Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. Б. Опарин, Процессы переноса в тлеющем разряде химически активных газов, *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*, 2004, выпуск 30, 150–165

DOI: <https://doi.org/10.14498/vsgtu317>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 52.90.164.192

26 апреля 2023 г., 17:37:08

**ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ
ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ГАЗОВ**

Проведен анализ литературных данных по механизмам образования дисперсных частиц в объеме тлеющего разряда. Экспериментально и теоретически показано, что в разряде под действием импульсов от температурных волн и градиентов температур, возникающих в реакторе под действием разряда, формируются конвективные потоки газа, выносящие олигомерные и дисперсные частицы из разрядной области и приводящие к коагуляции частиц за границами разряда. Впервые приведены расчетные модели, определяющие коагуляцию дисперсных частиц в потоке, оценивающие скорости частиц и газового потока, а также определяющие количество макрочастиц, их распределение по размерам, массам и скоростям движения. Расчетные модели хорошо согласуются с результатами экспериментов.

Создание перспективных материалов с новыми уникальными свойствами невозможно без развития новых направлений их синтеза. Это предполагает в свою очередь развитие нетрадиционных технологий получения и модификации материалов, а также изучения механизмов их образования. Одним из актуальных направлений современных технологий являются микро и нанотехнологии, которые наряду с созданием новых материалов, позволяют модифицировать уже известные материалы, придавая им новое качество.

Одним из новых методов получения такого рода материалов является использование газового разряда в области низких давлений [1-4]. Это направление - низкотемпературная плазма в химически активной среде - позволяет создавать материалы, которые получить обычными средствами невозможно [1,2,5]. Основой технологии создания материалов с новыми и перспективными свойствами является сам газовый разряд, низкотемпературная плазма разряда, электроды, а также приэлектродные области. В каждой из указанных областей реализуется свои условия разряда и своя специфика образования конечных материалов [6-18].

Исследования последних лет показывают, что неравновесные процессы в низкотемпературной плазме позволяют значительно расширить состав материалов и области их применения. В низкотемпературной плазме реализуются условия для осаждения, напыления и агрегации, что позволяет образовывать полимерные, а так же неорганические пленки, свойствами которых можно управлять в процессе их нанесения, создавать фрактальные агрегаты, структура которых определяет их новые физические и механические свойства [5]. Подобные пленки и структуры можно получить в газовом разряде низкого давления. При этом процессы легко управляемы и совместимы с высокотехнологичными, современными производствами, например микроэлектроники.

Следует отметить, что газовый разряд наряду с его сложной структурой и неравновесными условиями позволяет создавать материалы, которые нельзя получить обычной полимеризацией. Свойства полимеров, получаемых обычными методами, также зависят от технологических факторов, однако эта зависимость, значительно слабее, а их свойства варьируются в значительно более узком диапазоне, чем для полимеров, полученных в разряде. В тлеющем разряде из одного и того же мономера можно получать полимеры с различными физико-химическими свойствами [1,2].

Тлеющий разряд имеет сложную структуру, кроме того, в нем отсутствует равновесие по заряженным частицам - электронам и ионам [2,26,34,35], которые и обеспечивают инициирование химических превращений. Равновесие же в газовой фазе по стабильным молекулам, температуре, давлению также условны, поскольку в разряде возникают процессы переноса [6,11-15, 18,29-33]:

- диффузионные потоки, связанные с градиентами концентраций по стабильным и лабильным продуктам [13,26,36];
- конвективные макротоки в результате действия градиента температуры в реакторе, выносящие образующиеся в разряде аэрозольные частицы [11-14] на периферию реактора;
- температурные волны (кратковременное избыточное давление в разрядном промежутке), возникающие под действием разрядных импульсов (для разряда на низкой частоте).

Неравновесные условия разряда, с одной стороны, позволяет получать продукты с необычными свойствами, которые могут варьироваться в широких пределах, а с другой, - значительно усложняют исследования полимеризационных процессов и требуют от исследователя ком-

плексного подхода к изучению наиболее существенных сторон разряда.

Можно выделить несколько областей разряда, отличающихся по степени воздействия его структуры на формирующиеся пленки [2,7-15,18], это:

- низкотемпературная плазма разряда;
- электроды;
- приэлектродные области - катодное падение, фарадеево пространство;
- области вне разряда.

В каждой из указанных областей реализуются свои условия разряда и своя специфика образования конечных материалов. В разряде можно реализовать различные механизмы образования полимера от обычной радикальной полимеризации до осаждения только дисперсных частиц размерами вплоть до ~1 мкм.[6-18] В зависимости от локализации места и режима разряда можно обеспечить реализацию этих механизмов, либо их совместное действие с различными вкладами каждого из них. Это позволяет образовывать полимерные углеводородные, элементо-органические (например - фторорганические, кремнийорганические), а так же неорганические пленки (например - SiO , SiO_2 и др.) с широким спектром свойств, которые, в свою очередь, будут зависеть от условий разряда и локализации подложки в реакторе [1,2,10-18].

Однако в области полимеризации в тлеющем разряде, несмотря на большое количество работ [1,2,11-13,18,43-47], недостаточно разработаны такие вопросы как:

- общая структура механизма [2,13,26],
- классы реакций, приводящих к образованию конечного продукта [13,26];
- практически не разработаны процессы переноса, особенно для беспроточных систем [13,18,34].

Остановившись на механизмах плазмохимических процессов, следует отметить их сложность. Например, реакции многофазны и протекают, как правило, на поверхности и в газовой фазе. В свою очередь, поверхности различаются по скоростям протекающих процессов – электроды и стенки реактора. Кроме того, имеются различные участки самого разряда со своим набором физических, а, следовательно, и химических процессов. Следует учесть еще и механизмы кластерообразования с образованием новой поверхности в газовой фазе, процессы конвективного переноса и зарядки поверхности электронами и ионами.

Имеющиеся работы в направлении изучения механизмов реакций часто выглядят недостаточно обоснованными, либо умозрительными. В любом случае, опираться на них с целью разработки технологического процесса не представляется возможным.

Одним из направлений исследований в этой области является изучение макроскопических аспектов разряда в указанных областях [7-11,13-15]. Другим направлением является исследование элементарных механизмов процессов, протекающих в газовом разряде [7-11,13,18-28,45]. Третье направление касается процессов переноса – транспорта как химически активных частиц из разряда [26,34,45], так и дисперсных частиц, образующихся в разряде и оказывающих влияние на формирование полимера, а также его свойства [2,6,11-14,28-32,46,47]. Последнее направление является наименее изученным, поэтому исследования процессов переноса в разряде, кроме практического значения, представляет собой самостоятельную научную ценность.

Небольшое количество работ в этой области объясняется тем, что исследователи применяют проточный разряд, где на процессы переноса накладывается принудительное движение газа через реактор. В этом случае влияние диффузии на химические процессы будет определяться скоростью протока исходного вещества через реактор [13,26,31,45]. Применение проточного реактора в ряде случаев оправдано технологическими причинами, поскольку в разряде расходуется мономер и необходим его приток в зону разряда. Кроме того, таким образом исследователи стараются стабилизировать условия разряда [19-29,44-47]. Однако проточные реакторы имеют свои отрицательные стороны:

- практически невозможно с удовлетворительной точностью подвести материальный баланс по исходным, промежуточным и конечным продуктам разрядного синтеза;
- возникают трудности с соотносением результатов работ различных авторов из-за различной геометрии и скоростей протока в экспериментах, поскольку возникает проблема влияния на скорость протока газообразных продуктов синтеза в разряде (скорость откачки насосов зависит от молекулярной массы газа, разброс же по массам исходных и образующихся продуктов может составлять несколько порядков);
- при расчетах необходимо учитывать диффузию, однако далеко не все коэффициенты диффузии известны, это относится, прежде всего, к олигомерным и более тяжелым - дисперсным продуктам синтеза;

– в результате наложения протока на диффузионное распределение возникает сложное распределение по концентрациям частиц различной массы из-за их различия по коэффициентам диффузии;

– практически невозможно исследовать процессы золеобразования, коагуляции, конвекции в разряде.

В работе [13] теоретически (путем решения диффузионного уравнения), а в [11] экспериментально (путем масс-спектрометрического измерения локальных концентраций), показано, что в проточных системах образуются свои специфические распределения концентраций реагентов, характеризующиеся значительными продольными градиентами, даже при малых скоростях протока газа (~ 1 см/с). Измеренные концентрации существенно различались (до 30%) для различных точек реактора. Газовая смесь сохраняет однородность только в послеразрядной зоне. Эта область фактически единственная, где возможен режим идеального смешения.

В тоже время применение беспроточного реактора, несмотря на его нестационарность (с течением времени уменьшается концентрация мономера и растет содержание продуктов синтеза), имеет свои положительные стороны, поскольку позволяет исследовать химическую кинетику и возникающие в реакторе процессы переноса по различным каналам с подведением материального баланса по всем продуктам [6-9, 11, 13, 14]. Кроме того, как показано в работе [13], проточные и беспроточные системы, как средства исследования кинетики и механизма плазмохимических реакций, несмотря на кажущееся различие, в ряде случаев обнаруживают свою идентичность. Например, уравнения для скоростей химических реакций для обеих систем инвариантны относительно преобразований системы координат от неподвижной, к движущейся со скоростью протока. При этом кинетические кривые концентраций для замкнутой системы представляют собой развертки во времени, а для проточной системы - это развертки в пространстве. Однако в этом случае рассматриваются исходные вещества и продукты газоразрядного синтеза, не сильно отличающиеся по коэффициентам диффузии. В противном случае распределения будут различными и мы не получим инвариантности систем. В замкнутой системе распределения по олигомерным и аэрозольным продуктам будет определяться конвективным потоком [11, 13, 14], а в проточном – конструкцией реактора и скоростью протока [2, 11, 13, 29, 31, 36, 44-47].

В этой связи основными научными задачами являются разработка ряда концептуальных тем и направлений, без решения которых создание и управление свойствами новых материалов невозможно.

Недостаточно разработанными являются вопросы:

- 1) кинетики закрытых неравновесных плазмохимических систем;
- 2) проблем нестационарности и величины самих коэффициентов скорости реакций в неравновесной плазмохимической кинетике;
- 3) установления лимитирующих и ведущих стадии плазмохимических реакций, теории и методики их экспериментального определения;
- 4) идентификации химического класса и механизмов гетерогенных плазмохимических реакций;
- 5) концепции неоднородности и множественности плазмохимических механизмов;
- 6) переноса в тлеющем разряде, особенно в закрытых системах;
- 7) образования и развития дисперсной фазы, процессы агрегации;
- 8) локальных и пространственных особенностей формирования полимера на поверхности и в объеме.

Следует отметить, что решение указанных задач имеет самостоятельное научное значение для теории и практики применения нестационарных и неравновесных систем.

Указанная сложность процессов создает необычные условия для образования конечного продукта. Уникальность условий разряда, с одной стороны, определяет сложность физических и химических процессов, а с другой, позволяет получить продукт особого свойства, который невозможно получить обычными методами.

Таким образом, изучение и систематизация процессов плазмохимического синтеза, изучение механизмов реакций позволило бы решить многие проблемы, связанные с проектированием технологических процессов, созданием материалов с заданными свойствами. Исследование неравновесных процессов в тлеющем разряде открыло бы возможности и для изучения других неравновесных процессов, протекающих, например, в лазерохимии.

1. Температурные волны в разряде. Имеет смысл обсудить явление, возникающее в тлеющем разряде в химически активном газе на переменном токе низкой частоты, которое не

рассматривалось другими авторами, и которое служит толчком к возникновению конвективных процессов переноса в реакторе.

Как было отмечено ранее, при частоте переменного напряжения 10^3 Гц (период 10^{-3} с), разряд успевает устанавливаться каждые полпериода, гаснуть, а затем вновь зажигаться – разряд является пульсирующим. При этом каждый из электродов становится попеременно катодом или анодом. Этому сопутствует соответствующее тепловыделение в разрядном промежутке и электродах. В результате в разряде возникают тепловые волны, оказывающие влияние на локализацию физических и химических процессов.

Если температура периодически меняется во времени, то это приводит к ее периодическим изменениям и во всех остальных точках среды [48]. Рассмотрим случай однородной среды, заполняющей полупространство, и направим в этом направлении ось x . На расстоянии $x=0$ на границе электродов и этой среды имеется плоскость, на которой температура испытывает гармонические колебания около среднего значения, которое можно принять равным нулю. Тогда указанные колебания можно выразить функцией:

$$T = T_0 \exp i(\omega t - kx), \quad (1)$$

где T_0, ω, k - постоянные.

Найдем периодические решения для уравнения теплопроводности:

$$\rho \cdot c_v \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right). \quad (2)$$

Производные этого уравнения:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = i\omega T_0 \exp i(\omega t - kx) = i\omega T \quad \text{и} \quad \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = -k^2 T_0 \exp i(\omega t - kx) = -k^2 T.$$

Подставляя эти выражения в уравнение теплопроводности:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \chi \frac{\partial^2 T}{\partial x^2},$$

где $\chi = \frac{k}{\rho \cdot c_v}$, получим

$$i\omega = -\chi k^2. \quad (3)$$

При этом условии функция (1) является решением уравнения теплопроводности (2).

Найдем комплексную k из этого уравнения: $k = \pm \sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}(1-i)$. Тогда выражение (1) преобразуется к виду

$$T = T_0 \exp \left(\mp \sqrt{\frac{\omega}{2\chi}} x \right) \exp i \left(\omega t \mp \sqrt{\frac{\omega}{2\chi}} x \right). \quad (4)$$

Из этих решений выбираем решение для затухающих колебаний, так как температура с расстоянием уменьшается. Тогда вещественное решение можно записать так:

$$T = T_0 \exp \left(-\sqrt{\frac{\omega}{2\chi}} x \right) \cos \left(\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2\chi}} x \right). \quad (5)$$

В каждой точке пространства температура T совершает гармонические колебания. При этом температура распространяется в пространстве в направлении x . Фазовая скорость этой

волны при $\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2\chi}} x = \text{const}$ равна:

$$v = \frac{dx}{dt} = \sqrt{2\chi\omega} = 2\sqrt{\frac{\pi\chi}{\tau}}, \quad (6)$$

где τ - период волны. Длина температурной волны:

$$\lambda = 2\pi\sqrt{\pi\chi\tau}. \quad (7)$$

Амплитуда волны затухает с расстоянием по экспоненте с коэффициентом затухания:

$\beta = \sqrt{\frac{\omega}{2\chi}} = \frac{2\pi}{\lambda}$. Учитывая, что $\chi = \frac{k}{\rho c_v}$, а также, что теплопроводность для идеального газа

равна $k = \frac{1}{3} n m v \bar{c}_v \lambda$, получим $\chi = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda$. Тогда для условий тлеющего разряда ($\rho = 2 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$ и $\lambda = 10^{-4} \text{ м}$) получим, что скорость температурной волны равна $v = 19 \text{ м/с}$.

Учитывая, что частота разряда 10^3 Гц , получим затухание волны в e раз на расстоянии 3 мм , а полное затухание на расстоянии $\sim 1 \text{ см}$. Таким образом, волновой процесс оказывается аperiодическим – затухание волны происходит на расстоянии меньше периода. Однако такого рода волновой фронт избыточного давления приводит к передаче импульса молекулам газа, а,

следовательно, и макрочастицам, в результате чего они начинают перемещаться в радиальных направлениях, образуя конвективные макропотоки.

Это согласуется с полученными экспериментальными данными [11]. На расстоянии $\sim 5 \text{ см}$ градиент температуры спадает до температуры окружающей среды. Кроме того, на этом расстоянии, во-первых, уменьшается масса осажденного полимера, рассчитанная для коаксиальных поверхностей, окружающих разряд на различных расстояниях от него (рис.1).

Если принять, что за образование полимера вне разряда ответственны макрочастицы, то на массу образовавшегося полимера будет влиять скорость их движения к датчику или зонду. Во-вторых, становится очевидным механизм образования этих потоков. Если за время $\sim 10^{-3} \text{ с}$ образуется температурная волна в газовой среде, то вслед за ней образуется и фронт избыточного давления с нарастанием за

Р и с. 1. Зависимость общей массы полимера (Φ), осаждающегося в единицу времени на коаксиальных цилиндрических поверхностях, заключающих разряд от радиального расстояния от границы разряда. Разряд в ТФЭ

это же время, что приводит к образованию макропотока газа из этой области в сторону внешних границ. При этом начальная скорость его распространения должна быть примерно такой же, как и скорость температурной волны. Однако быстрая диффузия при низком ($\sim 133 \text{ Па}$) давлении приводит к размыванию исходных потоков. Ослабление параллельного пучка молекул в e раз происходит на расстоянии порядка длины свободного

пробега: $I = I_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right)$. Учитывая значение $\lambda \sim 10^{-4} \text{ м}$, получим, что ослабление такого пучка наступает на расстоянии менее миллиметра – диффузия размывает направленное движение частиц. Однако эксперименты показывают, что в разряде существуют сформированные потоки (рис.2,3).

Таким образом, очевидно, что макропотоки могут сформироваться как коллективное движение частиц только под действием градиента температур [11,13,14] (рис.4), а первоначальным толчком для начала движения среды как целого является быстро затухающая температурная волна. Возникающие в разряде макропотоки выносят полимерные макрочастицы из его зоны, об-

Р и с. 2. Пространственное распределение толщин пленок из ТФЭ, образованных на нитях, расположенных параллельно оси разряда, на различных радиальных расстояниях от его границы

разу характерное распределение толщины полимерной пленки (рис. 2).

При определенных скоростях движения макропотоков может возникнуть турбулентное течение, как правило, вблизи неоднородностей. Такими неоднородностями в разряде являются электроды, вблизи которых существуют встречные потоки – один конвективный из разряда, и встречный – диффузионный поток, который уравнивает первый и восполняет израсходованный в разряде мономер. Именно в этих областях замечают закручивание в виде вихря или торнадо макрочастиц, образующихся в разряде [1,2,6,13,18,32,33].

Макрочастицы становятся видимыми при размерах $\sim 0,1-1$ мкм, поскольку на них возникает рассеяние света и, в случае значительной концентрации таких частиц, потоки визуализируются.

Для давления 133 Па можно оценить число Рейнолдса для рассматриваемого случая:

$$Re = \frac{\rho l \bar{v}}{\eta} \sim 200. \quad (8)$$

Турбулентность возникает при течении в гладкой трубе при числах Рейнолдса ~ 1100 . Однако здесь следует сделать следующие замечания. Во-первых, число Рейнолдса является оценочным, и турбулентность может возникать при меньших числах – все зависит от условий течения. Во-вторых, в оценке числа Рейнолдса не учтены локализация разряда и встречные макропотоки газа, приводящие к дополнительному трению в приэлектродной области. Имеет также значение геометрия реактора, поскольку стенки накладывают граничные условия на ламинарное течение газа, заставляя его менять траекторию движения.

Учитывая все изложенные выше, а так же наличие встречных потоков, приводящих к дополнительному трению между слоями газа в приэлектродных областях, можно прийти к заключению, что турбулентные движения в разреженном газе должны возникать именно здесь, что и наблюдается на практике. Однако турбулентные движения в среде с низким давлением оказываются малоинтенсивными. Скорость наблюдаемого коллективного движения составляет ~ 1 оборот в секунду при характерном размере облака ~ 1 см [12,13,18].

Процессы теплопроводности и диффузии в неподвижной среде в чистом виде могут наблюдаться только в твердых телах. В газах на эти процессы неизбежно накладывается движение среды как целого. В нашем случае это свободная конвекция. Ее причиной является та же самая разность температур и температурные волны. Отделение молекулярного от конвективного переноса является в общем случае неоднозначным. В случае разреженных газов - практически невозможным на молекулярном уровне, так как процессы диффузии являются очень быстрыми [11,13]. Однако, если в среде имеется какой либо процесс, при котором диффузионные процессы как бы замораживаются (резко замедляются), то в этом случае на фоне быстрой диффузии мы будем наблюдать медленные процессы, которые являются, в то же время, отражением их локализации в пространстве [14].

В нашем случае, в результате быстрых радикальных процессов и процессов коагуляции в разряде, происходит укрупнение молекул настолько, что диффузия для них оказывается мало-существенной. Тогда эти частицы должны наблюдаться только в виде макропотоков [11-14,18]. Если бы такого рода потоки отсутствовали, то мы наблюдали бы порошок, который бы высыпался вниз реактора под действием гравитации. При этом многие авторы [1,2,13,18] указывают на сложность его движения в разряде.

В нашем случае этим потоком выносятся крупные аэрозольные частицы, которые имеют коэффициенты диффузии на много порядков меньше, чем для молекул. Именно поэтому эти частицы могут оказаться вне пределов разряда, где мы их и наблюдаем. Таким образом, пространственное распределение полимеризационных процессов в реакторе (рис.2,3) отражает картину конвекционного потока зарождающегося в разрядном промежутке и выносящего из разряда аэрозольные частицы на периферию.

2. Скорости конвективного движения макрочастиц. Известно, что наряду с формированием пленок в тлеющем разряде происходит образование порошка. Его появление отмечают многие авторы при полимеризации практически всех соединений и во всех типах разряда: НЧ [7,11,33,38], ВЧ [39-41], СВЧ [43]. Исследования проводились визуально (наблюдалось движение облака макрочастиц) или с помощью электронного микроскопа. Позднее, с появлением аэрозольных спектрометров, появилась возможность учета количества макрочастиц, возникающих в разряде по их размерам [12,13,18]. В случае использования лазерного спектрометра разряд выключается и в реактор напускается воздух. Затем проба из реактора поступает в спектрометр, где и анализируется. Количество частиц пересчитывается к объему реактора или разряда.

Исследованию механизма образования дисперсной фазы посвящено всего несколько работ [12,18,37]. В работе [37] экспериментально установлено, что процесс образования макрочастиц включает в себя стадии конденсации высокомолекулярных продуктов с последующей коагуляцией мелких частиц. Показано, что требуется некоторый индукционный период для образования дисперсной фазы. Кроме того, скорость образования дисперсной фазы зависит от дефицита водорода в молекуле для углеводородных мономеров.

Р и с. 3. Пространственное распределение толщин пленок из ГФБ образованных на нитях, расположенных параллельно оси разряда на различных радиальных расстояниях от границы

Вообще говоря, исследования дисперсной фазы представляет собой сложную задачу, поскольку сильно ограничен круг экспериментальных методов. Их можно насчитать всего несколько:

- визуальные методы, без количественного контроля;
- оптические методы – фотографирование счетного объема;
- электронномикроскопические – изучается поверхность с выпавшими частицами;
- лазероспектрометрические – определяется количество макрочастиц по диапазонам с определенными размерами в счетном объеме.

Перечисленные методы имеют свои недостатки. Оптические методы имеют малый счетный объем, что не позволяет определить концентрацию частиц в реакторе, так как распределение частиц зависит от локализации объема. Методы

электронной микроскопии также не дают представления о количестве частиц в объеме и механизме их образования. Единственным методом, позволяющим оценивать концентрацию частиц в реакторе, является метод лазерной спектрометрии, хотя и в этом случае приходится мириться с потерями частиц при разбавлении атмосферы реактора воздухом [12,18].

Все приведенные выше методы диагностики не определяют скоростей движения частиц, тем более распределение скоростей по их размерам и не дают ответа на вопрос о причинах возникновения потоков. Как было показано ранее, в разряде возникают тепловые быстро затухающие волны. Они накладываются на имеющийся в разряде градиент температуры и создают причины конвективного переноса, который, вместе с диффузионным потоком, может образовывать и сложные вихреобразные движения частиц вблизи электродов.

Оценим скорость конвективного потока макрочастиц исходя из молекулярно-кинетических представлений. Возьмем на плоскости единичную площадку ΔS . Количество движения $g(x) = mv$, ежесекундно переносимое через эту площадку молекулами, будет определяться разностным потоком – потоком молекул слева от стенки и встречным потоком. Рассмотрим слой dx , в котором молекулы двигаются без столкновений – расстояние, проходимое молекулами после последнего столкновения. Импульс, переносимый через рассматриваемую площадку в единицу времени всеми молекулами, определяется так: $G_+ = \int g(x) dN$. Разложив функцию $g(x)$ вблизи (на расстоянии $\sim$ длины свободного пробега) указанной площадки в ряд и взяв первые два члена $g(x) = g_o + x \frac{dg}{dx}$, после преобразований получим:

$$G_+ = \frac{1}{6} n v g_o + \frac{1}{6} n v \lambda \frac{dg}{dx}. \quad (9)$$

Таким образом, все молекулы претерпели последнее столкновение и двигаются к площадке без столкновений. Здесь следует отметить, что вдоль x может меняться концентрация – на потоке это не отразится, так как концентрацию берем вблизи площадки. Это замечание следует учесть, так как в нашем случае мы рассматриваем стационарный поток молекул, который может содержать молекулы и частицы с разными концентрациями.

Поток, переносимый свойство $g(x)$ в обратную сторону, по аналогии запишется в виде

$$G_- = \frac{1}{6} nv g_o + \frac{1}{6} nv \lambda \frac{dg}{dx}. \quad (10)$$

Тогда полный импульс, переносимый ежесекундно через ΔS , будет:

$$G = G_+ - G_- = -\frac{1}{3} nv \lambda \frac{dg}{dx} = -\frac{1}{3} nm v \lambda \frac{dv}{dx}. \quad (11)$$

Обычно такие рассуждения применяются для определения вязкости или внутреннего трения. В рассматриваемом случае мы используем их для нахождения скорости макрочастицы.

Поскольку мы определили общий импульс, переносимый через площадку ΔS , то, очевидно, что если на пути этого потока вместо воображаемой площадки будет находиться макрочастица, имеющая массу M и площадь поперечного сечения ΔS , то указанный поток передаст ей свой импульс. Молекулы, отразившись от частицы, имеющей размеры 0,01-1 мкм и массу, намного порядков превышающую массу молекулы, передадут ей двойной импульс, как стенке. С другой стороны, масса частицы так велика, что в первом приближении можно не учитывать относительную скорость частицы.

Таким образом, общий импульс, полученный макрочастицей, запишется в виде

Р и с. 4. Пространственное распределение температуры в разряде ТФЭ. $P=53$ Па, $j=1,2$ А/м²

$$MU = \frac{1}{3} nm v \lambda \frac{dv}{dx} \Delta S \Delta t, \quad (12)$$

где $\frac{dv}{dx}$ – градиент скорости молекул, вызванный градиентом температур в разряде. В приращениях можно записать:

$$\frac{\Delta v}{\Delta t} = \sqrt{\frac{3R}{\mu}} \frac{\Delta \sqrt{T}}{\Delta x}. \quad (13)$$

Здесь учтено, что $v = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$. Определив из экспериментальных данных (рис.4) градиенты температуры на расстоянии, равном расстоянию, пробегаемому молекулой после последнего столкновения, можно рассчитать скорость макрочастицы, а именно:

$$U = \frac{1}{3} n \frac{m}{M} v \lambda \frac{dv}{dx} \Delta S \Delta t. \quad (14)$$

Рассчитанная скорость макрочастицы диаметром 1 мкм составляет ~ 1 м/с и растет с уменьшением ее диаметра (рис.5).

Скорости макрочастиц можно оценить и по распределению броуновских частиц во внешнем силовом поле. Для такой частицы, находящейся во внешнем силовом поле, имеем

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = n_0 \exp\left(-\frac{Fx}{kT}\right). \quad (15)$$

Сила F , действующая на макрочастицу, возникает в результате переноса импульса через площадку ΔS , равную площади ее сечения. Перенос импульса, как указывалось ранее, связан с градиентом температур в разряде.

Тогда, учитывая равенство подэкспоненциальных членов, получим простое выражение закона сохранения энергии:

$$\frac{MU^2}{2} = F\Delta x \quad (16)$$

Учитывая, что $MU = F\Delta t$, получим $U = \frac{2\Delta x}{\Delta t}$. Тогда, если $\Delta x = 5\text{ см}$, учитывая время действия импульса $\Delta t = 0,05\text{ с}$ из предыдущей модели, получим для скорости частицы такую же величину $\sim 1\text{ м/с}$.

В работе [16] отмечено, что скорости таких частиц не превышают $0,25\text{ м/с}$, однако следует отметить, что измерения в этом случае проводились с выключенным разрядом, в отсутствии градиента температур, создаваемого разрядом. Скорости фиксировались фотографированием с лазерной подсветкой. Фиксация частиц с помощью обычного оптического фотографирования имеет такой недостаток, как малая глубина резкости, что не позволяет следить за частицами, имеющие скорости $\sim 1\text{ м/с}$ (при выдержке $\sim 0,04\text{ с}$). За время $0,04\text{ с}$ частица со скоростью 1 м/с проходит расстояние 4 см , что не позволяет длиннофокусному объективу держать ее в поле зрения.

В работе [13] отмечено, что рассчитанная скорость диффузионного потока из разряда составляет величину $\sim 0,3\text{ м/с}$. Поскольку в нашем случае пространственное распределение осаждения массы отлично от диффузионного (рис.2 – 4), то, очевидно, что в разряде возникают потоки со скоростью, значительно превышающей величину $0,3\text{ м/с}$. В конечном счете, конвективные потоки, возникающие в разряде под

действием градиентов температур, и выносят макрочастицы из разряда.

Отметим важную особенность полученной выше зависимости, а именно - зависимости скорости макрочастицы от ее массы (рис.5), на которую не обращал внимания ни один автор, и которая может оказаться главной в механизме коагуляции и быстрого роста макрочастиц в разряде. Она является следствием того, что скорость частицы обратно пропорциональна ее диаметру. С увеличением диаметра площадь частицы растет пропорционально d^2 , увеличивается и передаваемый частице молекулами импульс. Однако масса частицы растет пропорционально d^3 , следовательно, падает ускорение, и скорость макрочастицы. Это приводит к тому, что возникающий в разряде поток, состоящий из частиц с раз-

Р и с. 5. Зависимость скорости конвективного движения макрочастицы от ее диаметра. Разряд в C_6F_6

ными размерами, неоднороден по скоростям движения. Такое распределение скоростей должно приводить к тому, что более легкие частицы будут догонять более крупные и сталкиваться с ними. Такие столкновения должны приводить к коагуляции частиц, т. е. присоединению легкой частицы к более крупной. С удалением от разряда концентрация легких частиц за счет столкновений будет падать, и процессы коагуляции должны замедляться. Кроме того должна уменьшаться и скорость движения полимерных частиц за счет роста их массы. В нашем случае следует учесть еще и уменьшение концентрации частиц за счет увеличения объема с ростом радиального расстояния. Указанный выше процесс не должен приводить к росту общей массы полимерных частиц в потоке вне разряда, поскольку он определяется их источником – разрядом. Однако, это должно проявляться в формировании пленок на поверхности. Формирование полимера вне разряда происходит из значительно более крупных макрочастиц имеющих неправильную форму, что приводит к уменьшению плотности их упаковки. Это находит свое отражение на структуре пленок, которые образуются более рыхлыми и менее плотными [11,13,18].

3. Скорость конвективного потока газа в реакторе. Рассмотрение потоков импульсов на микроуровне позволило оценить скорости макрочастиц, выносимых из разряда конвективными движениями. Можно решить и обратную задачу, т. е. определить скорость конвективных коллективных движений газа под действием градиента температур.

Задача сводится к нахождению скорости потока по известному импульсу макрочастицы.

Считаем, что макрочастица вначале покоится и находится в конвекционном потоке, двигающемся со скоростью u . Тогда число молекул, ударяющих эту частицу и передающих ей при этом импульс $p = 2mu$, равно:

$$N = \frac{1}{4} nu \Delta S \Delta t, \quad p = \frac{1}{4} nu 2mu \Delta S \Delta t. \quad (17)$$

Импульс макрочастицы равен MU , тогда для скорости потока можно записать:

$$u = \sqrt{\frac{2MU}{nm \Delta S \Delta t}}. \quad (18)$$

Учитывая массу макрочастицы диаметром ~ 1 мкм (оценочная плотность $\rho \sim 2 \cdot 10^3$ кг/м³), а также ее время пролета расстояния, оцененного по градиенту температур $\Delta x = 5$ см, получим скорость конвективного потока ~ 5 м/с.

Здесь следует заметить, что мы рассматриваем движение макрочастиц на границе разряда, где наиболее велики градиенты температур. После выключения разряда, скорости потоков быстро падают. Время релаксации температур в наших условиях составляет:

$$\tau_T = \frac{\rho c_V V \langle L \rangle}{\lambda S} \sim 3 \text{ с}, \quad (19)$$

для разряда в реакторе 30 дм³, где L – характерный линейный размер. За это время температура приходит к равновесию во всем объеме. Вблизи разрядного промежутка – за время, на порядок меньшее.

Таким образом, из проведенных экспериментов и расчетов видно, что конвективные потоки обеспечивают массоперенос макрочастиц на поверхности, расположенные вне разряда, определяя макроструктуру формирующихся полимерных пленок. Следует отметить, что вклад этого канала (достигающего 70%) может быть уменьшен, что и наблюдается, например, в импульсном ВЧ разряде [37], где условия (с точки зрения времени развития промежуточных стадий) таковы, что образование макрочастиц может быть ограничено.

4. Концентрация макрочастиц в конвективном потоке. Конвективные макропотоки, выносящие макрочастицы из разряда, определяют скорость роста полимера на поверхности. При этом от размеров частиц зависит не только надмолекулярная структура сформированного покрытия [11,13,18], но и структура самого макропотока. В случае ТФЭ (рис.2) в распределении скорости осаждения выражены приэлектродные катодные области разряда. Однако уже на расстоянии ~ 2 см этот поток нивелируется и становится похожим на поток из разряда в ГФБ (рис.3). Разряд в ГФБ обладает несколько другим распределением, с выраженным максимумом в центре разряда. Это, очевидно, связано с двумя причинами. Во-первых, более высоким градиентом температур в разряде. Для ГФБ градиент примерно на 40% выше, чем для ТФЭ. Это формирует более быстрый конвективный поток в разряде. Во вторых, при разряде в ГФБ интенсивней образуется и дисперсная фаза, а размеры частиц при разряде в ГФБ больше, чем это характерно для разряда в ТФЭ [18].

Осаждение макрочастиц на поверхности вне разряда имеет характер прилипания макрочастиц к поверхности, при этом из разряда выносятся частицы различных размеров от 0,01 мкм до 1 мкм и более. Если поверхность располагается на границе разряда, то на ее поверхность, вместе с макрочастицами, поступают и химически активные продукты – ионы и радикалы. В результате вблизи границы разряда формируется сшитый полимер, имеющий более высокую плотность, чем на поверхностях, удаленных от разряда более 1 см. Как было отмечено в работе В.И. Зыня [13], скорость диффузионного потока из разряда составляет $\sim 0,3$ м/с. За характерное время импульса разряда $t = 10^{-3}$ с (частота разрядного тока 10^3 Гц) радикалы и ионы могут продиффундировать в потоке на расстояние порядка длины свободного пробега $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ м. Учитывая скорости конвективных потоков, рассчитанные в настоящей работе, расстояние не на много превышает эту величину ~ 1 мм. В.А. Саксонским [37] установлено, что постэффектов, связанных с диффузией радикалов к поверхности, в разряде не наблюдается. Временное разрешение эксперимента составляло 10^{-5} с, разрешение по толщине $5 \cdot 10^{-12}$ м. В этой работе обнаружены постэффекты, связанные с осаждением макрочастиц из разряда, если обеспечен направленный поток газа из разряда на поверхность датчика. В работе это осуществлялось с использованием двойного колпака. Внутренний изолированный стеклянный колпак представлял собой разрядный объем, внешний же колпак откачивался. Продукты из разряда поступали в отверстие диаметром 1 мм в нижнем электроде. При такой конструкции обеспечивался гидродинамический поток газа из области разряда на поверхность кварцевого датчика. Постэффекты роста массы на кварцевом датчике продолжались от нескольких секунд до минут, за счет осаждения аэрозоль-

ных макрочастиц. Если частицы на поверхности датчика оказываются несвязанными, то с течением времени происходит даже уменьшение массы осажденных частиц на поверхность датчика – слет массы за счет их выноса с поверхности гидродинамическим потоком газа. Кроме того, в работе [37] установлено, что макрорадикалы на поверхности макрочастиц могут жить несколько секунд. Таким образом, при активированной поверхности макрочастиц они могут связываться друг с другом, обеспечивая видимую на фотографиях надмолекулярную структуру полимерных пленок, сформированных вне разряда. Такие полимерные пленки не имеют прочной сшитой структуры, как образованные на поверхности электрода, и достаточно просто удаляются растворителями. Это также отмечают авторы [1,2,11,13,15-18].

Как было показано выше, скорости макрочастиц зависят от их размеров. В таблице приведены расчетные значения некоторых параметров для частиц различного размера для разряда в ГФБ. Скорости макрочастиц были рассчитаны по уравнениям (14) – (19). Зависимости скорости конвективного движения частиц от их диаметра представлены на рис. 5.

Используя экспериментальные данные по потоку массы на поверхности вне разряда, измеренную кварцевым датчиком [11,14], а также полученную зависимость скорости частицы от ее массы, можно получить распределение количества частиц по их размерам в конвективном потоке, выходящем из разряда. Полный поток массы, которая выносится макропотоком из разряда в ГФБ составляет $\sim 7 \cdot 10^{-8}$ кг/с, что соответствует 33% конверсии массы исходного соединения [11]. Для разряда в ТФЭ этот поток представлен на рис.1 На рис.2 и 3 представлена пространственная картина такого потока. Если проинтегрировать этот поток по всем радиальным расстояниям и, соответственно, площадям, мы получим полный поток массы всех частиц, который ежесекундно выходит из разряда (рис.1). Разбив этот поток массы на участки по диаметрам частиц, как представлено в таблице 1, и, считая, что массы в этих диапазонах в первом приближении одинаковы, а также учитывая уравнения (14) – (19), получим количество соответствующих частиц в потоке (см. таблицу).

№	Диаметр Частицы м	Масса частицы кг	Скорость частицы м/с	Количество частиц в потоке
1	10^{-8}	10^{-21}	11	$7,5 \cdot 10^{11}$
2	$5 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-19}$	5	$1,3 \cdot 10^{10}$
3	10^{-7}	10^{-18}	3,6	$2,3 \cdot 10^9$
4	$2 \cdot 10^{-7}$	$8,4 \cdot 10^{-18}$	2,5	$4,2 \cdot 10^8$
5	$4 \cdot 10^{-7}$	$6,7 \cdot 10^{-17}$	1,8	$7,3 \cdot 10^7$
6	$6 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-16}$	1,5	$2,7 \cdot 10^7$
7	$8 \cdot 10^{-7}$	$5,4 \cdot 10^{-16}$	1,3	$1,3 \cdot 10^7$
8	10^{-6}	10^{-15}	1,1	$7,4 \cdot 10^6$

Обратным расчетом можно показать, что суммирование потоков по всем диаметрам и скоростям частиц, дает нам полный поток всех частиц. Этот поток сходится по величине с исходным потоком, т. е. $7 \cdot 10^{-8}$ кг/с. Исходя из расчетных данных работы [11,14], за время ~ 600 с (давление 53 Па, объем реактора $0,03 \text{ м}^3$) для разряда в ГФБ конверсия в дисперсные частицы, которые выносятся из разряда, составляет $\sim 33\%$, что также согласуется с расчетными данными таблицы.

Полученная в данной работе зависимость концентрации макрочастиц в разряде также хорошо согласуется с абсолютной величиной всех частиц в реакторе, определенной в работе [18]. Если оценивать концентрацию всех частиц в диапазоне измеренных значений в этой работе, то получим для объема реактора $0,03 \text{ м}^3$ величину, равную примерно $5 \cdot 10^6 \text{ м}^3$ (объем реактора в эксперименте более чем на два порядка меньше объема разряда). В указанной выше работе представлена цифра $\sim 10^6$ частиц в кубометре, что можно считать хорошим совпадением. Совпадает также и быстрый характер уменьшения концентрации частиц с ростом их диаметра (см. таблицу).

5. О длине свободного пробега макрочастиц в потоке. Следует отметить, что в литературе в таком виде вопрос не ставился. Авторы изучали движение аэрозольного облака, возникающего в разряде [2,18,33], измеряли заряды макрочастиц [33], проводили оценки области возникновения золеобразования в разряде [2,37], а также определяли концентрации макрочастиц по размерам [18]. Поскольку авторы не ставили вопрос о причинах возникающих в разряде потоков, вопрос о возможной коагуляции частиц в потоке не возникал.

В работе [11] изучалось пространственное распределение осаждения полимера в разряде

ТФЭ и ГФБ на невозмущающих разряд тонких диэлектрических зондах, которые располагались по оси вне разряда на разных расстояниях. Получено, что пленка формируется так, что на расстоянии 2см от границы электродов она становится толще, чем на краю разряда (электродов) (рис.3). Причем на радиальном расстоянии 2см масса пленки, выросшей на кварцевом датчике в аналогичных условиях [11,14], оказывается меньше, чем на краю разряда. Масса полимера, выросшего на кварцевом датчике, падает с удалением от разряда – уменьшается концентрация частиц, в то же время толщина пленки растет (рис.3). Для разряда в ТФЭ эти явления выражены меньше. Однако и здесь заметно на расстоянии 2см возрастание толщины полимера (рис.2), в то время как масса полимера уменьшается монотонно [11,14]. Это можно объяснить снижением плотности полимера за счет того, что он формируется из более крупных частиц с меньшей плотностью упаковки. Следует отметить, что влияние ионов и радикалов на процесс полимеризации на таких расстояниях незначительно. Постэффекты в разряде отсутствуют [37]; это означает, что диффузии или потоков из разряда химически активных частиц нет, по крайней мере, на расстоянии более нескольких миллиметров от границы электродов. Отметим также, что диэлектрическая нить не могла существенно возмущать плазму, поскольку ее толщина (20мкм) была меньше дебаевского радиуса.

Таким образом, если принять, что образование полимера вне разряда происходит за счет осаждения макрочастиц на поверхности, то расстояние (~2см от границы электрода), на котором происходит выброс толщины пленки на зондах, должно соответствовать расстоянию наиболее частых столкновений частиц друг с другом. Другими словами, являться расстоянием их свободного пробега, при котором происходит интенсивная коагуляция, причем это расстояние не зависит от скорости потока частиц, а зависит только от их концентрации. От скорости частиц будет зависеть быстрота роста пленки, но не положение максимума. Исходя из молекулярно-кинетических представлений, можно рассчитать концентрацию макрочастиц в потоке, при котором возможна такая коагуляция.

Пусть двигающаяся в потоке частица попадает на площадь S , ограничивающую объем, в котором находятся частицы-мишени, имеющие концентрацию n и площадь σ . Количество таких частиц в слое dx содержится $nSdx$. Тогда общая площадь их поперечных сечений, закрывающая площадь рассматриваемого объема S , будет равна: $dS = \sigma nSdx$. Вероятность попадания падающей частицы в мишень-частицу в слое dx будет:

$$dP = \frac{dS}{S} = \sigma n dx \quad (20)$$

Вероятность растет с ростом dx . Придадим величине dx «физический» смысл, понимая под ним малый линейный размер. Тогда, если $dx = \Lambda$, вероятность равна единице, получаем длину свободного пробега макрочастицы Λ :

$$1 = \sigma n \Lambda \Rightarrow \Lambda = \frac{1}{\sigma n} \Rightarrow n = \frac{1}{\sigma \Lambda} \quad (21)$$

Из рассчитанного распределения скоростей движения макрочастиц в потоке следует, что частицы одного диаметра сталкиваться практически не будут, так как у них одинаковые скорости и одно направление движения. Столкновения наиболее часто будут происходить между частицами, значительно отличающихся по размерам. Для оценки этого процесса наиболее удобно взять частицы с диаметрами 1 и 0,1мкм. Именно при таком соотношении диаметров, с одной стороны, скорости значительно отличаются друг от друга (примерно в 3,3раза), в то же время, в одном акте столкновений масса частицы существенно изменяется (~10%).

В случае столкновений таких разных по размеру частиц в первом приближении можно взять концентрацию частиц с диаметром 0,1мкм и сечением, равным сечению частицы с диаметром 1мкм. В этом случае получим длину свободного пробега, равную

$$\Lambda = \frac{1}{n_{0,1} \sigma_{1,0}} = 6,5 \text{ (см)}. \quad (22)$$

С учетом того, что точкой отсчета начала потока следует принять середину электродов, и, учитывая их длину, получим хорошее совпадение с экспериментальными данными. Длина электродов 8,3 см, поэтому положение максимума относительно центра соответствует ~ 6,2 см. Можно привести другие рассуждения. Расстояние между двумя максимумами по толщине, расположенными с двух противоположных сторон разряда, соответствует длине электрода и двум расстояниям максимумов от границы разряда, т. е. 12,6 см, тогда половина соответствует длине свободного пробега, т. е. 6,3 см. В любом случае получаем расстояние, близкое к расчетному.

Время между двумя столкновениями, оцененное из подобных соображений, составляет для таких частиц $\tau = \frac{\Lambda}{v} \sim 0,02\text{с}$. Тогда за 20с объем частиц вырастает в два раза. За время 600с (полное время переработки мономера в реакторе объемом 30дм³) - в 60 раз. При этом полная масса дисперсных частиц, выносимых из разряда, практически не изменяется, растет только размер макрочастиц за счет их коагуляции. Масса изменяется с течением времени в результате образования дисперсной фазы внутри источника частиц – разряда, вне его границ изменяется только распределения частиц по размерам.

Рассмотрим полное количество столкновений, происходящее в потоке за счет разности скоростей движения макрочастиц. Полное количество столкновений частиц с диаметром 1 и 0,1мкм равно:

$$v = n_{0,1} n_{1,0} \langle \sigma v_{\text{отн}} \rangle. \quad (23)$$

Оценки дают $v = 2 \cdot 10^{11} \text{с}^{-1}$. Тогда прирост массы в потоке за счет коагуляции $\Delta m = v m_{0,1} = 10^{-19} \cdot 2 \cdot 10^{11} = 2 \cdot 10^{-8} \text{кг/с}$. Полный поток массы из разряда составляет $7 \cdot 10^{-8} \text{кг/с}$, что хорошо согласуется с экспериментом, так как не учтена коагуляция частиц с другими размерами.

Р и с. 6. Подобие экспериментальной зависимости толщины образованного полимера на зондах - 1 и роста общего объема полимера за счет коагуляции макрочастиц в потоке - 2. Ось x - радиальное расстояние от границы разряда

Сравним наши оценки массы с объемом частиц, увеличивающимся за счет коагуляции. Увеличение объема за счет столкновений равно:

$$V = V_0 + 0,1 V_0 v, \quad (24)$$

где V_0 - объем исходной частицы, $0,1 V_0$ - увеличение объема частицы за счет одного столкновения, v - частота столкновений разных по диаметру частиц (1 и 0,1мкм). На рис.6 представлены две кривые. Одна - рассчитанная по уравнению (24), а вторая – экспериментальная кривая изменения толщины образованной полимерной пленки на диэлектрическом зонде в зависимости от радиального расстояния. Экспериментальная кривая толщины является фактически проекцией распределения, представленного на рис.3, на плоскость ZOY. Сравнение экспериментальной толщины пленки и

изменение общего объема полимерных частиц (с учетом уменьшения скорости осаждения при увеличении расстояния от разряда, рис.1) показывает хорошее соотношение. Максимумы на кривых отличаются на 25%, одинаков и наклон кривых к оси абсцисс.

Таким образом, несмотря на качественную оценку результатов коагуляции в объеме в потоке частиц с разными скоростями, подобие экспериментальных и теоретических кривых указывает на правильность предложенной модели.

Следует соотнести полученные выводы из предложенной модели с экспериментами других авторов. Концентрация макрочастиц, требуемая для коагуляции и получения распределения, как на рис.3, составит $1,7 \cdot 10^{13} \text{м}^{-3}$, что хорошо согласуется с результатами работы [18]. В ней показано, что коагуляция в разряде происходит при скорости генерации частиц $I = 10^7 \text{см}^3/\text{с}$, или $10^{13} \text{м}^3/\text{с}$. При горении разряда более 10с получаем концентрацию 10^{14}м^3 . Следует сказать, что концентрация, приводящая к подобному распределению толщины полимерной пленки на зонде, вычислена для частиц размером $\sim 1\text{мкм}$; для частиц размером 0,1мкм концентрация должна быть $1,7 \cdot 10^{15} \text{м}^3$. Полученные значения являются оценочными, но хорошо согласуются с экспериментом работы [18].

Для разряда в ТФЭ процесс коагуляции в потоке выражен слабее (рис.2). Из чего следует, что при разряде в ТФЭ нет достаточной концентрации малых частиц и большого разброса макрочастиц по диаметру - именно это приводит к коагуляции частиц в потоке, как в случае с ГФБ. Однако и в случае с ТФЭ на пространственном распределении толщины пленки на зонде, на расстоянии 2см, имеется небольшой изгиб.

Следует сделать еще одно замечание. В потоках, аналогичных гидродинамическим, если

макрочастицы имеют распределение по скоростям, будет возникать коагуляция, даже если концентрации таких частиц недостаточны для обычных условий, когда коагуляция определяется броуновским движением.

Подобный характер осаждения полимерных дисперсных частиц из разряда с укрупнением их размера и, соответственно, уменьшением скорости их радиального движения, обнаруживается, если проинтегрировать поток массы частиц по всем направлениям на различных расстояниях от разряда (рис.1). Из графика зависимости общей массы полимера, вышедшей из разряда видно, что на расстоянии, чуть более 3см, наблюдается некоторое уменьшение потока массы. Это вызывается снижением общей скорости движения макрочастиц, за счет увеличения их массы в результате коагуляции. Как следствие - наблюдается замедление скорости их осаждения на кварцевый датчик, что в результате и дает снижение потока. Последний факт также является подтверждением обнаруженного явления коагуляции макрочастиц в конвективном гидродинамическом потоке.

6 Общий характер процессов образования и осаждения полимера вне разряда. Имеет смысл обсудить кинетику развития аэрозольной фазы в реакторе, а также, в связи с изложенным выше, сам характер плазмохимического процесса. Этот процесс можно рассматривать как развитие и взаимодействие несколько подсистем.

1. Газовая подсистема. Разряд генерирует в ней активные частицы – ионы и радикалы. В последующих реакциях из нее образуются полимерные, газовые и аэрозольные продукты.

2. Подсистема макрочастиц. Мелкие частицы растут по химическому механизму, перерастающему впоследствии в физическую коагуляцию с укрупнением частиц. Мелкие частицы значительно чаще попадают в разряд за счет конвективного газового потока и растут быстрее крупных.

3. Конвективный поток. Как самостоятельная подсистема, он обеспечивает поступление исходного газа в разряд, а также оборот макрочастиц в разряде. Кроме того, он обеспечивает быстрый рост макрочастиц, за счет коагуляции частиц, имеющих разные скорости движения.

Каждая подсистема относительно независима, и для каждой из них можно предложить свои модели [11,13,18].

Рассмотрим конвективные движения газа, содержащего различные макрочастицы. Маленькие дисперсные частицы двигаются быстрее и проходят большие расстояния за одно и то же время, чем крупные. Используя рассчитанные скорости движения частиц и учитывая размеры реактора, можно определить, сколько раз за секунду проходят дисперсные частицы внутри разрядного промежутка вместе с конвективным потоком.

За промежуток времени Δt через разряд проходит объем $\Delta V = u\Delta S$, где u – скорость конвективного потока.

Учитывая, что площадь, через которую этот поток проходит равна $\Delta S = 0,0224 \text{ м}^2$, получим прокачиваемый через разряд объем $\Delta V = 0,112 \text{ м}^3/\text{с}$.

Зная объем реактора ($30 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$), можно определить сколько раз в секунду проходит объем газа через разряд:

$$N = \frac{\Delta V_{\text{разр}}}{V_{\text{кам}}} [1/\text{с}] = 3,7 \text{ (раза)} . \quad (25)$$

Используя такой подход, можно оценить, сколько раз в секунду макрочастицы попадают в зону разряда. Для частицы диаметром 1 мкм $N \sim 1 \text{ раз/с}$, диаметром 0,1 мкм $\sim 2,7 \text{ с}^{-1}$, при размере 0,05 мкм $\sim 3,8 \text{ с}^{-1}$. Это согласуется с результатами работы [18], где наблюдался поток таких частиц, а время соответствовало прохождению макрочастиц через разряд около двух раз (размеры частиц не контролировались).

Исходя из того, что частицы за время горения разряда многократно попадают в зону разряда, можно представить разряд, как насос, прокачивающий газовую фазу реактора через разряд, где происходит активация исходного вещества и быстрые превращения по нескольким каналам.

1. В результате быстрых радикальных реакций образуются по параллельным каналам стабильные газообразные продукты.

2. В результате таких же процессов образуются олигомерные частицы, которые в результате многократного прохождения через разряд и дальнейших физических процессов коагуляции, превращаются в аэрозольные дисперсные макрочастицы различных размеров.

3. Основная часть потока в виде ионов и макрочастиц попадает на электроды, где макрочастицы, поступающие из разряда, «зашиваются» энергетическими ионами из катодной области, происходит встраивание их в пленку, обеспечивая тем самым сшитую структуру полимера.

4. Другая часть макрочастиц находится в объеме разряда в виде облака, конвективные движения которого обеспечивают рост массы полимера на подложках, расположенных вне разряда.

Такой механизм полимеризации в разряде подтверждается и кинетикой роста массы на датчике под плавающим потенциалом [11,14]. На начальном этапе разряд как бы развивается – увеличивается скорость осаждения полимера, что соответствует развитию дисперсной фазы в объеме реактора. Далее наступает участок стационарного роста, а затем скорость падает, так как мономер в реакторе израсходован. Начальный участок относится к наработке в разряде олигомерных и дисперсных частиц. Стационарная скорость устанавливается тогда, когда скорость генерации макрочастиц становится примерно одинаковой со стоком макрочастиц на различные поверхности и в объем разряда в виде облака. Участок падения скорости соответствует тому, что в реакторе остаются в основном насыщенные фторуглероды, которые имеют низкие скорости полимеризации, и, соответственно, практически не образуют дисперсную фазу в объеме. Полимеризация на подложках вне разряда не прекращается и после израсходования мономера, поскольку в объеме реактора существует облако дисперсных частиц, которые осаждаются на поверхность датчика. Генерация в разряде макрочастиц практически прекращается, однако в объеме остаются макрочастицы и процесс осаждения под действием конвективного макропотока продолжается, хотя и с меньшей скоростью.

Изложенное выше касается макроаспектов полимеризации в тлеющем разряде. Как было отмечено, все подсистемы разряда взаимодействуют друг с другом. Результатом их взаимодействия является осаждение полимера на поверхности. Однако все аспекты газоразрядной полимеризации имеют одну и ту же причину. Этой причиной является неравновесный тлеющий разряд, порождающий неравновесие не только по микропроцессам - активации исходного вещества неравновесными электронами и бомбардировки поверхности электродов неравновесными ионами, но и по макропроцессам переноса, возникающим в разряде.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ткачук Б.В., Колотыркин В.М. Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы. М.:Химия, 1977. 233 с.
2. Ясуда Х. Полимеризация в плазме. М.: Мир, 1988. 376 с.
3. Proceedings of the Workshop on High-density Plasma Techniques and Processes for Integrated Circuit Fabrication: [PapJ. Workshop High-densityPlasma Tech. and Process. Integr. Circuit Fabr, Burlingame, Calif, 1990 / Cooper C.B. // J. Vac. Sci. and Technol. B. 1991. 9, № 12, Pt.1. C. 307-384.
4. Liepins R., Sakaoku K. Submicron Polymer Powder in Electrodeless RF Induced Plasma Initiated Polymerization// J. Appl. Polym. Sci. 1972. V.16, Ms 10. C. 2633-2645.
5. Золотухин И.В. Фракталы в физике твердого тела// Соросовский Образовательный Журнал. 1998. №7. С. 108-113.
6. Зынь В.И., Опарин В.Б. Потапов В.К., Тузов Л.С., Штеренберг А.М. Кинетика газоразрядной полимеризации и процессы переноса в парах фторуглеродных и кремнийорганических соединений // Тез. Докл. 1 Всес. Симп. По макрокинетике и химической газодинамике. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1984. Т.2. №386, с.50.
7. Зынь В.И., Опарин В.Б., Потапов В.К., Тузов Л.С. Масс-спектрометрическое исследование кинетики газоразрядных химических реакций в ТФЭ // Химия высоких энергий. 1985. Т.19. №4. С.374 – 378.
8. Опарин В.Б. Кинетическая масс-спектрометрия молекулярных продуктов полимеризации фторуглеродов в тлеющем разряде (тезисы), Тез. докл. 4 Всес. конфер. по масс-спектрометрии, Сумы, 1986, с. 78-79.
9. Зынь В.И., Опарин В.Б., Потапов В.К., Кинетическая масс-спектрометрия молекулярных продуктов полимеризации фторуглеродов в тлеющем разряде // Химия высоких энергий. 1989. Т.23. №1. С.75-80.
10. Blinow L.M., Golovkin A.G., Kaganov L.I. Oparin V.B., Zyn V.I., Razhavski A.G., Sterenberg A.M., Tetrachlorosilane consumption in radio frequency glow discharge // Plasma Chem. A. Plasma Proc. 1998. V. 18. № 2. P. 509-533.
11. Опарин В.Б. Кинетика полимеризации ТФЭ и ГФБ в НЧ-тлеющем разряде.: Дисс. ... канд. физ.-мат. наук: М. 1988. 171 с.
12. Штеренберг А.М., Потапов В.К. Макрокинетика формирования дисперсной фазы в газоразрядных системах. Самара: СамГТУ. 1997. 192 с.
13. Зынь В.И. Кинетика и топология полимеризационных процессов в газоразрядных системах закрытого типа.: Дисс....док. физ.-мат. наук: М. 1995. 379с.
14. Зынь В.И., Опарин В.Б., Потапов В.К., Тузов Л.С. Пространственное распределение полимеризационных процессов в реакторе тлеющего разряда.//Химия высоких энергий. 1989. Т.23. # 3. С.276-281.
15. Зынь В.И., Опарин В.Б., Эффект тени при полимеризации в катодной плазме тлеющего разряда// Химия высоких энергий. 2001. Т.35. № 4. С.313-314.
16. Зынь В.И., Опарин В.Б., Паркин А.А. Развитие механических напряжений в пленках при газоразрядной полимеризации.// Поверхность. Физика, химия, механика. 1984. № 4. С.66-72
17. Зынь В.И., Опарин В.Б., Паркин А.А., Потапов В.К., Тузов Л.С.//Проявление газоразрядного подобия в напряженных пленках, полученных полимеризацией в тлеющем разряде.// Химия высоких энергий. 1984. Т.18. № 5. С. 472-475.
18. Штеренберг А.М. Макрокинетика формирования дисперсной фазы в объеме газоразрядных систем пониженного давления.: Дисс. ... док.физ.-мат. наук: М. 1995. 379 с.

19. *Словецкий Д.И.* Механизмы химических реакций в неравновесной фторсодержащей плазме // В кн.: Химия плазмы. М.: Энергоиздат, 1983. Вып.10. С.108-146.
20. *Виноградов Г.К., Словецкий Д.И., Федосеева Т.В.* Экспериментальное исследование параметров плазмы тлеющего разряда в тетрафторметане // Теплофизика высоких температур. 1983. Т.21. №6. С.1083-1090.
21. *H.Kobayashi, A. T. Bell, M. Shen*, Macromolecules, 1974, v. 7, p. 277.
22. *Гончаренко А.А., Словецкий Д.И.* Экспериментальное исследование параметров емкостного ВЧ разряда во фторсодержащих газах // Химия высоких энергий. 1984. Т.18. №4. С.368-375.
23. *Словецкий Д.И., Дерюгин А.А.* Моделирование механизма разложения тетрафторметана в тлеющем разряде // Химия высоких энергий. 1982. Т.16. №6. С.540 – 546.
24. *Словецкий Д.И.* Диссоциация электронным ударом // В кн.: Химия плазмы/ Под ред. Смирнова Б.М.. М.: Атомиздат, 1977. Вып.4. С.156-202.
25. *Словецкий Д.И.* Кинетика образования и гибели продуктов разложения тетрафторметана в неравновесных газовых разрядах // Химия высоких энергий. Т.15. № 6. 1981. Сс. 560 – 562.
26. *Словецкий Д.И.* Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М.:Наука, 1980, 310 с.
27. *Александров Д.Е.* Модель газофазных процессов в СВЧ разряде пониженного давления $O_2/SiCl_4/SF_6$ при осаждении слоев Дисс. ...канд.физ.-мат.наук. М.: ИОФАН СССР, 1987.
28. *Виноградов Г.К., Иванов Ю.А., Полак Л.С.* О зондовом методе исследования пленкообразования //Химия высоких энергий. 1979. Т.13. №1. С.84-85.
29. *Виноградов Г.К., Иванов Ю.А., Полак Л.С., Тимакин В.Н.*, Пространственное распределение и кинетика пленкообразования в тлеющем разряде // Тез.докл. 3 Всесоюз. Симпоз. по плазмохимии. М.: 1979. С.20-24.
30. *Зынь В.И.* Седиментационные эффекты при газоразрядной полимеризации// Хим.физика. 1982. Т.1. № 12. С.1674 - 1681
31. *Виноградов Г.К. и др.* Исследование пространственных распределений скорости пленкообразования в разрядах пониженного давления // Химия высоких энергий, 1980. Т.14. №5. С.461-468.
32. *Зынь В.И., Потапов В.К., Тузов Л.С., Штеренберг А.М.* Образование, движение и конденсация кремнийорганических полимерных аэрозолей в тлеющем разряде // Химия высоких энергий. 1986. Т.20. №6. С. 541-547.
33. *Щуров А.Н., Николаев В.И., Колотыркин В.М., Тузов Л.С., Туницкий Н.Н.* Заряд дисперсных полимерных частиц в тлеющем разряде // Журн. физ. химии. 1979. Т.53. № 4. С. 930-934.
34. *Русанов В.Д., Фридман А.А.* Физика химически активной плазмы. М.: Наука, 1984. 414 с.
35. *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. М.; Наука, 1987. 590 с.
36. *Словецкий Д.И., Эшттейн И.Л.* Влияние радиальной диффузии на химические реакции в тлеющем разряде. Разложение тетрафторметана// Химия высоких энергий. 1984. Т.18. №2. С. 146-150.
37. *Саксонский В.А.* Кинетика полимеризации ряда углеводородов в ВЧ- разряде низкого давления. Дисс. канд. ...физ.-мат. М. 1985. 152 с.
38. *Зынь В.И., Потапов В.К., Тузов Л.С., Штеренберг А.М.* Образование, движение и конденсация кремнийорганических полимерных аэрозолей в тлеющем разряде// Химия высоких энергий. 1986. Т.20. №6. С.541 – 547.
39. *Liepins R., Sakaoku K.* Submicron Polymer Powder in Electrodeless RF Induced Plasma Initiated Polymerization // J. Appl. Polym. Sci. 1972. V.16, № 10. С. 2633-2645.
40. *Thompson L.F., Mayhan K.G.* The Plasma Polymerization of Vinyl Monomers. 2. A Detailed Study of the Plasma Polymerization of Sterene // J. Appl. Polym. Sci. 1972. V.16, № 9. С. 2317-2341.
41. *Kobayashi H., Bell A.N., Shen M.* Formation of an Amorphous Powder During the Polymerization of Ethylene in a RF Discharge // J. Appl. Polym. Sci. 1973. V.17, №3. С. 885-899.
42. *Kawasaki H., Fukuzama T., Tsuruoka H., Yoshioka T., Shiratani M., Watanabe Y.* Investigation of Particulate Growth Processes in RF Silane Plasmas Using Light and Scanning Electron Microscopic Methods // Jap. J. Appl. Phys. Pt. 1. 1994. 33, № 7B. С. 4198-4201.
43. *Wrobel A.M., Wertheimer M.R., Dib J., H. P.* Polymerization of Organosilicones in Microwave Discharges / Schreiber J. Macromol. Sci. : Chem. 1980. V. A 14, № 3. С. 321-337.
44. *Иванов Ю.А., Лебедев Ю.А., Полак Л.С.* Методы контактной диагностики в неравновесной плазмохимии. М.: Наука. 1981. 143с.
45. *Иванов Ю.А.* Гетерогенные стадии процесса плазмохимической полимеризации в тлеющем разряде //В кн.: Применение низкотемпературной плазмы в химии. М.: Наука, 1981. С.53-59.
46. *Иванов Ю.А., Эшттейн И.Л.* Условия образования порошка в тлеющих разрядах в углеводородах // Химия высоких энергий. 1984. Т.18, 5. С. 462-467.
47. *Гаранин Г.С., Иванов Ю.А., Тимакин В.Н.* Исследование роли макрочастиц в процессе плазмохимической полимеризации // Химия высоких энергий. 1981. Т.15, № 3. С. 183-184.
48. *Сивухин А.В.* Общий курс физики. Т.2. М.: Наука. 1990, 592с.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Ученого Совета СамГТУ.

Поступила 11.06.2004 г.