

ЗАРЯДКА И ПОДВИЖНОСТЬ СУБМИКРОННЫХ И НАНОЧАСТИЦ В КАТОДНОЙ ОБЛАСТИ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

© 2009 В.Б. Опарин, М.В. Петровская, К.Н. Виноградов

Самарский государственный технический университет

Поступила в редакцию 24.11.2009

В тлеющем разряде в химически активных газах происходит генерация нанодисперсных и субмикронных частиц. Проведен анализ их зарядки в катодной области разряда за счет ударного и диффузионного механизмов. Определены зависимость величины заряда на наночастицах от их размеров и характеристики их движения в электрическом поле.

Ключевые слова: *тлеющий разряд, полимеризация, зарядка, субмикронные частицы, наночастицы*

Одним из новых методов получения полимерных пленок является использование тлеющего разряда в химически активной среде [1, 2]. Однако в последнее время внимание обращено на механизмы генерации нано- и субмикронных частиц и их зарядки, которые влияют на процессы самосборки и коагуляции в разряде [3-5,8]. Для моделирования процессов образования полимерных частиц в объеме и пленок на электродах большое значение имеет катодная область разряда. Она характеризуется высоким градиентом потенциала. Ионы, движущиеся под действием электрического поля в катодной области, сталкиваются с дисперсными частицами (имеющими различные размеры) и оседают на их поверхности. Известно [6], что для крупных частиц (размером более 1 мкм) и сильных полей основное влияние на процесс зарядки оказывает движение ионов под действием электрического поля и его столкновение с частицей, то есть «ударная» зарядка. В случае же мелких частиц основную роль играет диффузионный процесс – «диффузионная» зарядка, при этом влиянием электрического поля пренебрегают. Строгого аналитического решения задачи о зарядке частиц с учетом сразу двух механизмов нет. Поэтому для частиц с различными размерами необходимо определить зарядку отдельно для каждого механизма, а затем сложить их, определив максимальный и минимальный заряд на частице. Для упрощения будем считать частицу диэлектрической сферой.

При зарядке частиц размером свыше 2-3 мкм в прикатодной области тлеющего разряда за счет направленного движения ионов справедлива формула Потенье [6]. Если частица имеет форму шара, то неравномерное распределение заряда на поверхности приводит к беспорядочному вращению частицы из-за опрокидывающего действия электростатических сил. Благодаря этому избыточный заряд распределяется по поверхности частицы равномерно. В этом случае заряд крупных частиц равен:

$$q(t) = 12\pi\epsilon_0 E a^2 \left(1 + 2 \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}\right) \frac{jt}{4\epsilon_0 E + jt}, \quad (1)$$

где ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость материала частицы, j — плотности тока и E напряженность поля в катодной области.

Это выражение определяет кинетику зарядки сферической диэлектрической частицы радиусом a в поле разряда со средней напряженностью E . При этом можно пренебречь диффузией ионов к частице. В проведенных экспериментах плотность тока при НЧ разряде (частота 10^3 Гц) в тетрафторэтилене $j=1,2$ А/м², а средняя напряженность в катодной области – около 60 кВ/м. Для других исследованных веществ, таких как стирол, гексаметилдисилазан и октаметилтрисилоксан, зависимость заряда от времени имеет тот же характер. Следует отметить, что частота разрядного тока (1кГц) такая, что разряд успевает за период действующего напряжения дважды зажечься, и каждый из электродов за период становится катодом и анодом. Поэтому в таких условиях важна кинетика нарастания заряда на частице, поскольку в этом случае важно знать, какие частицы успевают долететь до поверхности электрода за половину периода напряжения, а какие нет.

Опарин Владимир Борисович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры «Машины и оборудование нефтегазовых промыслов». E-mail: oparin_v_b@mail.ru

Петровская Марина Владимировна, старший преподаватель кафедры общей физики и физики нефтегазовых производств. E-mail: petrovsk_m_v@mail.ru

Виноградов Кирилл Николаевич аспирант

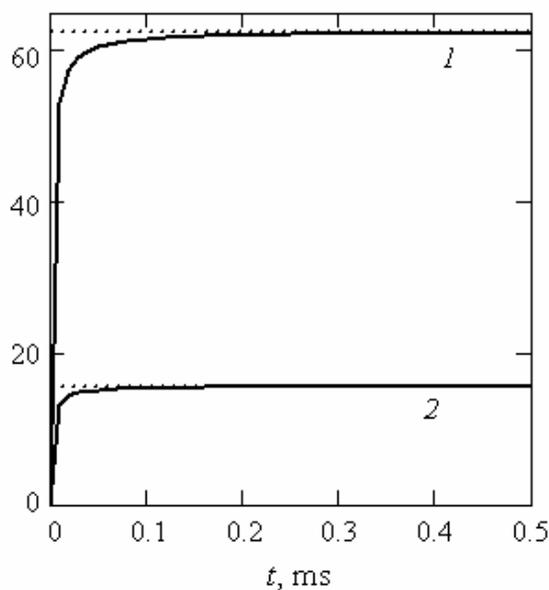


Рис. 1. Кинетика «ударной» зарядки частиц сферической формы радиусом 1 μm – 1, радиусом 0,5 μm – 2. По горизонтальной оси – время, по вертикальной оси – число элементарных зарядов

Анализ кинетики зарядки (рис. 1) показывает, что 90% от максимального заряда частица приобретает за время около 0,01 мс. Учитывая, что период напряжения разрядного тока 1 мс, при дальнейших расчетах можно пренебречь зависимостью заряда от времени для ударной зарядки и считать заряд частицы максимально возможным. Если частицы достаточно малы, то движение ионов к частице происходит в основном под действием градиента их концентрации. Для сферических частиц плотность потока ионов равна:

$$f = Kn \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^3} r - D \cdot \text{grad}(n)$$

Вследствие сферической симметрии распределения плотности потока ионов и, используя известное соотношение между коэффициентом диффузии и подвижностью

$$\frac{K}{D} = \frac{e}{kT},$$

можно записать дифференциальное уравнение для диффузионной зарядки

$$\frac{dq}{dt} = \frac{j \cdot q}{E\epsilon_0 \left(\exp\left(\frac{e}{kT} \frac{q}{4\pi\epsilon_0 a}\right) - 1 \right)},$$

где k – постоянная Больцмана. Последнее выражение получено, исходя из предположения, что в непосредственной близости от поверхности частицы концентрация ионов равна нулю. В качестве граничного условия мы предположили, что в начальный момент времени заряд частицы равен максимальному заряду, рассчитанному по формулам ударной зарядки. Решение этого уравнения было выполнено численно с использованием программы Mathcad.

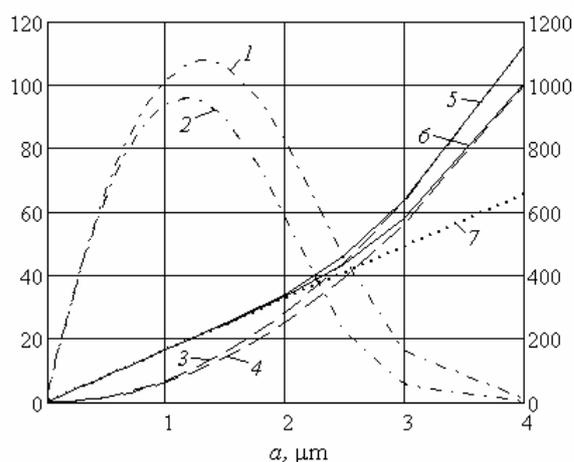


Рис. 2. Зависимости заряда сферических частиц, приобретаемого за время 0,5 мс, от радиуса a . По вертикальным осям – число элементарных зарядов. Кривые 1, 2 – левая ось, 3-7, правая

Основные результаты этих расчетов сводятся к следующему: практически во всем диапазоне напряженностей, встречающихся в реальных условиях, формула Потенье (1) справедлива для частиц размером более 3-4 мкм, а диффузионная зарядка достигает максимальных значений для частиц размером около 1-1,5 мкм. Это можно увидеть на рис. 2, где представлены: 1 и 2 – кривые «диффузионной» зарядки для тетрафторэтилена и стирола соответственно, 3 и 4 – кривые «ударной» зарядки для стирола и тетрафторэтилена соответственно, 5 и 6 – заряд частиц с учетом «ударного» и «диффузионного» механизмов зарядки. Хорошо видно, что кривые 5 и 6 полностью совпадают для частиц, радиусы которых меньше 1,5 мкм. Здесь основную роль играет процесс диффузионной зарядки, и, следовательно, отсутствует влияние таких параметров, как диэлектрическая проницаемость и молярная масса полимеризующегося вещества, поэтому заряды на частицах разных веществ одинакового размера оказываются равными. Однако на этом участке сильно

проявляется зависимость заряда частиц от напряженности внешнего поля и плотности тока. Исходя из вышеизложенного, для этого участка нами получена аппроксимационная формула

$$Z(t, a) = \left(20,33 \cdot \ln \left(\frac{j}{E} \cdot t \right) + 538 \right) \cdot a,$$

где a – радиус частицы (выражен в мкм), $Z(t, a)$ – количество положительных элементарных зарядов. Данная формула хорошо описывает зависимость заряда от размера частицы и может быть использована для широкого диапазона плотностей электрического тока и не слишком сильных полей (напряженностью менее 100 кВ/м). На рис. 2 расчету заряда по аппроксимационной формуле соответствует прямая 7.

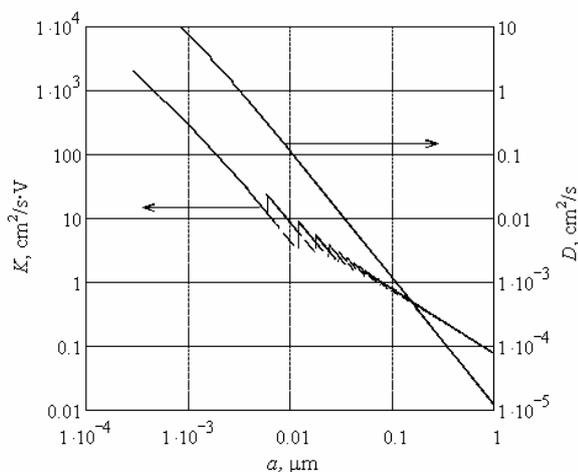


Рис. 3. Зависимость подвижности K и коэффициента диффузии D от радиуса частицы a

Подвижность ионов согласно строгой теории Ланжевена [7] записывается в следующем виде:

$$K = \frac{0,75e}{d_{12}^2 \sqrt{8\pi r \rho}} \sqrt{1 + \frac{M}{m}} \quad (6)$$

где ρ – плотность газообразного мономера, M – масса молекулы мономера, m – масса заряженной частицы, p – давление газообразного мономера, а d_{12} – сумма радиуса частицы и радиуса молекулы. И тогда коэффициент взаимной диффузии для наночастиц и молекул газа равен

$$D_{12} = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi k T}{2 M_r}} \frac{1}{n_0 \pi d_{12}^2},$$

где M_r – приведенная масса молекулы и частицы, n_0 – концентрация газа, T – температура. Графики зависимости подвижности и коэффициента взаимной диффузии от размера частицы при температуре 300 К и давлении 80 Па приведены на рис. 3 (масштаб по осям логарифмический). Ломаный вид кривой подвижности связан с зависимостью от заряда частиц: поскольку количество элементарных зарядов не может быть дробным, необходимо было округлять их до целых значений. Частицы радиусом меньше 0,05 мкм несут меньше 10 элементарных зарядов, при этом разница в один заряд существенно влияет на подвижность. Непрерывная кривая подвижности на рис. 3 соответствует округлению количества зарядов в большую сторону, кривая крупным пунктиром – округлению в меньшую сторону.

Выводы: наночастицы различных размеров, возникающие в катодной области разряда, заряжаются и начинают двигаться под действием электрического поля. В результате возникает распределение частиц по скоростям их направленного движения к катоду. Это неизбежно приводит к механизму динамической коагуляции частиц различных размеров, поскольку скорости мелких частиц существенно выше, чем крупных. Подобный механизм отмечался в работе [5] при формировании газодинамических потоков из области разряда на периферию реактора, однако он был связан с имеющимся в этой области градиентом температуры. В данном случае динамический режим коагуляции связан с движением и зарядкой в электрическом поле дисперсных частиц. При движении заряженных частиц к катоду происходит эволюция их размеров, в результате формирование покрытия на поверхности катода будет осуществляться из разноразмерных нанодисперсных частиц, свидетельством чему является поверхностная макроструктура полимерных пленок [3, 5]. Кроме того, чаще всего, именно в катодной области отмечается образование вихреобразных облаков из наночастиц [3, 5, 8].

Рассмотренные выше механизмы касаются процессов переноса – транспорта в электрическом поле катодной области как химически активных частиц – ионов, так и наночастиц, образующихся в разряде и оказывающих влияние на формирование полимера и его свойства [3, 5]. Последнее направление является наименее изученным, поэтому исследования процессов переноса в разряде, кроме практического значения, представляет собой самостоятельную научную ценность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Ткачук, Б.В.* Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы / *Б.В. Ткачук, В.М. Колотыркин.* – М.: Наука, 1977. – 233 с.
2. *Ясуда, Х.* Полимеризация в плазме. – М.: Наука, 1988. – 376 с.
3. *Опарин, В.Б.* Автореф. докт. дисс. Самара, СамГТУ, 2005. – 42 с.
4. *Зынь, В.И.* Эффект тени при полимеризации в катодной плазме тлеющего разряда / *В.И. Зынь, В.Б. Опарин* // ХВЭ. – 2001. – Т. 35, №4. – С. 313.
5. *Опарин, В.Б.* Процессы переноса в тлеющем разряде химически активных газов // В сб. Вестник СамГТУ. Сер. Физико-математические науки. Самара, Изд-во СамГТУ. – 2004. – Вып. 30. – С. 150.
6. *Верецагин, И.П.* Основы электрогазодинамики дисперсных систем / *И.П. Верецагин, В.И. Левитов, Г.З. Мирзабекян.* – М.Наука, 1974. – 480 с.
7. *Мак-Даниель, И.* Процессы столкновений в ионизованных газах. – М.: Наука, 1967. – 832 с.
8. *Штеренберг, А.М.* Макрокинетика формирования дисперсной фазы в газоразрядных системах / *А.М. Штеренберг, В.К. Потапов.* – Самара, СамГТУ, 1997. – 192 с.

CHARGING AND MOBILITY OF SUBMICRONIC AND NANOPARTICLES IN CATHODIC AREA OF GLOW DISCHARGE

© 2009 V.B. Oparin, M.V. Petrovskaya, K.N.Vinogradov

Samara state Technical University

In glow discharge in chemically active gases there is a generation of nanodisperse and submicronic particles. The analysis of their charging in discharge cathodic area by shock and diffusion mechanisms is lead. Are certain dependence of charge magnitude on nanoparticles from their sizes and characteristic of their moving in electric field.

Key words: *glow discharge, polymerization, charging, submicronic particles, nanoparticles*

Vladimir Oparin, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor at the Department «Machines and Equipment of Oil-and-Gas Fields». E-mail: oparin_v_b@mail.ru

Marina Petrovskaya, Senior Lecturer at the Department of Common Physics and Physics of Oil-and Gas Manufactures. E-mail: petrovsk_m_v@mail.ru

Kirill Vinogradov, Graduate Student