

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОДИСПЕРГИРОВАНИЯ СПИРТОВЫХ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА ПЛЕНОК СУЛЬФИДА КАДМИЯ

Исследовалось влияние некоторых физико-химических параметров растворов, используемых в пульверизационном пиролизе для получения пленок сульфида кадмия, на их электродиспергирование. Проведен сравнительный анализ процесса образования заряженного аэрозоля из спиртового и водного растворов солей.

К настоящему времени разработано и используется большое число химических методов получения на твердотельных подложках полупроводниковых слоев сульфида кадмия. Эти слои из-за высокой адсорбционной чувствительности к различным газам могут быть использованы в качестве эффективных сенсорных элементов для контроля состояния окружающей среды [1]. Один из известных, но еще недостаточно изученных способов нанесения пленок — метод электропульверизационного пиролиза (ЭПП), суть которого заключается в том, что на нагретую подложку наносят при определенных условиях в виде жидкого заряженного аэрозоля раствор, содержащий хлорид кадмия и тиомочевину. При этом аэрозоли получают электрогидродинамическим распылением жидкости (ЭГДРЖ) [2]. Пленка CdS образуется в результате протекания химической реакции между компонентами раствора.

Характер распыления жидкостей при помощи электрических сил, дисперсность аэрозоля зависят прежде всего от физико-химических свойств жидкости (электропроводности, поверхностного натяжения), а также и от некоторых технических параметров собственно режима диспергирования — электрического потенциала на капилляре, давления жидкости в системе, межэлектродного расстояния капилляр-подложка. В свою очередь выбор технических параметров распыления нередко тоже зависит от свойств диспергируемой жидкости (например, в случае, когда нужно распылить в однотипном режиме различные жидкости). Таким образом, задача по определению оптимальных условий электродиспергируемости жидкостей (являющаяся составной частью более широкой проблемы нахождения оптимальных условий получения методом ЭПП полупроводниковых пленок) из-за ее многопараметричности представляется достаточно сложной и решение ее не может носить универсальный характер, а может быть получено лишь отдельно для каждой из распыляемых жидкостей.

Нами исследовались некоторые особенности электродиспергирования жидкостей, перспективных для использования в ЭПП, обусловленные различием их физико-химических параметров. Эти особенности, определяя динамику образования и характер осаждения аэрозоля, должны, в конечном итоге, так или иначе влиять на формирование рельефа и структурно-чувствительные свойства пленок CdS.

В процессе электрогидродинамического распыления фактически осуществляется перенос жидким аэрозолем электрического заряда через межэлектродный промежуток. Таким образом, в цепи будет протекать электрический ток, уровень которого должен зависеть как от величины распылительного потенциала на капилляре, гидростатического давления в системе, так и от свойств распыляемой жидкости. Анализируя особенности токопереноса при электродиспергировании различных жидкостей (растворов) и получая конкретную информацию о характере и степени их распыляемости, можно сделать выводы о пригодности их для использования в ЭПП.

В качестве модельных жидкостей для электродиспергирования были выбраны традиционно используемые в пульверизационном пиролизе этиловый спирт и дистиллированная вода. Эти жидкости отличаются по своим физико-химическим параметрам и поэтому следует ожидать, что это отразится и на характере токопереноса при их распылении.

На рис. 1 (кривая 1) представлена вольтамперная характеристика (ВАХ) процесса распыления этилового спирта, измеренная при нулевом гидростатическом давлении в системе. Участок кривой *ab* соответствует возникновению аэрозольного режима распыления, однако, на этой начальной стадии электродиспергирования аэрозольный факел нестабилен и плотность частиц в нем невелика. С ростом электрического напряжения на капилляре происходит переход к стабильному режи-

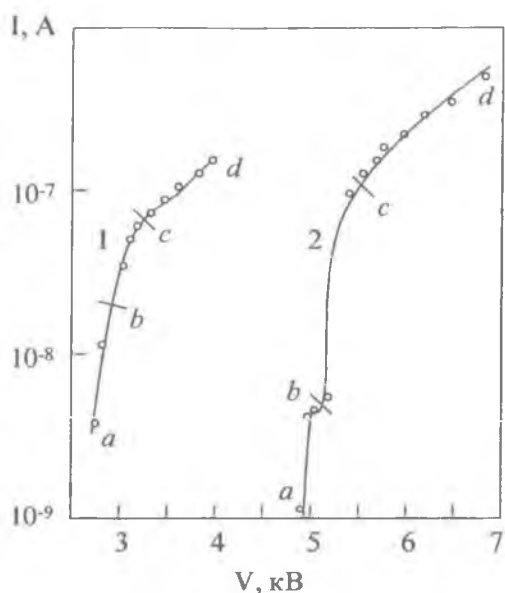


Рис. 1. ВАХ процесса электрогидродинамического распыления: 1 — этиловый спирт, 2 — дистиллированная вода. Межэлектродное расстояние 10^{-2} м

му монодиспергирования C_2H_5OH (участок *bc* кривой 1). Факел хорошо развит, устойчив, дисперсность частиц велика (порядка единиц микрона). Косвенно о высокой степени монодисперсности аэрозоля можно было судить по наблюдавшейся в эксперименте радужной окраске факела (так называемый спектр Тиндаля). В области электрических полей, соответствующих участку *cd* кривой 1 происходит нарушение процесса монодиспергирования, проявляющееся в возникновении на фоне факела единичных струй жидкости из капилляра, а затем и в образовании многоструйного режима распыления.

В отличие от этилового спирта ВАХ распыления воды (рис. 1, кривая 2) существенно сдвинута в область более высоких электрических полей. На начальной стадии процесса диспергирования (участок *ab*) по центру пульсирующего факела наблюдается струя жидкости. Капельный полидисперсный режим распыления (без образования струй) реализуется в исключительно узком интервале приложенного напряжения 5,25—5,4 кВ (участок *bc*). По достижении напряжений, соответствующих участку ВАХ *cd* генерирование аэрозоля прекращается. Измерения ВАХ процесса распыления спиртового раствора хлорида кадмия и тиомочевины проводились в интервале концентраций солей от 0,005 до 0,06 моль/литр. Было установлено, что вид вольтамперных кривых фактически не зависит от молярности используемого раствора и практически повторяет ход ВАХ распыления этилового спирта. В данном случае также обнаруживается интервал напряжений, в котором реализуется стабильный режим диспергирования раствора, наблюдается хорошо развитый аэрозольный

факел. Однако, вследствие того, что спектр Тиндаля (как это имело место при распылении C_2H_5OH) в данном случае отсутствует, следует констатировать, что растворение в спирте солей (даже в малых концентрациях) обуславливает нарушение режима монодиспергирования и образование аэрозольного тумана с разным диаметром капель в факеле. Попутно отметим, что водные растворы солей $CdCl_2$ и $(NH_4)_2CS$ тех же концентраций электродиспергировать в виде факела частиц вообще не удалось.

Проанализируем более детально механизм образования методом ЭГДРЖ аэрозоля из водных и спиртовых растворов. Известно, что достаточно развитый факел заряженного аэрозоля в определенном диапазоне изменения напряжений образуют жидкости с удельным сопротивлением $\rho = 5 \cdot 10^8$ — $5 \cdot 10^9$ Ом·м и коэффициентом поверхностного натяжения $\eta = (2-3) \cdot 10^{-2}$ Н/м. Оценим величины удельных сопротивлений водного и спиртового растворов хлорида кадмия и тиомочевины в интервале концентраций 0,005—0,06 моль/л. Этиловый спирт, а также водный дистиллят, полученный без доступа воздуха, обладают величиной $\rho > 10^8$ Ом·м. Однако сопротивление H_2O резко падает уже при кратковременном контакте воды с воздухом и обычно оказывается ниже 10^8 Ом·м. Как показали измерения, при растворении солей $CdCl_2$ и $(NH_4)_2CS$ удельные сопротивления водного и спиртового растворов в зависимости от их концентрации понижаются до $(2-4) \cdot 10^6$ Ом·м и $(1-4) \cdot 10^7$ Ом·м, соответственно. Таким образом, оба раствора по удельному сопротивлению хотя и не относятся к жидкостям, обладающим хорошей распыляемостью, однако при альтернативном подходе предпочтительнее использовать в ЭПП спиртовый раствор солей.

Теперь рассмотрим характер взаимодействия сильного электрического поля, сил поверхностного натяжения и гидростатического давления на процесс получения аэрозоля. В отсутствие поля, но при небольшом избыточном давлении на торце распылительного капилляра образуется выпуклый мениск жидкости, размер которого зависит от величины гидростатического и лапласовского давлений. Если к капилляру приложить высокое постоянное напряжение определенной величины, то в межэлектродном промежутке (торец капилляра — подложка) создается резко неоднородное электрическое поле. В результате под действием электростатической индукции на мениске образуется поверхностный заряд с максимальной плотностью у вершины. Электрические силы нарушают равновесное состояние мениска и он вытягивается в конус, на острие которого увеличивается напряженность электрического поля. Удлинение мениска происходит до тех пор, пока не создадутся условия для нарушения устойчивости его формы. При этом в зависимости от параметров использу-

Экспериментальные и расчетные параметры, используемые при вычислении неравенства

Параметры	Водный раствор	Спиртовый раствор
a , м	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$
b , м	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
L	0,89	0,9
χ	0,159	0,149
h , м	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$
d , кг/м	$1,1 \cdot 10^3$	$8,0 \cdot 10^2$
η , Н/м	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$

емой жидкости нарушение устойчивости формы мениска может происходить как в области его острия, так и ближе к торцу капилляра. В первом случае с вершины мениска начинается диспергирование мелких заряженных капель. Во втором — происходит эмиссия крупных капель без образования аэрозольного “тумана”. Условие нарушения устойчивости поверхности жидкости на вершине мениска может быть записано в виде неравенства

$$P_q + P_h > P_\eta,$$

где $P_q = \epsilon_0 E^2 / 2\chi^2$ — давление на острие мениска обусловленное силами электрического поля, $P_h = h d g$ — гидростатическое давление столба жидкости на конце конуса, $P_\eta = 2\eta a / b^2$ — давление на жидком острие, обусловленное силами поверхностного натяжения, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, E — напряженность электрического поля, при которой происходит стабильная генерация аэрозоля, h — высота столба жидкости, d — плотность жидкости, g — ускорение свободного падения, η — коэффициент поверхностного натяжения, a , b , c — параметры, которые могут быть определены из геометрических соображений в случае аппроксимации формы жидкого мениска полуэллипсоидом вращения: a и b — большая и малая полуоси эллипсоида, соответственно, $\chi = \frac{1-L^2}{2L^3} \left(\ln \frac{1+L}{1-L} - 2L \right)$ — коэффициент деполяризации эллипсоида относительно оси, совпадающей с направлением распыления, $L = \sqrt{1 - (b/a)^2}$ — эксцентриситет эллипсоида.

Проверим выполнимость неравенства в случаях использования спиртового и водного растворов с максимальной концентрацией (0,06 моль/л) солей в них. Полуоси a и b были измерены по микрофотографиям процесса каплеобразования. Величина η также определена экспериментально. Значения параметров, используемых при расчете, приведены в табл. 1.

Как показал расчет, для спиртового раствора неравенство должно выполняться, начиная с $E \geq 3,1 \cdot 10^5$ В/м, а для водного раствора — лишь при напряженностях электрического поля, превышающих $6,7 \cdot 10^5$ В/м. При этом гидростатическое давление на конце капилляра в последнем случае должно быть увеличено, как это следует из эксперимента, по крайней мере, в три раза.

Следует отметить, что при электродиспергиро-

вании водного раствора компонентов нарушение устойчивости поверхности происходит не на вершине мениска, как это имеет место в случае спиртового раствора, а по периметру некоторого сечения между вершиной мениска и торцом капилляра. Это приводит к образованию, в конечном итоге, крупных капель, соизмеримых по величине с внутренним диаметром капилляра. Причиной такой картины распыления является возникновение на вершине мениска коронного разряда, препятствующего возрастанию напряженности поля на конце жидкого острия. Образование коронного разряда в процессе распыления водного раствора обнаруживалось по характерному звуковому фону и по наблюдаемому в микроскоп свечению у конца мениска.

Из неравенства также следует, что чем выше коэффициент поверхностного натяжения жидкости, тем при больших электрических полях может быть достигнут режим стабильной генерации аэрозоля с высокой степенью дисперсности частиц. Но при повышенных полях возникает коронный разряд, отрицательно влияющий на процесс распыления и параметры капель. Таким образом, для электрогидродинамического распыления целесообразно выбирать жидкости, обладающие невысокими значениями η . Этому условию удовлетворяет спиртовый раствор хлорида кадмия и тиомочевина, у которого коэффициент поверхностного натяжения в три раза ниже, чем у водного раствора.

Литература

1. Залюбинская Л. Н., Курков В. Н., Нигрецькая Л. А., Смытнына В. А., Паделетти Дж. // Фотоэлектроника. — 1999. — № 8. — С. 65—69.
2. Fernandez J., Gomes A. // J. Aerosol Sci. — 1993. — V. 24, № 5. — P. 691—695.