

УДК 533.932

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА КОНЦЕНТРАЦИЮ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЫЛЕВОЙ ПЛАЗМЕ

© 2022 г. И. И. Файрушин<sup>1, 2, \*</sup><sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия<sup>2</sup>Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

\*E-mail: fairushin\_ilmaz@mail.ru

Поступила в редакцию 29.11.2021 г.

После доработки 29.11.2021 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Разработана простая аналитическая модель, описывающая эмиссию электронов с поверхности двухкомпонентных наночастиц в термической пылевой плазме. Рассчитаны концентрации свободных электронов в плазме в зависимости от состава наночастиц, их размеров и равновесной температуры системы. Установлен немонотонный характер зависимости концентрации эмитированных электронов от концентрации наночастиц.

DOI: 10.31857/S0040364422050209

### ВВЕДЕНИЕ

Термическая плазма, содержащая частицы конденсированного вещества разных размеров, широко распространена в природе и используется во многих технологических процессах [1–13]. Например, синтез наночастиц различных веществ в термической плазме атмосферного давления позволяет эффективно получать необходимые по составу и размеру частицы [14–20]. При этом повышенный интерес вызывают так называемые композитные наночастицы, которые могут состоять из двух или более различных веществ [17–20]. Такие композитные нано- или микрочастицы находят применение, например, в электронных и механических приложениях [18, 19].

Пребывание частиц в термической плазме неизбежно приводит к их зарядке. Одним из ключевых механизмов приобретения заряда нано- и микрочастицами в газе высокой температуры является термоэлектронная эмиссия [14]. Термоэмиссионная зарядка частиц в плазме исследуется начиная с 60-х годов прошлого века [21]. Приобретение наночастицами электрического заряда за счет эмиссии электронов сильно влияет на электрофизические свойства системы в целом и на электропроводность в частности.

Наиболее распространенным подходом к описанию процесса зарядки пылевых частиц в результате термоэлектронной эмиссии является модель Ричардсона [4–7, 21]. В основе данной модели лежит уравнение Пуассона–Больцмана и формула Ричардсона для концентрации электронов у поверхности твердого тела [21]. Альтернативным подходом может служить метод описания на основе модели “желе” для конденсированных

частиц. Модель “желе”, как правило, использовалась для описания электронных свойств границ раздела и поверхностей массивных конденсированных сред, а также атомных кластеров металла. Здесь необходимо отметить работы [22–32]. Для микронных частиц в плазме указанная модель была впервые применена в работах [9–12]. Преимуществом этой модели является то, что в ней могут учитываться особенности внутреннего строения частиц. Так, в [12] рассмотрены полые частицы. В настоящей работе рассмотрены сферические наночастицы, состоящие из двух веществ с разной концентрацией свободных электронов. Для простоты рассматриваются концентрации электронов, которые ниже порога вырождения, и к ним применима статистика Больцмана. Для частиц, состоящих из одного вещества, модель представлена в работах [9–12].

### ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Окружающий частицы буферный газ предполагается нейтральным при всех рассмотренных температурах системы. В качестве пылевой подсистемы рассматриваются наночастицы, представляющие собой двуслойные сферы с внутренним радиусом  $R_1$ , являющимся границей раздела двух полупроводников  $n$ -типа с разной концентрацией свободных носителей заряда (электронов проводимости), и внешним радиусом частицы  $R$  (рис. 1).

Как и в работах [9–13], в основе расчетной модели лежит уравнение Пуассона–Больцмана для электрического потенциала  $\phi$  в сферически симметричной постановке с началом отчета координаты  $r$  в центре частицы:

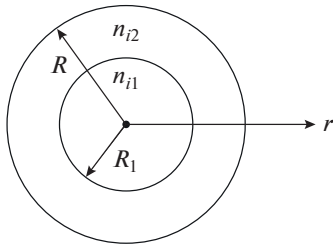


Рис. 1. Модель двухкомпонентной наночастицы.

$$\frac{d^2\phi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\phi}{dr} = \frac{q}{\epsilon\epsilon_0} \left( n_{e0} e^{\frac{q\phi}{kT}} - n_i \right). \quad (1)$$

Здесь  $q$  – абсолютное значение заряда электрона;  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная;  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость, которая для рассматриваемой системы принимается равной единице;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура системы, одинаковая для всех компонент;  $n_{e0}$  – концентрация электронов проводимости при  $\phi = 0$ . Среднее расстояние между частицами  $2l$ . Плотность ионов положительного фона  $n_i$  двухкомпонентных частиц задается следующим образом:

$$n_i = \begin{cases} n_{i1} & \text{при } 0 \leq r < R_1, \\ n_{i2} & \text{при } R_1 \leq r \leq R, \\ 0 & \text{при } R < r \leq l. \end{cases}$$

На потенциал накладываются начальные и граничные условия:  $\phi(0) = 0$ ,  $\phi'(0) = 0$ ,  $\phi'(l) = 0$ . Полагая, что

$$\left| \frac{q\phi}{kT} \right| \ll 1, \quad (2)$$

правую часть уравнения (1) можно линеаризовать. Далее, приводя его к безразмерному виду, получаем аналитические выражения для решения

$$\psi(x) = B \left( \frac{e^{ax} - e^{-ax}}{x} - 2a \right) \text{ при } 0 \leq x < x_1,$$

$$\psi(x) = \frac{C_+ e^{ax} + C_- e^{-ax}}{x} + b(1 - 2B) - 1 \text{ при } x_1 \leq x \leq 1,$$

$$\psi(x) = D \frac{e^{ax} + F e^{-ax}}{x} - 1 \text{ при } 1 < x \leq \lambda.$$

Здесь

$$\psi = \frac{q\phi}{kT}, \quad a = \sqrt{\frac{q^2 R^2 n_{e0}}{\epsilon_0 kT}}, \quad b = \frac{n_{i2}}{n_{i1}},$$

$$x = \frac{r}{R}, \quad x_1 = \frac{R_1}{R}, \quad \lambda = \frac{l}{R};$$

$$B = \frac{G}{2a(1 + G + F)}; \quad F = \frac{a\lambda - 1}{a\lambda + 1} e^{2a\lambda};$$

$$G = b \left( (a - 1)e^a - F(a + 1)e^{-a} \right) + (b - 1) \left( F(ax_1 + 1)e^{-ax_1} - (ax_1 - 1)e^{ax_1} \right);$$

$$C_{\pm} = \frac{(b - 1)(2Ba - 1)(ax_1 \pm 1)}{2ae^{\pm ax_1}} \pm B;$$

$$D = \frac{C_+(a - 1)e^a - C_-(a + 1)e^{-a}}{(a - 1)e^a - F(a + 1)e^{-a}}.$$

В качестве заряда пылевой частицы  $Z_d$  в единицах элементарного заряда примем заряд, находящийся внутри сферы радиусом  $R$ . Тогда

$$Z_d = \frac{4\pi R \epsilon_0 kT}{q^2} \left( C_+(a - 1)e^a - C_-(a + 1)e^{-a} \right).$$

Так как в рассматриваемом случае пренебрегается ионизацией буферного газа и, соответственно, свободные электроны в плазме появляются только за счет эмиссии из наночастиц, то средняя концентрация электронов в пространстве между частицами может быть вычислена как

$$n_{ed} = n_d Z_d,$$

где  $n_d$  – концентрация пылевых частиц. Далее рассчитываются  $n_{ed}$  при различных параметрах системы. Для простоты допускаем, что объемы обеих составляющих частицу компонент равны между собой, т.е.  $R_1 = R/\sqrt{2}$ . Значение параметра  $\lambda$  напрямую связано с объемной долей пылевых частиц во всей системе. Значения  $n_{i1}$  и  $n_{i2}$  берутся исходя из условия невырожденности электронной подсистемы. Исследуем следующий диапазон этих величин:  $n_{i1,2} = 10^{21} - 9 \times 10^{21} \text{ м}^{-3}$ , причем средняя концентрация остается постоянной и составляет  $n_i = 5 \times 10^{21} \text{ м}^{-3}$ . Следует отметить, что реальных веществ с такой концентрацией свободных носителей заряда при рассмотренных температурах в природе не существует. Однако данная модель может описать ряд эффектов на качественном уровне, которые могут проявляться, например, в термической плазме с биметаллическими наночастицами. Остальные параметры заданы исходя из корректного выполнения условия (2).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны результаты расчетов средней концентрации свободных электронов в пространстве между частицами в зависимости от соотношений между  $n_{i1}$  и  $n_{i2}$  при разных температурах и радиусах наночастиц. Наиболее эффективно частицы испускают электроны, когда максимальна величина  $n_{i2}$ . Данный эффект связан с тем, что слой частицы с большей начальной концентрацией свободных электронов непосредственно контактирует с окружающим газом. Также обнаруживается сильная зависимость этого эффекта от размеров наночастиц и температуры системы. Для частиц меньшего размера и при более высокой температуре эффект проявляется в меньшей степени. Объясняется это следующим образом: эмиссия электронов в окружающую плазму, которая во многом связана с давлением электронного газа внутри частиц, обеспечивается в этих случаях в основном за счет высокой температуры и более высокого

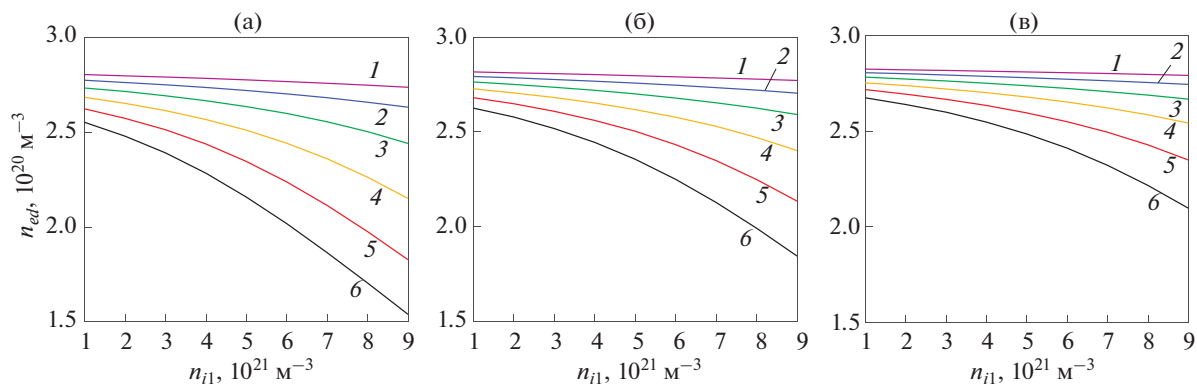


Рис. 2. Зависимость концентрации свободных электронов от плотности ионов положительного фона в центральной области наночастиц при  $T = 2000$  К (а),  $2500$  (б),  $3000$  (в) и  $R = 50$  нм (1),  $60$  (2),  $70$  (3),  $80$  (4),  $90$  (5),  $100$  (6).

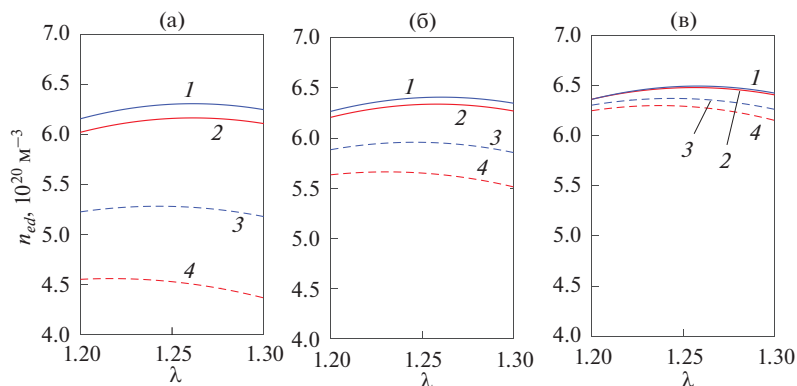


Рис. 3. Зависимость концентрации свободных электронов от расстояния между наночастицами при  $R = 50$  (1, 2) и  $100$  нм (3, 4),  $T = 2000$  (1, 3) и  $3000$  К (2, 4); (а)  $n_{i1} = 9n_{i2}$ , (б)  $n_{i1} = n_{i2}$ , (в)  $n_{i1} = n_{i2}/9$ .

градиента концентрации свободных электронов у поверхности для более мелких частиц [9].

Расчеты показали, что зависимость концентрации свободных электронов в пространстве между пылевыми частицами от концентрации пылевых частиц имеет максимум при некотором значении, соответствующем определенному значению  $\lambda$ . Концентрация свободных электронов в пространстве между частицами увеличивается при уменьшении значения  $\lambda$ . Однако если концентрация частиц становится достаточно большой, то ее дальнейшее увеличение приводит к уменьшению концентрации свободных электронов в плазме. Это объясняется тем, что при близком расположении частиц друг к другу на эмиссию электронов от одной частицы существенное влияние оказывают электроны, эмитированные из другой частицы. Данный эффект рассмотрим для трех разных типов частиц. К первому типу отнесем частицы, в которых внутренняя область имеет максимальную концентрацию свободных электронов, а внешняя — минимальную. Ко второму типу отнесем частицы, имеющие, напротив, внутреннюю область с минимальной начальной концентрацией электронов проводимости. Наконец, третий тип частиц — это частицы, имеющие постоянную во всем объеме начальную (равновесную) концентрацию свободных электронов. Для частиц всех типов

(рис. 3) наблюдается некоторая зависимость от их размера того значения параметра  $\lambda$ , при котором реализуется максимальная средняя концентрация свободных электронов в пространстве между частицами. Например, для первого типа частиц при  $R = 50$  нм максимум наблюдается при  $\lambda \approx 1.26$ , а при  $R = 100$  нм этот же максимум  $n_{ed}$  приходится на  $\lambda \approx 1.235$ . Для частиц второго и третьего типов наблюдается такая же качественная картина: при меньшем размере частиц их концентрация, при которой осуществляется максимальный выход электронов, меньше, чем при более крупных частицах. Данный эффект, как отмечалось выше, объясняется более высоким градиентом концентрации свободных электронов у поверхности более мелких частиц.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана аналитическая модель для расчета концентрации свободных электронов в термической пылевой плазме с двухкомпонентными наночастицами.
2. Получено аналитическое выражение для заряда двухкомпонентных наночастиц в условиях термической пылевой плазмы.
3. В рамках разработанной модели рассчитаны зависимости концентрации свободных электронов в пространстве между наночастицами от тем-

пературы системы, состава, размера и концентрации частиц.

4. Установлено, что зависимость концентрации свободных электронов в термической пылевой плазме от концентрации наночастиц имеет немонотонный характер.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение с ОИВТ РАН № 075-15-2020-785 от 23 сентября 2020 г.).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pustynnik M.Y., Pikalev A.A., Zobnin A.V., Semenov I.L., Thomas H.M., Petrov O.F.* Physical Aspects of Dust-Plasma Interactions // *Contrib. Plasma Phys.* 2021. V. 61. № 10. e202100126.
2. *Файрушин И.И., Петров О.Ф., Васильев М.М.* Динамика макрочастиц в квазидвумерной плазменно-пылевой системе при направленном внешнем воздействии. Результаты моделирования // *ЖЭТФ.* 2020. Т. 157. № 3. С. 567.
3. *Fairushin I.I., Khrapak S.A., Mokshin A.V.* Direct Evaluation of the Physical Characteristics of Yukawa Fluids Based on a Simple Approximation for the Radial Distribution Function // *Results in Phys.* 2020. V. 19. 103359.
4. *Рудинский А.В., Ягодников Д.А.* Математическое моделирование электризации частиц конденсированной фазы в высокотемпературном потоке продуктов сгорания ракетного двигателя // *ТВТ.* 2019. Т. 57. № 5. С. 777.
5. *Vishnyakov V.I.* Charging of Dust in Thermal Collisional Plasmas // *Phys. Rev. E.* 2012. V. 85. № 2. 026402.
6. *Vishnyakov V.I., Dragan G.S.* Thermoemission (Dust-Electron) Plasmas: Theory of Neutralizing Charges // *Phys. Rev. E.* 2006. V. 74. № 3. 036404.
7. *Vishnyakov V.I., Dragan G.S., Evtuhov V.M.* Nonlinear Poisson-Boltzmann Equation in Spherical Symmetry // *Phys. Rev. E.* 2007. V. 76. № 3. 036402.
8. *Khrapak S.A., Morfill G.E., Fortov V.E., D'yachkov L.G., Khrapak A.G., Petrov O.F.* Attraction of Positively Charged Particles in Highly Collisional Plasmas // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 99. № 5. 055003.
9. *Файрушин И.И., Даутов И.Г., Кашапов Н.Ф., Шамсутдинов А.Р.* Аналитический расчет распределений электронной плотности и концентрации ионов примеси в термической пылевой плазме с применением модели // *Письма в ЖТФ.* 2016. Т. 42. № 23. С. 42.
10. *Fayrushin I., Dautov G.* Calculation of the Composition of the Equilibrium Dusty Plasma // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2013. V. 479. № 1. 012013.
11. *Файрушин И.И.* Аналитический расчет состава термической пылевой плазмы с металлическими частицами // *ХВЭ.* 2020. Т. 54. № 6. С. 497.
12. *Fayrushin I.I., Dautov I.G., Kashapov N.F.* Distribution of the Potential and Concentration of Electrons in Low-temperature Plasma with Hollow Microparticles // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2017. V. 14. № 12. P. 2555.
13. *Davletov A.E., Kurbanov F., Mukhametkarimov Y.S.* Chemical Model for Positively Charged Dust Particles // *Phys. Plasmas.* 2018. V. 25. № 12. 120701.
14. *Shigeta M., Murphy A.B.* Thermal Plasmas for Nanofabrication // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2011. V. 44. № 17. 174025.
15. *Файрушин И.И., Сайфутдинов А.И., Софроницкий А.О.* Численные и экспериментальные исследования синтеза наночастиц меди в разряде повышенного давления // *ХВЭ.* 2020. Т. 54. № 2. С. 164.
16. *Tanaka Y.* Synthesis of Nanosize Particles in Thermal Plasmas. In: *Handbook of Thermal Science and Engineering* / Ed. Kulacki F. Germany: Springer Cham, 2018. P. 2791.
17. *Shigeta M., Watanabe T.* Growth Model of Binary Alloy Nanopowders for Thermal Plasma Synthesis // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 108. № 4. 043306.
18. *Park K., Hirayama Y., Shigeta M. et al.* Anisotropic Sm-Co Nanopowder Prepared by Induction Thermal Plasma // *J. Alloys Compounds.* 2021. V. 882. P. 160633.
19. *Hirayama Y., Shigeta M., Liu Z. et al.* Anisotropic Nd-Fe Ultrafine Particles with Stable and Metastable Phases Prepared by Induction Thermal Plasma // *J. Alloys Compounds.* 2021. V. 873. P. 159724.
20. *Mamak M., Choi S.Y., Stadler U. et al.* Thermal Plasma Synthesis of Tungsten Bronze Nanoparticles for Near Infra-red Absorption Applications // *J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. № 44. P. 9855.
21. *Sodha M.S.* Thermionic Emission from Spherical Metallic Particles // *J. Appl. Phys.* 1961. V. 32. № 10. P. 2059.
22. *Юмагузин Ю.М., Корнилов В.М., Лачинов А.Н.* Энергетические распределения электронов в системе металл-полимер-вакуум // *ЖЭТФ.* 2006. Т. 130. № 2. С. 303.
23. *Созаев В.А., Лошицкая К.П., Чернышева Р.А.* Влияние диэлектрических покрытий на концентрационные зависимости межфазной энергии и работы выхода электрона для тонких пленок сплавов щелочных металлов // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2005. № 9. С. 104.
24. *Смогунов А.Н., Куркина Л.И., Фарберович О.В.* Электронная структура и поляризуемость квантовых металлических нитей // *ФТТ.* 2000. Т. 42. № 10. С. 1848.
25. *Коротков П.К., Созаев В.А., Тхакахов Р.Б., Уянаева З.А.* Работа выхода электрона нанонити алюминия на границе с диэлектрической средой // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2009. Т. 73. № 7. С. 1038.
26. *Мамонова М.В., Прудников В.В., Прудникова И.А.* Физика поверхности. Теоретические модели и экспериментальные методы. М.: Физматлит, 2011. 400 с.
27. *Ролдугин В.И.* Физикохимия поверхности. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 568 с.
28. *Партенский М.Б.* Самосогласованная электронная теория металлической поверхности // *УФН.* 1979. Т. 128. № 5. С. 69.
29. *Партенский М.Б.* Некоторые вопросы электронной теории металлической поверхности // *Поверхность.* 1982. № 10. С. 15.
30. *Смирнов М.Б., Крайнов В.П.* Многократная ионизация томас-фермиевского кластера сильным электромагнитным полем // *ЖЭТФ.* 1999. Т. 115. № 6. С. 2014.
31. *Ekaradt W.* Work Function of Small Metal Particles: Self-consistent Spherical Jellium-background Model // *Phys. Rev. B.* 1984. V. 29. № 4. P. 1558.
32. *Иванов В.К., Ипатов А.Н., Харченко В.А.* Оптимизированная модель “желе” для металлических кластеров с экранированным кулоновским взаимодействием // *ЖЭТФ.* 1996. Т. 109. № 3. С. 902.