

13,04

Исследование модификации левитирующих сферических частиц меламинформальдегида в комплексной плазме

© В.Ю. Карасев¹, В.А. Полищук^{1,2}, А.П. Горбенко¹, Е.С. Дзлиева¹,
М.А. Ермоленко¹, М.М. Макар¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: a.gorbenko@spbu.ru, plasmadust@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 3 августа 2015 г.)

С помощью растровой сканирующей электронной микроскопии (РСЭМ) исследована модификация поверхности сферических частиц меламинформальдегида во время их левитации в пылевой плазме в составе плазменно-пылевых структур в ловушке, образованной в стратах тлеющего разряда в неоне. Обнаружена и измерена зависимость размера частиц от времени нахождения в плазме, изучена модификация структуры поверхности. Предложена интерпретация источника наблюдаемой модификации.

Эксперимент с комплексной плазмой, анализ изображений и интерпретация проведены при поддержке РФФ (грант № 14-12-00094). Исследование поверхности с помощью РСЭМ выполнено при поддержке госзадания № 2014/190 Минобрнауки РФ.

1. Введение

Плазма тлеющего и высокочастотного разрядов инертных и молекулярных газов широко используется для модификации поверхности полимерных материалов [1–5]. Помещенные в плазму пленки, волокна, микрочастицы приобретают новые физические и химические свойства, изменяют размеры. Физико-химические процессы, происходящие при этом в газовом разряде, зависят как от состава плазмы, режима разряда, так и от структуры, размеров и свойств самого полимера. Использование комплексной (пылевой) [6,7] плазмы в таком контексте практически не изучено [8,9]. Микрочастицы, помещенные в разряд, становятся частью устойчивой плазменно-пылевой структуры, упорядоченность которой зависит от многих факторов [10], и подвергаются воздействию со стороны плазмы. Например, поток ионов может приводить частицы в быстрое вращение вокруг центра масс [11]. Результаты воздействия потоков плазмы на поверхность невозможно проанализировать с помощью оптических методов ни во время нахождения частиц в разряде, ни после извлечения модифицированных частиц из газоразрядной камеры. Возможности растровой сканирующей электронной микроскопии (РСЭМ) позволяют получить информацию об изменениях размеров и рельефа поверхности микрочастиц, которые в течение определенного времени подвергаются воздействию в комплексной плазме. Разработка методики такого исследования, получение достоверных данных, их анализ и интерпретация актуальны для развития сферы применения комплексной плазмы.

В настоящей работе представлены результаты исследования модификации поверхности калиброванных

сферических частиц меламинформальдегида (MF-R), находящихся в упорядоченных пылевых структурах в плазме тлеющего разряда в неоне. Описаны технология генерации комплексной плазмы, способ отбора из нее частиц, техника изучения изменения поверхности частиц с помощью электронной микроскопии и анализ. Среди полученных результатов представляет интерес факт всесторонней модификации структуры поверхности левитирующих в комплексной плазме частиц. Проведен анализ изменений поверхности частиц, уменьшения их размера в зависимости от времени нахождения в плазме тлеющего разряда. Выполненные численные оценки показали, что в комплексной плазме источником модификации поверхности частицы является поток ионов, непрерывно идущий на их поверхность в процессе поддержания стационарного заряда и существенно ускоренный собственным полем частицы.

2. Эксперимент и методы исследования

Для проведения эксперимента использовалась специальная разрядная камера, разработанная для извлечения пылевых частиц, подробно описанная в [10,11]. Главными элементами ее являются вертикальная трубка для левитации частиц и устройства для подачи и сбора частиц рис. 1. Длина вертикальной части трубки 10 см, ее радиус 0.7 см. В разрядной камере поддерживался стратифицированный тлеющий разряд в неоне при давлении 0.4 Торг и токе $i = 2.5$ мА. Из контейнера, расположенного в верхней части разрядной камеры, в вертикальную трубку „вбрасывались“ исследуемые пылевые частицы.

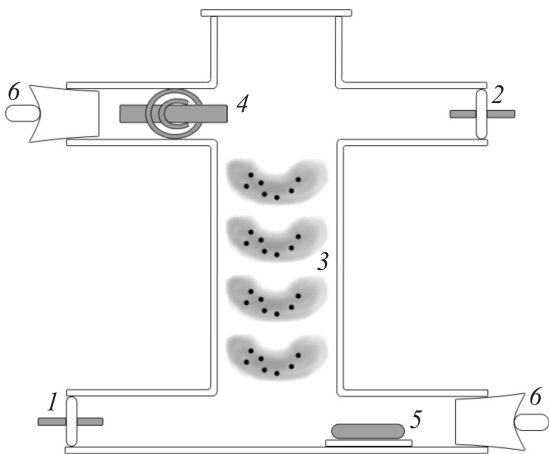


Рис. 1. Разрядная камера. 1 — катод, 2 — анод, 3 — страты с пылевой плазмой, 4 — контейнер с засыпным порошком, 5 — управляемая извне каретка для сбора частиц, 6 — вакуумные краны.

Частицы меламинформальдегида MF-R представляли собой монодисперсные сферические частицы диаметром $7.3 \pm 0.4 \mu\text{m}$ с плотностью 1.5 g/cm^3 . Пылевые частицы, попадая в разряд, приобретают на поверхности электрический заряд, зависают в области пылевой ловушки, где напряженность электрического поля велика. В ловушке они удерживаются неограниченное время, формируя объемные упорядоченные структуры (комплексную плазму) в нескольких стратах. Сбор левитированных частиц при выключении разряда осуществлялся в нижней части камеры с помощью подвижной платформы, на которой размещался предметный столик из алюминия диаметром 10 mm и толщиной 3 mm. Время воздействия плазмы на частицы варьировалось от 5 до 25 min.

Исследование поверхности частиц меламинформальдегида осуществлялось с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Merlin Zeiss. Исследование диэлектрических материалов методом РСЭМ имеет ряд особенностей, которые необходимо учитывать для получения контрастных изображений. Прежде всего на качество изображения влияет зарядение объекта электронами, что приводит к размытию границ контраста. Существуют два способа борьбы с этим явлением: „сдувание“ заряда с поверхности объекта потоком азота и использование малых ускоряющих напряжений и максимально малых токов электронного пучка. Первый способ не пригоден по причине неконтролируемого воздействия потока на частицы на поверхности платформы. Для уменьшения заряда объекта (частицы меламинформальдегида) использовался режим низких ускоряющих напряжений и малых токов электронного пучка. Пример полученных изображений, демонстрирующий модификацию частиц, представлен на рис. 2.

Для количественного изучения модификации был проведен морфологический анализ изображений с помощью

специального программного обеспечения. Для оценок распределения размеров неровностей на поверхности частиц применялась модульная программа анализа данных силовой зондовой микроскопии Gwyddion (64 bit) [12], которая предназначена для анализа полей высот, полученных с помощью различных методов сканирующей зондовой микроскопии. В общем случае ее можно использовать для анализа любых полей высот. Gwyddion позволяет анализировать исходные (необработанные) изображения, полученные на РЭМ Merlin, в градациях серого цвета. На изображениях выделялись примерно равные по площади и наиболее контрастные участки снимков, полученных с помощью РЭМ Merlin, сделанных с одинаковым увеличением. Примеры выделенных фрагментов для дальнейшей обработки показаны на рис. 3. С помощью встроенных инструментов программы Gwyddion проводилось выравнивание плоскостью, что было необходимо для сравнительного анализа разных участков поверхности сферических частиц. Плоскость автоматически рассчитывается по всем точкам изображения и затем вычитается из исходных данных. Изображения, полученные на РЭМ Merlin, сохраняются в формате tiff, с градацией серого от 0 до значения 255. Нулевое значение соответствует абсолютно черному, 255 — белому. Для анализа неровности поверхности

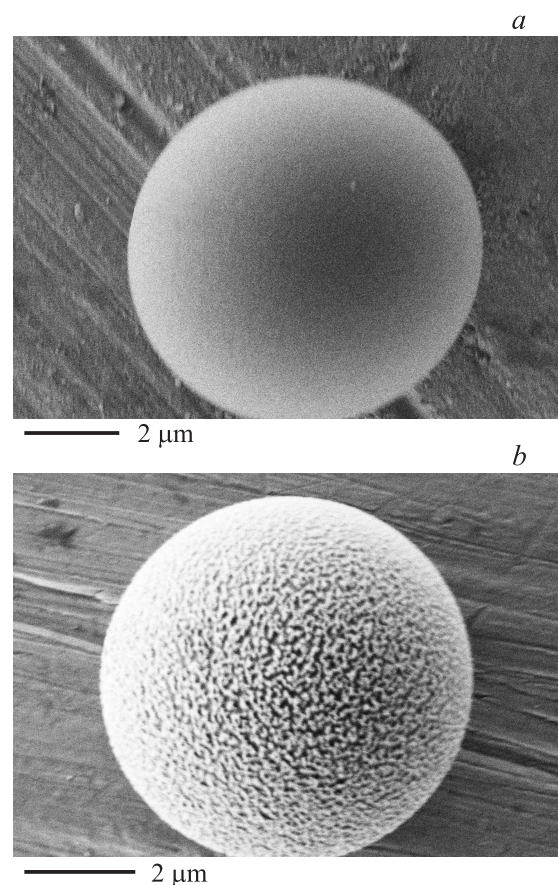


Рис. 2. Изображения частицы до (a) и после (b) нахождения в плазме.

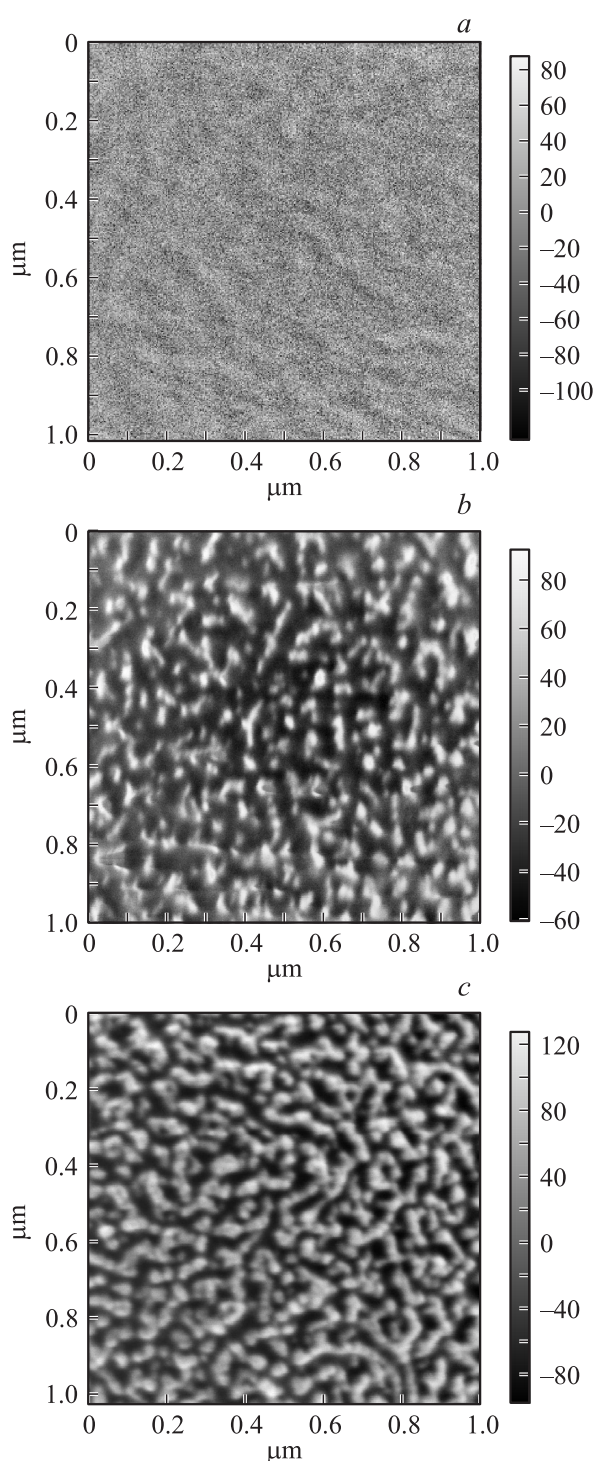


Рис. 3. Изображения участков поверхности частиц до помещения в плазму (*a*), после 5 (*b*) и 20 min (*c*) нахождения в плазме.

проводилось смещение позиции нуля на среднее значение с помощью встроенного модуля. Дальнейшая обработка участков изображений РЭМ Merlin в Gwyddion с помощью статистических функций позволила получить информацию о распределении неровностей на поверхности частиц.

3. Результаты и обсуждение

После нахождения в плазме у частиц меламинформальдегида изменяется структура поверхности и наблюдается уменьшение диаметра. На рис. 4 показана зависимость среднего диаметра частиц от времени экспозиции в плазме. За 25 минут нахождения в плазме размер частицы уменьшается на $1.6 \mu\text{m}$, при этом частица теряет 52% своего объема и более 40% площади поверхности соответствующей сферы.

Результат обработки изображений исходных и модифицированных частиц представлен на рис. 5. Измеренные распределения неровности (высот) поверхности от времени нахождения в плазме можно охарактеризовать следующим образом. Исходное распределение высот близко к распределению Гаусса (кривая 1 на рис. 5) со следующими параметрами: среднее значение $h_0 = 1.22 \pm 0.16$, среднеквадратичное отклонение $W = 58.4 \pm 0.4$. Распределение носит случайный характер, что, вероятно, отражает технологию изготовления калиброванных частиц меламинформальдегида.

При относительно малых временах (5 min) наиболее вероятная высота (в градациях серого) смещается к зна-

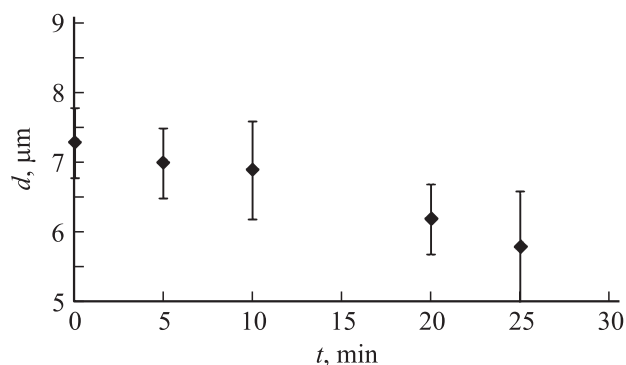


Рис. 4. Зависимость среднего диаметра частиц от времени нахождения в плазме.

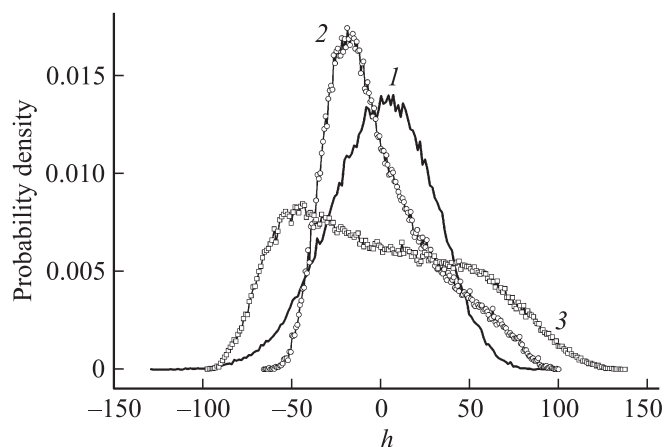


Рис. 5. Распределение высот шероховатостей частиц до помещения в плазму (1), после 5 (2) и 20 min (3) нахождения в плазме.

чению -25 (кривая 2 на рис. 5), т.е. на поверхности развивается большая доля новых относительно мелких неоднородностей, при этом у распределения развивается правое „крыло“: высоты от 25 до 100. При больших временах (20–25 min) (кривая 3) новые неоднородности продолжают появляться, а имеющиеся увеличиваются (на кривой 3 значения -50 и $+50$ соответственно). В итоге (при 25 min) распределение приближается к постоянному, приобретает трапецевидную форму.

Обсуждая представленные зависимости, можно отметить следующее. Во-первых, в настоящей работе впервые в пылевой плазме обнаружена модификация частиц и проведено ее количественное измерение. Во-вторых, принципиальным при интерпретации является вопрос о том, как ионы, имеющие в низкотемпературной плазме тепловую энергию 0.03 eV, вызывают столь существенную модификацию пылевых гранул, поскольку при воздействии только электронного пучка, реализованного в камере микроскопа Merlin Zeiss, с энергиями в 10^3 раз большими, чем у электронов плазме, не удается выявить какую-либо модификацию.

Можно предположить, что при нахождении в плазме частицы в процессе зарядки подвергаются воздействию ионов плазмы, которые их разогревают и выбивают материал с поверхности. Выполним численные оценки энергии, приносимой ионами, идущими на поверхность в процессе поддержания стационарного заряда пылевой частицы, на основе принятой для комплексной плазмы модели ограниченных орбит [6–9]. С помощью выражения для ионного тока можно рассчитать количество ионов, попадающих в единицу времени на поверхность частицы,

$$I_i = e\sqrt{8\pi}a^2n_i v_{Ti} \left(1 + \frac{eU}{kT_i}\right), \quad (1)$$

где U — потенциал частицы относительно плазмы (плавающий потенциал), n_i — концентрация ионов, T_i — их температура, v_{Ti} — тепловая скорость, a — радиус частицы. В условиях эксперимента число ионов $N = 10^9$. Ионы, движущиеся к частице (из области дебаевской сферы, r_d — дебаевская длина), приобретают энергию в поле пылевой частицы, которая может быть оценена с помощью кулоновской модели

$$eU = \frac{m_i v_{si}^2}{2}, \quad (2)$$

где v_{si} — скорость иона на поверхности частицы, она существенно больше тепловой, $r_d \gg a$. Эта энергия для неона порядка 10 eV. Таким образом, энергии, приносимой на поверхность частицы в секунду плазменными ионами N достаточно как для нагрева материала частицы, так и для его расплавления. Не делая из качественных оценок строгих количественных выводов, можно заключить, что модификация частиц в пылевой плазме происходит под действием потока ионов, непрерывно идущего на поверхность пылевой частицы в процессе ее стационарной зарядки.

Важно отметить, что с помощью РСЭМ мы регистрируем, что модификация в комплексной плазме является всесторонней и достаточно однородной по поверхности исследуемых частиц.

4. Заключение

В работе обнаружена и количественно изучена модификация сферических пылевых частиц меламинформальдегида в комплексной плазме. Методом растровой сканирующей электронной микроскопии определены размер частиц и изменение структуры их поверхности в зависимости от времени нахождения в плазме. Представлены результаты статистической обработки структуры поверхности. Показано, что при изменении поверхности частиц происходит появление новых и развитие имеющихся неоднородностей. Численные оценки показывают, что механизмом модификации частиц в комплексной плазме является действие ионного потока, непрерывно идущего на частицы в процессе поддержания их стационарного заряда. Обнаруженные эффекты могут использоваться для прецизионной обработки порошков и изменения свойств их поверхности.

Список литературы

- [1] Х. Ясуда. Полимеризация в плазме. Мир, М. (1988). 374 с.
- [2] М.С. Пискарев, А.Б. Гильман, Е.С. Оболонкова, А.А. Кузнецов. Химия высоких энергий **41**, 520 (2007).
- [3] А.Б. Гильман, М.С. Пискарев, О.В. Стариченко, Н.А. Шмакова, М.Ю. Яблоков, А.А. Кузнецов. Химия высоких энергий **42**, 368 (2008).
- [4] Л.Б. Беграмбеков. Итоги науки и техники. Сер. Пучки заряженных частиц **7**, 4 (1993).
- [5] M.B. Olde Riekerink, M.B. Claase, G.H.M. Engbers, D.W. Grijpma, J. Feijen. J. Biomed. Mater. Res. A **65A**, 417 (2003).
- [6] В.Е. Фортов, О.Ф. Петров, В.И. Молотков. УФН **174**, 495 (2004).
- [7] В.Н. Цытович, Г.Е. Морфилл, В.Х. Томас. Физика плазмы **28**, 675 (2002).
- [8] S.V. Vladimirov, K. Ostrikov, A.A. Samarian. Physics and applications of complex plasmas. Imperial College, London (2005).
- [9] Dusty plasmas. Physics, chemistry, and technological impact in plasma processing / Ed. A. Bouchoule. John Wiley & Sons, (1999). 418 p.
- [10] В.Ю. Карасев, А.Ю. Иванов, Е.С. Дзалиева. ЖЭТФ **133**, 460 (2008).
- [11] V.Yu. Karasev, E.S. Dzlieva, A.Yu. Ivanov, A.I. Éikhval'd. Phys. Rev. E **79**, 026 406 (2009).
- [12] <http://gwyddion.net/documentation/user-guide-en>