капли существенно более мелких дочерних капель, которые несут заряд чуть больший предельного заряда Рэлея, и, являясь неустойчивыми, продолжают делиться. Когда размер капель уменьшается до $5 \div 10$ нм (в зависимости от материала расплава), они разрываются на части сравнимых размеров, становятся устойчивыми по отношению к собственному заряду и процесс деления прекращается [36].

Необходимо отметить, что традиционные технологии электродиспергирования жидкостей, работающие на основе процесса каскадного деления капель, позволяют получать капельки нанометрового размера [9-15,20,23]. Однако, массовая доля нанокapель в конечном продукте ничтожно мала, поскольку основная масса остается в материнских каплях, деление которых прекратилось вследствие сброса заряда. Поэтому для увеличения массовой доли нанометровых капель, необходимо разработать новые методы диспергирования жидкостей, в которых зарядение капель осуществляется постоянно на всех этапах их деления. Так в методе лазерного электродиспергирования [1] зарядение осуществляется в импульсном режиме в плазме лазерного факела. Условия на параметры плазмы, которые обеспечивают зарядение и деление капель до нанометрового размера, неосуществимы для стационарной плазмы. Для реализации зарядения и деления капель в условиях непрерывной работы установки интересен процесс зарядения металлических капель в электронном потоке.

2.2 Заряжение металлических капель до неустойчивого состояния в потоке моноэнергетических электронов

Рассмотрим основные особенности заряжения капель расплавленного металла потоком электронов в вакууме. Отметим, что интерес представляет заряжение капель до неустойчивого состояния. Рассмотрение задачи о заряжении капли в потоке электронов начнем со случая моноэнергетических электронов.

Под действием электронной бомбардировки и высокой температуры расплава некоторая часть электронов из капли эмитируется в вакуум. Таким образом, поток заряда на каплю сопровождается эмиссией электронов с капли. Возможны три механизма электронной эмиссии – вторичная электронная эмиссия, термоэлектронная эмиссия и автоэлектронная эмиссия [38-48].

2.2.1 Вторичная электронная эмиссия с металлических капель, которые заряжаются потоком электронов

Эмиссия электронов, вызываемая бомбардировкой поверхности металла электронами, называется вторичной электронной эмиссией (ВЭ) [38-43]. Основной характеристикой вторичной эмиссии является коэффициент вторичной эмиссии σ , который зависит от энергии первичных электронов E_p и свойств материала. Коэффициент ВЭ есть отношение числа электронов N_2 , испускаемых телом – вторичных электронов, к числу падающих на него за то же время первичных электронов N_1 : $\sigma = N_2/N_1 = I_2/I_1$ (I_1 , I_2 – первичный и вторичный токи соответственно).

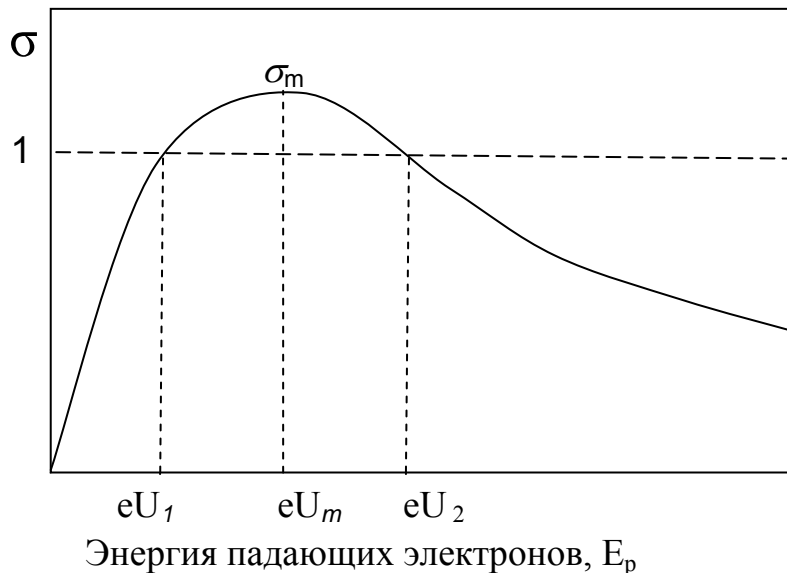


Рис.2.2: Характерная зависимость коэффициента вторичной электронной эмиссии от энергии первичных электронов.

Как известно, зависимость $\sigma(E_p)$ носит немонотонный характер (Рис.2.1), и для большинства металлов имеется интервал энергий, при которых коэффициент вторичной электронной эмиссии превышает единицу [38-40]. При зарядке металлических капель потоком электронов с энергией, соответствующей высокому коэффициенту вторичной электронной эмиссии ($\sigma > 1$), капли будут заряжаться положительно. Однако при достижении потенциалом капли нескольких вольт вторичные электроны начнут притягиваться полем капли. Эмитированные электроны будут возвращаться, и зарядка капель прекратится. Это не позволяет заряжать капли до неустойчивого состояния, которое реализуется при потенциале капли, равном нескольким сотням вольт (Рис.2.1). Таким образом, заряжать капли до неустойчивого состояния можно только электронами с энергией, соответствующей коэффициенту вторичной электронной эмиссии меньшему 1 ($\sigma(E_p) < 1$). Это условие выполняется в двух областях: в области низких энергий первичных электронов ($E_p < eU_1$) и в области высоких энергий первичных электронов ($E_p > eU_2$). Значения энергий eU_1 и eU_2 , при которых $\sigma=1$, зависят от материала, но для большинства металлов $eU_1 < 200$ эВ и $eU_2 > 2$ кэВ [38-40]. При этом моноэнергетическим потоком электронов с малой энергией невозможно зарядить микрокапли до высоких потенциалов,

соответствующих развитию неустойчивости, поэтому интерес представляет случай высоких энергий первичных электронов.

Отметим, что различий в коэффициенте ВЭ для металла в твердом состоянии и расплавленного металла экспериментально не наблюдалось [42,43], поэтому при рассмотрении вторичной эмиссии с капель расплава используются данные для металла в твердом состоянии.

Также необходимо отметить, что в процессе заряжения потенциал капли U понижается ($U < 0$), а, следовательно, уменьшается и энергия первичных электронов, достигающих поверхности капли. При этом будет изменяться эффективный коэффициент вторичной электронной эмиссии, что затрудняет анализ процесса заряжения капли. Для упрощения анализа первоначальные оценки будут сделаны без учета изменения коэффициента ВЭ. Такое приближение применимо при достаточно высоких энергиях первичного пучка, когда даже при достижении капель потенциалом, соответствующего неустойчивому состоянию, коэффициент ВЭ меняется слабо.

2.2.2 Термополевая электронная эмиссия отрицательно заряженных металлических капель

Другой механизм эмиссии, который препятствует заряжению капель – это термоэлектронная эмиссия [44-46]. При заряжении капли усиливается электрическое поле её собственного отрицательного заряда, это приводит к уменьшению потенциального барьера на границе металл-вакуум (эффект Шоттки) (Рис.2.2) [47,48], и термоэлектронная эмиссия при этом возрастает. Термоэлектронную эмиссию, усиленную электрическим полем, называют термополевой электронной эмиссией.

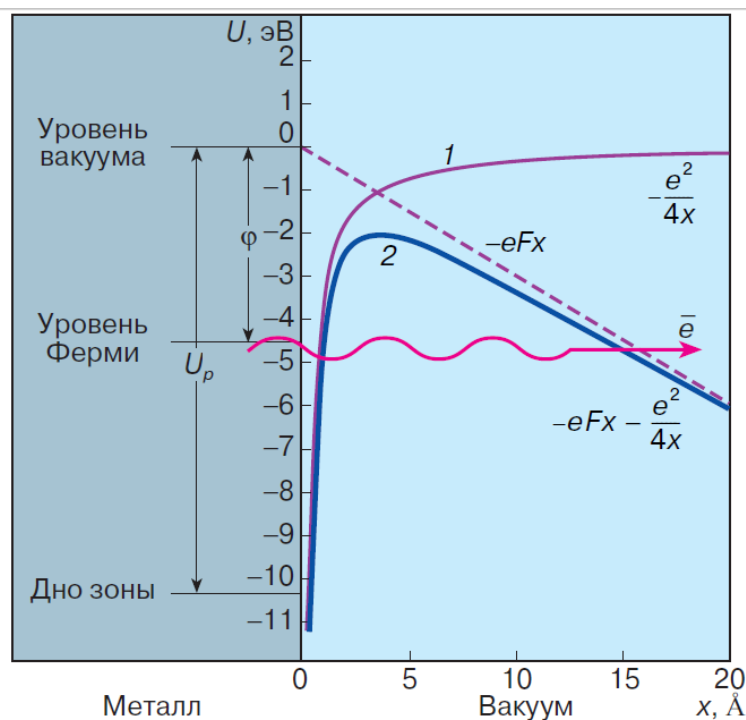


Рис.2.3: Потенциальный барьер на границе металл-вакуум: 1 – потенциал сил зеркального изображения, 2 – потенциальный барьер в сильном электрическом поле.

Если электрическое поле достаточно велико для того, чтобы потенциальный барьер на границе металл-вакуум превратился в барьер конечной и малой ширины и высоты, то существенно возрастает автоэлектронная эмиссия [49,50]. Отметим, что поля, при которых наблюдается автоэлектронная эмиссия ($\sim 10^7$ В/см) реализуются только на капельках нанометрового размера, а для более крупных капель вкладом автоэлектронной эмиссии в баланс заряда капли можно пренебречь.

Оценим, при каком поле на поверхности капле автоэлектронная эмиссия становится сравнимой с термополевой электронной эмиссией. Зависимость плотности термоэлектронного тока от температуры металла описывается уравнением Ричардсона-Дэшмана (2.2), в котором учитывается эффект уменьшения потенциального барьера на границе металл-вакуум под действием поля (эффект Шоттки):

$$j_T = A_0 D T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_0}{kT}\right) \exp\left(e\sqrt{\frac{eE}{4\pi\epsilon_0}}/kT\right), \quad (2.2)$$

где A_0 – постоянная эмиттера ($\frac{2\pi e k^2 m_e}{h^3}$), h – постоянная Планка, D – средний коэффициент прозрачности потенциального барьера для электронов, энергия

которых достаточно для его преодоления, E – электрическое поле на поверхности капли (В/м), $e\varphi_0$ – работа выхода материала расплава (эВ), T – температура капли. Для большинства металлов величина D близка к 0.5 [46].

Зависимость плотности автоэлектронного тока от поля на поверхности заряженной капли описывается уравнением Фаулера-Нордгейма [49]:

$$j_E = 1.55 \cdot 10^{-6} \frac{E^2}{e\varphi_0} \exp\left(-\frac{6.85 \cdot 10^7 (e\varphi_0)^{3/2}}{E} \times \theta\left(\frac{3.62 \cdot 10^{-4} \sqrt{E}}{e\varphi_0}\right)\right), \quad (2.3)$$

здесь плотность тока в А/см², E – электрическое поле на поверхности заряженной капли (В/см), $\theta(y)$ – функция Нордгейма.

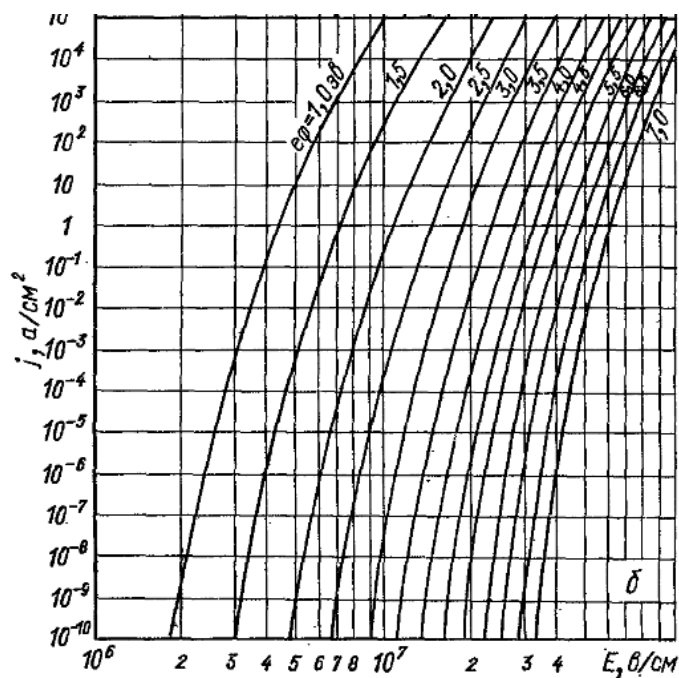


Рис.2.4: Зависимость плотности тока автоэлектронной эмиссии от напряженности поля и работы выхода материала эмиттера

На участке $y \in [0.3, 0.7]$, что соответствует диапазону электрического поля от 10^9 В/м до 10^{10} В/м функцию Нордгейма можно аппроксимировать прямой $\theta(y) = 1.2 - y$ [49]. Сравнивая плотности тока автоэлектронной эмиссии j_E из (2.3) и термоэлектронной эмиссии j_T из (2.2), получаем, что вклад автоэлектронной эмиссии в баланс заряда капли становится сравнимым с вкладом термоэлектронной эмиссии при полях $\sim 2.7 \times 10^9$ В/м для меди и $\sim 4.2 \times 10^9$ В/м для платины (Рис.2.2а,б). Такие поля соответствуют каплям, заряженным до порога неустойчивости, размером 80 нм и 40 нм для меди и платины соответственно. Как уже отмечалось ранее, оценки проводятся для

меди и платины, так как медь является модельным материалом, с которым проводились экспериментальные исследования процессов заряжения и деления микрокапель. А платина имеет высокую температуру плавления, то есть капли платины имеют сильную термоэлектронную эмиссию, а следовательно платина является одним из наиболее сложных материалов для диспергирования.

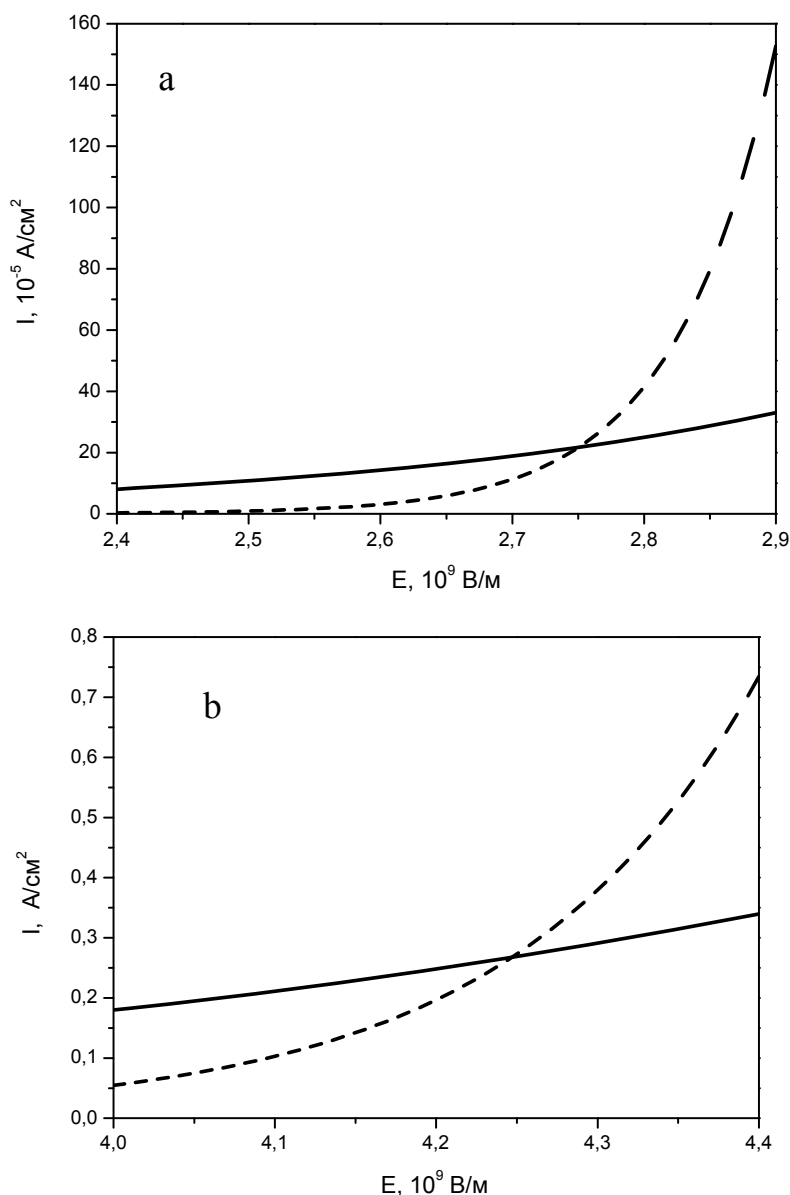


Рис.2.5: Зависимости термоэмиссионного тока (сплошная кривая) и автоэмиссионного тока (пунктирная кривая) для меди (а) и платины (б).

Анализ показал, что для большинства металлов автоэлектронная эмиссия с капель крупнее 100 нм много меньше термополевой электронной эмиссии. В дальнейших расчетах автоэлектронная эмиссия учитываться не будет, то есть ограничимся исследованием заряжения и деления капель

размером более 100 нм. Учитывая, что в условиях малой вязкости размер дочерних капелек, эмитируемых вследствие развития электрокапиллярной неустойчивости, составляет примерно 6% размера исходной капли [35,36], получаем, что капли размером 100 нм должны эмитировать капельки диаметром около 6 нм. То есть для генерации частиц нанометрового размера достаточно заряжать до неустойчивого состояния капли размером 100 нм. Поэтому рассмотрение процесса зарядки капель крупнее 100 нм оправдано.

2.2.3 Термополевая электронная эмиссия металлических капель, заряженных до неустойчивого состояния

Рассмотрим термополевую электронную эмиссию металлических капель, заряженных до неустойчивого состояния. Термополевая электронная эмиссия определяется температурой капли, работой выхода материала расплава и полем на поверхности капли. Необходимо отметить, что работа выхода электронов для расплава выше, чем для металла в твердом состоянии. К сожалению, в настоящее время практически нет данных об экспериментальных измерениях работы выхода расплавов. Исключение составляют эксперименты, где было показано, что работа выхода расплава меди равна 5,5 эВ [51], что более чем на 1 эВ превышает работу выхода меди в твердом состоянии. Что касается остальных металлов, в справочной литературе имеются данные лишь о работе выхода этих материалов в твердом состоянии. В то же время, как показано в работе [52], работа выхода расплавленного вольфрама составляет 6,5 эВ, в то время как работа выхода вольфрама в твердом состоянии равна 4,0 эВ. Поэтому при проведении оценок для меди мы использовали значение работы выхода $\varphi_0 = 5,5$ эВ, а для остальных материалов мы повышали рекомендуемое в справочниках значение работы выхода твердого тела на 1 эВ. Отметим, что во всех случаях используемая величина φ_0 всегда оставалась в рамках разброса приведенных в справочниках, например в [53], экспериментальных данных для этих металлов в твердом состоянии.

Термополевая электронная эмиссия с капли, заряженной до неустойчивого состояния, оценивается по формуле (2.2), полагая, что поле на поверхности капли равно критическому [30]:

$$E = 2 \sqrt{\frac{\alpha}{R\epsilon_0}} \quad (2.4)$$

Характерные плотности термоэмиссионного тока для капель, заряженных до предела устойчивости, приведены в таблице 2.1.

	Cu		Pt	
Работа выхода	5,5 эВ		6,3 эВ	
T_{melt}	1356 К		2045 К	
Радиус капли	1 мкм	0,1 мкм	1 мкм	0,1 мкм
Ток эмиссии с капли при $T=T_{\text{melt}}$	$1 \cdot 10^{-8}$ А/см ²	$1 \cdot 10^{-5}$ А/см ²	$2,8 \cdot 10^{-5}$ А/см ²	$2,9 \cdot 10^{-3}$ А/см ²
Ток эмиссии с капли при $T-T_{\text{melt}}=200$	$1,5 \cdot 10^{-6}$ А/см ²	$5,7 \cdot 10^{-4}$ А/см ²	$4,9 \cdot 10^{-4}$ А/см ²	$3,2 \cdot 10^{-2}$ А/см ²

Таблица 2.1: Параметры термоэлектронной эмиссии для Cu и Pt

Капли микронного размера, заряженные до порога неустойчивости, имеют меньшую плотность термоэмиссионного тока, по сравнению с субмикронными каплями. Это вызвано эффектом Шоттки и связано с тем, что поле у поверхности капли, имеющей предельный заряд, возрастает с уменьшением размера капли. В результате заряжать субмикронные капли оказывается сложнее, чем капли микронного размера. Но токи термополевой электронной эмиссии, которые требуется превзойти не велики (Таблица 2.1) и существенно меньше токов (~ 100 мА/см²), которые можно получить в коммерческих электронных пушках, широко используемых в системах электронно-лучевого испарения.

2.2.4 Баланс потока электронов на каплю и эмиссии электронов с капли.

Условия заряжения до неустойчивого состояния.

Рассмотрим процесс заряжения металлических капель потоком моноэнергетичных электронов более подробно и исследуем возможность заряжения капель до неустойчивого состояния. При заряжении капли в потоке моноэнергетичных электронов поток заряда на каплю описывается выражением [54, 55]:

$$I_e = e \int_{-\infty}^{\infty} v \sigma_e f_e(v) d^3 v_e, \quad (2.5)$$

где $f_e(v)$ – функция распределения электронов по скоростям, $\sigma_e(v)$ – сечение столкновения электрона с заряженной частицей, I_e – поток заряда на каплю.

В потоке моноэнергетичных электронов функция распределения электронов по энергии есть δ -функция:

$$f_e(v) = n_e \delta(v-u) \frac{1}{4\pi u^2}, \quad (2.6)$$

а сечение столкновения электронов с заряженной каплей можно оценить [54,55]:

$$\sigma_e(v) = \begin{cases} \pi a^2 \left(1 + \frac{2eU}{m_e v^2}\right), & \frac{2eU}{m_e v^2} > -1 \\ 0, & \frac{2eU}{m_e v^2} < -1 \end{cases} \quad (2.7)$$

С учетом (2.6) и (2.7) получим поток электронов на каплю:

$$I_e = e \int_{-\infty}^{\infty} v \sigma_e f_e(v) d^3 v = \pi R^2 e n_e u \left(1 - \frac{2e|U|}{m_e u^2}\right), \quad (2.8)$$

где U – потенциал капли, u – скорость электронов в пучке, n_e – плотность электронов в пучке, R – радиус капли.

Потенциал капли определяется балансом потока электронов на каплю (2.8) и эмиссии электронов с капли (2.2):

$$\left(1 - \sigma\right) \pi R^2 e n_e u \left(1 - \frac{2e|U|}{m_e u^2}\right) = 4\pi R^2 A_0 D T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_0}{kT}\right) \exp\left(e \sqrt{\frac{|U|}{4\pi\epsilon_0 R}} / kT\right) \quad (2.9)$$

Рассмотрим это условие в пределе крупных капель, когда эффект Шоттки мал. Тогда получаем условие заряжения капли до неустойчивого состояния в следующем виде:

$$\left\{ \begin{array}{l} |U| = \frac{m_e u^2}{2e} \left(1 - \frac{4}{1-\sigma} \frac{A_0 D T^2 \exp(-\frac{e\varphi_0}{kT})}{e n_e u} \right) \geq U_{cr} \Rightarrow \\ \frac{2eU}{m_e u^2} > -1 \\ \frac{m_e u^2}{2e} \geq U_{cr} = 2 \sqrt{\frac{\alpha R}{\epsilon_0}} \\ 0 \leq \frac{4}{1-\sigma} \frac{A_0 D T^2 \exp(-\frac{e\varphi_0}{kT})}{e n_e u} \leq 1 \end{array} \right. \quad (2.10)$$

То есть энергия первичных электронов должна превышать критический потенциал капли и соответствовать коэффициенту вторичной электронной эмиссии меньшему 1, а приток заряда на каплю должен превышать термоэлектронную эмиссию. В общем случае, когда необходимо учитывать поле на поверхности капли (эффект Шоттки) условие заряжения капли до неустойчивого состояния можно представить в виде:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{m_e u^2}{2e} \geq 2 \sqrt{\frac{\alpha R}{\epsilon_0}} \\ 0 \leq \frac{4}{1-\sigma} \frac{A_0 D T^2 \exp(-\frac{e\varphi_0}{kT}) \exp(e \sqrt{\frac{eU_{cr}}{4\pi\epsilon_0 R}} / kT)}{e n_e u} \leq 1 \end{array} \right. \quad (2.11)$$

Первое условие определяет минимальную скорость электронов, второе – минимальную плотность электронов в потоке. Для капли с температурой равной температуре плавления материала расплава минимальная скорость электронов и их плотность, необходимые для заряжения капли до неустойчивого состояния, приведены в таблице 2.2. Отметим, что условия не являются достаточными, так как при этом не учитываются ограничения, связанные со временем зарядки капли до неустойчивого состояния.

	Cu	Pt
--	----	----

Работа выхода	5,5 эВ		6,3 эВ	
T_{melt}	1356 К		2045 К	
Радиус капли	1 мкм	0,1 мкм	1 мкм	0,1 мкм
U_{cr}	766 В	242 В	850 В	270 В
u_e	$> 1,6 \cdot 10^7$ м/с	$> 9 \cdot 10^6$ м/с	$> 1,7 \cdot 10^7$ м/с	$> 10^6$ м/с
n_e	$> 7 \cdot 10^7$ м ⁻³	$> 1,3 \cdot 10^{11}$ м ⁻³	$> 1,4 \cdot 10^{11}$ м ⁻³	$> 3,2 \cdot 10^{13}$ м ⁻³

Таблица 2.2: Параметры, необходимые для заряжения капли до неустойчивого состояния.

Оценим минимальный радиус каплей R_{min} , заряжаемых до неустойчивого состояния.

$$\exp\left(e\sqrt{\frac{eU_{\text{cr}}}{4\pi\epsilon_0 R}}/kT\right) \leq \frac{(1-\sigma)en_e u}{4A_0DT^2} \exp\left(\frac{e\phi_0}{kT}\right) \Rightarrow \quad (2.12)$$

$$R_{\text{min}} = \frac{e^2 \alpha}{4\pi^2 \epsilon_0^3} \left(\phi_0 - \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{4A_0DT^2}{(1-\sigma)en_e u}\right)\right)^{-4}$$

Анализ выражения (2.12) показывает, что величина R_{min} наиболее чувствительна к работе выхода материала и температуре капли. На Рис.2.3 приведены зависимости R_{min} от отношения температуры капли к температуре плавления материала капли при энергии электронов 5 кэВ и плотности электронов 10^{15} м⁻³.

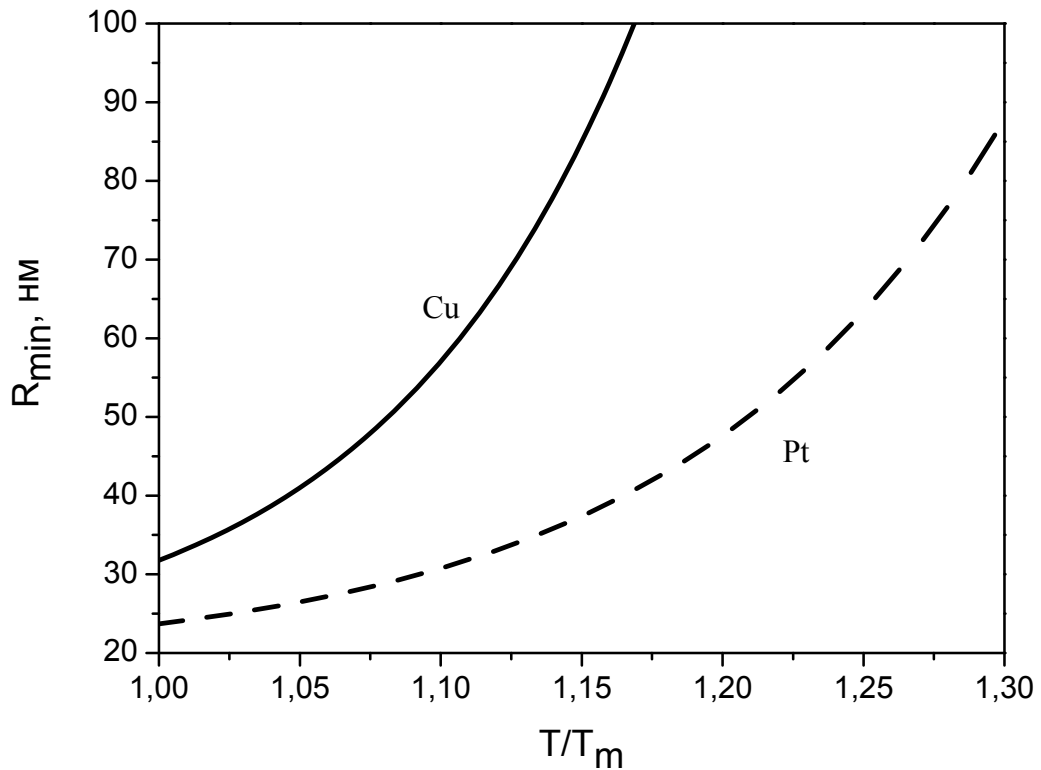


Рис.2.6: Зависимости R_{min} от отношения температуры капли к температуре плавления материала капли при энергии электронов 5 кэВ и плотности электронов 10^{15} м^{-3} для меди (сплошная кривая) и платины (пунктирная кривая).

Рост минимального размера неустойчивых капель с увеличением её температуры вызван тем, что термоэмиссионный ток имеет сильную зависимость от температуры капли. Нагрев капли в потоке электронов ведет к увеличению эмиссии, и когда она превысит приток электронов на каплю, процесс зарядки остановится.

Таким образом, скорость нагрева капли определяет условия её заряжения и время диспергирования, за которое термоэлектронная эмиссия не превысит интенсивности потока первичных электронов.

2.2.5 Нагрев металлических капель в потоке электронов

Рассмотрим нагрев частицы в потоке электронов и оценим скорость её нагрева. Поток тепла, приходящий на частицу, определяется выражением:

$$\begin{cases} W_+ = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{m_e v^2}{2} - eU \right) v \sigma_e f_e(v) d^3 v \\ \frac{2e|U|}{m_e u^2} < 1 \end{cases} \quad (2.13)$$

Вычитаемое eU связано с потерей энергии электроном при движении против поля заряженной капли. Подставляя в (2.13) функцию распределения электронов (2.6) и сечение столкновения электронов с каплей (2.9) получаем:

$$W_+ = \pi R^2 n_e \frac{m_e u^3}{2} \left(1 - \frac{2e|U|}{m_e u^2}\right)^2 \quad (2.14)$$

В данном случае не учитывается упругое отражение электронов, так как при энергии выше 300 эВ их доля меньше 5% [38]. Но необходимо учесть, что часть первичных электронов испытывает неупругое рассеяние, и энергия рассеянных электронов не вносит вклад в нагрев. Для оценки мощности, теряемой за счет неупругого рассеяния электронов, положим коэффициент неупругого рассеяния $\eta=0.4$, то есть 40% первичных электронов испытывают неупругое рассеяние, а 60% остаются в капле. При этом средняя энергия электрона, испытавшего неупругое отражение, сложным образом зависит от энергии и угла падения первичного электрона [38-40], для оценки положим, что она составляет $0.6 \varepsilon_{\text{п}}$, то есть при неупругом отражении капле передается $0.4 \varepsilon_{\text{п}}$. Тогда получаем мощность потока неупруго отраженных электронов

$$W_- = 0.6 \eta W_+ = 0.24 W_+ \quad (2.15)$$

То есть учет неупруго отраженных электронов понижает поток энергии, приходящий на каплю с W_+ до $0.76W_+$. Потерей тепла за счет термоэлектронной эмиссии и вылета истинно вторичных электронов мы пренебрегаем. Тепловой поток за счет термоэлектронной эмиссии и эмиссии истинно вторичных электронов много меньше теплового потока первичных электронов W_+ , так как в процессе зарядки капли энергия эмитируемых электронов много меньше энергии первичных, а плотности токов на каплю превышают эмиссию с капли.

Потери на излучение оценим по формуле Стефана-Больцмана

$$W_T = 4\pi R^2 \sigma T^4 \quad (2.16)$$

Полагая, что частица прогревается равномерно по всему объему получим, что скорость нагрева частиц в потоке электронов описывается выражением:

$$\begin{cases} \frac{dT}{dt} = \frac{0.76W_+ - W_T}{\frac{4}{3}\pi\rho R^3 C} = \frac{3}{4} \frac{1}{\rho C R} (0.76n_e \frac{m_e u^3}{2} (1 - \frac{2e|U|}{m_e u^2})^2 - 4\sigma T^4) \\ \frac{2e|U|}{m_e u^2} < 1 \end{cases} \quad (2.17)$$

Здесь ρ – плотность расплава, C – удельная теплоемкость расплава. При высокой скорости электронов, и малых потерях на излучение можно оценить время нагрева на 100К:

$$\begin{cases} \tau \approx 350 \frac{\rho C R}{m_e u^3 n_e} \\ \frac{2e|U|}{m_e u^2} \ll 1 \end{cases} \quad (2.18)$$

При энергии электронов 5 кэВ и плотности электронов 10^{15} м^{-3} характерное время нагрева медной капли размером 100 нм на 100 градусов составляет 1 мкс.

Из (2.14) видно, что нагрев капле определяется концентрацией электронов в облаке и их энергией. Нагрев ведет к росту термоэлектронной эмиссии и может вызвать остановку процесса зарядки капли. Медленный нагрев позволяет дольше заряжать и диспергировать каплю, но при этом уменьшается скорость зарядки. Для эффективного диспергирования капли требуется обеспечить максимальное число её делений. То есть, необходимы условия, в которых поток электронов, обеспечивающих зарядку капли выше порога неустойчивости, был достаточно велик, но при этом нагрев капли был бы минимален.

2.2.6 Условие эффективного диспергирования капли

Условие зарядки металлической капли до неустойчивого состояния (2.11) описывает ситуацию, при которой нагрев капле происходит достаточно медленно, и термоэлектронная эмиссия с металлической капли меняется слабо. Это условие не выполняется для капле субмикронного размера. Рассмотрим возможность зарядки и диспергирования субмикронных капле, исходя из того, что для их эффективного деления требуется, чтобы время зарядки капли до неустойчивого состояния было

много меньше характерных времен, определяющих процесс диспергирования, в частности, времени деления, времени нагрева до критической температуры, при которой процесс заряжения прекращается из-за высокой термоэлектронной эмиссии. Оценим характерные времена процесса диспергирования капли, и определим условия эффективного деления капель до нанометрового размера.

Характерное время нагрева капли на 100К можно оценить из выражения (2.18). Еще одно ограничение на время диспергирования связано с вылетом капель из рабочей области заряжения. Скорость капельки, образовавшейся при делении можно оценить из закона сохранения энергии. Полагая, что заряд отрывающейся капельки радиусом r равен критическому $q_{cr}(r)$, а заряд эмитирующей капли радиусом R равен критическому $Q_{cr}(R)$, получаем выражение для скорости:

$$v = \sqrt{\frac{24\alpha}{\rho r} \left(\frac{R}{r}\right)^{1/4}} \quad (2.19)$$

Учитывая, что $\frac{R}{r} \approx 10$, получаем, что характерная скорость эмитируемых капель радиусом 100 нм составляет 10^4 см/с. При характерной длине области зарядки 10 см получаем, что время диспергирования ограничено 1 мс. Сопоставляя это время со временем нагрева капли выше температуры, при которой останавливается процесс зарядки, мы видим, что диспергирование в потоке горячих электронов ограничено именно временем нагрева капель.

Эффективность деления капли определяется скоростью её заряжения до неустойчивого состояния и тем, сколько раз произойдет её деление. Оценим характерное время деления перезаряженной капли. Дисперсионное уравнение электрокапиллярной неустойчивости [30]:

$$\omega^2 = \frac{k}{\rho} \left(\alpha k^2 - \frac{E^2}{4\pi} k \right) \quad (2.20)$$

даёт следующее выражение для инкремента нарастания основной моды колебаний капли:

$$\gamma = \sqrt{\beta - 1} \sqrt{\frac{\alpha}{\rho}} R^{-3/2}, \quad (2.21)$$

где β – степень перезарядки капли ($E = \beta E_{cr}$).

Деление капли – это деформация исходной капли (развитие основной моды колебаний) и эмиссия мелких капелек, размер которых составляет $6 \div 10\%$ от размера исходной. Время деформации исходной капли оценим как $\tau_0 = \gamma^{-1}$. Так как характерный размер эмитируемых капелек составляет $0.1R$, то характерное время эмиссии капелек оценим как время развития колебаний с величиной волнового вектора k_1 равной $10k_0$ (k_0 – величина волнового вектора основной моды колебаний капли), то есть $\tau_1 \approx \tau_0/30 \ll \tau_0$. То есть время одного деления можно оценить как время деформации капли τ_0 . Полагая, что $\beta = 1.1$, а поверхностное натяжение $\alpha \approx 1 \text{ Н/м}$, получаем оценку для времени деления в секундах:

$$\tau_0 \approx \frac{1}{3} \cdot 10^{-6} R^{3/2} \quad (2.22)$$

Здесь радиус капли R в микронах. Характерное время деления капли микронного радиуса составляет $0,33 \text{ мкс}$, а капли радиусом 100 нм – 10 нс .

Оценим время зарядки капелек до неустойчивого состояния. Скорость зарядки капелек определяется потоком электронов на каплю (2.8) и эмиссией электронов с капли (2.2) и сложным образом зависит от заряда капли:

$$\frac{dQ}{dt} = \pi R^2 \left\{ (1 - \sigma) e n_e u \left(1 - \frac{eQ}{m_e u^2 2\pi \epsilon_0 R} \right) - 4 A_0 D T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_0}{kT}\right) \exp\left(e \sqrt{\frac{eQ}{(4\pi\epsilon_0)^2 R^2}} / kT \right) \right\} \quad (2.23)$$

При этом учитывается, что потоке электронов на каплю вызывает вторичную электронную эмиссию. Также предполагается, что заряженная капля имеет форму шара, и напряженность электрического поля на поверхности заряженной капли равна $\frac{Q}{4\pi\epsilon_0 R^2}$. В условиях, когда термоэлектронная эмиссия много меньше потока электронов на каплю, можно определить аналитическое выражение для времени зарядки до неустойчивого состояния.

$$t_0 = \int_0^{Q_{cr}} \frac{dQ}{\pi R^2 (1-\sigma) e n_e u \left(1 - \frac{eQ}{m_e u^2 2\pi \epsilon_0 R}\right)} = -\frac{2m_e u \epsilon_0}{R(1-\sigma) e^2 n_e} \ln\left(1 - \frac{eQ_{cr}}{m_e u^2 2\pi \epsilon_0 R}\right) \quad (2.24)$$

$$t_0 = \frac{2m_e u \epsilon_0}{R(1-\sigma) e^2 n_e} \left| \ln\left(1 - \frac{4e}{m_e u^2} \sqrt{\frac{\alpha R}{\epsilon_0}}\right) \right|$$

При высокой скорости электронов выражение (2.20) можно упростить:

$$\frac{m_e u^2}{2} \gg 2e \sqrt{\frac{\alpha R}{\epsilon_0}} \quad (2.25)$$

$$t_0 = \frac{8\sqrt{\epsilon_0 \alpha}}{(1-\sigma) e u n_e} \frac{1}{\sqrt{R}}$$

Время зарядки капли обратно пропорционально плотности тока электронов в пучке. При характерной плотности тока электронного пучка $\approx 0.1 \frac{A}{cm^2}$ время зарядки капли до неустойчивого состояния много больше времени её деления, поэтому число делений капли есть отношение полного времени диспергирования капли ко времени её зарядки. Под полным временем диспергирования понимается время, в течение которого обеспечиваются условия зарядки капли до неустойчивого состояния (2.11). При зарядке в потоке моноэнергетических электронов время диспергирования ограничивается нагревом капель, в результате которого термоэлектронная эмиссия возрастает и условие (2.11) нарушается.

Число делений за время нагрева капли на 100 градусов определяется из отношения выражений (2.18) и (2.25):

$$\left\{ \begin{array}{l} N \approx 350 \frac{\rho C R}{m_e u^3 n_e} \Big/ \frac{8\sqrt{\epsilon_0 \alpha}}{(1-\sigma) e u n_e} \frac{1}{\sqrt{R}} = \frac{350}{8} (1-\sigma) \frac{\rho C e}{\sqrt{\epsilon_0 \alpha}} \frac{R\sqrt{R}}{u^2} \\ \frac{m_e u^2}{2} \gg 2e \sqrt{\frac{\alpha R}{\epsilon_0}} \end{array} \right. \quad (2.26)$$

Число делений капли тем выше, чем меньше скорость электронов, заряжающих и нагревающих каплю. Минимальная скорость задается условием на энергию электронов, которая должна соответствовать

коэффициенту вторичной электронной эмиссии меньшему 1 ($\sigma(\frac{mu^2}{2}) < 1$). Для большинства металлов это условие выполняется при $u > 3 \cdot 10^7 \frac{M}{c}$. Подставляя эту скорость в выражение для числа делений (2.26), получим:

$$\left\{ \begin{array}{l} N = \frac{350}{8} (1 - \sigma) \frac{\rho C e}{\sqrt{\epsilon_0 \alpha m_e}} \frac{R \sqrt{R}}{u^2} = \frac{3 \cdot 10^3 \rho C}{\sqrt{\alpha}} R \sqrt{R} \\ R \ll \left(\frac{m_e u^2}{4e} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\alpha}} \right)^2 \approx 40 \text{ мкм} \end{array} \right. \quad (2.27)$$

При характерных плотностях металлов 10^4 кг/м^3 , теплоемкости 100 Дж/(кг град), и $\alpha \approx 1 \text{ Н/м}$ для числа делений получаем $N \approx 3 \cdot 10^9 R \sqrt{R} = 3R^* \sqrt{R^*}$, где R^* – радиус капли в микронах.

Учитывая, что термоэлектронная эмиссия становится труднопреодолимой при нагреве на 200÷400 градусов, из приведенной оценки (2.27) получаем, что в потоке горячих электронов можно эффективно делить только капли радиусом 2÷10 мкм. Многократное деление более мелких капель невозможно из-за их нагрева, который ведет к усилению эмиссии электронов, и препятствует зарядке капель до неустойчивого состояния. Таким образом, зарядание металлических капель в потоке электронов с энергией несколько кэВ позволяет эффективно делить только капли микронного размера, и не может обеспечить эффективную генерацию частиц нанометрового размера.

Резюмируя приведенные данные, можно заключить, что при зарядке капель пучком моноэнергетических электронов, требуются высокая энергия электронов (~5 кВ), и высокая плотность пучка ($\sim 0.1 \frac{A}{\text{см}^2}$). Высокая энергия первичных электронов требуется для того, чтобы вторичная электронная эмиссия была меньше потока первичных электронов, и капли заряжались отрицательно. А высокая плотность пучка необходима для преодоления термоэлектронной эмиссии, усиленной эффектом Шоттки. При этом большие

мощности потока электронов ведут к интенсивному нагреву субмикронных капель, что вызывает увеличение термоэмиссионного тока с поверхности капель и ведет к остановке процесса их зарядки. Именно нагрев капель ограничивает время их диспергирования. Чем меньше размер капли, тем выше скорость нагрева, а из-за эффекта Шоттки интенсивнее термоэлектронная эмиссия при заряде капли близком к критическому заряду. В потоке горячих электронов можно эффективно делить только капли радиусом $2 \div 10$ мкм. Многократное деление более мелких капель невозможно из-за их нагрева, который ведет к усилению эмиссии электронов, и препятствует зарядке капель до неустойчивого состояния.

2.3 Заряжение металлических капель в потоке электронов с широким распределением по энергии

Другая возможность отрицательно заряжать капли до неустойчивого состояния видится в использовании потока электронов с широким распределением по энергии. Широкое распределение электронов по энергии может достигаться за счет их движения и ускорения в электрическом поле. При этом капли должны последовательно пролетать области с возрастающей энергией электронов. Незаряженная капля влетает в область с малой энергией электронов (< 100 эВ), при этом коэффициент вторичной электронной эмиссии меньше единицы, и капля заряжается. Заряжение капли ведет к понижению потенциала капли, к уменьшению энергии падающих электронов и снижению вторичной эмиссии. При достаточно медленном движении капли вдоль внешнего поля, она будет заряжаться до потенциала сравнимого с энергией электронов. Внешнее электрическое поле ускоряет электроны, и в области, где энергия электронов будет соответствовать потенциалу капли выше порога неустойчивости, капля начнет делиться. В любой момент времени поток электронов на каплю является моноэнергетическим, поэтому описывается выражением (2.8). Так как энергия, падающих электронов меньше 100 эВ, то вторичной электронной эмиссией можно пренебречь. При этом к условию заряжения до

неустойчивого состояния (2.11) добавляется условие медленного полета капли. Оно означает, что время заряжения до потенциала, соответствующего энергии электронов, много меньше, чем время смещения капли в область более горячих электронов:

$$\frac{\Delta U}{\dot{U}} \ll \frac{\Delta L}{v} = \frac{\Delta U}{v E} \Rightarrow \frac{\Delta Q}{\dot{Q}} \ll \frac{\Delta Q}{4\pi \varepsilon_0 a v E} \Rightarrow \quad (2.28)$$

$$\frac{dQ}{dt} \gg 4\pi \varepsilon_0 R v E$$

Подставляя скорость заряжения капли (2.23), получаем условие медленного движения капли.

$$\pi R^2 \left\{ e n_e u \left(1 - \frac{eQ}{m_e u^2 2\pi \varepsilon_0 R} \right) - 4 A_0 D T^2 \exp\left(-\frac{e\varphi_0}{kT}\right) \exp\left(e \sqrt{\frac{eQ}{(4\pi \varepsilon_0)^2 R^2}} / kT \right) \right\} \gg 4\pi \varepsilon_0 R E v \quad (2.29)$$

Чем меньше скорость движения капли и меньше поле, ускоряющее электроны, тем слабее условие на скорость зарядки капли. Отметим, что малая энергия падающих на каплю электронов ведет к уменьшению скорости разогрева капли, и, следовательно, к ограничению термоэлектронной эмиссии. Это позволяет эффективно делить исходные капли как микронного, так и субмикронного размеров. Таким образом, при этом подходе зарядка капель радиусом R до неустойчивого состояния и организация процесса их каскадного деления требуют выполнения двух условий. Во-первых, необходимо, чтобы электрическое поле ускоряло электроны до энергии выше потенциала, при котором развивается электрокапиллярная неустойчивость $\left(\frac{m_e u^2}{2} > 2e \sqrt{\frac{\alpha R}{\varepsilon_0}}\right)$. Во-вторых, плотность потока электронов на каплю должна обеспечивать зарядку капель до потенциала сравнимого с энергией электронов быстрее, чем капля переместиться в область более горячих электронов $\left(\frac{dQ}{dt} \gg 4\pi \varepsilon_0 R E v\right)$.

Для капли радиусом 1 мкм, заряжаемой на участке длиной 1 см и летящей согласно оценки (2.19) с максимальной скоростью 100 м/с,

получаем, что для обеспечения достаточной энергии электронов $\frac{m_e u^2}{2} > 1 \text{кэВ}$, требуется электрическое поле $E > 10^5 \text{ В/м}$. А скорость зарядки должна превышать 10^{-9} А . То есть плотность потока электронов, захватываемых каплей, должна превышать 30 мА/см^2 . Для капли радиусом 100 нм , заряжаемой на участке длиной 1 см и летящей согласно оценки (2.19) с максимальной скоростью 300 м/с , получаем, что для обеспечения достаточной энергии электронов $\frac{m_e u^2}{2} > 300 \text{ эВ}$, требуется электрическое поле $E > 3 \cdot 10^4 \text{ В/м}$. А скорость зарядки должна превышать 10^{-10} А . То есть плотность потока электронов, захватываемых каплей, должна превышать 300 мА/см^2 .

Зарядение и деление капель в облаке электронов, ускоряемых электрическим полем, не требует разгонять электроны до высоких энергий. Нет необходимости в мощных источниках электронов и систем их питания. Поэтому для технической реализации процесса зарядки и деления металлических капель в потоке электронов был выбран именно этот подход. Для генерации исходных микронных и субмикронных металлических капель также использовался процесс электрогидродинамического диспергирования расплава, который был рассмотрен выше в главе 1.

2.4 Зарядение металлических капель в потоке электронов с максвелловским распределением по энергии.

Заметим, что поток моноэнергетических электронов не может обеспечить оптимальные условия зарядки капель различных размеров. Так для зарядки крупных капель до неустойчивого состояния требуется высокая энергия первичных электронов, но при этом достаточно тока малой плотности, так как в отсутствие эффекта Шоттки термоэлектронная эмиссия мала. А чтобы эффективно делить мелкие капельки высокая энергия электронов не требуется, но из-за большой плотности термоэлектронной эмиссии необходима высокая интенсивность потока первичных электронов. При использовании монокинетического пучка для зарядки капель разных

размеров необходимо обеспечивать как высокую интенсивность пучка, так и высокую энергию электронов в нем. При этом большие мощности потока электронов ведут к интенсивному нагреву субмикронных капель, что вызывает такие негативные процессы как увеличение эмиссионного тока с поверхности капель, рост скорости испарения материала капель и ионизацию паров. В связи с этим интересно рассмотреть зарядку капель в облаке электронов с максвелловским распределением по скоростям, когда доля высокоэнергетичных электронов мала для нагрева субмикронных капель, но достаточна для зарядки капель микронного размера. При этом электронов с энергией, немного превышающей потенциал капли, и имеющих коэффициент вторичной электронной эмиссии $\sigma < 1$, будет больше, чем электронов с энергией, соответствующей $\sigma > 1$, и интегрально будет выполняться условие отрицательной зарядки капель $\sigma < 1$.

Поток заряда на каплю из облака электронов с максвелловским распределением по энергии описывается системой [54,55]:

$$f_e(v) = \frac{n_e}{\left(\frac{2\pi kT_e}{m_e}\right)^{3/2}} \exp\left(-\frac{m_e v^2}{2kT_e}\right)$$

$$\sigma_e(v) = \begin{cases} \pi a^2 \left(1 + \frac{2eU}{m_e v^2}\right), & \frac{2eU}{m_e v^2} > -1 \\ 0, & \frac{2eU}{m_e v^2} < -1 \end{cases} \quad (2.30)$$

$$I_e = e \int_{-\infty}^{\infty} v \sigma_e f_e(v) d^3v = \sqrt{8\pi} R^2 e n_e v_{Te} \exp\left(-\frac{e|U|}{m_e v_{Te}^2}\right)$$

Потенциал капли определяется балансом потока электронов на каплю и эмиссии электронов с капли.

$$\sqrt{8\pi} R^2 e n_e v_{Te} \exp\left(-\frac{e|U|}{m_e v_{Te}^2}\right) = 4\pi R^2 A_0 D T^2 \exp\left(-\frac{e\varphi_0}{kT}\right) \exp\left(e\sqrt{\frac{e|U|}{4\pi\epsilon_0 R}} / kT\right) \quad (2.31)$$

Логарифмируя выражение (2.27), получаем уравнение на плавающий потенциал капли в электронном облаке с максвелловским распределением по

энергии (2.28) и, соответственно, необходимое условие заряжения капли до неустойчивого состояния.

$$|U| + a\sqrt{|U|} - b = 0$$

$$a = \frac{T_e}{T} \sqrt{\frac{e}{4\pi\epsilon_0 R}} \quad b = \left(\frac{T_e}{T} \varphi_0 - \frac{kT_e}{e} \ln\left(\frac{\sqrt{2\pi A_0 D T^2}}{en_e \sqrt{kT_e/m_e}} \right) \right) \quad (2.32)$$

$$|U| = \frac{1}{4} (\sqrt{a^2 + 4b} - a)^2 > 2\sqrt{\frac{\alpha R}{\epsilon_0}}$$

Рассмотрим предельные случаи. Для крупных каплей $R \gg r_0$ электрическое поле мало, и эффектом Шоттки можно пренебречь. Потенциал крупных каплей описывается выражением (2.29).

$$R \gg r_0 = \frac{e}{16\pi\epsilon_0} \frac{T_e}{T} \left/ \varphi_0 - \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{\sqrt{2\pi A_0 D T^2}}{en_e \sqrt{kT_e/m_e}} \right) \right.$$

$$|U| = b = \frac{T_e}{T} \varphi_0 - \frac{kT_e}{e} \ln\left(\frac{\sqrt{2\pi A_0 D T^2}}{en_e \sqrt{kT_e/m_e}} \right) > 2\sqrt{\frac{\alpha R}{\epsilon_0}} \quad (2.33)$$

Потенциал не зависит явно от размера капли и определяется её материалом, температурой поверхности и температурой электронного облака.

Минимальная температура электронов, которая требуется для осуществления процесса деления крупных каплей в облаке электронов, находится из (2.33) при $|U| = 2\sqrt{\frac{\alpha R}{\epsilon_0}}$. На Рис.2.4 показана зависимость этой

температуры от радиуса каплей расплава меди при двух значениях отношения температуры каплей к температуре плавления меди. Как видно из рисунка, даже для больших каплей эта температура не превышает 550 эВ.

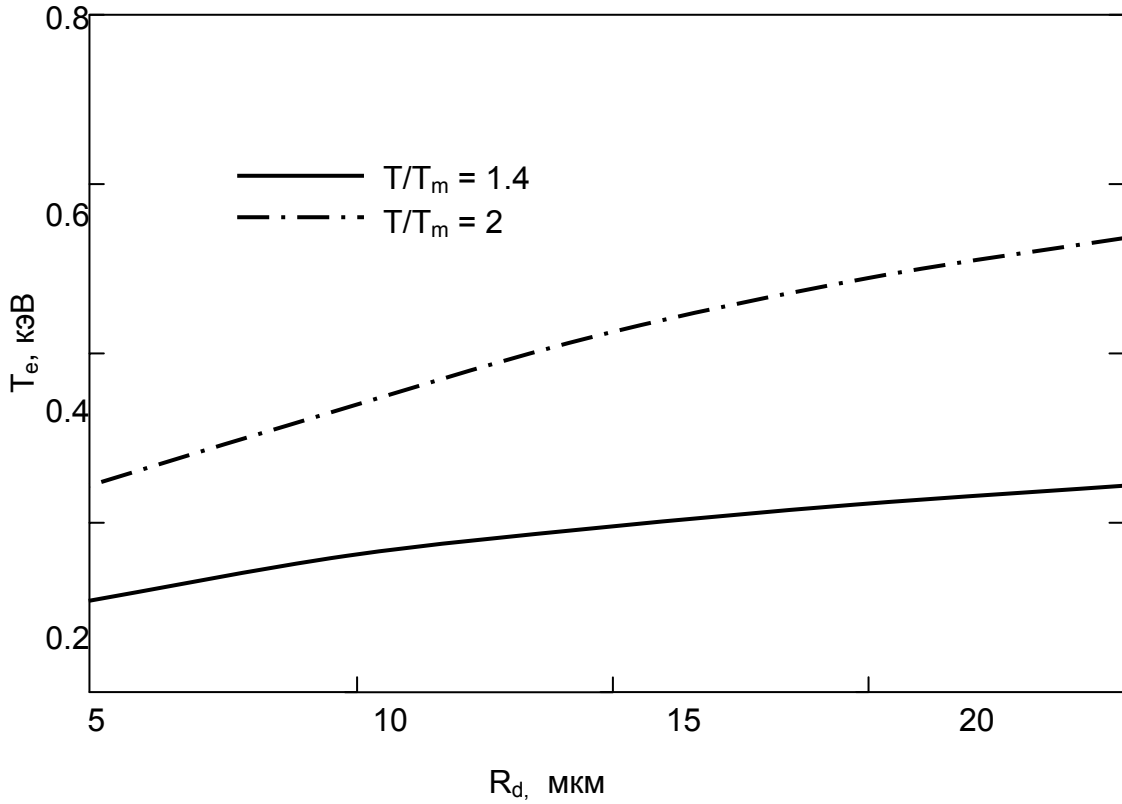


Рис.2.7: Зависимость температуры электронов, необходимой для заряжения капли, от размера капли.

Для малых капелек, $R \ll r_0$

$$R \ll \frac{e}{16\pi\epsilon_0} \frac{T_e}{T} \left/ \varphi_0 - \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{\sqrt{2\pi} A_0 D T^2}{en_e \sqrt{kT_e/m_e}}\right) \right. \quad (2.34)$$

$$|U| = \frac{b^2}{a^2} = \left(\varphi_0 - \frac{4kT}{e} \ln\left(\frac{\sqrt{2\pi} A_0 T^2}{en_e \sqrt{kT_e/m_e}}\right)\right)^2 \frac{4\pi\epsilon_0 R}{e} > 2\sqrt{\frac{\alpha R}{\epsilon_0}}$$

При этом минимальный радиус капле R_{min} , при котором возможно их деление, находится из (2.34) при $|U| = 2\sqrt{\frac{\alpha R}{\epsilon_0}}$

$$R_{min} = \frac{e^2 \alpha}{4\pi^2 \epsilon_0^3} \left(\varphi_0 - \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{\sqrt{2\pi} A_0 T^2}{en_e \sqrt{kT_e/m_e}}\right)\right)^{-4} \quad (2.35)$$

Величина R_{min} быстро растет с температурой капли, что вызвано увеличением термоэлектронной эмиссии, которое ведет к понижению плавающего потенциала капли. На Рис. 2.8 приведены зависимости R_{min} от отношения температуры капли к температуре плавления материала капли.

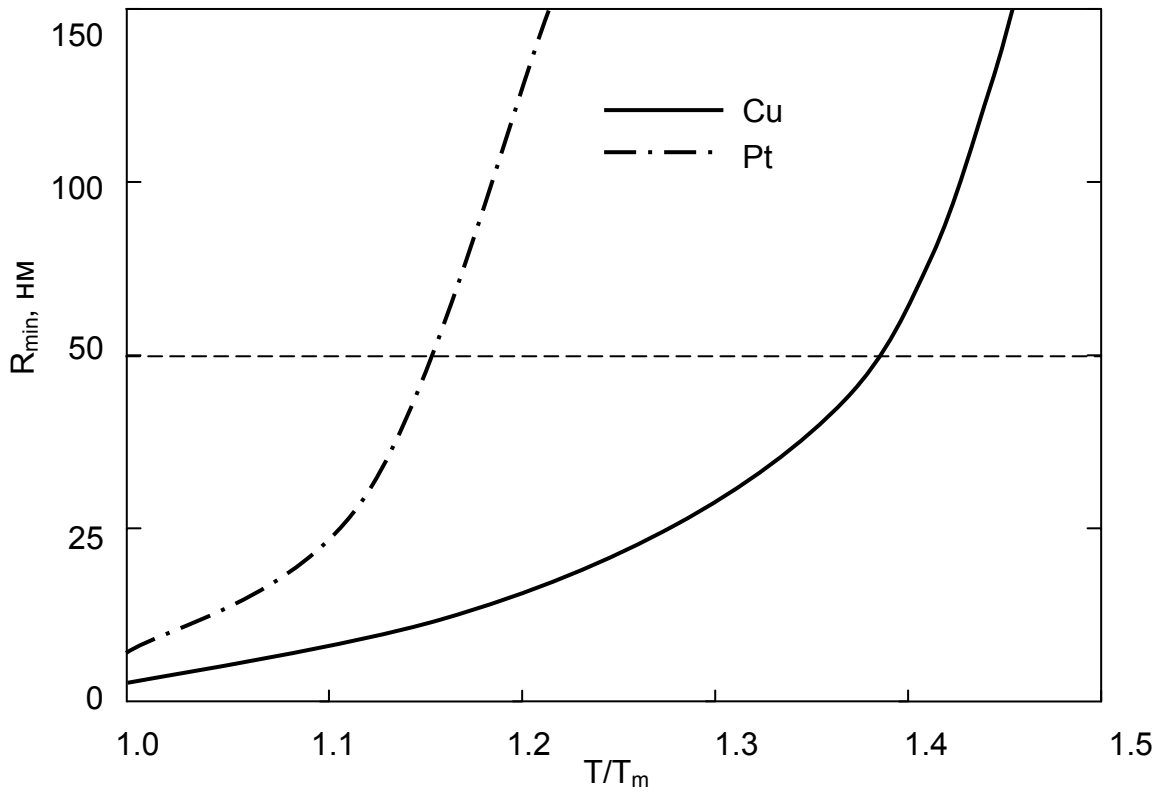


Рис.2.8: Зависимость минимального радиуса неустойчивых капель от температуры капли.

Для ограничения термоэлектронной эмиссии необходимо ограничить нагрев капли.

Рассмотрим процесс нагрева капли в облаке электронов с максвелловским распределением по энергии. Поток энергии, приходящий на частицу, определяется выражением:

$$W_+ = \int_{\sqrt{2eU}}^{\infty} \left(\frac{m_e v^2}{2} - eU \right) v \sigma_e f_e(v) d^3 v = 4\sqrt{2\pi} R^2 n_e m_e v_{Te}^3 \exp\left(-\frac{e|U|}{m_e v_{Te}^2}\right) \quad (2.36)$$

Полагая, что капля равномерно нагревается по всему объему, оценим скорость нагрева частицы:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{W_+ - 4\pi R^2 \sigma T^4}{\frac{4}{3} \pi \rho R^3 C} = \frac{3}{\rho C R} \left(\sqrt{2\pi} n_e m_e v_{Te}^3 \exp\left(-\frac{e|U|}{m_e v_{Te}^2}\right) - \pi \sigma T^4 \right) \quad (2.37)$$

Нагрев капли определяется концентрацией электронов в облаке, их температурой и размером капли. Причем из-за потерь на излучение капля в облаке электронов может как нагреваться, так и остывать.

Оценим время, необходимое для зарядки капли до неустойчивого состояния. Скорость заряжения каплей определяется потоком заряда (2.30) и термоэлектронной эмиссией (2.2):

$$\frac{dQ}{dt} = \sqrt{8\pi} R^2 e n_e \nu_{Te} \exp\left(-\frac{eQ}{m_e \nu_{Te}^2 4\pi\epsilon_0 R}\right) - 4\pi R^2 A_0 D T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_0}{kT}\right) \exp\left(e\sqrt{\frac{eQ}{(4\pi\epsilon_0)^2 R^2}} / kT\right) \quad (2.38)$$

Для крупных каплей, когда термоэлектронная эмиссия много меньше потока электронов на каплю, можно вывести аналитическое выражение для времени заряжения:

$$t_0 = \int_0^{Q_{cr}} \frac{dQ}{\sqrt{8\pi} R^2 e n_e \nu_{Te} \exp\left(-\frac{eQ_{cr}}{m_e \nu_{Te}^2 4\pi\epsilon_0 R}\right)} = \frac{m_e \nu_{Te}^2 4\pi\epsilon_0}{\sqrt{8\pi} R e^2 n_e \nu_{Te}} \left(1 - \exp\left(-\frac{eQ_{cr}}{m_e \nu_{Te}^2 4\pi\epsilon_0 R}\right)\right) \quad (2.39)$$

$$t_0 = \frac{m_e \nu_{Te} \sqrt{2\pi\epsilon_0}}{R e^2 n_e} \left(1 - \exp\left(-\frac{2e\sqrt{\alpha\epsilon_0} R}{m_e \nu_{Te}^2 \epsilon_0}\right)\right)$$

Время заряжения обратно пропорционально плотности электронов в облаке, однако с ростом плотности увеличивается и нагрев. Анализ скоростей зарядки и нагрева показывает, что для зарядки достаточно невысокой температуры электронов и высокой плотности. При этом нагрев может быть ограничен несколькими сотнями градусов. Это ограничит термоэлектронную эмиссию и обеспечит высокую эффективность деления каплей.

На графике Рис.2.6 приведены зависимости времени заряжения капли от её радиуса при концентрации электронов в облаке 10^{15} м^{-3} и температуре электронов 900 эВ (сплошная линия соответствует медной капле, пунктирная – платиновой).

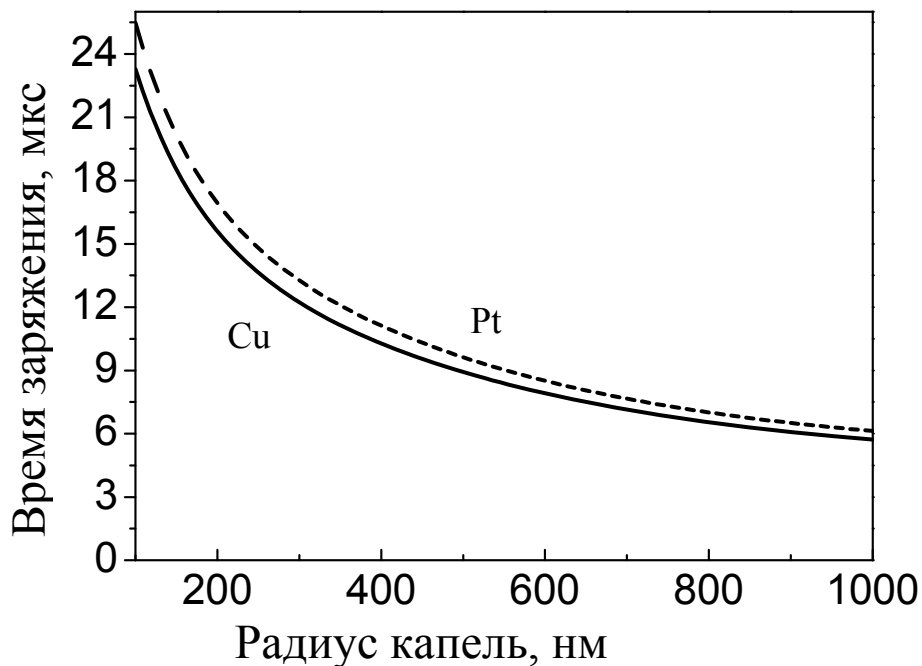


Рис.2.9: Зависимости времени зарядки капли до неустойчивого состояния от её радиуса (сплошная линия соответствует медной капле, пунктирная – платиновой)

При концентрации электронов в облаке 10^{15} м^{-3} и температуре электронов 900 эВ нагрев платиновых каплей радиусом 100 нм не превышает 100 градусов. Время диспергирования определяется только скоростью вылета капли из области зарядки. При рабочей длине области зарядки 10 см получаем, что время диспергирования ограничено 1 мс. Ток на каплю составляет $0.7 \frac{\text{А}}{\text{см}^2}$, что более чем на порядок превышает ток эмиссии, равный $10 \frac{\text{мА}}{\text{см}^2}$. При времени зарядки $t_0 \approx 25 \text{ мкс}$ капли радиусом 100 нм можно зарядить до неустойчивого состояния ≈ 30 раз.

Скорость нагрева частиц в облаке с максвелловским распределением по энергии меньше скорости нагрева в пучке монокинетических электронов, так как зарядка осуществляется электронами с меньшей энергией. Таким образом, зарядка в электронном облаке с максвелловским распределением по скоростям позволяет замедлить нагрев каплей и тем самым увеличить время и эффективность их диспергирования.

Глава 3

Наноструктуры металлов, формируемые методом электродиспергирования

Анализ условий заряжения и деления капель металлов, приведенный в предыдущей главе, показал, что необходимые условия могут быть реализованы в потоке электронов, ускоряемых электрическим полем. Размер исходных капель металла должен составлять несколько микрон, а электрическое поле должно ускорять электроны до энергии выше потенциала, при котором развивается электрокапиллярная неустойчивость ($\frac{m_e u^2}{2} > 2e \sqrt{\frac{\alpha R}{\epsilon_0}}$). Второе условие реализации процесса зарядки и последующего деления капель состоит в том, что плотность потока электронов на каплю должна обеспечивать зарядку капель до потенциала сравнимого с энергией электронов быстрее, чем капля переместиться в область более горячих электронов ($\frac{dQ}{dt} \gg 4\pi \epsilon_0 R E v$). На основании проведенного теоретического анализа и оценок была предложена конструкция блока заряжения и деления металлических микрокапель до нанометрового размера.

3.1 Блок заряжения и деления микрокапель

Схема блока заряжения и деления приведена на Рис.3.1. В составе блока имеется камера, внутри которой установлены эмиттеры электронов - нагреваемые вольфрамовые спирали. Под действием высокого напряжения, поданного на ускоряющий электрод, происходит экстракция электронов из эмиссионной камеры. Ускоряющий электрод находится под положительным потенциалом 1÷3 кВ относительно эмиссионной камеры. Ускоряющий электрод выполнен в виде металлического диска с отверстием в центре и изолирован от эмиссионной камеры диэлектрической прокладкой.

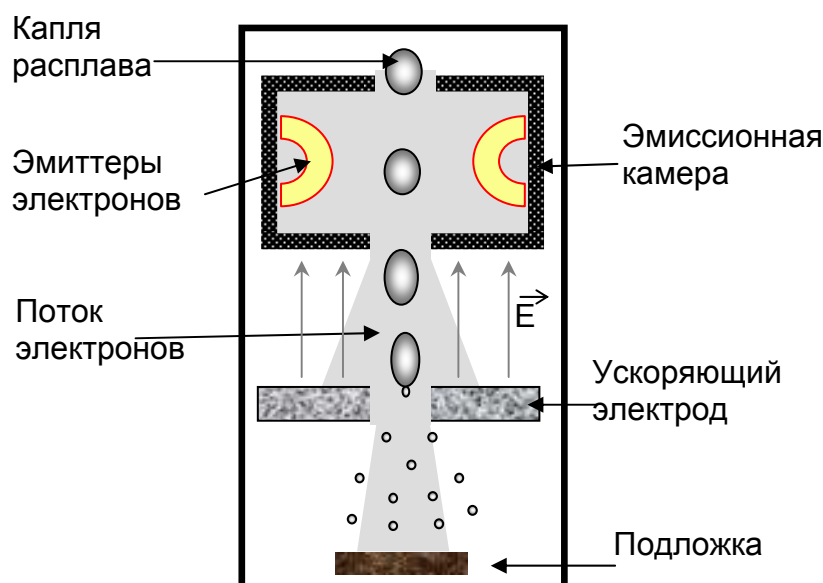


Рис.3.1: Схема блока зарядки и деления металлических капель.

Под действием положительного потенциала на этом электроде электроны экстрагируются из эмиссионной камеры и разгоняются до необходимой энергии. Энергия электронов и потенциал на ускоряющем электроде выбираются такими, чтобы исходные микрокапли, пролетая в зазоре между эмиссионной камерой и электродом с гарантией заряжались до порога неустойчивости. При достижении порога неустойчивости микрокапли начинают делиться на более мелкие капли размером вплоть до нескольких нанометров. Образующиеся «наночапли» покидают эмиссионную камеру, осаждаются на поверхность подложки и превращаются в металлические наночастицы.

3.2 Установка электродиспергирования металлов

Блок зарядки и деления металлических капель микронного и субмикронного размера вместе с блоком их генерации составляют установку электродиспергирования металлов. Отметим, что в отличие от традиционных источников электродиспергирования металлов [7-16] в данной установке имеет место непрерывное зарядание металлических капель до неустойчивого состояния. То есть впервые реализуется квазинепрерывный процесс электродиспергирования металлов в потоке электронов, сопровождающийся генерацией микрокапель металла, их заряданием и каскадным делением с образованием аморфных металлических наночастиц. Использование

электронно-лучевого плавления позволяет получать наночастицы на основе широкого круга металлов, в том числе тугоплавких.

Конструкция установки электродиспергирования была разработана в программе SolidWorks. Рис.3.2 дает общее представление о конструкции установки. При этом источником электронов, как для блока генерации исходных металлических капель, так и для блока их заряжения и деления является эмиссионная камера с эмиттерами электронов.

В блоке заряжения и деления величина тока эмиссии электронов выбирается с учетом ухода электронов из эмиссионной камеры как в сторону анода, так и в сторону области заряжения металлических капель. Максимальная величина этого тока составляет 30 мА, что обеспечивает плотность электронов в эмиссионной камере, необходимую для заряжения микрокапель до порога неустойчивости.

Как показано на рисунке, устройство состоит из следующих основных элементов: 1 - анодного узла, в состав которого входит тонкая проволока из диспергируемого металла – источник микрокапель, 2 – кольцевого катода, 3 – эмиссионной камеры, 4 – ускоряющего электрода (охлаждаемого), 5 – держателя подложек. Перечисленные элементы фиксируются с помощью четырех шпилек (6) на базовой плите (7), на которую опирается колпак вакуумной камеры; все устройство размещается в вакуумной камере установки ВУП-5.

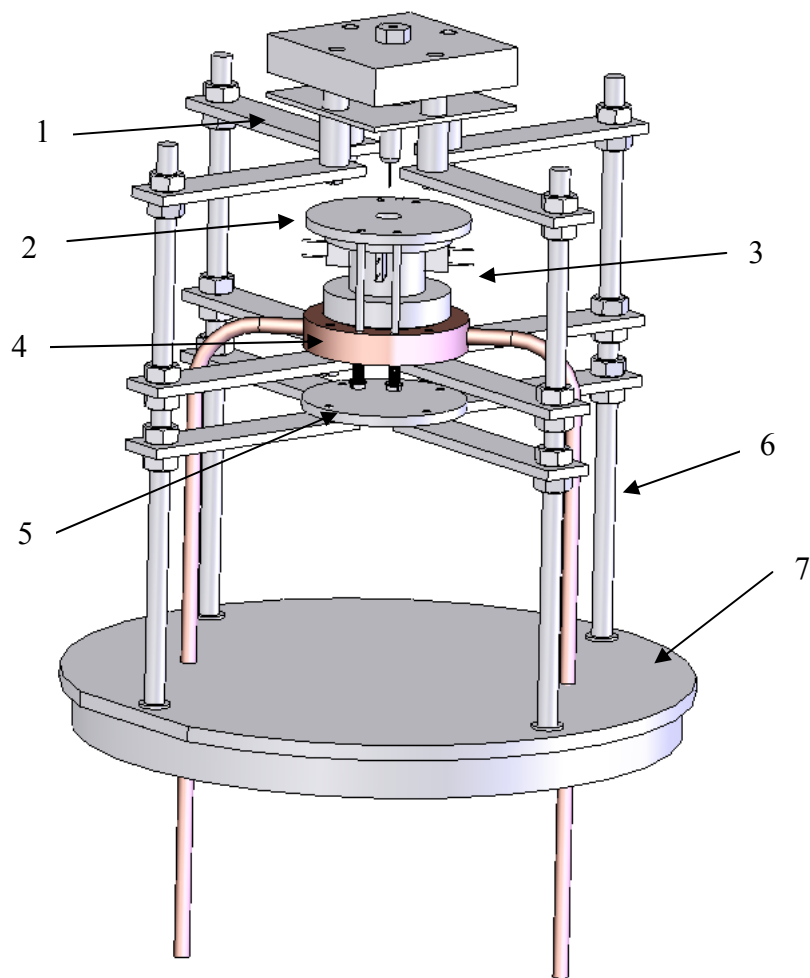


Рис. 3.2. Схематическое изображение блока формирования структур катализаторов методом ЭГД диспергирования (модель выполнена в программе SolidWorks).

На Рис.3.3 показана конструкция анодного узла, который является источником микронных и субмикронных металлических капель (см. главу 1). В основании (1), изготовленном из изолирующего материала (фторопласт) крепится основной элемент узла – держатель (2) тонкой проволоки из диспергируемого металла (3), которая является источником микрокапель. В верхней части держателя (2) имеется отверстие с резьбой для присоединения высоковольтного кабеля подачи напряжения на анод. В состав узла входят также металлический экран (4), изолирующие стойки (5) и планки (6), служащие для крепления анодного узла на удерживающих шпильках (позиция (6) на Рис. 3.3).

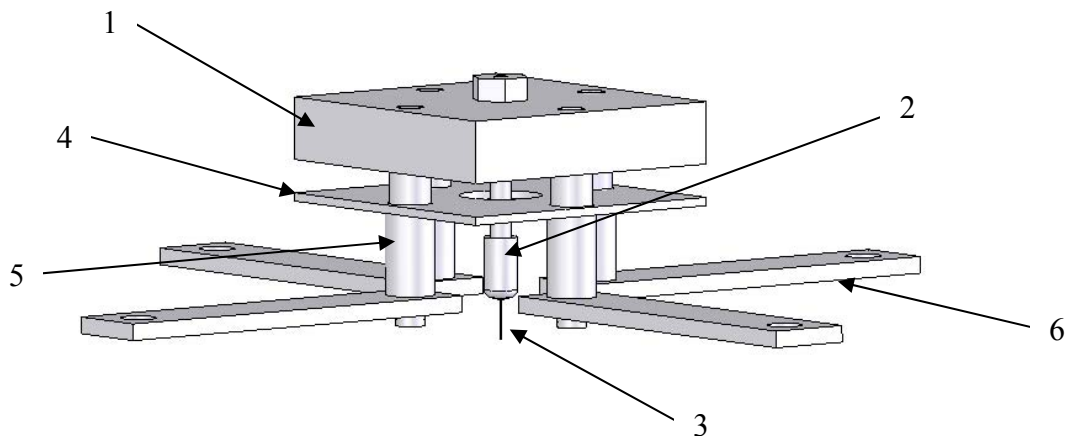


Рис. 3.3 Анодный узел блока ЭГД диспергирования.

Эмиссионная камера (3) Рис.3.2 состоит из трех деталей: основания в виде полого цилиндра с четырьмя сквозными прорезями и фланцем, крышки и четырех эмиттеров электронов. Эмиттеры электронов имеют кварцевый цоколь, через который проходят электрические вводы, заканчивающиеся вольфрамовой накальной спиралью (эмиттеры были изготовлены из стандартных ламп удалением кварцевого баллона). Эмиттеры вставлены в прорези основания и удерживаются крышкой камеры.

Ускоряющий электрод примыкает снизу к эмиссионной камере и изолирован от нее с помощью прокладки – кварцевой шайбы. По центру диска электрода имеется отверстие для прохождения генерируемых металлических частиц на подложку. Диск ускоряющего электрода изготовлен из меди и охлаждается проточной водой. К электроду подсоединен кабель, по которому на него подается высокое напряжение. Необходимость охлаждения электрода обусловлена значительной величиной электрической мощности, выделяемой в результате поступления на него интенсивного потока высокоэнергетичных электронов.

Кольцевой катод, эмиссионная камера и ускоряющий электрод стягиваются между собой (с изолирующими прокладками) с помощью подпружиненных шпилек. На Рис.3.4 приведена принципиальная схема электрических соединений установки. Спецификация элементов схемы приведена ниже в Таблице 3.1.

№ п/п	Элемент	Обозначение на схеме	Примечание
1	Сопротивление	R1	номинал 130 МОм
2	Анод	А	-
3	Кольцевой катод	КК	-
4	Эмиссионная камера	ЭК	-
5	Эмиттеры электронов	Э1 – Э4	соединены последовательно- параллельно
6	Ускоряющий электрод	УЭ	охлаждается водой
7	Держатель подложек	ДП	-

Таблица 3.1: Спецификация элементов принципиальной схемы электрических соединений системы электродиспергирования.

В Таблице 3.2 приведены величины напряжений, подаваемых на элементы схемы системы электродиспергирования.

№ п/п	Обозначение на схеме	Напряжение, В	Примечание
1	U1	15 000	высоковольтный источник
2	U2	5	-
3	U3	24	ток в цепи источника до 2 А
4	U4	3 000	высоковольтный источник
5	U5	1 500	высоковольтный источник

Таблица 3.2. Величины напряжений, подаваемых на элементы схемы системы электродиспергирования.

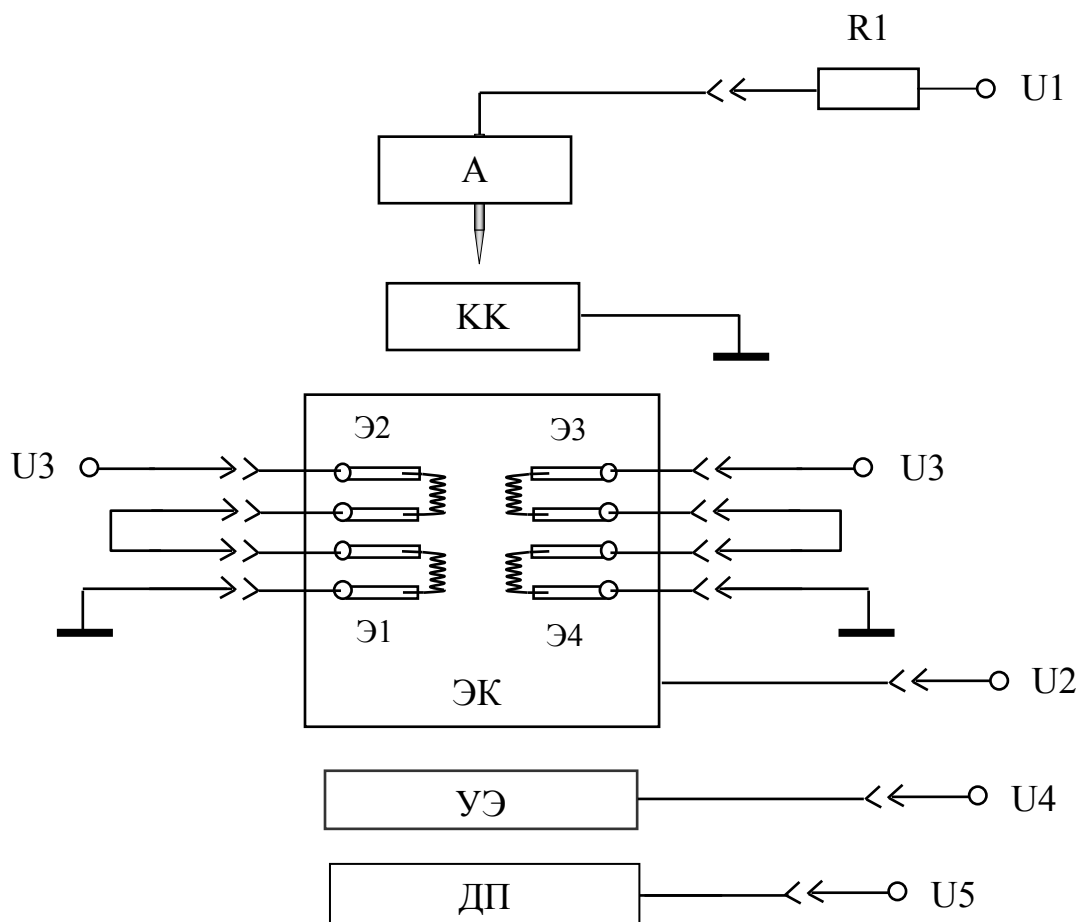


Рис. 3.4: Принципиальная схема электрических соединений системы электродиспергирования.

3.3 Экспериментальные результаты

Исследования структуры образцов, полученных на установке ЭГД (электрогидродинамического) диспергирования, проводились методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе CamScan S4-90 FE, методом сканирующей атомно-силовой микроскопии (АСМ) на установке Integra Aura (производства НТ-МДТ, Россия), а также с использованием просвечивающего электронного микроскопа Philips EM-420.

В качестве подложки использовались кремниевые пластины, характерная шероховатость которых составляет от нескольких десятых нанометра до одного нанометра (Рис.3.5).

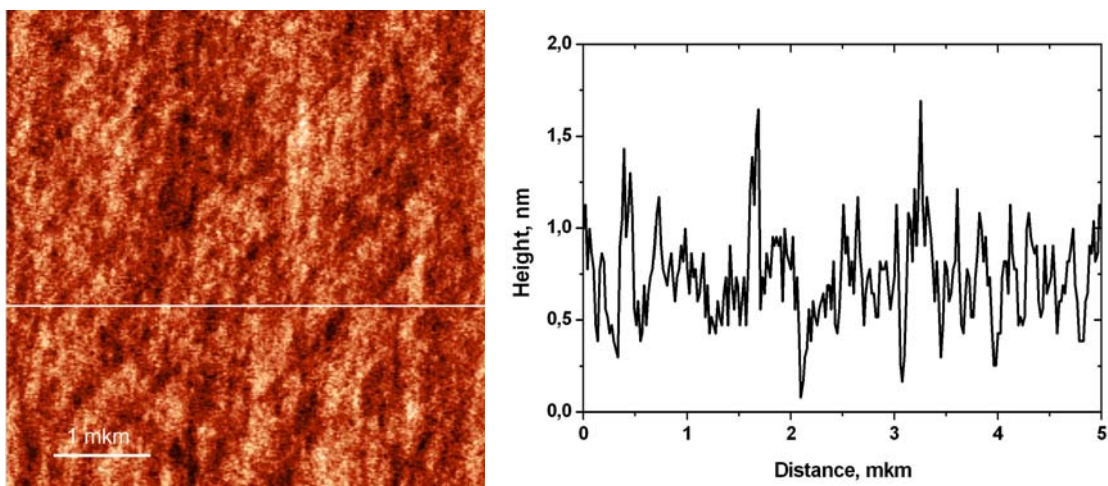


Рис. 3.5: Результаты сканирования поверхности чистого кремния в атомно-силовом микроскопе

Исследование заряжения и деления микрокапель меди проводилось при фиксированном потоке электронов в блоке заряжения и деления исходных капель. Энергия электронов в потоке, который используется для заряжения капель, варьировалась за счет изменения напряжения на ускоряющем электроде. Во всех экспериментах время нанесения частиц на подложку составляло 2 минуты. Плотность потока электронов в блоке заряжения и деления составляла 40 mA/cm^2 . При увеличении потока, что обеспечивает повышение эффективности диспергирования исходных микрокапель, увеличивается нагрев ускоряющего электрода и ухудшение вакуумных условий в камере.

При работе блока генерации микрокапель, без включения системы заряжения и деления капель, на подложке наблюдаются частицы микронного и субмикронного размера (Рис. 3.6), также присутствуют частицы и нанометрового размера (Рис. 3.7). Наличие частиц нанометрового размера обусловлено тем, что процесс электродиспергирования металлического расплава на вершине анода носит каскадный характер [20, 26, 27]. То есть капли, эмитируемые с вершины анода, несут заряд, превышающий критический заряд Рэля [30, 34, 35], и являются неустойчивыми. В результате развития электрокапиллярной неустойчивости, капли эмитируют капельки меньшего размера, которые также имеют заряд выше порога

неустойчивости, и процесс диспергирования продолжается. Для капель нанометрового размера сброс заряда происходит за счет автоэлектронной эмиссии, капли становятся устойчивыми, и деление прекращается.

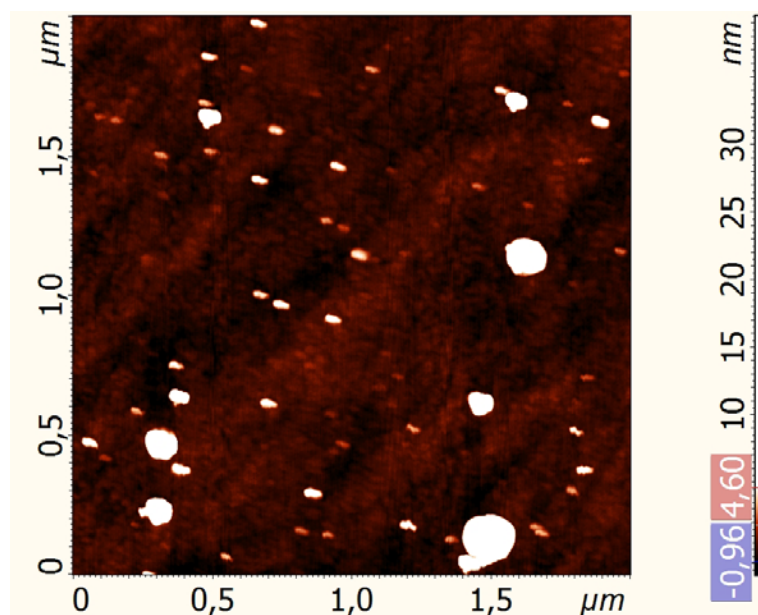


Рис. 3.6: Изображение пленки из частиц без дополнительной зарядки, полученное атомно-силовым микроскопом. Время нанесения 2 минуты.

Подсчет частиц на площадке 2 мкм на 2 мкм структуры, приведенной на Рис.3.6 позволяет получить распределение частиц, генерируемых в системе электродиспергирования. Характерное распределение представлено на Рис.3.7.

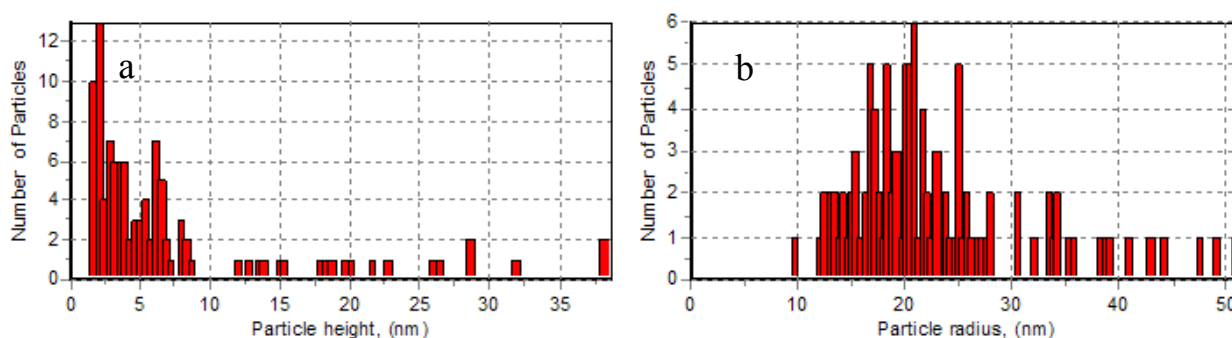


Рис. 3.7: Распределение частиц по высоте (a) и по радиусу (b) в структуре из частиц, эмитируемых блоком генерации микрокапель.

Отметим, что различия в распределении наночастиц по радиусу и по высоте связаны с тем, что большой радиус кривизны иглы атомно-силового микроскопа приводит к ухудшению разрешающей способности по радиусу по сравнению с разрешающей способностью по высоте.

При включении системы зарядки и деления капля, когда на ускоряющий электрод подается напряжение меньше 2 кВ, картина на подложке не отличается от случая выключенной системы зарядки и деления капля. То есть в таких условиях зарядки исходных металлических капля до неустойчивого состояния и их деления не происходит. При зарядке капля потоком электронов, ускоренных до энергии 2 кэВ (на ускоряющий электрод подано напряжение 2 кВ), на подложке наблюдаются группы сферических частиц (Рис.3.8), сконцентрированных вокруг частицы, которая имеет форму диска, характерную для осаждения быстрых капля.

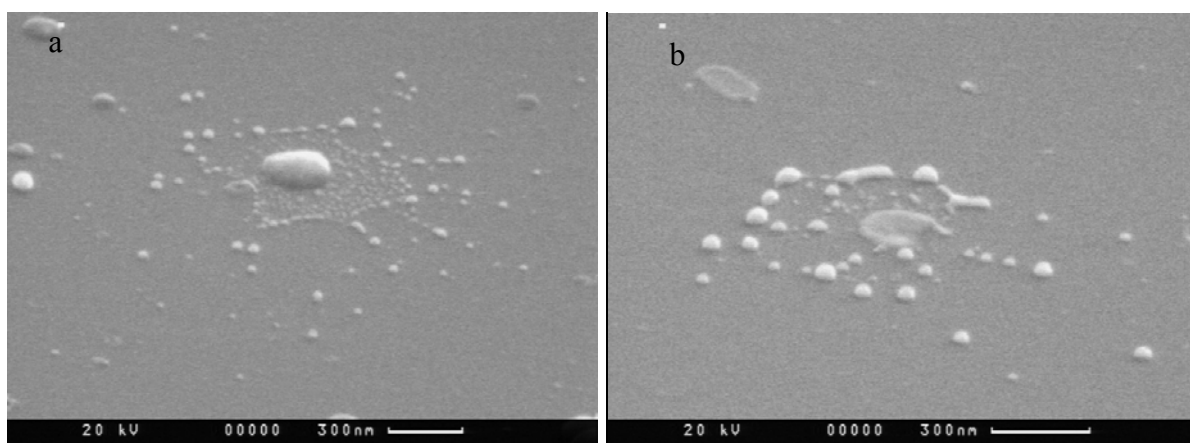


Рис. 3.8: СЭМ изображение подложек с частицами, формируемыми при зарядке микрокапель потоком электронов с максимальной энергией 2 кэВ.

При увеличении напряжения на ускоряющем электроде (Рис.3.1) до 3 кВ структура на подложке меняется (Рис.3.9). Частицы субмикронного и нанометрового размера не сконцентрированы вокруг более крупных, а равномерно распределены на подложке.

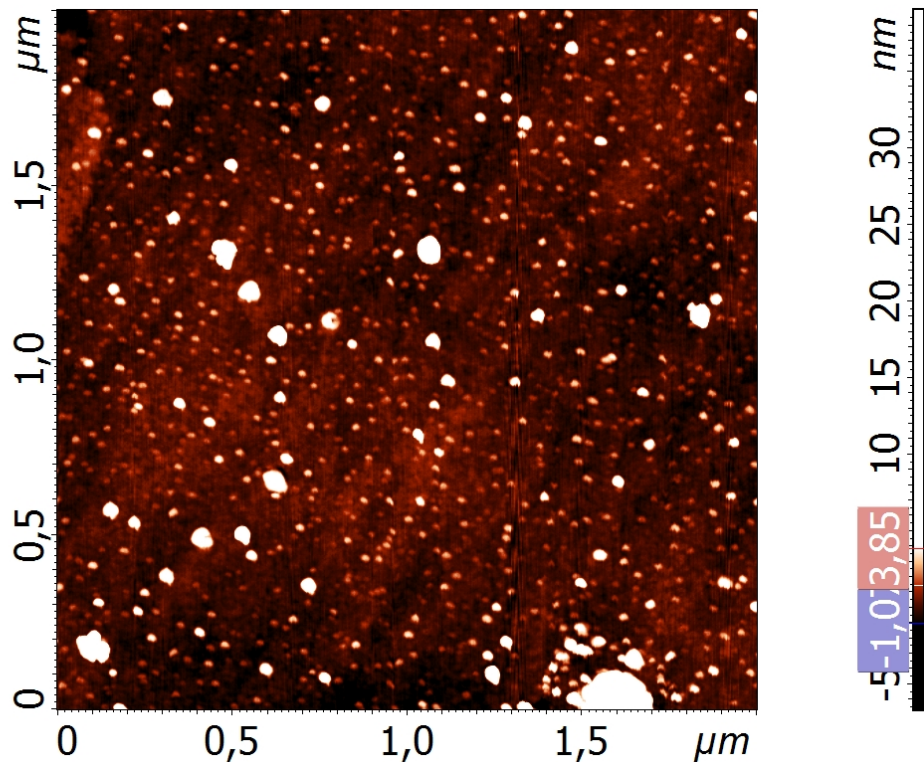


Рис. 3.9: Изображение пленки из частиц с дополнительной зарядой, полученное атомно-силовым микроскопом. Время нанесения 2 минуты.

Распределения частиц, генерируемых в системе электродиспергирования, для случая структуры, формируемой при эмиссии капель блоком генерации с их зарядением в блоке зарядки и деления, приведено на Рис.3.10. Распределение соответствует площадке 2 мкм на 2 мкм, приведенной на Рис.3.9.

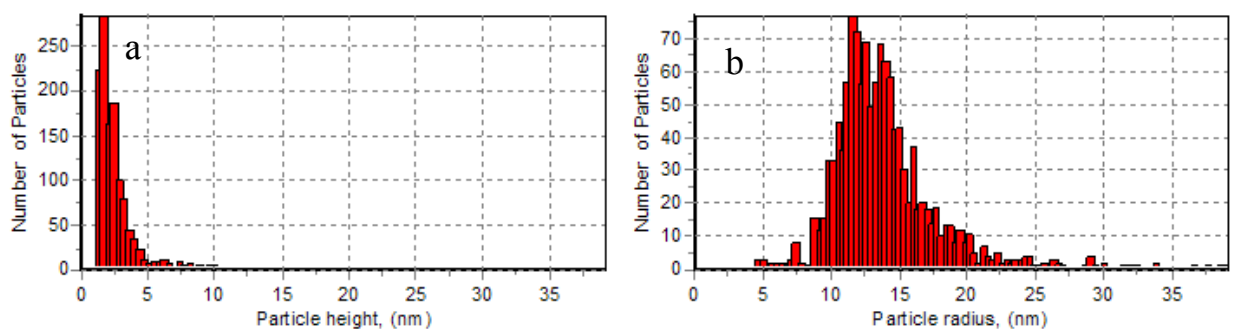


Рис. 3.10: Распределение частиц по высоте (a) и радиусу (b) в структуре из частиц, полученной в результате зарядения и деления капель.

В условии зарядения исходных микрокапель в потоке электронов количество микронных частиц на подложке резко уменьшается (Рис. 3.9), а частиц нанометрового размера увеличивается (Рис.3.10). Это является непосредственным свидетельством того, что во втором блоке происходит

заряжение и каскадное деление капель. Действительно, как показано в главе 2, образование частиц нанометрового размера из субмикронных капель не может происходить в один этап деления, для этого необходимо каскадное деление, включающее как минимум два этапа. Сопоставляя Рис. 3.7 и 3.10, видно, что зарядка и деление капель приводит к существенному ограничению количества частиц больших размеров, так что в итоговом распределении Рис.3.10 доминируют наночастицы. Средняя высота частиц: 2.6 нм, средняя плотность частиц $2.5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

Исследования показали, что оптимальными параметрами работы системы дополнительной зарядки капель являются напряжение 3 кВ на ускоряющем электроде (Рис. 3.1), ток на электроде 20 ± 2 мА, напряжение смещения на подложкодержателе 1.5 кВ и ток 6 ± 1 мА. Данные параметры токов обеспечивают зарядку капель при ограниченном разогреве подложки и ускоряющего электрода, при меньших токах частицы заряжаются менее эффективно, но при больших токах происходит нежелательный разогрев подложки и электрода. Напряжение 3кВ на электроде и 1.5 кВ на подложкодержателе обеспечивают эффективную зарядку капель при минимальном эффекте рассеяния частиц при осаждении на подложку.

Результаты диспергирования при напряжении на ускоряющем электроде 2 кВ свидетельствуют о том, что капли остаются устойчивыми. Однако силы кулоновского расталкивания на поверхности капель ослабляют силы поверхностного натяжения. Это приводит к тому, что при ударе капли о подложку, она не просто деформируется (сплющивается), а распадается на большое количество капелек, которые затвердевают и образуют характерные структуры (Рис 3.8 a,b). Необходимо отметить, что согласно результатам расчетов, приведенным в главе 2 потенциал неустойчивой медной капли радиусом 1 мкм равен 800 В. Тот факт, что напряжение на ускоряющем электроде (Рис.3.1) величиной 2 кВ оказывается недостаточно для зарядки капель до неустойчивого состояния вызвано двумя причинами. Во-первых,

критическая величина потенциала 800 В соответствует заряженной капле в вакууме, однако, в эксперименте капля эмитирует электроны, и в результате возникает пространственный заряд, который создает дополнительное электрическое поле. Электронам, которые заряжают каплю, требуется совершить работу как против поля, формируемого зарядом капли (800эВ), так и против поля пространственного заряда. Во-вторых, поток электронов из эмиссионной камеры в сторону экстрактора расширяется, и плотность потока падает. Капли при этом ускоряются. В результате условия «медленного» движения капель (2.29) и, соответственно, их зарядения до потенциала равного энергии электронов выполняются на выходе эмиссионной камеры, но могут не выполняться в области вблизи ускоряющего электрода. Но для зарядения капель до неустойчивого состояния необходима достаточная энергия электронов именно в области «медленного» движения капель. Вероятно, что напряжение 2 кВ не обеспечивает необходимой энергии электронов в области «медленного» движения капель, а в области достаточно высоких энергий плотность потока не обеспечивает условий зарядения, при которых время зарядки до потенциала сравнимого с энергией электронов много меньше, чем время смещения капли в область более горячих электронов.

При уменьшении плотности потока электронов, в котором происходит зарядение капель, на подложке формируются структуры, не имеющие качественных отличий от структур из частиц, эмитируемых блоком генерации микрокапель без зарядения их потоком электронов. Это согласуется с тем, что в условиях недостаточной плотности потока электронов капли не могут зарядиться из-за высокой вторичной электронной эмиссии.

Для исследования наночастиц, формируемых при электродиспергировании меди, методом просвечивающей электронной микроскопии частицы наносились на тонкую пленку Si_3N_4 .

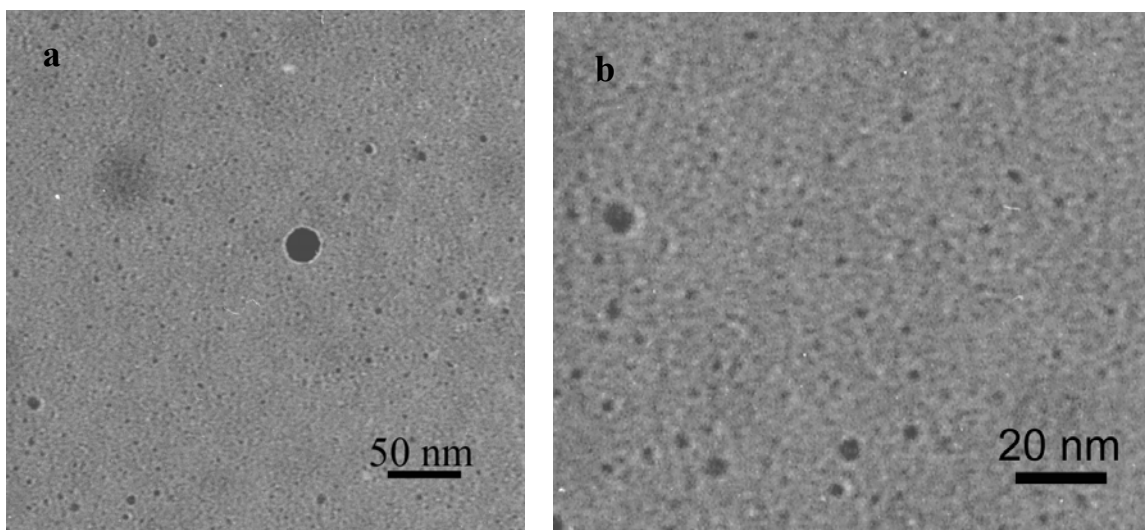


Рис. 3.11: Изображение пленки наночастиц полученное просвечивающим электронным микроскопом.

Результаты просвечивающей электронной микроскопии структур меди, полученных в процессе генерации, заряжения и деления микрокапель, приведены на Рис.3.11-3.13. Как видно на Рис.3.11b в структуре преобладают частицы размером менее 10 нм. Распределение частиц по размерам (Рис.3.12), полученное обработкой ПЭМ изображения, показывает, что средний размер частиц равен 2 нм при достаточно малой дисперсии размеров. Результаты Рис.3.12 хорошо согласуются с результатами АСМ, приведенными на Рис.3.10а.

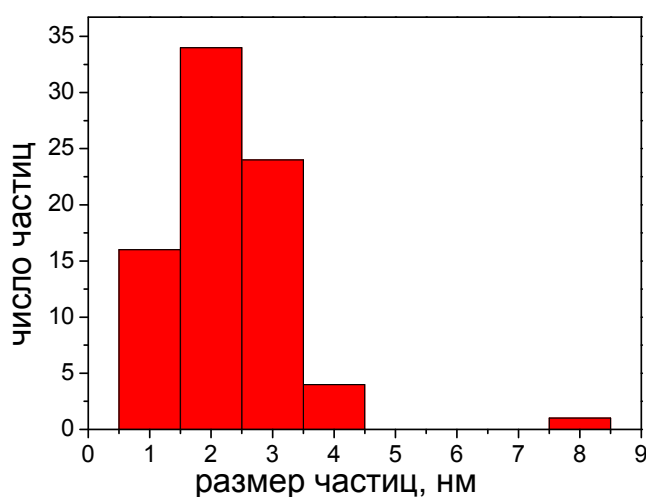


Рис.3.12: Распределение частиц по размеру, соответствующее Рис.3.11b.

Данные о состоянии металлических наночастиц были получены из анализа картин дифракции электронов на изготовленных структурах. Структуры помещались в камеру просвечивающего электронного

микроскопа Philips EM-420, и при прохождении пучка электронов через образец в дальнем поле наблюдались картины дифракции электронов. Полученные дифракционные картины имеют вид неструктурированного галло (Рис.3.13). Отсутствие колец, характерных для поликристаллических частиц, свидетельствует о том, что наночастицы имеют аморфную структуру.

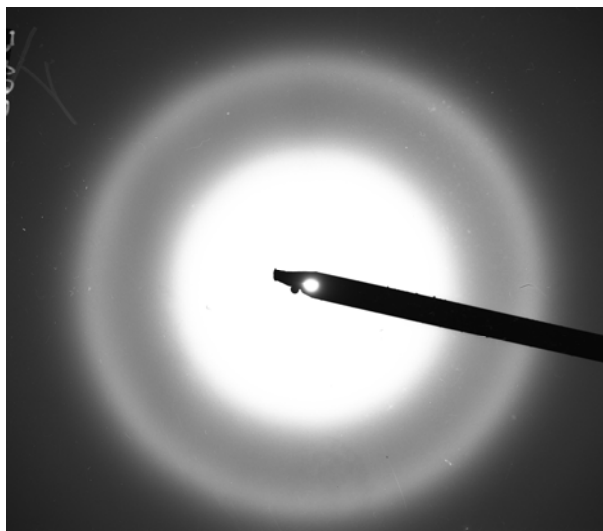


Рис.3.13: Картина дифракции электронов

Таким образом, экспериментально реализованная система электродиспергирования металлов потоком электронов позволяет получать аморфные наночастицы меди со средним размером 2 нм и малой дисперсией размеров.

По результатам проведенных исследований можно заключить, что квазинепрерывный процесс электродиспергирования металлов в потоке электронов, сопровождающийся генерацией микрокапель металла, их зарядением и каскадным делением с образованием капель нанометрового размера, приводит к образованию металлических наночастиц, имеющих аморфную структуру, при этом средний размер наночастиц зависит от природы металла. Данный процесс позволяет получать наночастицы на основе широкого круга металлов, в том числе тугоплавких.

Глава 4

Электрогидродинамическое распыление жидких дисперсий для формирования металл-полимерных нанокомпозитов

Одним из перспективных классов материалов являются металл-полимерные нанокомпозиты, в которых сочетаются свойства наночастиц металлов и полимеров. Интерес к этим материалам вызван перспективами их использования в различных областях техники, в частности, такие композиты, обладающие смешанной электронной и ионной проводимостью, рассматриваются в качестве активного материала высокоэффективных топливных элементов и литий-ионных аккумуляторов. Для получения металл-полимерных композитов используются различные методы: обработка полимерных пленок парами металлов, полимеризация различных металлсодержащих мономерных систем (см., например, [56–58] и ссылки в этих обзорах). Одним из перспективных методов получения металл-полимерных нанокомпозитов является метод электрогидродинамического распыления дисперсий на основе растворов полимеров, содержащих металлические наночастицы. Этот метод позволяет управлять структурными и электрическими свойствами материалов при высокой производительности их получения.

4.1 Метод формирования металл-полимерных композитов

Был разработан метод нанесения жидких дисперсий, позволяющий управлять структурными и электрическими параметрами образующегося металл-полимерного слоя [59,60]. Разработанный метод нанесения композитных слоев на различные носители основан на методе электрогидродинамического (ЭГД) распыления жидких дисперсий. Явление электродиспергирования проводящих жидкостей используется для создания потоков микрокапель в различных приложениях. В этом случае диспергирование проводящей жидкости происходит вследствие развития

капиллярной неустойчивости в сильном электрическом поле. Принципиальная схема установки, которая была разработана для формирования композитных слоев методом ЭГД диспергирования, приведена на Рис.4.1.

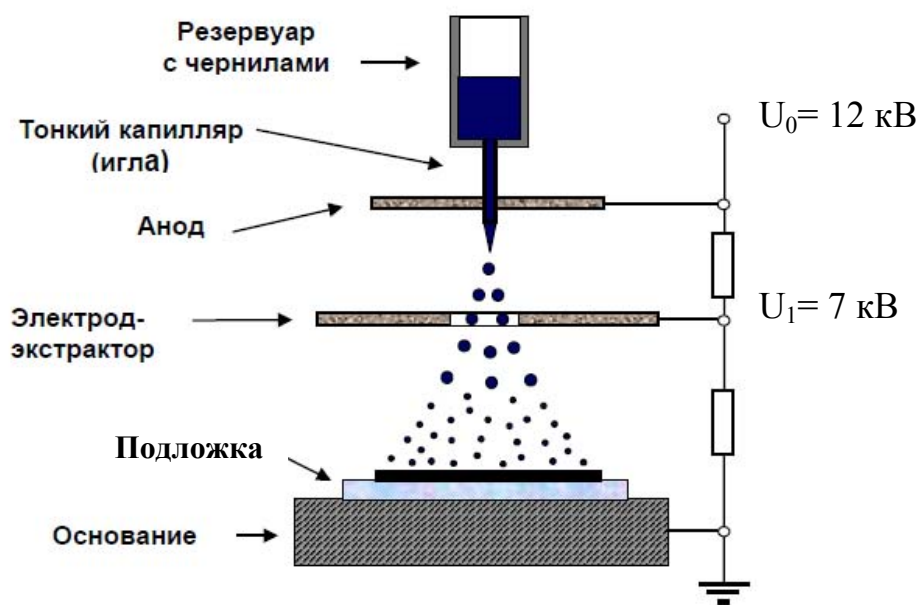


Рис. 4.1: Схема установки ЭГД диспергирования.

Дисперсия раствора полимера с металлическими частицами заливается в резервуар, из которого она подается в полую иглу с внутренним диаметром от 200 до 400 мкм. Игла контактирует с металлическим диском, являющимся анодом и находящимся под напряжением U_0 . Вторым электродом, создающим сильное электрическое поле на острие иглы, является диск с отверстием в центре – экстрактор. Экстрактор находится под напряжением U_1 , которое формируется омическим делителем напряжения. Катодом является основание, на котором расположена подложка. Температура основания в процессе нанесения составляет 70^0 С. Под действием высокого напряжения между иглой и экстрактором на поверхности жидкой дисперсии, вытекающей из иглы, развивается неустойчивость и формируется выступ конической формы. С вершины этого выступа эмитируется струя жидкости, которая распадается на заряженные капли. Размер капель определяется размером отверстия в игле, а также величинами напряжений U_0 и U_1 . От

разности величин U_0 и U_1 зависит также угол разлета потока капель. Поток заряженных капель формирует пространственный заряд, который может рассеивать и даже запирает микрокапли. Для того, чтобы под действием пространственного заряда микрокапли не возвращались на экстрактор, а осаждались на подложку, необходимо создать внешнее электрическое поле, превосходящее поле пространственного заряда. Такое поле создается напряжением U_1 .

В данной работе наноструктуры из металл-полимерных композитов разрабатывались в первую очередь для создания на их основе воздушно-водородных топливных элементов (ТЭ) [67-70]. Многочисленные исследования воздушно-водородных топливных элементов показали, что их эффективность в значительной степени зависит от структурных особенностей композитных слоев. Основной причиной такой зависимости является необходимость осуществления эффективного транспорта электронов и протонов, что требует формирования независимого контакта наночастиц металлического катализатора с материалами, обладающими электронной и ионной проводимостями. Влияние структуры композитных слоев на параметры ТЭ обусловлено также тем, что должны быть обеспечены как свободный подвод газов к катализатору, так и отвод молекул воды [67]. Одновременное выполнение этих требований возможно лишь при низком газовом сопротивлении диффузионных каналов композитного слоя и при оптимальной структурной организации сетки углеродных наночастиц и полимерного материала, формирующих остов этих слоев. Кроме того, важной задачей оптимизации конструкции топливных элементов является снижение сопротивления интерфейсных областей, особенно это касается контактов композитного слоя с мембраной.

Традиционно в качестве катализатора для ТЭ используются наночастицы платины, электронная проводимость композитных слоев ТЭ обеспечивается углеродными наночастицами, а протонная проводимость обеспечивается протонпроводящим полимером. В состав исходной

дисперсии для получения композитов входили следующие компоненты: спиртовой раствор протонпроводящего полимера (Nafion), наночастицы платины на углеродном носителе, в некоторых случаях добавлялись углеродные нанотрубки (УНТ). Эта система рассматривается как модельная; получаемые композиты используются в качестве активных слоев топливных элементов, при этом в качестве носителя композитных слоев используется протонпроводящая мембрана.

Параметры электродиспергирования выбирались исходя из следующих требований: а) для минимизации влияния спирта на поверхность протонпроводящих мембран размер капель не должен превышать 30 мкм, б) равномерное нанесение композитного материала обеспечивается, если угол разлета потока капель меняется в пределах от 40° до 60°, в) рассеяние капель под действием пространственного заряда мало и все капли осаждаются на подложку.

При разности потенциалов $U_0 - U_1 < 5$ кВ диспергирование происходит в режиме узконаправленного потока капель. На подложке формируется неоднородный слой малой площади с высокой концентрацией материала в центре (Рис.4.2).

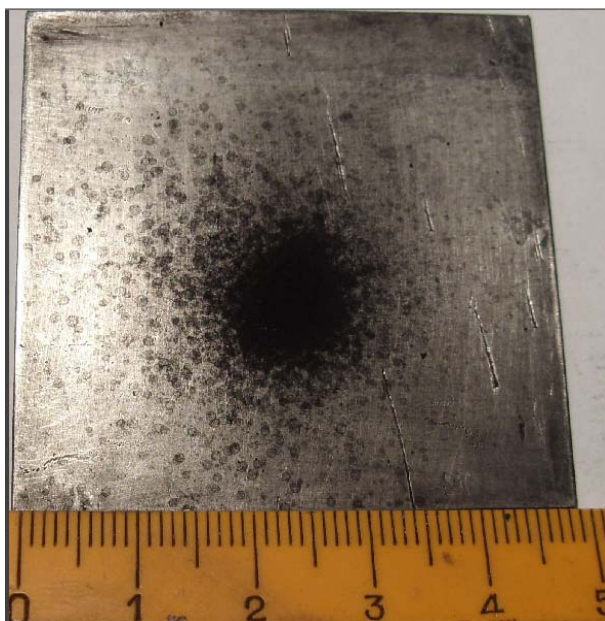


Рис. 4.2: Фотография композитного слоя, формируемого в режиме узконаправленного потока капель.

В экспериментах было установлено, что при разности потенциалов $U_0 - U_1 > 6$ кВ диспергирование происходит в так называемом режиме мультиструйного потока капель. В этом режиме на конце капилляра образуется несколько эмиссионных конусов, каждый конус создает свой поток капель [22,23]. На подложке формируется слой большой площади, однако, потоки капель с разных эмиссионных конусов плохо перекрываются. В результате слой получается неоднородным (Рис.4.3).

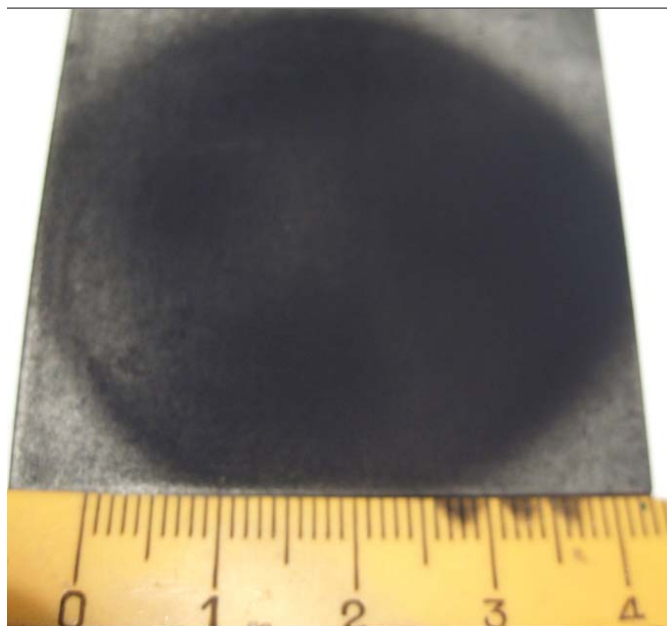


Рис. 4.3: Фотография композитного слоя, формируемого в режиме мультиструйного потока капель.

Когда диспергирование осуществлялось в условиях $5\text{кВ} < U_0 - U_1 < 6$ кВ на конце капилляра формировался только один эмиссионный конус. При этом поток капель имеет широкую диаграмму направленности, и на подложке формируется однородный слой достаточной площади (Рис.4.4). Напряжение $U_1 = 7$ кВ создает внешнее электрическое поле, превосходящее поле пространственного заряда капель.

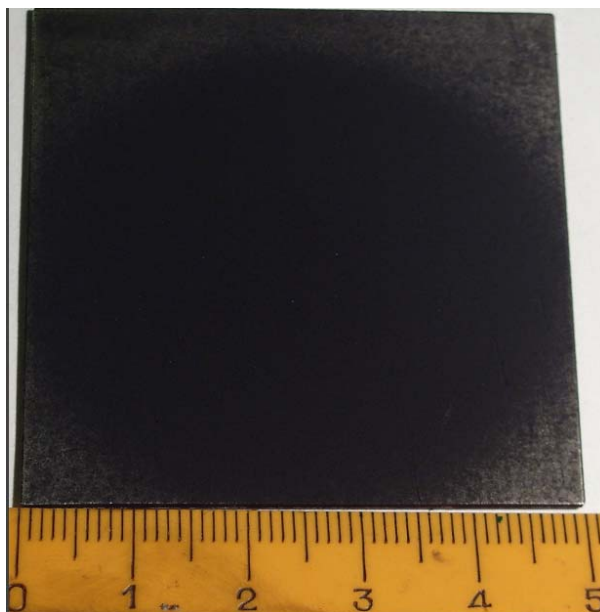


Рис. 4.4: Фотография каталитического слоя, формируемого в режиме широкого потока капель.

Таким образом, необходимые условия формирования наноструктур металл-полимерных композитов методом электрогидродинамического диспергирования выполняются при $U_0 = 12$ кВ и $U_1 = 7$ кВ.

4.2 Структурные свойства металл-полимерных композитов

Структурные свойства металл-полимерных композитов, полученных методом ЭГД распыления, исследовались с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Микрофотография поверхности композитного слоя на основе платинированного углеродного порошка марки Е-ТЕК с 20%-м содержанием наночастиц платины приведена на Рис. 4.5. Слой состоит из крупных образований (агрегатов) размером в несколько микрон, состоящих из отдельных углеродных частиц размером 100 нм.

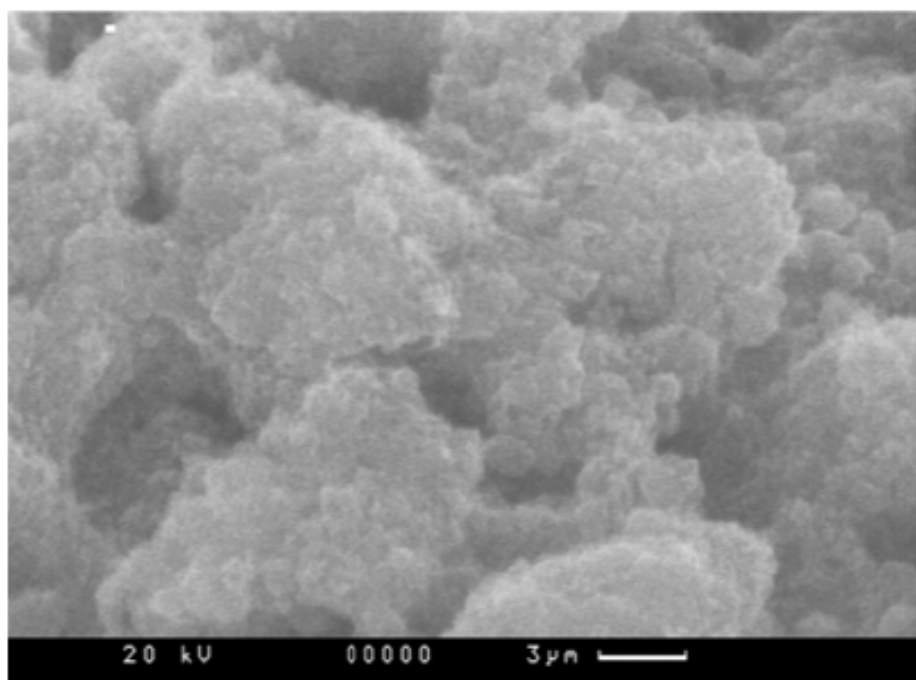


Рис. 4.5: Морфология поверхности композитного слоя, формируемого методом электродиспергирования.

Было обнаружено, что добавление углеродных нанотрубок в состав распыляемой дисперсии приводит к разрыхлению формируемого композитного слоя. Как видно на Рис.4.6, степень пористости слоя хорошо контролируется выбором относительной массы нанотрубок в составе исходной дисперсии. Углеродные нанотрубки образуют сеть, которая формирует «каркас» пористого нанокompозитного слоя, а наночастицы платины на углеродном носителе выстраиваются преимущественно вдоль сетки нанотрубок. Такая структура обеспечивает как свободный подвод газов к катализатору, так и отвод молекул воды.

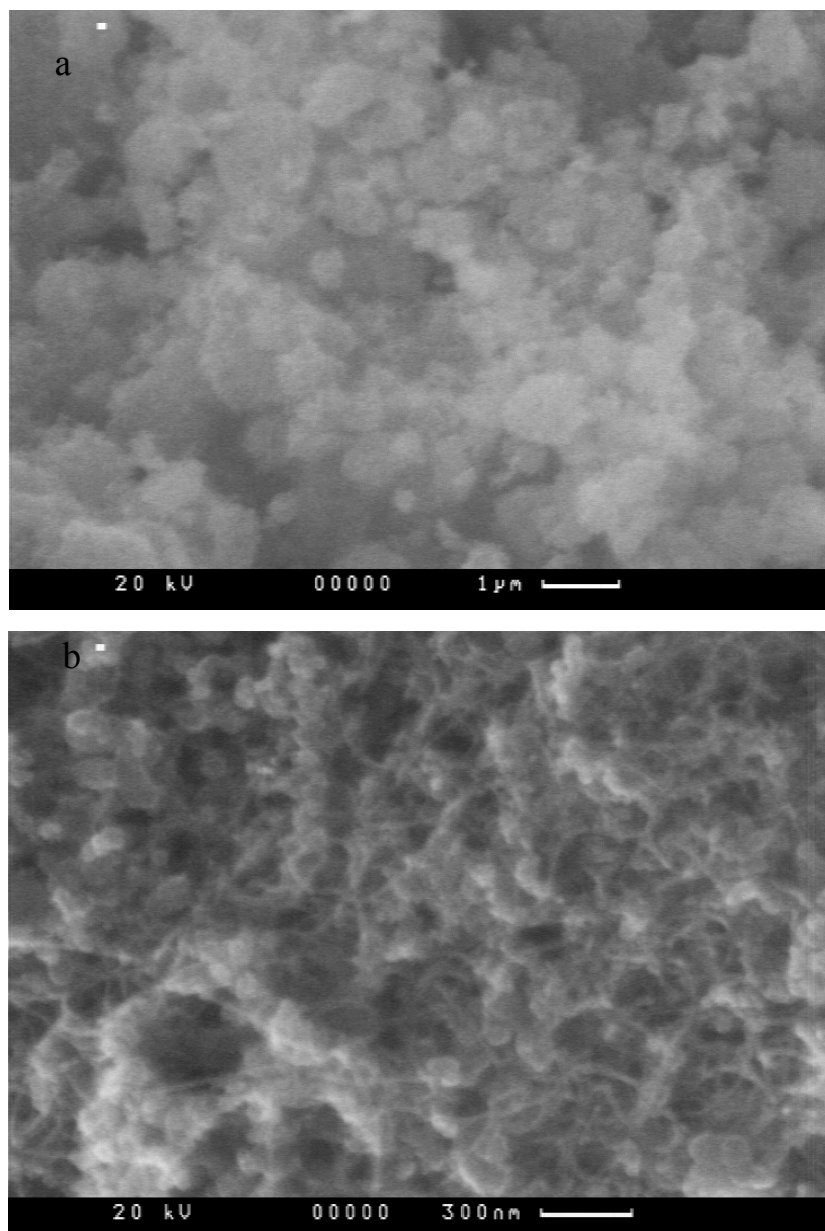


Рис.4.6: Морфология поверхности композитных слоев, полученных ЭГД распылением без добавления УНТ (a) и с добавлением 20% УНТ (b) в исходную дисперсию.

4.3 Электрические свойства металл-полимерных композитов

Электрические свойства полученных металл-полимерных композитов исследовались с помощью АСМ в режиме сканирующей резистивной микроскопии [61]. Метод позволяет выявлять с нанометровым разрешением области с преобладанием электронной или ионной проводимости [61-63]. Метод основан на том, что зонд АСМ построчно сканирует поверхность образца, и при этом исследуется топография поверхности. При сканировании измеряется ток, протекающий через область контакта, в результате

синхронно с топографией снимается картина распределения проводимости поверхности. Схема эксперимента показана на Рис. 4.7.

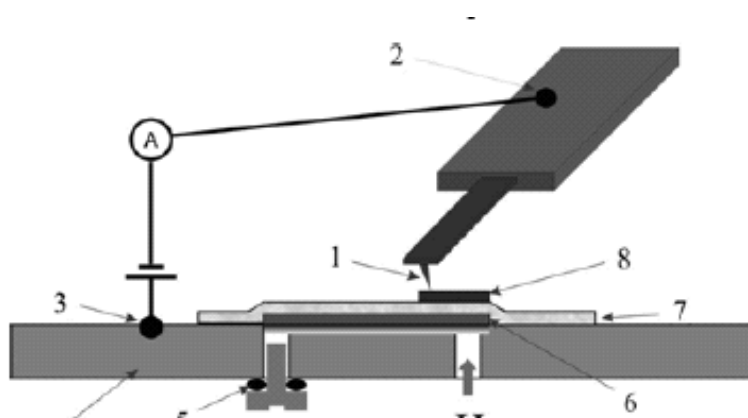


Рис.4.7: Схема исследования свойств композита с помощью АСМ микроскопии

*каталитическим слоем, осажденным на полусборку ГЭ:
1 – зонд АСМ; 2 – контакт к проводящему чипу с кантилевером; 3 – контакт к проводящему держателю образца; 4 – держатель образца; 5 – клапан регулировки потока водорода; 6 – анодный катализатор на газораспределительном слое, 7 – протонпроводящая мембрана, 8 – катодный катализатор – составные части образца*

При исследовании ионной проводимости металл-полимерные композиты наносятся на протонпроводящую мембрану (Nafion), на обратной стороне которой присутствует каталитический слой наночастиц платины. Подача водорода на каталитический слой ведет к тому, что на катализаторе молекулы водорода диссоциируют и теряют электроны. За счет того, что мембрана обладает высокой ионной проводимостью и низкой электронной проводимостью, протоны с анода проводятся через мембрану и поступают к слою исследуемого металл-полимерного композита. На поверхности композитных слоев, осажденных на протонпроводящую мембрану с каталитическим слоем на обратной стороне, анализ АСМ-данных позволяет локализовать места с преобладанием электронной либо ионной проводимости. На Рис. 4.8 показаны результаты *in situ* атмосферного исследования протонпроводящих областей композитных слоев. Исследовался композитный слой с 30 % полимерной компоненты. С одного и того же участка поверхности металл-полимерных слоев были получены данные

топографии рельефа и токовые изображения. Измерения велись в атмосферных условиях в режиме прерывистого контакта при разности потенциалов зонд-анод +1,5В. Через анодный каталитический слой, который сформирован на обратной стороне протонпроводящей мембраны, пропускаться либо поток воздуха (Рис. 4.8, а и b), либо поток водорода (Рис. 4.8с и d). Почти все особенности рельефа на Рис. 4.8а наблюдаются и на Рис. 4.8с. В токовом изображении, измеренном при пропускании потока воздуха (Рис. 4.8b), светлые области маркируют хорошо проводящие места частиц платины на углеродных гранулах, слабо покрытых полимером. Эти места отвечают за электронную проводимость композитного слоя. Видно, что на исследованном участке лишь часть, примерно треть поверхности, проводящая. При замене потока воздуха на поток водорода практически вся поверхность катода становится активной, хорошо проводящей (Рис. 4.7d). Одновременно в несколько раз возрастает и уровень проводимости. Сопоставление изображений на Рис. 4.7b и 4.7d позволяет сделать вывод, что активные области с ионной проводимостью занимают более половины поверхности катода.

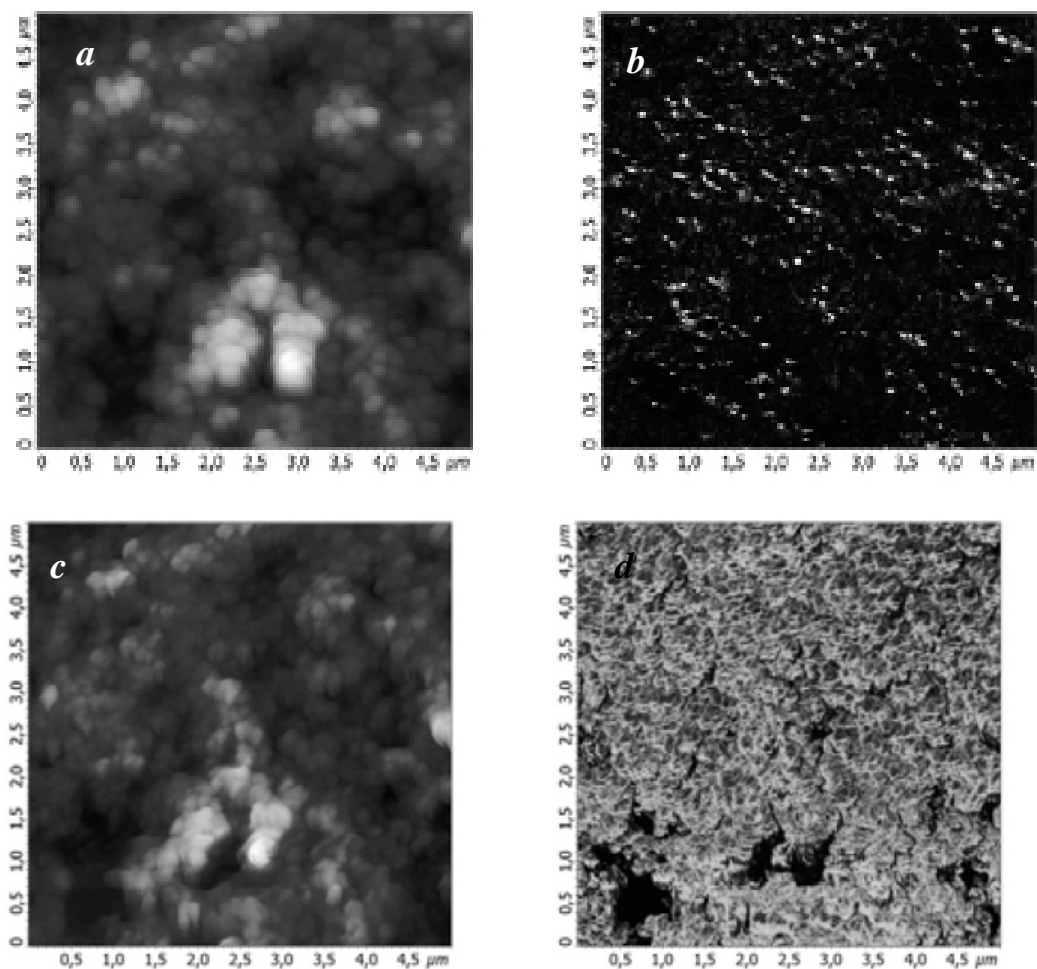


Рис.4.8: АСМ-топография рельефа и одновременно измеренное токовое изображение практически одного и того же участка поверхности катода, полученные при пропускании через анодный газораспределительный слой либо потока воздуха, (а) и, соответственно, (b), либо потока водорода, (с) и, соответственно, (d). Перепад высот рельефа топографии: 0-1,15 мкм (а), 0-1,2 мкм (с). Перепад значений тока: 0-36 нА (b), 0-116 нА (d)

На Рис. 4.9 приведены результаты анализа данных *in situ* АСМ-исследования протонной проводимости композитных слоев, отличающихся содержанием полимерной компоненты. По оси ординат отложен параметр нормированного значения отношения разности средних токов I_H при включенном и I_B при выключенном потоке водорода. Параметр нормированного значения отношения разности средних токов мал при отсутствии эффекта водорода и стремится к единице при максимальном эффекте. Пик в области 32 % хорошо согласуется с зависимостью плотности мощности топливного элемента от % содержания протонпроводящего полимера в композитном слое [60].

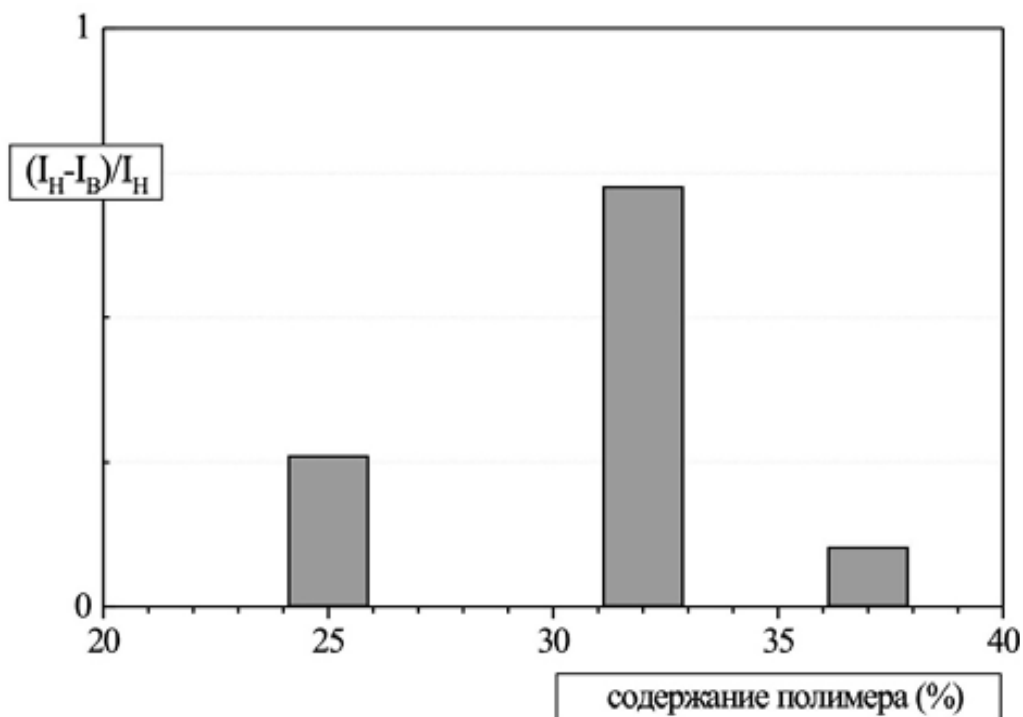


Рис.4.9: Зависимость параметра $(I - I_B/I_H)$ от % содержания полимера в композитном слое.

4.4 Оптимизация параметров металл-полимерных композитов

Оптимизация свойств металл-полимерных композитов проводилась по ряду параметров:

- по концентрации УНТ в исходной дисперсии,
- по концентрации (и типу) протон-проводящего полимера (Nafion, МФ4-СК),
- по содержанию наночастиц Pt в композитных слоях.

Содержание наночастиц Pt в слоях измерялось методом фотометрического анализа [64, 65]. Испытания мембран с нанесенными на них композитными слоями проводились в стандартных ячейках фирмы Heliocentris (марка 12E-W MEA), предназначенных для тестирования топливных элементов. В этих ячейках образец устанавливается между двумя жесткими пластинами корпуса и работает в условиях сжатия. Сухой водород, влажность которого не превышала 5%, продувался через ячейку с анодной стороны мембранно-электродного блока при комнатной температуре. Воздух, влажность которого варьировалась в пределах 40–50%, подавался с катодной

стороны также при комнатной температуре. Избыточное давление водорода и воздуха не превышало 0.01 атм.

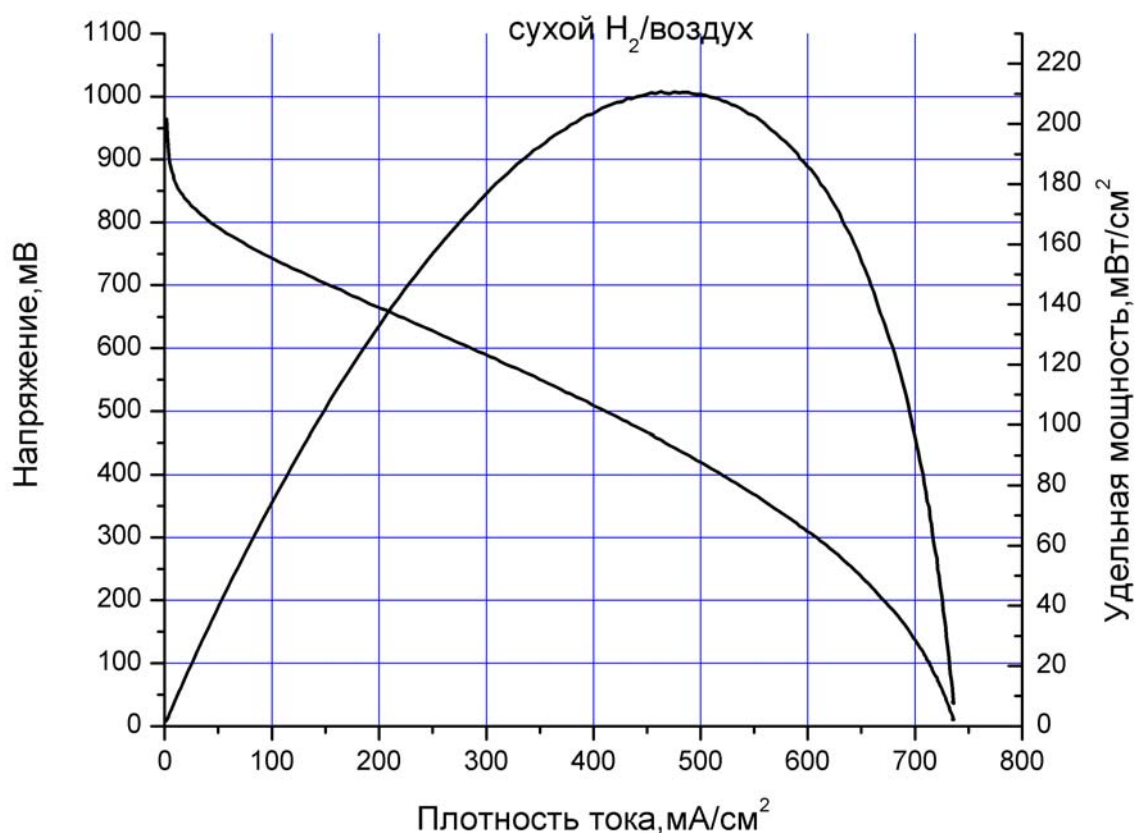


Рис.4.10: Характеристики ТЭ на основе получаемых металл-полимерных композитов

Исследования показали, что получаемые металл-полимерные композиты могут использоваться в качестве активных слоев мембранно-электродных блоков (МЭБ) топливных элементов. При этом оптимальными свойствами (пористость, электронная и ионная проводимость, каталитическая активность наночастиц Pt) обладают композиты, полученные из спиртовой дисперсии, содержащей, помимо платинированного углерода, 25% протон-проводящего полимера и 10% УНТ. Удельная мощность оптимизированных МЭБ, работающих в режиме подачи воздуха на катод и водорода на анод, при комнатной температуре превышает 210 мВт/см² (Рис.4.10). Сравнение параметров, полученных МЭБ с аналогами, показывает, что в целом они не уступают лучшим зарубежным образцам, а в

случае работы при комнатной температуре превосходят их [66-70]. Так, удельная мощность МЭБ со сравнимой площадью (4.8 см^2), изготовленных фирмой BASF Fuel Cell Incorporation при комнатной температуре не превышала 120 мВт/см^2 .

Заключение

В диссертации получены следующие основные результаты:

1. Разработан источник металлических капель микронных и субмикронных размеров, работа которого основана на плавлении поверхности металла потоком электронов, ускоряемых внешним электрическим полем, которое одновременно возбуждает электрокапиллярную неустойчивость расплава.
2. Построена физическая модель, с помощью которой проведен анализ процесса заряжения и каскадного деления металлических капель в потоке электронов. Показано, что в потоке моноэнергетичных электронов с энергией выше 5 кэВ можно заряжать до порога неустойчивости и в результате каскадного деления диспергировать без остатка исходные капли металлов размером $5 \div 20$ мкм. Для более мелких капель, $0.1 \div 1$ мкм, многократное деление в моноэнергетичном потоке электронов невозможно из-за нагрева, который ведет к усилению термоэлектронной эмиссии и препятствует заряжению этих капель до неустойчивого состояния.
3. Показано, что заряжение микрокапель металлов в потоке электронов и их каскадное деление до нанометрового размера осуществляется при плотности потока электронов не менее 30 мА/см^2 , при условии, что энергия электронов в потоке возрастает вдоль направления движения микрокапель до величины не менее 3 кэВ.
4. Предложена и экспериментально реализована система электродиспергирования металлов потоком электронов, с помощью которой получены аморфные наночастицы меди со средним размером 2 нм и малой дисперсией размеров.
5. Проведены исследования процесса электрогидродинамического распыления жидких дисперсий для формирования металл-полимерных

композитов. Показано, что структурными и электрическими свойствами композитов можно управлять выбором состава исходной дисперсии и параметров процесса. При использовании металл-полимерных композитов в качестве активных слоев топливных элементов получена величина удельной мощности 210 мВт/см^2 при комнатной температуре.

Публикации автора по теме по теме диссертации

[A1] Горохов М.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Томасов А.А., Зеленина Н.К., Гуревич С.А., Электродиспергирование спиртовых растворов платиновой черни для формирования высокопористых каталитических слоев водородных топливных элементов // Альтернативная энергетика и экология, т.10 страницы: 26-29 (2008)

[A2] Гуревич С.А., Горохов М.В., Зеленина Н.К., Кожевин В.М., Терукова Е.Е., Томасов А.А., Оптимизация мембранно-электродных блоков на основе полимерно-электролитных мембран для топливных элементов // Письма ЖТФ, т.35(20), страницы: 27-33 (2009)

[A3] Анкудинов А.В., Гущина Е.В., Гуревич С.А., Кожевин В.М., Горохов М.В., Коньков О.И., Терукова Е.Е., Титков А.Н., Атомно-силовая микроскопия компонентов топливных элементов // Альтернативная энергетика и экология, т.10 страницы: 30-35 (2008)

[A4] Горохов М.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А. Электрогидродинамическое диспергирование металлов с использованием электронно-лучевого нагрева // ЖТФ, т.78(9) страницы: 46-51 (2008)

[A5] Кожевин В.М., Горохов М.В., Явсин Д.А., Дементьев П.А., Гуревич, С.А., Стабилизация процесса электрогидродинамического диспергирования металлов с электронно-лучевым нагревом // Письма ЖТФ, т.36(7) страницы: 96-102 (2010)

[A6] Горохов М.В., Разработка нового метода формирования гранулированных пленок с высокой плотностью упаковки металлических наночастиц // Инновации, вып. II, с. 137 (2009)

[A7] Гуревич С.А., Горохов М.В., Зеленина Н.К., Кожевин В.М., Терукова Е.Е., Томасов А.А., Оптимизация характеристик каталитических слоев

мембранно-электродных блоков (200 мВт/см^2 , 20^0С) на основе полимерных протонопроводящих мембран для топливных элементов // Физические проблемы водородной энергетики, 5-я Российская конференция, СПб, Россия, стр. 118-119, (2009).

[A8] С.А. Гуревич, М.В. Горохов, Н.К. Зеленина, В.М. Кожевин, Е.Е. Терукова, А.А. Томасов, Мембранно-электродные блоки с высокой удельной мощностью (200 мВт/см^2 , 20^0С) для твердополимерных топливных элементов // 3 Международный симпозиум по Водородной энергетике, Москва, стр. 44-48, (2009).

Автор выражает благодарность своему научному руководителю С. А. Гуревичу. Большое влияние на работу в лаборатории полупроводниковой квантовой электроники всегда оказывало общение с сотрудниками лаборатории, их внимание и постоянная поддержка.

Также я признателен сотрудникам ФТИ им. А. Ф. Иоффе, которые помогли мне в исследовании свойств формируемых наноструктур.

Я благодарен В. М. Кожевину, Д. А. Явсину, С. И. Трошкову, В. М. Бусову, А. В. Анкудинову, А. А. Ситниковой, А. А. Томасову, Н. К. Зелениной и П. А. Дементьеву.

Список литературы

1. Granulated metal nanostructure deposited by laser ablation accompanied by cascade drop fission/ V. M. Kozhevin, D. A. Yavsin, V. M. Kouznetsov et al.// J. Vac. Sci. Technol. B. – 2000.– V.18. – P.1402
2. Eric R Lee. Microdrop Generaion. – CRC PRESS, N.Y. 2002
3. Grant N. J. Rapid solidification of metallic particulates// J.Metals, Jan. 1982
4. Beddow J. K.The Production of Metal Powders by Atomization. – Philadelphia, PA: Heyden and Sons Ltd., 1978
5. Lavernia E. J., Wu Y. Spray Atomization and Deposition. – J.Wiley &Sons, 1996
6. Jaworek A. Micro- and nanoparticle production by electro spraying// Powder Technology –2007. – V.176 – Pp. 18-35
7. Mahoney J. F., Taylor S., Perel J. Fine powder production using electrohydrodynamic atomization// IEEE Trans. Ind. Appl. –1987. –V. IA-23 – P.197
8. Production of monodisperse charged metal particles by harmonic electrical spraying/ Bollini R., Sample S.B., Seigal S.D., Boarman J.W.// J. Colloid Interface Sci. –1975. – V.51, no. 2, –Pp. 272-277
9. V.V. Vladimirov, V.E. Badan, V.N. Goshkov, I.A. Soloshenko, Liquid metal microdroplet source for deposition purposes// Appl. Surf. Sci. –1993.– V. 65/66, no.14 – Pp. 1-12
10. M. Lohmann, H. Kirsch, A. Schmidt-Ott, High pressure assisted electrostatic atomization of liquid metals// J. Aerosol Sci. –1996. –V. 27, Suppl. 1 – Pp. 185-186
11. M. Lohmann, H. Beyer, A. Schmidt-Ott, Size and charge distribution of liquid metal electro spray generated particles// J. Aerosol Sci. –1997. – V.28, no.Suppl. 1– Pp. 349-350

12. Arnold P.G. Observations on electrohydrodynamic atomization (EHDA) of liquid metals// Inst. Phys. Conf. Ser. No. 118;"8th Int. Conf. Electrostatics '91" (Oxford 1991) pp. 241–246.
13. Arnold P.G., Balachandran W. Studies of a liquid metal atomizer producing thin coatings and membranes// Electrostatics, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 143 (York 1995) Pp. 283-288
14. D'Cruz C., Pourrezaei K. Ion cluster emission and deposition from liquid gold ion sources// J. Appl. Phys. –1985. –V.58, no.7– Pp. 2724-2730
15. Гасанов И. С. О генерации ионов и микрокапель в эмиттерах на проводящей жидкости// Письма в ЖТФ –1999. – Т.25, №17– С. 23-28
16. Droplet emission in liquid metal ion sources/ Wagner A., Venkatesan T., Petroff P. M., Barr D.// J. Vac. Sci. Technol. B. – 1981. –V.19, no.4 – Pp.1186-1189
17. Investigation of the liquid metal ion source cluster beam constituents and their role in the properties of the deposited film/ Francois M., Pourrezaei K., Bahasadri A., Nayak D. // J. Vac. Sci. Technol. B. – 1987.– V.5, no.1– Pp.178-183
18. Gold nanograins deposited from a liquid metal ion source/ Vieu C., Gierak J., David C. et al. // Microelectronic Engineering. – 1997. – V.35– Pp.349-352
19. Шевченко С. И. О потенциале образования конусного мениска проводящей жидкости в электрическом поле// Ж. техн. физики. –1990. – Т.60, №2 – С. 54-58
20. Электрогидродинамическое диспергирование металлов с использованием электронно-лучевого нагрева/ Горохов М.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А.// Ж. техн. физики. – 2008. – Т.78, № 9 – С. 46-51
21. Стабилизация процесса электрогидродинамического диспергирования металлов с электронно-лучевым нагревом/ Кожевин В.М., Горохов М.В., Явсин Д.А. и др. // Письма ЖТФ– 2010. – Т.36, №7 – С. 96-102
22. Cloupeau M., Prunet-Foch V. Electrohydrodynamic spaying modes: a critical review// J. Aerosol. Sci. – 1994. – Vol.25, no.6 – Pp. 1021-1026

23. Chen D.-R., Pui D., Kaufman Y.H. Electrospraying of conducting liquids for monodisperse aerosol generation in the 4 nm to 1.8 μm diameter range// *J. Aerosol Sci.* – 1995. – V.26, no.6. – Pp.963–977
24. Spraying modes in coaxial jet electro spray with outer driving liquid/ X. Chen, L. Jia, X. Yin, and J. Cheng // *Physics of Fluids.*– 2005 – V. 17, no. 3.– P. 032101
25. Vonnegut B., Neubauer R. L. Production of monodisperse liquid particles by electrical atomization// *J. Coll. Sci.* – 1952. – V. 7, no.6 – Pp. 616-622
26. Бураев Т. К., Верещагин И. П., Пашин Т. М. Исследование процессов распыления жидкостей в электрическом поле// *Сильные электрические поля в технологических процессах.* – М.: Энергия, 1979. – Вып. 3. –С. 87-105
27. Григорьев А. И., Ширяева С.О. Параметры электростатического распыливания жидкости// *Изв. АН СССР. МЖГ.* – 1988. – Т.2. – С. 5-13
28. Grigor'ev A. I., Shir'aeva S.O. Mechanism of electrostatic polydispersion of liquid// *J.Phys.D: Appl.Phys.* – 1990 – V.23.– Pp. 1361-1370
29. Григорьев А. И., Ширяева С.О. Электрогидродинамические аспекты функционирования жидкометаллических источников ионов// *Ж. техн. физики.* – 1992. – Т. 62, №. 12.– С. 9-20
30. Григорьев А. И., Ширяева С.О. Капиллярные неустойчивости заряженной поверхности капель и электродиспергирование жидкостей// *Механика жидкости и газа.* – 1994. – Т3. – С.3-24
31. Taylor G. E. Disintegration of water drops in an electric field// *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A.* – 1964. – V. 280. – P. 383
32. Latham J. The mass loss of water drops falling in electric fields// *Quart. J. R. Met. Soc.* –1965. – V.91, no.387. – P.87-91
33. Roulleau M., Desbois M. Study of evaporation and instability of charged water droplets// *J. Atmos. Sci.* – 1972. – V.29, no.3. –Pp. 565-569
34. Григорьев А. И., Синкевич О. А. К механизму развития неустойчивости капли жидкости в электрическом поле// *Изв. АН СССР. МЖГ.* – 1985. – Т.6 – С.10-15

35. Стаханов И. П. Об устойчивости шаровой молнии// Ж. техн. физики. – 1974. – Т. 44, №7. – С.1374-1379
36. Григорьев А. И., Ширяева С.О. Закономерности рэлеевского распада заряженной капли// Ж. техн. физики. – 1991. – Т.61, №.3. – С. 19-28
37. Schweizer J. W. , Hanson D. N. Stability limit of charged drops// J. Coll. and Interface Sci. – 1971. – V.35, no.3. – Pp. 417-423
38. Бронштейн И. М., Фрайман Б. С. Вторичная электронная эмиссия. – М., 1969
39. Chylinski S. Magnetic spectra of secondary electron from silver// Phys.Rev. – 1932. – V.42. – Pp.393-399
40. Petry R. L. Secondary electron emission from tungsten, copper and gold// Phys.Rev. – 1926.– V.28. – Pp.362-366
41. Хлебников Н. С., Налимов В. В. Вторичная электронная эмиссия// УФН – 1936. – Т.XVI, Вып. 4. – С. 467-504
42. Brophy J. J. Secondary emission from liquid metal surface// Phys. Rev. – 1951. – V.83. – Pp. 534-536
43. Wooldridge D. E. Temperature effects on the secondary emission from pure metals// Phys. Rev. – 1940.– V.58. – Pp. 316-321
44. Richardson O.W. The Emission of Electricity from Hot Bodies. – London: Longmans 1916
45. Добрецов Л. Н., Гомоюнова М. В. Эмиссионная электроника. – М., 1966.
46. Кудинцева Г. А. Термоэлектронные катоды. – М.-Л. «Энергия», 1966.
47. Schottky, W., Uber kalte und warme Elektronenentladungen// Zeitschrift fur Physik a Hadrons and Nuclei. – 1923. – V.14, no.63. –Pp. 63–106
48. Orloff, Jon. Schottky emission// Handbook of Charged Particle Optics (2 ed.). – CRC Press., 2008 – Pp. 5–6
49. Елинсон М. И., Васильев Г. Ф. Автоэлектронная эмиссия. – М., 1958.
50. Fowler R. H., Nordheim L. Electron emission in intense electric fields// Proc. Roy. Soc. ser. A – 1928. – V. 119, no. 781. – P. 173

51. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. К: Наукова думка 1981.– С.338
52. Xi Chen, Ji Chen and Yandan Wang. Heat transfer from a rarefied plasma flow to a metallic particle with high surface temperature// J. Phys. D: Appl. Phys. – 1994. –V. 27. – Pp. 1637-1645
53. Таблицы физических величин: Справочник. Ред. И. К. Кикоин. – М. Атомиздат 1976
54. Пылевая плазма// Фортов В. Е., Храпак А. Г., Храпак С. А. и др.// УФН–2004. – Т.174, № 5. – С.495-541
55. Yunming C., Ming Li, A new model for the floating potential of fine particles in plasma// J. Phys. D Appl. Phys. – 1993. – V26. – Pp.1007-1010
56. Ciardelli F., Tsushida E., Woehrle D. Macromolecule–Metal Complexes. – Berlin; Heidelberg, 1996.
57. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М., 2000.
58. Нанокпозиционные металлолимерные пленки: сенсорные, каталитические и электрофизические свойства/Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Потапов В.К. и др.// Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. – 2001–Т.42, №5. – С.325-331
59. Электродиспергирование спиртовых растворов платиновой черни для формирования высокопористых каталитических слоев воздух-водородных топливных элементов /Горохов М. В., Кожевин В. М., Явсин Д. А. и др.// Альтернативная энергетика и экология. – 2008. – Т.10. – С. 26-29
60. Оптимизация мембранно-электродных блоков на основе полимерно-электролитных мембран для топливных элементов/ Гуревич С. А., Горохов М. В., Зеленина Н. К. и др.// Письма ЖТФ – 2009. –Т.35, №20. – С. 27-33
61. Атомно-силовая микроскопия компонентов топливных элементов/ Анкудинов А.В., Гущина Е.В., Гуревич С.А. и др.// Альтернативная энергетика и экология. – 2008. –Т.10, №66. – С.30-35

62. Lateral and vertical dopant profiling in semiconductors by atomic force microscopy using conducting tips/ P. De Wolf, J. Snauwaert, L. Hellemans et al.// J. Vac. Sci. Technol. A – 1995. – V.13. – Pp. 1699-1705
63. Мешков Г. Б., Иванов В. Ф., Яминский И. В. Сканирующая резистивная микроскопия полианилина// Высокомолекулярные соединения, серия Б. – 2005. – Т. 47, №11. – С. 2060-2063
64. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. – М., 1971
65. Нечитайлов А. А., Астрова Е. В. Методы комплексной аттестации электродов на основе пористого кремния для топливных элементов// Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – Т.2, №46. – С. 30-35
66. High-Performance Nanostructured Membrane Electrode Assemblies for Fuel Cells Made by Layer-By-Layer Assembly of Carbon Nanocolloids/ Michel M., Taylor A., Sekol R. et al.// Adv. Mater. – 2007. – V. 19. – Pp.3659-3664
67. Hottinen T., Himanen O., Lund P. Effect of cathode structure on planar free-breathing PEMFC// J. Power Sources. – 2004. – V. 138. – Pp. 205-210
68. Mehta V., Cooper J. S. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing// J. Power Sources. – 2003. – V. 114. – Pp. 32-53
69. Lister S., McLean G. PEM fuel cell electrodes// Journal of Power Sources. – 2004. – V.130. – Pp.61-76
70. Qi Z., Kaufman A. Enhancement of PEM fuel cell performance by steaming or boiling the electrode//J. Power Sources. – 2002. –V.109. –Pp. 227–229