ВЛИЯНИЕ ЗАРЯДКИ ПОЛИМЕРОВ НА ПРОЦЕССЫ КОАГУЛЯЦИИ ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ В ТЛЕЮЩИХ РАЗРЯДАХ

© 2005 А.М. Штеренберг

Самарский государственный технический университет

На основе разработанных методов моделирования кинетики коагуляции частиц дисперсной фазы в объеме тлеющего разряда проведен анализ влияния процессов зарядки полимеров на скорость коагуляции субмикронных частиц. Рассматриваются факторы, обуславливающие знак заряда индивидуальных частиц, определяется влияние величины заряда частиц на вероятность их столкновения. Показано, что зарядка растущих частиц и пленок приводит к ее симбатному воздействию на скорости коагуляции и ухода макрочастиц из объема разряда.

Введение

В настоящее время можно считать установленным, что формирование и рост полимерных субмикронных частиц (макрочастиц) в объеме тлеющего разряда происходит как за счет химических реакций, протекающих на поверхности растущих частиц, так и за счет процессов коагуляции частиц полидисперсного порошка в газокинетическом режиме [1 - 5]. Одновременно с процессами объемной полимеризации в тлеющем разряде происходит формирование полимеров на электродах и на различных поверхностях плазмохимической ячейки. Встраивание в пленки возникающих в тлеющем разряде макрочастиц сказывается на структуре и свойствах форми-руемых покрытий. Очевидно, что на скорость процессов формирования новой фазы как в объеме, так и на поверхности влияют процессы зарядки и растущих полимерных макрочастиц, и растущих на подложках и электродах полимерных пленок.

Процессы зарядки полимеров в тлеющем разряде

Из литературных данных следует [6], что макрочастицы в нейтральной плазме имеют отрицательный заряд. Проведенные 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 [7], 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 производится 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.

Были проведены эксперименты по применению дополнительных электродов в НЧ-разряде, расположенных вне зоны разряда. При подаче на них постоянного напряжения величиной меньшего, чем на разрядных электродах (где оно обычно составляло 600 – 700 В), облако макрочастиц, растущих в разряде в парах гексаметилдисилазана, меняло конфигурацию, часть глобул оседала на одном электроде, часть на другом. Затем на поверхность дополнительных электродов макрочастицы больше не осаждались, процесс их движения между электродами становился стационарным, облако принимало новую форму. Подача более высокого напряжения на дополнительные электроды невозможна, т.к. между ними также начинал гореть разряд.

Распределение напряженности электрического поля вне разрядного пространства сильно влияет на характер движения макрочастиц. В то же время эксперименты по экранированию зоны сосредоточения дисперсной фазы путем установки заземленных внешних металлических пластин показали высокую эффективность подобных устройств. Специально созданные внешние электрические поля, находящиеся за экранированным пространством, не влияли на движение макрочастиц. Для изучения процессов движения потоков макрочастиц в электрических полях использовался экранированный металлический реактор с отверстием для подачи газа в нижней части и отверстием для потока макрочастиц в верхней. Он располагался на дне стеклянного вакуумного колпака. Давление в колпаке и реакторе поддерживалось постоянным и обычно составляло 60 Па. После начала разряда через некоторое время, зависевшее от параметров разряда, поток макрочастиц начинал покидать межэлектродное пространство реактора и поднимался под действием разности давлений и температур к вершине стеклянного колпака между двумя дополнительными электродами, пространство между которыми освещалось световым лазерным пучком для наблюдения траекторий потока макрочастиц в рассеяном свете. В отсутствии напряжения на электродах частицы ламинарным потоком проходили между электродами. После подачи напряжения траектория движения частиц отклонялась к отрицательному электроду и часть частиц оседала на нем, а оставшиеся в потоке частицы начинали свое движение к положительному электроду, где также оседало какое-то количество полимерных глобул. Затем поток частиц отклонялся от поверхности дополнительных электродов и, медленно вращаясь в пространстве, покидал освещаемую зону. Данное спиралевидное движение наблюдалось как для кремнийорганических ((CH₃)₃SiOSi(CH₃)₃, (CH₂)₂SiNHSi(CH₂)₂), так и для фторуглеродных (C_2F_4 , C_6F_6) и углеводородных (C_2H_2 , C_6H_{14} , $C_6H_5CH_3$, $C_6H_5CHCH_2$) мономеров.

Скорость движения частиц мало зависела от подаваемого напряжения, и указанные явления были ярко выражены только при приближении напряжения на дополнительных электродах к напряжению на разрядных электродах. Для разных параметров разряда (плотность тока 1-10 А/м², частота 1 кГц) оно было на (20-50) В меньше, чем на основных. Проведенные эксперименты в парах гексаметилдисилазана и гексаметилдисилоксана однозначно указывают на влияние процессов перезарядки на знак заряда макрочастиц. То, что поток сначала отклонялся к отрицательному электроду, а затем к положительному, свидетельствует о преобладании в разряде положительно заряженных частиц. Об этом же говорит и факт осаждения в 90 % случаев облака макрочастиц на отрицательный электрод по окончанию разряда при немедленной подаче высокого постоянного напряжения на разрядные электроды, независимо от того, был ли он верхним или нижним. В оставшихся 10 % случаях облако осаждалось на положительный электрод.

После выключения разряда облако самопроизвольно распадалось за время (3-5) с, после чего большая часть макрочастиц оседала на дно и стенки, а часть 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 макрочастиц в объеме падала и уже через (15-20) с была в (20-50) раз меньше, чем в отдельных местах облака макрочастиц, где концентрация превышает максимально определяемую методом фотографирования в малом объеме 5×10^5 см⁻³ Обычно концентрация макрочастиц в облаке вне зоны разряда меняется в диапазоне (1-5) ×10⁵ см⁻³ и выше.

В разряде постоянного тока в парах гексаметилдисилазана (плотность тока поддерживалась равной 30 А/м²) часть макрочастиц выходила за катод, а часть двигалась к аноду, то есть эти частицы были разноименно заряжены. Однако при подходе к аноду на малые расстояния до 1 мм частицы резко изменяли направление и уходили за анод. Такое поведение могло быть обусловлено только процессами перезарядки.

Авторами [7] при полимеризации гексаметилдисилазана в 20 кГц НЧ - разряде установлено, что положительный заряд индивидуальных частиц может быть аппроксимирован выражением

$$z_a = 32,16R^2 - 4,12,$$
 (1)

где R выражено в микрометрах, а z_{a} – количество элементарных электрических зарядов. Данные результаты указывают на необходимость проведения анализа замедления скоростей коагуляции из-за возможной униполярной зарядки частиц, по крайней мере с размерами большими 0,8 мкм в диаметре. Макрочастицы размерами 0,8 мкм, 0,9 мкм, 0,95 мкм в диаметре несут соответственно один, два, три элементарных заряда (рассчитано по формуле (1)). Впрочем, такие оценки следует провести и для случая биполярной зарядки, так как авторами [8] из экспериментальных данных по изучению полимеризации бензола в ВЧ-разряде делается вывод о примерном равенстве количества отрицательных и положительных частиц. Однозарядные частицы, по расчетам авторов, составляют по массе (10⁵-10⁶) молекул бензола, а это значит, что их размеры мы можем оценить в несколько микрометров.

Итак, процесс коагуляции проходит в объеме ионизованного газа и часть макрочастиц обладает электрическими зарядами. При биполярной зарядке частиц коагуляция ускоряется, при униполярной – замедляется. Если вероятность столкновения двух частиц принять за единицу, то вероятность столкновения одноименно заряженных частиц P_1 , согласно [9], определяется выражением

$$P_{1} = \left[\int_{0}^{1} e^{\lambda x} dx \right]^{-1} = \lambda / (e^{\lambda} - 1), \qquad (2)$$

где $\lambda = q_1 q_2 / 8\pi \epsilon \epsilon_0 r k T$. Здесь q_1 и q_2 -заряды макрочастиц, r – их радиус, T – температура, ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость среды. Вероятность столкновения разноименно заряженных частиц Р,

$$P_2 = \lambda e^{\lambda} / (e^{\lambda} - 1). \tag{3}$$

Приняв, что частицы несут один заряд, температура газа в разряде T = 350 K, $\varepsilon = 1$, радиус частицы около 10 нм, получим $\lambda \approx \Box$

2,35, Р₁ ≈ 0,25, Р₂ ≈ 2,6. Для многозарядных макрочастиц процесс может замедлиться или со-ответственно ускориться еще сильнее, но результаты экспериментов показывают, что имеющие несколько зарядов макрочастицы велики в размерах [7] и соответственно для одно и двухзарядных частиц размерами 0,8 мкм и 0,9 мкм в диаметре $P_1 \approx 0,98, P_2 \approx$ 1,04, и $P_1 \approx 0,91$, $P_2 \approx 1,12$ соответственно. К тому же на начальных стадиях коагуляции их еще нет. Поэтому можно предположить не очень сильное замедление или ускорение процесса коагуляции мелких макрочастиц в ионизованном газе по сравнению с рассчитываемым. Для крупных частиц следует учитывать возможность достаточно сильного изменения скорости коагуляции, что будет сказываться на форме дальнего крыла счетного распределения и кинетических зависимостях формирования макрочастиц больших размеров. Так, для макрочастиц размерами порядка 2 мкм число элементарных зарядов может достигать 30, и тогда $P_1 \approx 0,29, P_2 \approx$ 2,41.

На количество частиц в объеме разряда влияет и зарядка пленки, которая может также либо ускорять, либо замедлять уход из объема заряженных частиц в зависимости от знака заряда макрочастиц и пленки. В данном аспекте интересны результаты, полученные авторами [10] при плазмохимическом формировании полимерных пленок на твердых поверхностях с использованием продуктов термической деструкции полимеров, в частности полипропилена. Авторы отмечают, что крупные фрагменты макромолекул в плазме могут заряжаться в результате ионно-молекулярных реакций, что позволяет влиять на процесс пленкообразования с помощью дополнительных электрических полей. Ими показано, что при подаче на подложку заметного положительного потенциала относительно катода скорость пленкообразования падает, что свидетельствует об определенной роли потока положительно заряженных частиц в процессе роста пленки. Более того, разряд сильно влияет на микрорельеф поверхности, получаемой в потоке парогазовой смеси. Вообще роль подложки, на которой растет пленка, также как и поверхности растущей пленки может играть более значительную роль для объемных процессов, чем пред-ставляется в настоящее время. Так, в работе [11] при изучении возникающих в плазме ВЧ-разряда в газовых смесях из Ar + 10 % CCl_2F_2 пылевых частиц, получены указания, что кластеры, ответственные за рост частиц, образуются на поверхности кремниевой подложки, с которой они поступают в плазму.

Моделирование процессов коагуляции

Процессы генерации, коагуляции и стока макрочастиц протекают в объеме ионизованного газа в условиях зарядки поверхности полимера как положительными, так и отрицательными зарядами. При этом происходит зарядка как макрочастиц в объеме реактора, так и пленок на электродах и других поверхностях плазмохимической камеры. Зарядка поверхности пленки приводит к изменению скорости роста пленки, в частности к изменению скорости встраивания в пленку частиц дисперсной фазы и, соответственно, скорости их ухода из объема. Непосредственно оценить влияние зарядки пленки на скорость стока в настоящее время не представляется возможным, и сделать это можно косвенно и приблизительно, через оценку вклада макрочастиц в формирование пленки.

Разработанные методы моделирования

кинетики процессов коагуляции частиц дисперсной фазы в объеме тлеющих разрядов [2, 12, 13], основанные на решении систем модифицированных кинетических нелинейных дифференциальных уравнений Смолуховского с заменой спектра масс коагулирующих частиц на спектр с более высокой дискретностью и с учетом генерации и ухода частиц по некоагуляционным каналам, позволили провести расчеты ряда модельных систем. На рис. 1 представлены кинетические кривые изменения концентрации групп частиц с различными массами в закрытом реакторе. Начальная скорость генерации первичных частиц $I_0 = 5 \times 10^7 \,\text{см}^{-3} \text{с}^{-1}$, изменение скорости генерации первичных частиц $\Delta I / \Delta t = -2 \times$ 10⁵ см⁻³с⁻² (замкнутый реактор), коэффициент $F = 5 \times 10^{-10}$ см³с⁻¹. Коэффициент F связан с коэффициентом коагуляции выражением К $= \alpha C_{ij}F'(m,\rho,T) = C_{ij}\alpha F' = C_{ij}F$, где $C_{ij} - \phi$ унк--ция только *i* и *j*, *р*-плотность, *T*-температура, *т* – масса первичной частицы. При постоянных ρ , T, m и α $\alpha F' = F = const.$ Koэффициент ухода $K = 0,01 \text{ с}^{-1}$ (кривые 1 и 4), $K = 0.05 \text{ c}^{-1}$ (кривые 3 и 6), $K = 0.01 \text{ c}^{-1}$ для частиц размерами $D > 8D_0$ и $K = 0.05 \text{ с}^{-1}$ для более мелких (кривые 2 и 5). D₀ – диаметр первичной частицы, равен ~ 10 нм. При одноименной зарядке пленки скорость ухода частиц в нее должна уменьшится. При уменьшении коэффициента стока в 5 раз до значе-



Рис. 1. Кинетические кривые изменения концентрации групп частиц: средние массы частиц в 1024 (диаметр в 10,1, кривые 1,2,3) и в 2048 (диаметр в 12,7, кривые 4,5,6) раз больше массы (диаметра) первичной



коагуляция без зарядки частиц, униполярная и биполярная зарядка, униполярная зарядка с возрастанием числа элементарных зарядов на макрочастицах (кривые 1, 2, 3 и 4 соответственно)

ния K = 0,01 с⁻¹максимальное количество макрочастиц промежуточных размеров в объеме реактора возрастает (для частиц указанных размеров в ~ 6,3 и ~ 24,5 раз) и время достижения максимума уменьшается (кривые 1 и 4). Кинетические кривые 2 и 5 макрочастиц данных размеров рассчитаны для тех же режимов полимеризации, но при условии, что заряды имеют только крупные частицы размерами больше $8D_0$.

Рассмотрим, как отразиться на ходе кинетических кривых изменение коэффициента коагуляции K_{іі}(F). Кинетические кривые изменения концентрации групп частиц с средними массами в 1024 (диаметром в 10,08) раз больше первичной в проточном реакторе представлены на рис. 2 для скорости генерации первичных частиц $I_0 = 5 \times 10^7$ см⁻³с⁻¹, коэффициента $F = 2.5 \times 10^{-10}$ см³с⁻¹ (вероятность столкновения двух незаряженных частиц P = 1), коэффициента ухода $K = 0.05c^{-1}$ 1 (кривая 1). Если макрочастицы имеют заряды одинакового знака, то коэффициент коагуляции уменьшается, а если разного - то увеличивается. Кривые 2 и 3 показывают концентрационно-временные изменения в ходе макрокинетической кривой для случая униполярной зарядки (значения $F = 1 \times 10^{10} \text{ см}^3 \text{ c}^1$, P = 0.4) и биполярной зарядки ($F = 5 \times 10^{-10}$ см³с⁻¹ Р = 2). Униполярная зарядка с возрастанием числа элементарных зарядов на макрочастицах, наблюдаемая при полимеризации кремнийорганических мономеров [6],

представлена кривой 4. Концентрационная кривая 4 рассчитана для вероятности столкновения двух незаряженных частиц P = 1 в диапазоне размеров (1- 6,35)D₀, вероятности столкновения двух заряженных частиц P = 0,4 в диапазоне размеров (8- 12,7)D₀, вероятности столкновения двух заряженных частиц P = 0,2 размерами $D > 16D_0$.

Сравнение кинетических кривых и счетных распределений групп макрочастиц для случая отсутствия зарядки, униполярной и биполярной зарядки и зарядки пленки в проточном реакторе можно провести, используя рис. 3 и рис. 4. На рис. 3. скорость генерации первичных частиц $I = 5 \times 10^7 \text{ см}^{-3} \text{с}^{-1}$, коэффициент $F = 5 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{с}^{-1}$ (вероятность столкновения двух незаряженных частиц P = 1), коэффициент ухода K = 0,05 с⁻¹ (кривая 1). Кривые 2 и 3 показывают концентрационновременные изменения в ходе макрокинетической кривой для случая биполярной зарядки (F = 1×10^{-9} см³с⁻¹, P = 2, кривая 2) и униполярной зарядки (значения $F = 2.5 \times 10^{-10}$ cm^3c^{-1} , P = 0.5, кривая 3). Коэффициент ухода *К* = 0,05 с⁻¹. Зарядка пленки учитывалась только для частиц размерами большими 8D₀ (коэффициент ухода K принимался равным K =0,01 с⁻¹, кривая 4).

На рис. 4 начальная скорость генерации первичных частиц I_0 5 × 10⁷ см⁻³ с⁻¹. Коэффициенты F = 1 × 10⁻⁹ см³ с⁻¹, K = 0,05 с⁻¹ (K – переменный, кривая 3).

На начальных участках кривых счетных





I, Z, J И 4 СООТВЕТСТВЕННО)



Рис. 4. Кинетические кривые изменения концентрации групп частиц: коагуляция без зарядки частиц, униполярная зарядка частиц, коагуляция при зарядке пленки, с увеличением заряда макрочастиц при росте их размеров, биполярная зарядка частиц (кривые 1, 2, 3, 4 и 5 соответственно

распределений больших отличий в величине концентрации макрочастиц не наблюдается, так как изменения условий коагуляции и ухода из разряда крупных заряженных частиц мало сказывается на форме переднего крыла распределения, однако начиная с раз-меров частиц порядка 0,1 мкм (в относительных размерах $D/D_0 \approx 8$) распределения частиц по размерам достаточно сильно отличаются друг от друга. Как и следовало ожидать, униполярная зарядка при условии одинакового заряда на макрочастицах или с возрастанием его при увеличении их размера приводит к смещению кривых влево по оси размеров (кривые 2 и 4). Биполярная зарядка и одноименная с макрочастицами зарядка пленки приводит к сдвигу "хвоста" распределения вправо по оси размеров (кривые 5 и 3).

Таким образом, наблюдаются две противоположенные тенденции при формировании дисперсной фазы при наличии процессов зарядки. Если частицы и пленка имеют одинаковые заряды, то это приводит к уменышению как скорости коагуляции, так и скорости стока макрочастиц в пленки. Если же частицы разноименно заряжены, то это ускоряет коагуляцию, но и увеличивает скорости их ухода. Следовательно, в тех случаях, когда за счет зарядки ускоряются процессы коа-гуляции, уменьшается количество частиц в объеме за счет их ухода в растущие полимеры, и, наоборот, при замедлении коагуляции количество частиц в объеме увеличивается из-за уменьшении скорости их стока по некоагуляционному каналу. Все это, также как и результаты по исследованию зарядки макрочастиц и полимерных поверхностей, позволяет сделать вывод о не очень значительном влиянии процессов зарядки на начальных стадиях формирования дисперсной системы до момента начала формирования облака как единой дисперсной макросистемы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Grebowicz J,. Pakula T, Wrobel A.M., Kryszewski M. Electron Microscopy Studies of Plasma Polymerized Organosilicon Thin Films // Thin Solid Films. 1980. V.65. № 3.
- 2. Штеренберг А.М., Потапов В.К. Макрокинетика формирования дисперсной фазы в газоразрядных системах. Самара: СамГ-ТУ, 1997.
- Garscadden A., Ganguly B.N., Haaland P.D., Williams J. Overview of Growth and Behaviour of Clusters and Particles in Plasmas // Plasma Sources Sci. and Technol. 1994. V.3. № 3.
- Kawasaki H., Fuku-zama T., Tsuruoka H., Yoshioka T., Shiratani M., Watanabe Y. Investingation of Particulate Growth Processes in RF Silane Plasmas Using Light and Scanning Electron Microscopic Methods // Jpn J. Appl. Phys. Pt. 1. 1994. 33. № 7B.
- 5. *Boufendi L., Bouchoule A.* Particle Nucleation and Growth in a Low-pressure Argonsilane

Discharge // Plasma Sources Sci. and Technol. 1994.V.3. № 3.

- Emeleus K.G. The Forces, Acting on Dust in Positive Colums // Int. J. Electron. 1981. V.50. № 2.
- 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.
- 8. Саксонский В.А., Щуров А.Н., Потапов В.К. Особенности кинетики осаж-де-ния пленок в импульсном ВЧ-разряде // Докл. АН СССР. 1985. Т.280. № 1.
- 9. *Грин Х., Лейн В.* Аэрозоли пыли, дымы, туманы. Л.: Химия, 1969.
- Савенков Г.Н.,. Байдаровцев Ю.П,. Янчивенко К.Н, Пономарев А.Н. Плазмохимическое формирование полимерных пленок на твердых поверхностях с использованием продуктов термической деструкции полимеров // Химия высоких энергий. 1996. Т.30. № 1.
- Stoffels W.W., Stoffels E., Kroesen G.M.W., Haverlag M., Den Boer J.H.W.G., De Hoog F.G. Infrared Spectroscopy of a Dusty RF Plasma // Plasma Sources Sci. and Technos. 1994. V.3. № 3.
- 12. Штеренберг А.М. Моделирование кинетики коагуляции полимерных субмикронных частиц в тлеющих разрядах // Химия высоких энергий. 1999. Т.33. № 4.
- Штеренберг А.М. Моделирование процессов коагуляции полимерных субмикронных частиц в тлеющих разрядах // Вестн. СамГТУ, 1998. Вып. 6.

INFLUENCE OF POLYMER CHARGING ON COAGULATION PROCESSES OF DISPERSE PHASE PARTICLES IN GLOW DISCHARGES

© 2005 A.M. Shterenberg

Samara State Technical University

The analysis of the influence of polymer charging processes on the coagulation velocity of submicrometer particles on base of the designed methods of simulation of coagulation kinetics of disperse phase particles in volume of glow discharge is organized. Factors, conditioning sign of the charge of the individual particles are considered. The influence of the value of the particles charge on probability of their collision is defined. It is shown that charging of growing particles and films leads to alike action on velocities of coagulation and current of submicrometer particles from the volume of discharge.