Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

А. М. Штеренберг, А. Ю. Харитонов, В. А. Шурыгина, Физические аспекты топологии и кинетики формирования дисперсной фазы в тлеющем разряде пониженного давления, *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*, 2007, выпуск 1(), 114–119

DOI: <https://doi.org/10.14498/vsgtu496>

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: 3.82.47.9

26 апреля 2023 г., 14:47:48

Химическая физика

УДК 541.182

А. М. Штеренберг, А. Ю. Харитонов, В. А. Шурыгина

ФИЗИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ТОПОЛОГИИ И КИНЕТИКИ ФОРМИРОВАНИЯ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ

Представлены экспериментальные результаты изучения процесса формирования дисперсной фазы нано- и микроразмерных частиц в объеме тлеющего разряда пониженного давления (10—100 Па) в парах углеводородных, кремний- и фторорганических соединений.

Аэрозоли являются одним из продуктов полимеризации паров углеводородных, кремний- и фторорганических соединений в плазме тлеющего разряда пониженного давления. Синтез аэрозолей и ультрадисперсных порошков в газовом разряде представляет большой интерес как процесс молекулярной сборки наносистем, важный для нанотехнологии. Рассматриваемый прежде как вредный, этот эффект обнаружил уникальную полезность в некоторых областях нано-микротехнологий для синтеза неизвестных ранее порошковых материалов с уникальной структурой и морфологией нанометрового масштаба, а также ценными оптическими, термическими, каталитическими, механическими, структурными и другими свойствами. Кроме того, пылевая плазма склонна к образованию статических и динамических диссипативных структур,

совершающих различные виды коллективных движений — потоки, колебания, волны, а также к образованию кристаллических решеток с частицами в качестве узлов. Соответствующие условия для полимеризации обычно существуют в тлеющем разряде с его относительно высокоэнергичными электронами и относительно холодной молекулярной компонентой, стабилизирующей продукты.

Кинетику роста и распределения нано- и микро-частиц по размерам, также как и пространственно-временную эволюцию дисперсной системы в тлеющем разряде, во многом определяет неоднородность условий, в которых протекают указанные процессы. Моделирование их возможно проводить только после локализации зон зарождения и движения аэрозолей.

Области образования микроразмерных частиц, так же как и их зарядка в электрическом поле, обуславливаются структурой тлеющего разряда. Низкочастотный тлеющий разряд практически представляет собой по виду формирующийся в объеме реактора структуре разряд постоянного тока с меняющимися попеременно местами анодом и катодом. Осциллограммы тока [1] указывают на то, что дважды за период разряд гаснет, и дважды за период формируется его структура за время $t \approx 10^{-4}$ с [2].

Тлеющий разряд является самоподдерживающимся разрядом с холодным катодом, испускающим электроны в результате вторичной эмиссии. Распределение основных характеристик в качественном виде приведено на рис. 1 [3]. Здесь представлены распределения интенсивности свечения J , потенциала φ ,

Р и с. 1. Картина тлеющего разряда и распределение интенсивности свечения, потенциала, продольного поля, плотностей электронного и ионного токов и объемного заряда

напряженности продольного поля E , плотностей электронного и ионного токов j и зарядов n_e и n_+ и объемного заряда $\rho = e(n_+ - n_e)$. Чередование светящихся и темных слоев — неотъемлемое свойство тлеющего разряда. Как видно из рис. 1 по направлению от катода к аноду следует темное астоново пространство, катодное свечение, катодное темное пространство, отрицательное свечение, фарадеево темное пространство, положительный столб, анодное свечение и анодное темное пространство. Распределение слоев по длине разряда определяется числом укладывающихся на расстоянии до катода длин пробега электронов, величина которой обратно пропорциональна давлению.

При плазмохимической полимеризации разряды формируются в среде молекулярных газов, что приводит к появлению в оптических спектрах новых частот излучения из-за возникновения вращательных и колебательных возбуждений молекул, также как и из-за синтеза новых молекул, в дальнейшем вновь активируемых. Разрядная среда представляет собой смесь различных молекулярных продуктов, что сказывается на распределении зон по длине разряда.

Однако эксперименты с различными газами (гексаметилдисилазаном и гексаметилдисилоксаном, тетрафторэтиленом и гексафторбензолом, стиролом, толуолом и т. д.) указывают на сохранение и в сложных смесевых разрядах резко выраженной характерной зонной структуры. При проведении кинетических исследований невозможно обойти вопрос о форме зоны разряда и электродах. Наиболее часто полимеризацию проводили в установках с параллельно размещенными плоскими электродами прямоугольной или круговой формы. В результате оптико-фотографических исследований разрядов различных углеводородных, фтор- и кремнийорганических соединений [4] установлено, что субмикронные частицы зарождаются и предпочитают дислоцироваться в узкой зоне катодного свечения на границе с положительным столбом в непосредственной близости от электрода. Это отчетливо заметно при зажигании разряда в постоянном токе. В данной зоне частицы предпочитают пребывать практически в течении всего разряда. У электрода, являющегося анодом, скопление глобул не было обнаружено. Катодная область состоит из нескольких разрядных зон в промежутке от электрода до положительного столба. Качественная интерпретация картины свечения основывается на анализе взаимодействия электронов, движущихся под действием электрического поля, с атомами и молекулами газа и приводится, например, в [2, 3]. Важно, что структура разряда мало зависит от длины положительного столба, и лишь попадание анода в катодную область приводит к гашению разряда. Для зон катодного свечения и катодного темного пространства характерны большой положительный пространственный заряд из-за преобладания ионов и почти линейно спадающее электрическое поле. Это означает, что процессы коагуляции происходят при интенсивной бомбардировке поверхности глобул заряженными частицами, что может приводить к резкому замедлению процессов коагуляции из-за униполярной зарядки частиц дисперсной фазы. К катодному темному пространству примыкает отрицательное свечение с максимальными плотностями положительных и отрицательных зарядов, почти равных друг другу по величине. В данной зоне возможна биполярная зарядка нано и микрочастиц, ускоряющая процессы коагуляции. Энергия электронов в данной области имеет порядок (2–5) эВ. В плазме положительного столба плотности электронов и ионов одинаковы и плазма в целом нейтральна. Напряженность электрического поля постоянна. У анода наблюдается небольшое падение потенциала и преобладание отрицательного объемного заряда. Соответственно, поверхность катода в разряде подвергается ионной бомбардировке с энергиями ионов до сотен эВ, а поверхность анода — электронной с энергиями электронов до 20 эВ.

Изменение расстояния между катодом и анодом увеличивает длину положительного столба и практически, как показывают эксперименты, не сказывается на процессах коагуляции при формировании дисперсной фазы. О том, что процессы формирования дисперсных частиц проходят преимущественно в прикатодной зоне, свидетельствуют и эксперименты по изучению спектров микроразмерных частиц с помощью лазерного счетчика [5–7]. Так исследование спектров плазмазольей показало их практическую неизменность при проведении полимеризации в разряде в идентичных условиях, но при изменении расстояния между электродами в достаточно широких пределах от 2 до 20 см. Приэлектродные зоны и ток разряда во время вариаций межэлектродного расстояния оставались неизменными. Это означает, что длина разряда менялась только за счет плазменной области положительного столба. Изменение количества синтезируемых частиц дисперсной фазы и их спектра наблюдалось только при меньших расстояниях, когда начинала нарушаться структура разряда. Аналогичные данные по конверсии исходного вещества были получены авторами работ [1, 8]. Для определения кинетических вкладов различных зон разряда ими производились измерения с помощью масс-спектрометра интегральной скорости убыли мономера C_2F_4 и образования новых соединений при изменении длины разряда

от 3 до 20 см. Оказалось, что скорости реакций не зависят от длины плазменной области или зависят очень слабо — при изменении расстояния в 7 раз изменение скорости составляло не более 20 %. Такой же результат был получен при измерении скорости убыли полного давления в реакторе при помощи сильфонного датчика. Из полученных результатов был сделан вывод, что основные процессы, ответственные за превращения мономера, происходят вне положительного столба. Первоначально авторами это было интерпретировано как преобладание роли гетерогенных реакций на поверхности катода [8], однако более детальный анализ кинетики и поведения функции распределения электронов по энергиям [9] показал, что заметный вклад в конверсию вещества дает и тонкий слой тлеющего свечения на границе катодной области и положительного столба, толщина которого не меняется при изменении расстояния между электродами. Формирование же глобул как раз и происходит в данной области.

Таким образом, зонами наиболее интенсивных превращений по данным масс-спектрометрии могут быть либо отрицательное тлеющее свечение, с которым связан максимум скорости изотропной электронно-активируемой полимеризации, либо поверхность электрода, являющаяся местом интенсивной анизотропной полимеризации под действием ионной бомбардировки.

Следовательно, по результатам экспериментальных масс-спектрометрических и оптико-аэрозольных исследований можно сделать вывод об определяющей роли прикатодного пространства, простирающегося от электрода до положительного столба в процессах объемной полимеризации, что позволяет варьировать расстояние между электродами в достаточно широких пределах без влияния на количество и распределение по размерам полимерных частиц. Основным требованием при выборе формы разрядного пространства является плоская форма электродов для отсутствия дополнительных (кроме граничных) возможностей возникновения потоковых турбулентностей и достаточное расстояние между ними, не приводящее к нарушению структуры разряда. На процессы коагуляции влияет и чередование местами катода и анода через каждый полупериод разряда на переменном токе. Это означает, что частицы принудительно оказываются в зоне отрицательного объемного заряда, и процессы перезарядки частиц играют немаловажное значение, так как за время полупериода разряда плазмозоли значительных размеров переместиться в разрядном промежутке даже при низких частотах (1 кГц) на существенное по сравнению с разрядным промежутком расстояние не успевают.

При проведении макрокинетических исследований по эволюции дисперсной фазы в объеме плазмохимических реакторов установлено, что существующие закономерности в поведении образующихся макроструктур во многом являются едиными для различных мономеров. После формирования в объеме реактора облака дисперсных частиц его поведение в одинаковых газодинамических условиях мало зависит от вида полимеризующегося вещества. В ВЧ-разряде формирование облаков проходит весьма интенсивно, но формируются они в виде вращающихся над электродами конусов или, как их часто называют, торнадо. Наблюдаемые авторами явления порошкообразования при полимеризации толуола в ВЧ-емкостном разряде на частоте 5,75 МГц совпадают с аналогичными, описанными ранее, например, в [10]. Поэтому целесообразно привести выдержку из указанной статьи о процессе формирования облака дисперсных частиц при проведении полимеризации в ВЧ-емкостном разряде в парах фреона 318, так как данное в работе качественное описание является типичным для рассматриваемого явления.

«В голубоватом, равномерно светящемся разряде, через некоторое время после зажигания разряда, обычно через 50–100 с, появлялись два темных конуса, направленных вершинами друг к другу, а основанием к электродам. В пределах конусов видны быстро движущиеся частицы порошка. Чем больше размер основания, тем на большей площади выпадает порошок. Конус на верхнем электроде всегда возникал и исчезал раньше, чем на нижнем и был меньшего размера. Осаждение порошка над конусами происходило на обоих электродах в одинаковом количестве. При давлениях 25–75 Па размеры конусов максимальны. Порошкообразование идет очень интенсивно, количество порошка и длина цепочек максимальны. Степень превращения мономера в порошок заметна по уменьшению толщины пленки под зонами образования частиц. С уменьшением давления конусы превращаются в слои, параллельные электродам, отстоящие от их поверхности на расстоянии 1 мм и такой же толщины». Образование конусов наблюдалось большей частью вблизи центра электродов и обусловлено, по мнению авторов [10], симметрией диффузионных потоков частиц газа к центру разряда. Конусы могут стоять или перемещаться, выходя за пределы подложки со скоростью около 1 см/мин. Иногда образовывалась вторая пара конусов. В ряде опытов порошок под конусом не наблюдался, и тогда, когда он находился вдали от края подложки, то есть тогда, когда нет явных признаков неоднородности поверхности, чтобы допустить только влияние газодинамики на «выбор» места выпадения порошка.

Следует отметить, что если осаждение порошка на нижний электрод может происходить за счет силы тяжести, то на верхний электрод осаждение субмикронных частиц обуславливается только наличием у них заряда.

Исследования с целью локализации зон формирования частиц дисперсной фазы опико-фотографическими методами [4, 7] выявили, что плазмазоли рождаются в узкой полосе катодного свечения на границе с положительным столбом в непосредственной близости от электродов. Это отчетливо видно при зажигании разряда в парах различных мономеров на постоянном токе. У электрода, являющимся анодом, скопление глобул не обнаружено.

Методом фотографирования в малом объеме [4] в зависимости от параметров разряда установлено, что первичные крупные частицы появляются через (1–2) с от момента подачи напряжения. При больших плотностях тока разряда и больших начальных давлениях формирование полимерных частиц происходит быстрее. В начале регистрации они достигают размеров более 50 нм в диаметре. Затем концентрация частиц в приэлектродной области возрастает, достигает максимума, и на 40–80-й секунде часть плазмазоль покидает межэлектродное пространство. В объеме реактора при горении разряда на переменном токе низкой частоты формируются два облака, имеющих сложную конфигурацию с резко очерченными границами, вне которых наблюдаются только единичные частицы. Время начала образования облаков определяется режимом горения разряда и выбранным мономером и коррелирует по времени с кинетическими закономерностями для количества субмикронных частиц в реакторе. Постепенно в объеме реактора эти облака перекрываются вне зоны разряда, и образуется единое облако из частиц дисперсной фазы. Обычно облако имеет сложную и весьма разнообразную форму (рис. 2). Некоторые частицы попадают вновь в межэлектродное пространство, откуда они периодически выбрасываются отдельными порциями (кадр 1, рис. 2; в нижней части кадра — освещенный верхний край электрода), образуя затем струи (кадры 2–5, рис. 2), что и определяет многослойный характер облака. В каждом из слоев глобулы имеют собственную скорость и концентрацию и движутся квазиламинарным потоком, хотя общий характер движения остается турбулентным. В общем случае форма облака и его местоположение зависят от большого числа факторов, таких, как давление, плотность тока разряда, частота тока, вид исходного вещества, размеры электродов, место их расположения в реакторе, материал, из которого изготовлены детали реактора, распределение электромагнитного поля и т.д. По крайней мере 5 факторов являются определяющими: увлечение частиц потоком газа, электрический дрейф, диффузия, вызванная наличием градиентов массовой плотности, температуры и давления. Картина локализации основных потоков в разрядном пространстве приводится в [11]. Часто дисперсная фаза стремится принять компактную локализованную конфигурацию, определяемую электрогазодинамическими условиями. Движение отдельных частиц внутри облака при этом происходит по замкнутым траекториям. Но в случаях, когда электроды располагались близко к стенкам реактора, траектории, по которым двигались частицы облака, оказывались незамкнутыми, и на стенках в местах, граничащих с дисперсной фазой, наблюдалось интенсивное выпадение порошка на поверхность. Скорость движения частиц зависит от их местоположения в облаке и является наибольшей при максимальных значениях тока разряда и в момент выхода частиц за электрод из зоны разряда. Согласно измерениям, предельные скорости $\sim 0,5$ м/с, достигались при плотности тока $j = 20$ А/м². Скорость вращения облака в приэлектродных областях не превышала 10 с⁻¹.

Найдено, что при однократном напуске мономера облако в основном завершает формирование в момент, когда, согласно масс-спектрометрическим данным, исходный продукт почти израсходован. В дальнейшем конфигурация облака не меняется, но концентрация частиц в нем уменьшается как за счет их рассеяния и конденсации на различных

Р и с. 2. Фотографии облаков частиц дисперсной фазы 5-ти различных форм

Р и с. 3. Киносъемка движения облака частиц дисперсной фазы после выключения разряда

поверхностях внутри реактора, так и за счет их укрупнения и седиментации.

В протоке газа формирование облака заканчивается, когда в реакторе устанавливается стационарный режим, однако крупных многослойных облаков не зафиксировано, так как значительное количество частиц уносится с потоком газофазных продуктов. В разряде постоянного тока часть аэрозолей выходит за катод, а часть движется к аноду, то есть эти частицы разноименно заряжены. Однако при подходе к аноду на малые расстояния до 1 мм частицы резко изменяют направление и уходят за анод. Такое поведение может быть обусловлено только процессами перезарядки.

Из литературных данных следует [12], что частицы в нейтральной плазме имеют отрицательный заряд. Эксперименты по определению заряда индивидуальных полимерных частиц в тлеющем разряде в процессе его горения не дали положительных результатов, так как частицы дисперсной фазы в данных условиях ведут себя как самосогласованная система и предпочитают участвовать в коллективных движениях. Подобный эффект отмечался еще авторами [13], когда выпадение частиц в измерительную кювету, изготовленную из массивного куска латуни и включающую в себя плоский конденсатор, где и производилось фотографирование зигзагообразных траекторий частиц,двигающихся в постоянном электрическом поле с периодически меняемой полярностью и в поле сил тяжести, было крайне нерегулярным, а скорость оседания практически определялась величиной напряжения на разрядных электродах. Поэтому измерение зарядов индивидуальных частиц может производиться только после выключения разряда, а это означает, что знак и величина заряда могут быть связаны не только с процессами в разряде, но и с процессами нейтрализации зарядов после окончания разряда, так же как и с перезарядкой частиц в пристеночных слоях измерительной кюветы.

После выключения разряда облако самопроизвольно распадалось за время 3–5 с, либо в виде самоорганизованной системы двигалось в объеме реактора (рис. 3) и затем оседало на стенки или дно реактора. Часть аэрозолей продолжала двигаться в объеме реактора в вакууме длительное время. Отдельные частицы при давлении около 50–75 Па двигались в течение 1 часа и более. Концентрация частиц в объеме падала и уже через 15–20 с была в 20–50 раз меньше, чем в отдельных местах облака, где концентрация превышает максимально определяемую методом фотографирования в малом объеме $5 \times 10^5 \text{ см}^{-3}$. Обычно концентрация частиц в облаке вне зоны разряда меняется в диапазоне $(1\text{--}5) \times 10^5 \text{ см}^{-3}$ и выше.

Конфигурация разрядного промежутка и его расположение по отношению к реактору сильно влияет на процессы формирования и эволюции макроструктур типа многослойных облаков. Они начинают менять свою форму, что сказывается на движении частиц и часто приводит к быстрому выпадению порошка на ближайшие поверхности плазмохимического реактора.

На рис. 3 представлено движение облака после выключения НЧ-разряда в течении 1с (кадры 1, 2, 4, 5, 9, 15, 24). Скорость киносъемки 24 кадра в с. В зависимости от параметров разряда и исходного номера скорость движения облака составляло несколько см/с, а скорость вращения — несколько рад/с. Интересно, что после включения разряда после его прерывания, облако возвращалось обратно к электроду и снова формировался многослойный подвижный ансамбль частиц дисперсной фазы. По нашему мнению, это может быть связано только с электрической зарядкой аэрозолей. Влияние зарядки полимеров на процессы коагуляции частиц дисперсной фазы в тлеющих разрядах рассмотрены в работе [14].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Опарин В. Б.* Кинетика полимеризации ТФЭ и ГФБ в НЧ-тлеющем разряде.: Дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.17. М., 1988. 171 с.
2. *Грановский В. Л.* Электрический ток в газе. Установившийся ток. М.: Наука, 1971. 543 с.
3. *Райзер Ю. П.* Физика газового разряда. М.: Наука, 1987. 357 с.
4. *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.
5. Кинетика формирования дисперсной фазы при полимеризации кремнийорганических соединений в тлеющем разряде / *А. М. Штеренберг, В. К. Потапов, Л. С. Тузов, Ю. В. Жуланов* // *Химия высоких энергий*, 1988. Т. 22, № 1. С. 82–86.
6. *Штеренберг А. М., Тузов Л. С., Потапов В. К.* Кинетика роста частиц дисперсной фазы в объеме тлеющего разряда в парах гексаметилдисилазана // *Химическая физика*, 1989. Т. 8, № 11. С. 1559–1563.
7. *Штеренберг А. М., Потапов В. К.* Макрокинетика формирования дисперсной фазы в газоразрядных системах. Самара: СамГТУ. 1997. 192 с.
8. *Зынь В. И., Опарин В. Б., Потапов В. К. и др.* Масс-спектрометрическое исследование кинетики газоразрядных химических реакций в ТФЭ // *Химия высоких энергий*, 1985. Т. 19, № 4. С. 374–378.
9. *Зынь В. И.* Кинетика и топология полимеризационных процессов в газоразрядных системах закрытого типа: Дисс. ... докт. физ.-мат. наук: 01.04.17. М., 1995. 379 с.
10. Экспериментальное исследование образования полимерных пленок в неравновесной фторуглеродной плазме / *Г. К. Виноградов, Г. Ж. Иманбаев, Л. С. Полак, Д. И. Словецкий* // *Химия высоких энергий*, 1983. Т. 17, № 4. С. 372–377.
11. *Melikhov G. K., Shterenberg A. M., Zyn V. I.* Formation of surface relief in plasma polymerized films // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2006. Vol. 39. P. 944–949.
12. *Emeleus K. G.* The Forces, Acting on Dust in Positive Columns // *Int. J. Electron.*, 1981. Vol. 50, No. 2. С. 109–117.
13. Заряд дисперсных полимерных частиц в тлеющем разряде / *А. Н. Щуров, В. И. Николаев, В. М. Колотыркин, Л. С. Тузов, Н. Н. Туницкий* // *Журн. физ. химии*, 1979. Т. 53, № 4. С. 930–934.
14. *Штеренберг А. М.* Влияние зарядки полимеров на процессы коагуляции частиц дисперсной фазы в тлеющих разрядах // *Известия СамНЦ РАН*, 2005. Т. 7, № 2 (14). С. 385–391.

Поступила 5.10.2006 г.

УДК 537.525

В. Б. Опарин, М. В. Соснина, К. Н. Виноградов

ИОННЫЕ ПОТОКИ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В КАТОДНОЙ ОБЛАСТИ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

Проведен анализ зарядки дисперсных частиц в катодной области разряда за счет ударного и диффузионного механизмов. Определена зависимость величины заряда на наночастицах от их размеров и характеристики их движения в электрическом поле. Отмечено, что в катодной области разряда имеется распределение скоростей направленного движения заряженных частиц к поверхности катода, в результате чего возникает их динамическая коагуляция, которая приводит к эволюции размеров наночастиц.

Создание новых материалов невозможно без развития нетрадиционных технологий их получения. Актуальным современным направлением является создание нанодисперсных материалов, которые позволяют образовывать фрактальные агрегаты, определяющие их физико-механические свойства [1]. Новым методом получения нанодисперсных материалов является использование тлеющего разряда в химически активной среде.

Технологии тлеющего разряда применяются достаточно давно для получения антикоррозионных покрытий, создания мембран, антифрикционных и диэлектрических слоев, модификации материалов [2, 3]. Однако только в последнее время было обращено внимание на то, что формирование пленок в таком разряде сопровождается интенсивным процессом образования наночастиц, их переносом в разряде и вне его, с включением таких частиц в формирующуюся полимерную пленку [4–10]. Конечные свойства материалов при этом будут зависеть от локализации места их формирования.