

08

## Влияние на зарядообразование электрических полей на поверхностях наноструктурированных электродов

© А.П. Кузьменко, А.Е. Кузько, Д.И. Тимаков

Юго-Западный государственный университет,  
305040 Курск, Россия  
e-mail: apk3527@mail.ru

(Поступило в Редакцию 17 февраля 2012 г.)

По результатам обработки АСМ-изображений специально созданных наноструктурированных электродов из разных металлов показано, что профиль вершин наноструктур с высокой степенью достоверности аппроксимируется параболическими зависимостями. По полученным данным для наноструктурированной поверхности электродов на основании зависимости Фаулера–Нордгейма рассчитываются локальная напряженность электрического поля и инжекционные токи, проведен качественный анализ и показана применимость развиваемого подхода для построения электроконвекционных массо- и теплообменных устройств.

### Введение

Для повышения эффективности управления электроконвективным тепло- и массообменом в химических производствах, космической технике, немеханических переключателях наибольший практический интерес представляет локальное усиление внешнего электрического поля на нано- и микроструктурах [1,2]. Нано- и микроструктурированные металлические поверхности удается сформировать путем механической полировки на алмазных пастах с размерами зерна до 20 nm с химическим травлением [3]. Как показал анализ полученных при этих условиях образцов, на их поверхностях формируются самоорганизованные структуры.

В электрических полях наличие на поверхностях электродов нано- и микроструктур вызывает размерные эффекты туннелирования и низкополевой эмиссии электронов [4–7]. Диссоциационно-рекомбинационные процессы в межэлектродном промежутке, заполненном жидким диэлектриком, приводят к его расслоению на диссоциационно-рекомбинационный —  $\xi_d$  и диффузионный —  $\xi_D$  слои с толщинами вплоть до десятков nm и  $\mu\text{m}$  соответственно. Диффузионный слой в свою очередь состоит из двух подслоев: адсорбционного и диффузного, которые также существенно влияют на конфигурацию и параметры локальных электрических полей вблизи электродов [8]. Электроконвекционные явления по своей природе имеют нестационарный и нелинейный характер, что наряду с многофазностью системы „металлические электроды–диэлектрическая жидкость“ еще более усложняет их описание. Аналитический анализ в такой ситуации весьма затруднен, так как требует совместного решения электрогидродинамических уравнений. Полученное решение должно описывать процессы превращений электрической энергии в механическую энергию жидкости, что и определяет эффективность тепло- и массообмена. Для численного моделирования

таких процессов, как правило, используются задания конфигурации электродов, свойств жидкости и других параметров [9].

В настоящей работе предлагается использовать наноструктурированные системы металлических электродов с поверхностями из регулярных и упорядоченных структур наномасштабных размеров для повышения уровня инжекции зарядов, инициирования режима развитой электроконвекции. Показано, что построенные атомно-силовые микроскопические (АСМ) профили наноструктурированных поверхностей таких электродов могут применяться для описания инжекционных функций, по которым предлагается моделирование электроконвекционных явлений.

### 1. Результаты анализа поверхностей электродов

Для изучения влияния состояния и структурных особенностей поверхности электродов на электроконвекционные процессы был разработан теплообменник специальной конструкции. Поверхности электродов, приготовленные по методике, изложенной в [3], были исследованы методами атомно-силовой и растровой электронной микроскопии. Изображения поверхностей, полученные этими методами, показали наличие идентичных особенностей в виде развитой структуры, в которой отмечается формообразование самоорганизованных наноструктурированных объектов. Для описания формы возникающих при обработке структур из всех изученных металлических образцов из титана, меди, вольфрама и марганца [3] были отобраны образцы из меди и вольфрама, как обладающие наиболее развитой наноструктурированной поверхностью.

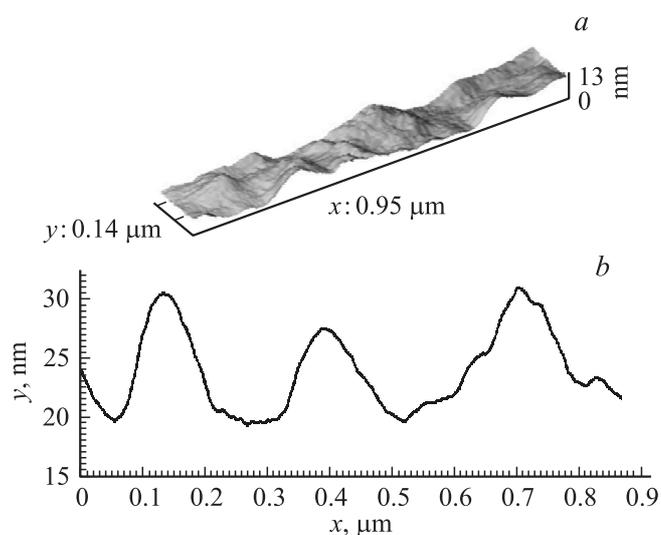
Анализ и обработка полученных атомно-силовых микроскопических АСМ-изображений проводились с помощью программного обеспечения типа Gwyddion 2.9,

специализирующегося именно на визуализации и обработке данных сканирующей зондовой микроскопии.

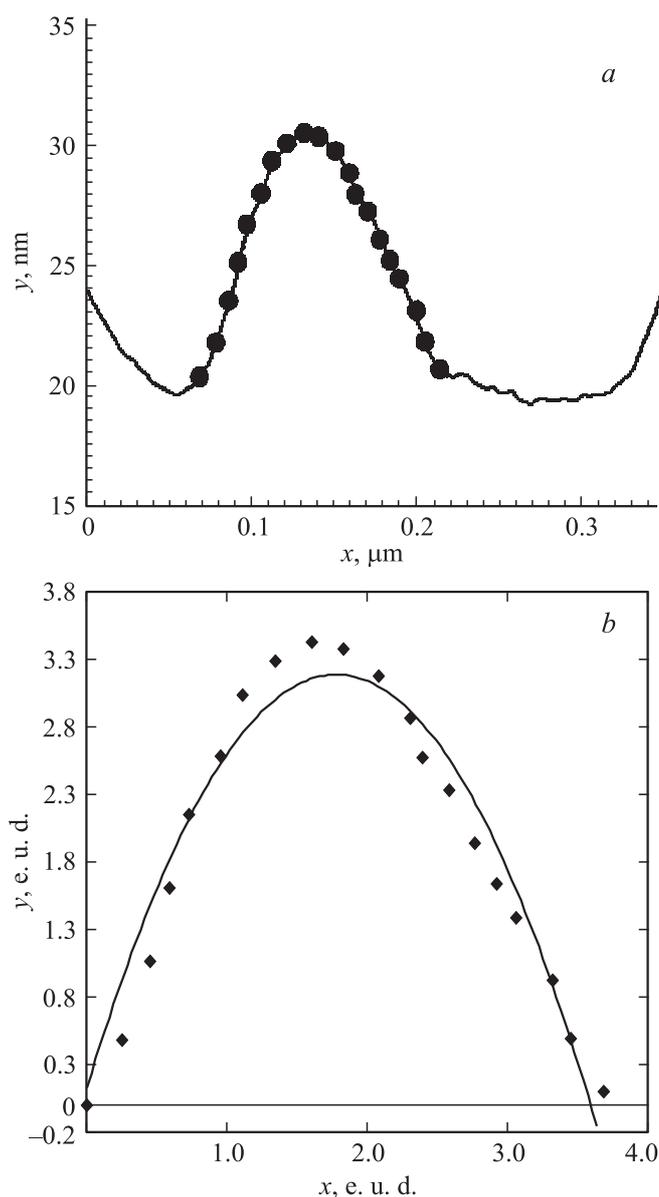
Типичный фрагмент профиля и объемного АСМ-изображения, полученного с поверхности меди с характерными особенностями, представлен на рис. 1. Форма каждого отдельного структурного элемента на медной поверхности может быть описана параболоидом вращения, что подтверждается ее профилем в экранной системе координат (рис. 2, *a*), который с достоверностью  $R^2 = 0.95$  действительно может быть аппроксимирован параболой (рис. 2, *b*). Некоторый общий наклон анализируемого АСМ-изображения структурного элемента обусловлен особенностями сканирования. Точки на профиле выбираются путем кусочно-линейной аппроксимации его исходной формы. Координаты в условных единицах экрана (с.д.е.) и их действительные значения взаимно переводятся: условная экранная единица по оси абсцисс соответствует 50 нм, а по оси ординат 2 нм на АСМ-изображении соответственно.

Профили для вольфрама образованы самоподобными структурами (рис. 3, *a*). Для поверхности этих образцов характерно образование кластеров, составленных из нескольких простых наноструктур, как это видно из рис. 3, *b*. Огибающая каждой наноструктуры, входящей в кластер, может аппроксимироваться параболой с достоверностью  $R^2 = 0.99$  (рис. 3, *b-d*). Таким образом, при анализе поверхностей электродов из меди и вольфрама оправданным приближением по профилям структур рассмотренных электродов является параболоид вращения, что согласуется с выводами [4,5].

Анализовалась структура поверхности медного электрода, подвергнутого химическому травлению в кислотном растворе. Возникающая при этом структура



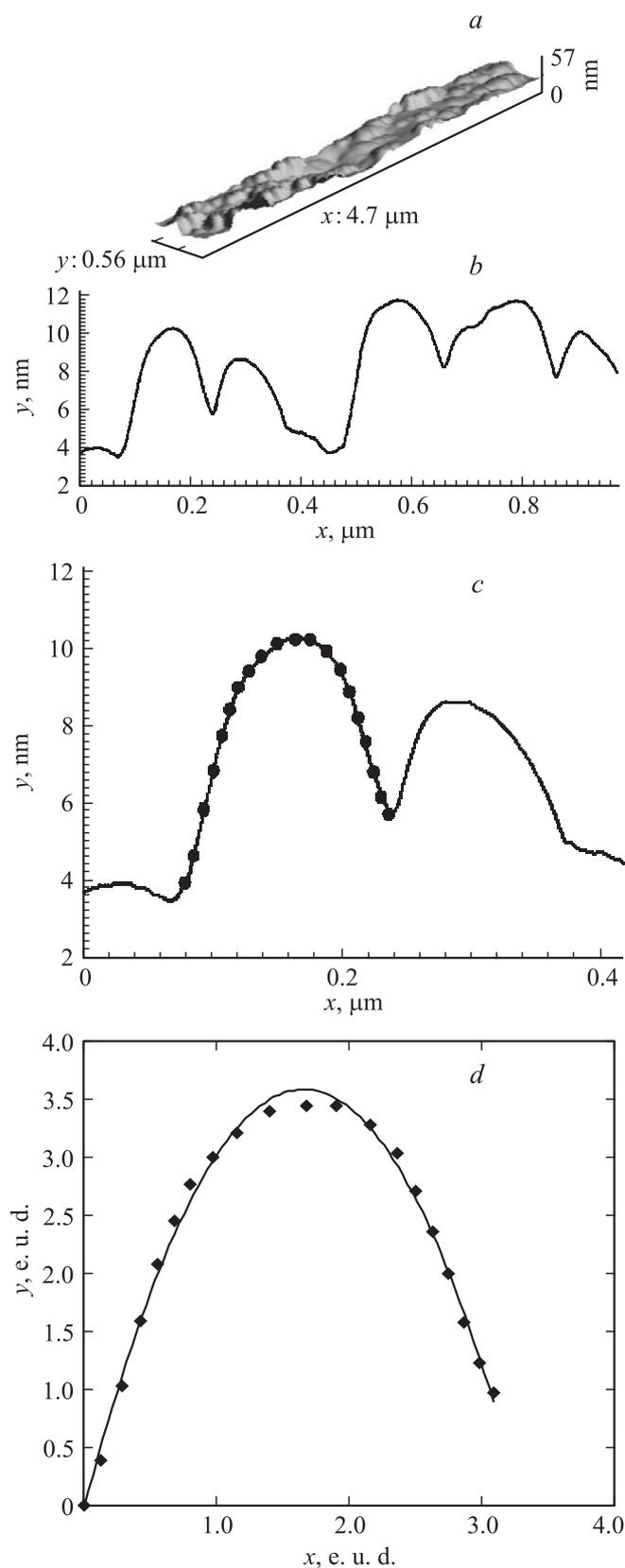
**Рис. 1.** Типичное объемное АСМ-изображение и фрагмент профиля поверхности меди: *a* — объемный вид поверхности, *b* — фрагмент профиля.



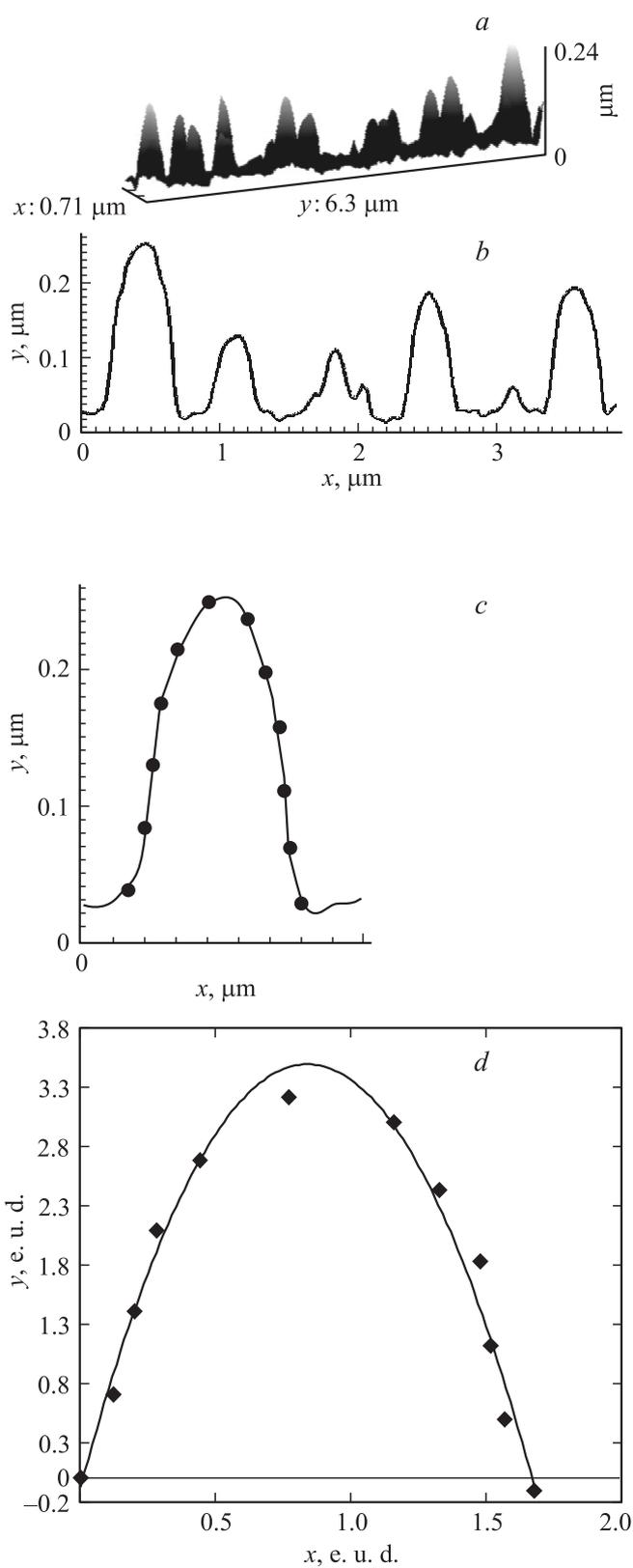
**Рис. 2.** Анализ характерных профилей: *a* — профиль отдельной структуры меди, *b* — аппроксимация профиля параболой.

характеризовалась еще более развитой поверхностью. Размеры отдельных наноструктурных образований, как видно из АСМ-изображений поверхности, составили около 240 нм (рис. 4, *a, b*). Форма типичных одиночных структур может аппроксимироваться с достоверностью 0.97 параболическим профилем (рис. 4, *c, d*).

Результаты проведенного анализа по всем исследованным металлическим образцам электродов представлены в табл. 1. По измеренным данным, в соответствии с [2], были определены аспектные отношения и плотности возникших структур, расчетные величины которых использовались для установления возможных сценариев зародообразования как определяющего электроконвекционного механизма.



**Рис. 3.** Типичное объемное АСМ-изображение и фрагмент профиля поверхности вольфрама: *a* — объемный вид поверхности, *b* — фрагмент профиля, *c* — профиль отдельной типичной структуры, *d* — аппроксимация профиля параболой.



**Рис. 4.** Медь после травления: *a* — объемный вид поверхности, *b* — профиль вырезки, *c* — профиль отдельной типичной структуры, *d* — аппроксимация профиля параболой.

**Таблица 1.** Размеры наноструктурных образований и расчетные величины их аспектного отношения и плотности

Материал электродов	Средняя высота, $\langle\langle h \rangle\rangle$ , nm	Средний размер $\langle\langle d \rangle\rangle$ , nm	Аспектное отношение $\langle\langle h \rangle\rangle/\langle\langle d \rangle\rangle$	Плотность структур $(\rho = N/S)$ , $\times 10^8 \text{ cm}^{-2}$
Медь	26	12.4	2.1	69
Медь (травленая)	280	35	8.0	9.5
Вольфрам	230	58	3.9	9.4

## 2. Анализ зарядообразования

Повышение локальной напряженности на зарядообразующих центрах в виде обнаруженных наноструктур вплоть до нескольких десятков kV/cm может сопровождаться сильной нелинейной зависимостью плотности тока и, как следствие, достижением режима развитой электроконвекции. Представленные в [3] мгновенные фотографии демонстрируют протекание электроконвекционных явлений на примере модельных мелкомасштабных электродов, из вида которых становится очевидным рост напряженности.

Процесс электроконвекции с катод-анодными электродами, обладающими развитой поверхностью, будет существенно определяться коэффициентом пропорциональности или форм-фактором  $\beta$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):

$$\beta = E/U,$$

где  $U$  — напряжение между анодом и катодом (V),  $E$  — напряженность на вершине структуры (V/cm). Его величина зависит от формы и размеров системы анод-катод и указывает на локальное усиление электрического поля на каждой отдельной наноструктуре:

$$\beta' = \frac{2}{r \ln(2H/r)}, \quad (2)$$

где  $H$  — расстояние между эмитирующей частью,  $r$  — радиус закругления вершины наноструктуры. Радиус закругления вершины можно найти из АСМ-изображений, типа представленных на рис. 1, а, 3, а, 4, а. С учетом перевода масштабов по осям абсцисс и ординат можно построить обобщенное аппроксимирующее уравнение параболического профиля наноструктурных образований в естественной системе координат  $(x_e; y_e)$  (рис. 5):

$$y_e = a(C_y/C_x)x_e^2 + b(C_y/C_x)x_e + c(C_y/C_x), \quad (3)$$

где  $C_x$  и  $C_y$  — соответственно коэффициенты перевода по осям абсцисс и ординат из экранной (в с.д.у.) в реальную (в nm);  $a, b$  и  $c$  — коэффициенты квадратного уравнения. С учетом геометрических построений (рис. 5) радиус кривизны вершины изучаемой наноструктуры согласно [10]:

$$r = \frac{[1 + y_e'(x_{e0})^2]^{3/2}}{|y_e''(x_{e0})|}, \quad (4)$$

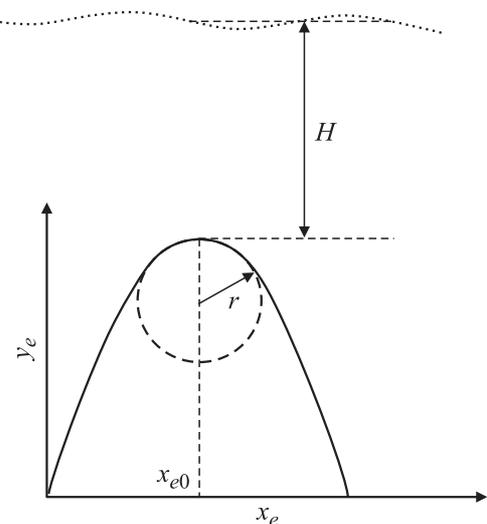
где  $x_{e0} = C_x(-b/2a)$  — координата вершины наноструктуры в естественной системе координат,  $x_0 = (-b/2a)$  — координата вершины структуры в экранной системе координат,  $y_e'$  и  $y_e''$  — первая и вторая производные выражения от обобщенного квадратного уравнения (3) по переменной  $x_e$ . Для профиля в параболической аппроксимации:

$$r = \frac{[1 + (C_y(2ax_{e0}/C_x + b)/C_x^2)]^{3/2}}{(2C_y|a/C_x|)^2}. \quad (5)$$

Так, например, для типичного профиля отдельной структуры травленой меди (рис. 4, а, б) с аппроксимирующим уравнением в экранной системе координат вида:  $y = -5.054x^2 + 8.503x - 0.081$ , с  $a = -5.054$ ,  $x_0 = 0.841$  с.д.у. Коэффициенты перевода составят  $C_x = 333.3$  nm/c.d.u.,  $C_y = 67.2$  nm/c.d.u. Расчетное значение радиуса кривизны вершины наноструктуры составило 163.5 nm. Аналогичным образом получаем расчетные значения радиусов для профилей полированных меди (рис. 1) и вольфрама (рис. 3, а, б). Рассчитанные величины радиусов кривизны вершин наноструктур для этих металлов составили 289 и 14.8 nm соответственно (таб. 2).

Значения форм-фактора (2) и локальной напряженности при вершине наноструктуры ( $E = \beta'U$ ), к примеру для расстояния между вершиной катода и плоским анодом (рис. 5)  $H = 25 \mu\text{m}$  и напряжения в системе анод-катод  $U = 500$  V, приведены в табл. 2. Для таких величин напряженности, согласно [6], возможна автоэлектронная эмиссия (АЭЭ) с вершин наноструктур. В случае профиля непараболического вида для подобного расчета радиуса кривизны вершины наноструктуры требуется аппроксимация полиномом более высокого порядка.

Для проверки возможности АЭЭ в электродной наноструктурированной системе проведем оценки полного тока эмиссии  $J_0$ , согласно зависимости Фаулера–

**Рис. 5.** К определению радиуса кривизны вершины наноструктуры.

**Таблица 2.** Значения форм-фактора, локальной напряженности и плотности тока при вершине наноструктуры

Образцы	$r$ , nm	$\beta'$ , $\text{cm}^{-1}$	$E$ , $10^7$ V/cm	$j$ , A/cm <sup>2</sup>
Медь	289	14000	0.70	$9.3 \cdot 10^{-10}$
Медь травленая	163.5	22200	1.11	$6.7 \cdot 10^4$
Вольфрам	14.8	171100	8.55	$1.1 \cdot 10^6$

Нордгейма [6,7], со всей площади ( $\sigma$ ) отдельной наноструктуры

$$J_0 = j\sigma = \frac{1.54 \cdot 10^{-6} \sigma E_l^2}{\varphi t^2(y)} \exp(-6.83 \cdot 10^7 \varphi^{3/2} f(y)/E_l), \quad (6)$$

где  $E_l$  — локальная напряженность электрического поля на вершине наноструктуры. Функцию  $t(y)$  без больших погрешностей можно принять равной единице, а функция Нордгейма  $f(y)$  (при  $y < 1$ ) определяется  $f(y) = 0.95 - 1.03y^2$ . Переменная  $y$  для напряженности в единицах порядка  $10^7$  принимается равной  $y = \delta\varphi/\varphi = 3.8(E_l)^{1/2}/\varphi$ .

Расчетные величины плотности токов на типичных наноструктурах, рассматриваемых поверхностей металлов, с учетом известных значений работы выхода  $\varphi$  для поликристаллических образцов Cu, W и значений  $y$  представлены в табл. 2. В соответствии с выводами [5,6] анализ рассчитанных величин указывает на то, что процесс интенсивного зарядообразования на наноструктурированных поверхностях возможен на электродах, изготовленных из вольфрама и травленной в кислотном растворе меди, тогда как на полированной меди величина  $j$  оказывается явно недостаточной.

Учтем величину локального усиления электрического поля на вершине катода [1]:  $E_l = \beta E_0 = \beta U/H = \beta' U$ .  $E_0$  — средняя напряженность электрического поля в межэлектродном промежутке анод–катод. При плотности одинаковых  $N$  структур, равномерно распространенных по площади наноструктурированной поверхности  $S$ :  $\rho = N/S$ . Плотность тока с поверхности электрода в виде наноструктуры определится с учетом (6) как  $j' = J_0\rho$ , а сила тока, которая может быть опытно измерена, будет равна  $J = j'S$ .

Величина коэффициента усиления электрического поля (1) для однопипных наноструктур, согласно [2,3], существенно определяется аспектным отношением  $h/d$ , где  $h$  — высота наноструктуры,  $d$  — ее средний размер:  $\beta = h/d + h/H$ . Здесь учтено также  $H$  — расстояние между электродами. Размеры  $h$  и  $d$  определяются из АСМ-изображений наноструктурированных поверхностей. Анализ полученных таким образом по АСМ-изображениям величин  $\beta$  и  $\rho$  показывает, что возможна эффективная инжекция с наноструктурированного катода, изготовленного из вольфрама и травленной меди, тогда как полированная медь может выступать только в качестве анода.

Проведем качественный анализ особенностей применения наноструктурированных электродов в реальных тепло- или массообменных устройствах. Для возникновения электроконвекционных явлений и работы таких устройств в межэлектродный промежуток вводится диэлектрическая жидкость, которая существенно изменяет картину зарядообразования, усложняя ее. Очевидно, что диэлектрическая проницаемость жидкости ( $\varepsilon$ ) снижает в  $\varepsilon$  раз как полную напряженность электрического поля, так и значения локальных напряженностей —  $E_l$ . При анализе зарядообразования на границах раздела сред „металл–диэлектрическая жидкость“ следует учесть влияние двойного электрического слоя (ДЭС) толщиной порядка 0.1 nm, в котором под действием электрического поля формируются структурнонеоднородные адсорбционные слои, возникают размерные явления [4,5]. В объеме жидкого диэлектрика протекают диссоциационно-рекомбинационные процессы [7]. В приэлектродной области выделяются адсорбционный слой толщиной  $\xi_d$  и диффузионный слой толщиной  $\xi_D$ . Толщины каждого слоя  $\xi_D$ ,  $\xi_d$  сильно зависят от напряженности внешнего поля. Так, для практически значимого электрического поля  $E_V$  порядка 1 kV/cm толщина диффузионного слоя  $\xi_D$  не превышает 10 nm, что в несколько раз меньше средних размеров наноструктурных образований на поверхностях электродов (табл. 1).

Локальная напряженность поля  $E_l$  вблизи вершины наноструктуры будет зависеть не только от ее геометрических размеров, но и от напряженности поля  $E_V$  на внешней части диффузионного слоя. Полный коэффициент усиления  $\beta_\Sigma$  должен зависеть как от усиления в диффузионном слое  $\beta_D$ , так и от локального усиления, обусловленного геометрией наноструктур  $\beta_l$ . Значение  $\beta_\Sigma$  по аналогии с электротехническими цепями возрастает на величину произведения:  $\beta_\Sigma = \beta_l \beta_D$ . По характерным размерам, форме вершины и аспектным отношениям элементов наноструктурированной электродной системы (табл. 1) рассчитываются  $\beta_l = h/d + h/H$  ( $\beta_l = \beta$ ). Основные сложности связаны с определением  $\beta_D$ . Величина  $\beta_D$  определяется диссоциационно-рекомбинационными процессами в жидком диэлектрике, в адсорбционных слоях на наноструктурированных поверхностях электродов, работой выхода электронов [7,8]. Оценка толщины ДЭС  $\xi_D$  в электрическом поле может быть проведена из:  $\xi_D = \varphi_0/E_V$ . Здесь  $\varphi_0 = k_B T/e$  — специфический осмотический потенциал, величина которого при комнатной температуре для типичной диэлектрической жидкости составляет 0.026 V/cm,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $e$  — заряд электрона,  $E_V$  — электрическая напряженность поля на внешней части ДЭС. Очевидно, что с ростом  $E_V$  толщина ДЭС будет уменьшаться и может оказаться сопоставимой с размерами специально созданных наноструктур (десятки nm), что может способствовать проявлению размерно-резонансных эффектов, на основе которых вполне достижимы режимы развитой электроконвекции и повышение ее эффективности.

## Заключение

Показано, что форма реальных наноструктурированных образований на поверхностях электродов, получаемых путем механической и химической полировки, исследованная методом атомно-силовой микроскопии, может быть аппроксимирована параблоидом вращения. Полученные на этой основе оценки коэффициентов усиления локальных электрических параметров (напряженности и инжекционного тока) подтверждают возможность использования поверхностно-наноструктурированных электродов для достижения режима развитой электроконвекции и построения на этой основе тепло- и массообменных устройств.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 гг. (ГК П913, П547).

## Список литературы

- [1] Белецкий М.Д., Бочаров Г.С., Елецкий А.В., Sommer T.J. // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 2. С. 130–137.
- [2] Елецкий А.В. // УФН. 2010. Т. 180, № 2. С. 897–930.
- [3] Абакумов П.В., Жакин А.И., Кузьменко А.П., Кузько А.Е., Тимаков Д.И. // Известия Юго-Западного государственного университета. 2011. № 1(34). С. 38–44.
- [4] Стеценко Б.В. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 4. С. 152–154.
- [5] Stetsenko B.V., A.I. Shchurenko // Problems of Atomic Sci. and Techn. 2009. N 1. Plasma Physics. P. 136–138.
- [6] Месяц Г.А. // УФН. 1995. Т. 165. № 6. С. 601–626.
- [7] Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М. Введение в физику поверхности. М.: Наука, 2006. 490 с.
- [8] Жакин А.И. // УФН. 2006. Т. 176. № 3. С. 281–310.
- [9] Стишков Ю.К., Елагин И.А. // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 9. С. 15–19.
- [10] Выгодский М.Я. Справочник по высшей математике. М.: Наука, 1964. 872 с.