

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ПЕТРОЗАВОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**На правах рукописи**

**Семенов Александр Владимирович**

**Исследование модификации поверхности частиц  
меламин-формальдегида (MF-R) в комплексной  
плазме**

**Специальность 01.04.04 – физическая электроника**

диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук  
профессор А. Л. Пергамент

Петрозаводск

2016

## Оглавление

<b>СПИСОК ОСНОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ</b> .....	3
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>ГЛАВА 1.</b> Плазменно-пылевые структуры и модификация поверхности полимерных материалов в низкотемпературной плазме. Обзор литературы .....	14
1.1 Плазменно-пылевые структуры. Условия их существования.....	14
1.2 Влияние внутренних и внешних условий на вид ППС.....	19
1.3 Механизмы модификации поверхности полимерных материалов в низкотемпературной плазме.....	30
<b>ГЛАВА 2.</b> Методики исследования упорядоченных плазменно-пылевых структур и модификации поверхности составляющих их частиц .....	37
2.1 Лабораторный программно-аппаратный комплекс для исследования УППС.....	37
2.2 Методика проведения экспериментальных исследований поверхностной модификации частиц УППС в низкотемпературной плазме.....	48
<b>ГЛАВА 3.</b> Модификация структуры поверхности частиц MF-R при их взаимодействии с низкотемпературной плазмой .....	59
3.1 Результаты экспериментального исследования поверхностной структуры частиц УППС до и после погружения в плазму, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии.....	59
3.2 Расчет параметров фрактальной размерности поверхности и значения реальной площади поверхности у исследуемых частиц меламин-формальдегида, входивших в состав УППС.....	78
3.3 Оценка потоков энергии активных компонентов плазмы на поверхность частицы, приводящих к ее модификации. Расчет температуры поверхности пылевой частицы в плазме.....	83
<b>ГЛАВА 4.</b> Масс-спектрометрические исследования состава газовой среды комплексной плазмы .....	90
4.1 Методика проведения масс-спектрометрических исследований.....	90
4.2 Результаты исследований .....	95
<b>ГЛАВА 5.</b> Исследование состава микрочастиц меламин-формальдегида, проэкспонированных в комплексной плазме, методом спектроскопии комбинационного рассеяния .....	103
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	110
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	114

## Список основных обозначений и сокращений

- УППС – упорядоченная плазменно-пылевая структура
- ППО – плазменно-пылевое образование
- ППС – плазменно-пылевая структура
- ПГ – плазмообразующий газ
- КДФ – конденсированная дисперсная фаза
- АСМ – атомно-силовой микроскоп
- РЭМ – растровый электронный микроскоп
- MF-R – melamine-formaldehyde resin (частицы меламин-формальдегидной смолы)
- ПЭ – полиэтилен
- ПП – полипропилен
- ПВДФ – поливинилиденфторид
- ПЭНД - полиэтилен низкого давления
- ПЭВД – полиэтилен высокого давления
- Ne – неон
- Ar – аргон
- ArO<sub>2</sub> – смесь аргон-кислород
- Al – алюминий
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – оксид алюминия
- MgO – оксид магния
- ВЧ разряд – высокочастотный разряд
- ОЦФ – объемноцентрированная фаза
- ГЦФ – гранецентрированная фаза
- сссм – стандартный кубический сантиметр в минуту
- торр – внесистемная единица измерения давления
- мкм – микрометр
- нм – нанометр
- мм – миллиметр
- Г – параметр неидеальности плазмы
- k – постоянная Больцмана
- T – температура плазмы
- ρ – плотность материала макрочастицы
- e – заряд электрона
- N<sub>i</sub> – концентрация ионов

$Z$  – зарядовое число  
 $a$  – среднее расстояние между частицами  
 $T_g$  – температура частиц, равная температуре нейтрального газа, температура газа  
 $r_D$  – дебаевский радиус экранирования  
 $v_e$  – дрейфовая скорость электронов в электрическом поле  
 $p$  – давление плазмообразующего газа  
 $f$  – частота тока  
 $Q$  – расход газа  
 $W$  – мощность разряда  
 $W_{уд}$  – удельная мощность разряда  
 $\rho$  – плотность материала.  
 $D_f$  – параметр фрактальной размерности  
 $J_e$  – плотность потока кинетической энергии электронов  
 $J_i$  – плотность потока кинетической энергии и ионов  
 $J_{rec}$  – плотность потока энергии, выделенной при рекомбинации  
 $J_{ass}$  – плотность потока энергии, выделенной при ассоциации атомов вещества в плазмообразующем газе  
 $J_{chem}$  – плотность потока энергии, выделенной при химической реакции  
 $J_{th}$  – плотность потока энергии, передающейся окружающему газу путем теплопроводности  
 $J_{rad}$  – плотности потока энергии излучения, уходящего с поверхности частицы  
 $E_{diss}$  – энергия диссоциации  
 $V_{bias}$  – потенциал поверхности частицы  
 $\Gamma_o$  – вероятность объединения атомов кислорода (O) на поверхности частиц  
 $\gamma$  – коэффициент Пуассона  
 $\varepsilon$  – коэффициент излучения  
 $\sigma$  – постоянная Стефана-Больцмана  
 $h_{comb}$  – средняя удельная энтальпия сгорания материала

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **Актуальность работы**

Развитие теории комплексной плазмы связано с необходимостью получения знания о количестве и форме существования в плазме микрочастиц конденсированной дисперсной фазы (КДФ), их зарядового состояния, процессов на поверхности частиц, стимулированных компонентами плазмы. Данная информация необходима для обоснования и проверки адекватности теоретических моделей. Развитие приложений определяется наличием конкретных знаний по вопросам физики комплексной плазмы и из-за недостаточно развитой теории требует экспериментального определения вышеупомянутых характеристик для реальных объектов и условий их существования. Для этого необходимо найти адекватные экспериментальные методики и аппаратуру, позволяющие решить данные задачи. Основная трудность изучения воздействия компонентов плазмы на поверхность частиц, составляющих упорядоченную плазменно-пылевую структуру (УППС), заключается в отсутствии возможности анализа данного воздействия непосредственно в плазме, т.е. в момент существования УППС. В частности, известные на сегодняшний день оптические методы [1-4] не способны решить данную задачу.

Взаимодействие частиц КДФ с различными компонентами низкотемпературной плазмы могут повлиять не только на изменение морфологии и состава поверхности микрочастицы, но и вызвать структурную модификацию в объеме тела самой частицы. В настоящее время проводятся интенсивные исследования, направленные на изучение взаимодействия компонентов низкотемпературной плазмы с различными материалами поверхностей, окружающих плазму [5-7], тогда как исследованию модификации поверхности погруженных в плазму полимерных микро- и наноразмерных частиц в литературе практически не уделено внимания. Комплексная плазма как объект для научного исследования стимулирует изучение процессов взаимодействия компонентов плазмы с веществом, погруженным в нее, а также плазмохимических процессов, которые могут оказывать влияние на условия существования УППС [8-11]. Кроме того, фундаментальные исследования закономерностей физико-химических процессов, протекающих в системе плазма-полимер, требуют комплексного исследовательского подхода и во многом отстают от насущных потребностей, обусловленных необходимостью решения современных технологических и прикладных задач. Это связано, в первую очередь, со сложностью и многофакторностью плазменных процессов, требующих для анализа их механизмов широкого набора экспериментальных данных,

полученных с использованием адекватных данной задаче физических методик и построения теоретических моделей.

Данная работа направлена на экспериментальное исследование условий существования частиц КДФ в комплексной плазме и их модификации при взаимодействии с компонентами среды этой плазмы, включая и взаимодействие между собой. В качестве объекта исследования были выбраны микрочастицы полимера меламин-формальдегидной смолы с одинаковыми аттестованными размерами [12].

Частицы меламин-формальдегида (MF-R) в целом обладают свойствами эталонных объектов, как в плане размера, так и в плане поверхностного рельефа, поэтому данные о поверхностных свойствах частиц других материалов, размещаемых в составе УППС, можно сравнить с полученными в данной работе результатами. Кроме того, частицы данного материала широко применяются в экспериментах по исследованию комплексной плазмы, включая эксперименты в условиях невесомости на международной космической станции. Технология изготовления подобных частиц является коммерческой тайной компании-производителя, вследствие чего многие свойства, которые проявляют данные частицы в условиях воздействия на них низкотемпературной плазмы, можно проверить только экспериментально.

В настоящей работе для исследования морфологии поверхности частиц меламин-формальдегида использовался сканирующий атомно-силовой микроскоп. Данный инструмент был выбран по причине наиболее точного и прецизионного описания поверхностной структуры исследуемых частиц по сравнению с электронной микроскопией. Актуальность данной работы также подтверждает разработанная методика исследования поверхностной структуры сферических частиц меламин-формальдегида с помощью АСМ, которая до этого не применялась для исследования поверхностного рельефа подобных частиц.

Данные исследования могут служить основой для развития технологии всесторонней модификации микро- и наноразмерных частиц органических материалов и биополимеров в комплексной плазме с целью их дальнейшего применения в области медицины и фармакологии.

**Цель диссертационной работы** заключается в исследовании закономерностей модификации поверхностной структуры микрочастиц, входящих в состав самоорганизованных упорядоченных плазменно-пылевых структур, с использованием методов атомно-силовой микроскопии, а также оценка влияния компонентов среды

комплексной плазмы на структуру и свойства вещества, существующего в данных условиях.

Для достижения данной цели в работе были решены следующие задачи:

- разработан экспериментальный метод модификации поверхности частиц меламина-формальдегида, составляющих УППС в низкотемпературной плазме аргона, неона, смеси аргон-кислорода. Сформулированы ограничения и условия применимости метода;
- разработана методика извлечения проэкспонированных в плазме образцов частиц, составлявших УППС, а также способ специальной подготовки проэкспонированных в плазме образцов частиц для дальнейшего исследования с помощью методов атомно-силовой микроскопии;
- разработана методика исследования поверхностной структуры микрочастиц с помощью атомно-силового микроскопа. Выработаны критерии сравнения и анализа поверхностной структуры частиц до погружения в плазму и после извлечения из нее при исследовании экспериментальных образцов в атомно-силовом микроскопе;
- адаптирован математический метод триангуляции расчета фрактальной размерности поверхности частиц меламина-формальдегида, составлявших УППС в условиях комплексной плазмы, по результатам изображений, полученных с помощью атомно-силового микроскопа. Рассчитана реальная площадь участков поверхности частиц, проэкспонированных в условиях комплексной плазмы. Оценена реальная площадь всей поверхности, которую приобретает частица после экспозиции в плазме при конкретных условиях;
- экспериментально реализован метод масс-спектрометрических исследований состава газовой среды комплексной плазмы. Сформулированы ограничения и условия применимости разработанного метода;
- экспериментально исследован состав и структура микрочастиц меламина-формальдегида, проэкспонированных в комплексной плазме методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Разработана методика фильтрации полученных спектров от фона подложки. Выявлены основные спектральные линии, соответствующие химическим связям в молекуле меламина-формальдегида;
- проведены теоретические оценки потоков энергии активных компонентов плазмы на поверхность частиц, приводящих к ее модификации в условиях комплексной плазмы. Рассчитаны температуры поверхности частиц для всех условий экспозиции УППС в плазме аргона, неона и смеси аргон-кислорода.

**Научная новизна работы** заключается в том, что получены и проанализированы новые экспериментальные данные о модифицированной поверхности частиц меламин-формальдегида, составлявших УППС в комплексной плазме тлеющего разряда при малых плотностях постоянного тока ( $19-94 \text{ мкА/см}^2$ ) и низких давлениях газа (30-40 Па) в зависимости от вида плазмообразующего газа (аргон, неон, смесь аргон-кислород (Ar-90%, O<sub>2</sub>-10%)) и времени экспозиции частиц в плазме (10, 20, 40, 60 минут). В частности, были получены численные данные о модифицированной поверхностной структуре микрочастиц меламин-формальдегида, характере и степени изменения поверхности частиц, проэкспонированных в плазме.

Проведена численная оценка реальной площади поверхности частиц меламин-формальдегида и параметра фрактальной размерности поверхности эталонных частиц и частиц, проэкспонированных в плазме при помощи математического метода аппроксимации поверхности способом триангуляции. В работе предлагается новый подход к экспериментальной возможности проведения всесторонней модификации поверхностной структуры вещества, размеры которого очень малы (от сотен нанометров до десятков микрометров).

Оценены потоки энергии активных компонентов плазмы на поверхность частиц, приводящих к ее модификации в условиях комплексной плазмы. Рассчитаны температуры поверхности частиц для всех условий экспозиции УППС в плазме аргона, неона и смеси аргон-кислорода.

Впервые были получены экспериментальные данные масс-спектрометрических исследований состава газовой среды комплексной плазмы с упорядоченными плазменно-пылевыми структурами, состоящими из частиц меламин-формальдегида.

Впервые проведены исследования состава и структуры поверхности частиц меламин-формальдегида после их экспозиции в комплексной плазме методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Обнаружены изменения спектров, связанные с модификацией материала в условиях комплексной плазмы.

**Научная и практическая ценность работы** заключается в том, что результаты исследований могут служить экспериментальной базой для более глубокой проработки и развития теории комплексной плазмы с целью определения новых свойств упорядоченных плазменно-пылевых структур в зависимости от компонентного состава плазмы, условий их формирования и зарядки, а также процессов деструкции вещества в данных условиях, что является важным для широкого круга практических задач. Кроме того, практическая ценность работы заключается в применении способа всесторонней поверхностной

модификации в низкотемпературной плазме инертных газов для малых (микро- и наноразмерных) объектов и веществ, которые невозможно всесторонне модифицировать другими способами и методами. Результаты масс-спектрометрических исследований состава газовой среды комплексной плазмы важны для экспериментального изучения комплексной плазмы в условиях микрогравитации при использовании закрытых газоразрядных камер и трубок.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты экспериментального исследования методом АСМ параметров шероховатости участков поверхности частиц меламин-формальдегида, составлявших УППС в плазме тлеющего разряда постоянного тока.
2. Результаты расчетов реальной площади поверхности частиц после их экспозиции в плазме тлеющего разряда постоянного тока при помощи фрактального анализа.
3. Результаты масс-спектрометрических исследований изменения состава газовой среды комплексной плазмы в радиочастотном разряде.
4. Экспериментальные результаты исследования спектров комбинационного рассеяния микрочастиц меламин-формальдегида, проэкспонированных в комплексной плазме, и их интерпретация на основе сопоставления интенсивностей линий, соответствующих химическим связям в структуре MF-R.

**Апробация результатов исследований** осуществлена в публикациях, докладах и выступлениях на следующих конференциях и выставках:

- 1) 5-ая Всероссийская конференция по физической электронике ФЭ – 2008, Махачкала, Россия, 2008 г.
- 2) Конференция научно-образовательных центров Pan-REC 2008, Нижний Новгород, Россия, 2008 г.
- 3) Конкурс-конференция студентов и аспирантов в области физики, Москва, Россия, 2009 г. (приз за лучший стендовый доклад)
- 4) 61-я Научно-практическая конференция в Петрозаводском государственном университете, Петрозаводск, Россия, 2009 г.
- 5) 19-й Международный симпозиум по плазмохимии (ISPC-19), Бохум, Германия, 2009 г.
- 6) Конференция научно-образовательных центров Pan-REC-2010. Воронеж, Россия, 2010 г.
- 7) 37-ая Международная конференция по плазмифизике, Норфолк, США, 2012 г.
- 8) 3-я Международная конференция по плазменной медицине, Грайфсвальд, Германия,

2010 г.

- 9) 6-я Международная конференция по физике пылевой плазмы, Гармиш-Патеркирхен, Германия, 2011 г.
- 10) Всероссийская конференция по физике низкотемпературной плазмы ФНТП-2011, Петрозаводск, Россия, 2011 г.
- 11) Конференция-конкурс молодых физиков России 2012, Москва, Россия, 2012 г. (Первое место)
- 12) Конференция научно-образовательных центров Pan-REC-2012. Ярославль, Россия, 2012 г. (приз за лучший стендовый доклад)
- 13) 20-я Юбилейная конференция по медицинской физике (ICMP-2013), Брайтон, Англия, 2013 г.
- 14) Международная выставка «БИОИНДУСТРИЯ – 2014», Санкт-Петербург, 2014 г. (Золотая медаль)
- 15) 11-я Международная выставка-конгресс «Высокие технологии. Инновации. Инвестиции» (HI-TECH) – 2015, Санкт-Петербург, 2015 г. (Серебряная медаль)

В ходе выполнения работы автором был получен Грант Президента РФ для обучения за рубежом. Стажировка состоялась в 2011 г. в Институте внеземной физики научного общества им. Макса Планка (научные руководители стажировки: проф. Грегор Морфилл, проф. Хубертус Томас), Гархинг, Германия. В ходе данной стажировки были получены представленные в работе результаты масс-спектрометрических исследований и проведена часть экспериментов по исследованию модификации поверхности частиц меламин-формальдегида (MF-R), в условиях комплексной плазмы. Кроме того, работа частично выполнялась при финансовой поддержке следующих проектов:

- 1) Грант Федеральной целевой программы (ФЦП) «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, мероприятие 1.1 в области физики плазмы по теме «Комплексная плазма, методы получения и диагностики», 2012-2013 гг.
- 2) Грант по программе BRNE американского фонда гражданских исследований CRDF. Тема проекта: «Studying Self-Organization Processes of Matter» 2012-2013 гг.
- 3) Гранты в рамках Программы стратегического развития ПетрГУ по теме «Комплексная плазма: модификация поверхности» (2013 г.) и «Исследование механизмов модификации поверхности вещества в системах комплексной плазмы» (2014 г.).
- 4) Грант Фонда содействия развития малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «У.М.Н.И.К.». Название проекта: «Разработка способа

внутриплазменной обработки поверхности частиц-носителей лекарственных средств для биомедицинских приложений», 2009-2011 гг.

- 5) Грант Фонда содействия развития малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «Умник на Старт». Название проекта: «Разработка технологии модификации физических и химических свойств микро- и наноразмерных биообъектов в плазме инертных газов для приложений в области медицины и фармакологии», 2013-2016 гг.

**По результатам работы опубликованы следующие статьи и тезисы докладов:**

- 1) Пискунов А. А., Подрядчиков С. Ф., Семенов А. В., Хахаев А. Д., Щербина А. И. Экспериментальные исследования феномена упорядоченных пылевых структур в комплексной плазме. // Физическая электроника: Материалы V Всероссийской конференции ФЭ-2008. – Махачкала: ИПЦ ДГУ, 2008. – С. 298.
- 2) Khakhaev A. D., Semenov A. V., Sherbina A. I., Velichko A. A. Surface research of plasma crystal particles // 19 International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC -19), Bochum, 2009. – С. 594.
- 3) Семенов А. В. Исследование деструкции частиц меламина-формальдегида (MF-R) в условиях упорядоченных плазменно-пылевых структур. // Материалы 61-й научной студенческой конференции. Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2009. – С. 205.

**Публикации в журналах списка ВАК:**

- 4) Семенов А. В., Хахаев А. Д., Щербина А. И., Величко А. А. Исследование модификации поверхности частиц плазменных кристаллов. // Физическое образование в вузах. Приложение. Труды конференции – конкурса молодых физиков. Под редакцией Н. В. Калачева и М. Б. Шапочкина, Т.15, №1, 2009. – С. 48-49
- 5) Семенов А. В., Хахаев А. Д., Щербина А. И., Пискунов А. А., Жариков Н. Е., Подрядчиков С. Ф. Модификация свойств плазменно-пылевых структур и микрочастиц в комплексной плазме. // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. – Петрозаводск: Издательство ПетрГУ, 2010. - 6: – С. – 99-108.
- 6) Семенов А. В., Хахаев А. Д., Щербина А. И., Величко А. А. Поверхностная и объемная модификация микрочастиц меламина-формальдегида (MF-R), взвешенных в комплексной плазме. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – Наука, 2012. - 2: – С. 1-8.

- 7) Семенов А. В., Пергамент А. Л., Пустыльник М. Ю. Масс-спектрометрические исследования состава газовой среды комплексной плазмы с частицами меламина-формальдегида // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. – Петрозаводск: Издательство ПетрГУ, 2012. - 8: – С. 99-102.
- 8) Семенов А. В., Хахаев А. Д., Щербина А. И., Величко А. А. Пылевая плазма как новый способ всесторонней модификации поверхности микро- и наноразмерных частиц для биомедицинских приложений. // Физическое образование в вузах. Приложение. – 2012. Т. 18, № 1. – С. 33.
- 9) Семенов А. В., Пергамент А. Л., Щербина А. И., Пикалев А. А. Исследование модификации поверхности микрочастиц меламина-формальдегида (MF-R) в комплексной плазме. // Прикладная физика, 2016, № 2. – С. 57-61.
- 10) Semenov A. V., Pergament A. L., Pikalev A. A. Raman spectroscopy of melamine-formaldehyde resin microparticles exposed to processing in complex plasma. // Journal of Raman Spectroscopy, 2016, DOI: 10.1002/jrs.4958. [Электронный ресурс] / <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jrs.4958/abstract>

### **Объем и структура диссертации**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы. Работа содержит **124** страницы, **75** рисунков, **14** таблиц. Список использованной литературы включает **153** наименования.

В первой главе диссертационной работы рассматривается физическое явление упорядоченных плазменно-пылевых структур, условия их существования в плазме, влияние внутренних и внешних условий на вид ППС. Рассмотрены механизмы модификации поверхности различных полимерных материалов в низкотемпературной плазме.

Во второй главе описаны лабораторные программно-аппаратные комплексы для исследования УППС, которые использовались в исследованиях. Изложена методика проведения экспериментальных исследований по изучению модификации поверхности частиц меламина-формальдегида (MF-R), входивших в состав УППС в низкотемпературной плазме при различном сочетании плазмообразующего газа и времени экспозиции частиц в плазме.

В третьей главе приведены результаты экспериментальных исследований поверхностной структуры частиц УППС до и после погружения в плазму, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии. Приведены численные значения параметров

шероховатости исследованных участков поверхности частиц меламин-формальдегида до погружения в плазму и после извлечения из нее. Применен математический метод триангуляции для расчета фрактальной размерности участков поверхности частиц, просканированных с помощью АСМ. Рассчитана реальная площадь поверхности у частиц до погружения в плазму и после экспозиции в ней при различном сочетании плазмообразующего газа и времени экспозиции частиц в плазме. Проведена математическая оценка потоков энергии активных компонентов плазмы на поверхность микрочастиц меламин-формальдегида, приводящих к ее модификации в условиях комплексной плазмы. Рассчитаны температуры поверхности частиц для всех условий экспозиции УППС в плазме аргона, неона и смеси газов аргон-кислорода.

В четвертой главе приведены результаты масс-спектрометрических исследований состава газовой среды комплексной плазмы. Описан экспериментальный лабораторный комплекс и методика проведения исследований по определению состава газовой среды комплексной плазмы с частицами меламин-формальдегида.

В пятой главе приведены результаты экспериментального исследования состава микрочастиц меламин-формальдегида, проэкспонированных в комплексной плазме, методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Описана методика фильтрации полученных спектров от фона подложки. Выявлены основные спектральные линии, характерные для материала меламин-формальдегида.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы, полученные при подготовке диссертационной работы.

## ГЛАВА 1

### Плазменно-пылевые структуры и модификация поверхности полимерных материалов в низкотемпературной плазме. Обзор литературы

#### 1.1 Упорядоченные плазменно-пылевые структуры. Условия существования плазменно-пылевых структур

При определенных условиях в плазме, в частности, в тлеющем разряде постоянного тока, из введенных в плазму макрочастиц размером от нескольких до сотен микрометров, возникают самоупорядоченные плазменно-пылевые структуры. Структуру с высокой степенью упорядоченности называют «плазменным кристаллом», а саму плазму с такими структурами «пылевой» или «комплексной». Глубокое изучение упорядоченных плазменно-пылевых структур началось в 1986 году, когда японским физиком Н. Ikezi [13] было сформулировано предположение о возможности формирования упорядоченных структур макрочастиц в неравновесной газоразрядной плазме. В 1994 году впервые в лабораторных условиях УППС экспериментально были получены в плазме ВЧ-разряда низкого давления при комнатной температуре [14-18]. Позже наблюдать за подобными структурами в плазме тлеющего разряда постоянного тока удалось группе А.П. Нефедова в 1996 году [19], а вскоре после этого группе японских ученых – S. Nunomura, N. Ohno и S. Takamuga в 1997 году [20] – в слое анодного свечения. УППС были экспериментально получены также в различных плазменных средах: в ядерно-возбуждаемой плазме [21], термической плазме атмосферного давления [22], плазме безэлектродного индукционного разряда [23], в несамостоятельном разряде, контролируемым пучком быстрых электронов [24-25], при криогенных температурах [26], плазме сгорания твердого топлива [27] и др.

Комплексная плазма широко распространена в природе и может являться составной частью различных технологических процессов. Присутствие макрочастиц в плазме приводит к формированию разнообразных физических процессов. Взаимодействие макрочастицы с ионами и электронами способствует тому, что она приобретает большой отрицательный электрический заряд. Передача энергии от плазмы к макрочастице осуществляется через колебания плазмы. Макрочастица теряет энергию при столкновениях с нейтралами и радикалами газа, а отрицательный заряд на поверхности макрочастицы приводит к формированию потоков массивных положительных ионов, направленных к ней. Поверхность макрочастиц бомбардируется компонентами плазмы, которые имеют различные энергии соударения. Для комплексной плазмы важным свойством является и то, что природа взаимодействия ее компонентов позволяет формировать структуру без специальных внешних условий. Исследование этих и других

физико-химических процессов в плазме имеет большое значение для ряда прикладных задач таких, как: получение материалов с новыми свойствами, генерация энергии и создание принципиально новых источников энергии, нанотехнологии, исследование эволюции космических объектов (галактики, газопылевые облака, звёзды, планетные системы и др.), плазменная обработка поверхностей материалов, экология, исследования атмосфер планет и др. Комплексная плазма в лабораторных условиях может быть использована как физическая модель [28, 29] процессов и явлений, недоступных для экспериментального исследования в космических условиях или при рассмотрении сильно удалённых объектов в галактике [30]. Она также может быть использована для изучения объектов микро- и наномира, процессов взаимодействия плазмы с веществом и плазмохимии, наглядности представления фазовых переходов в веществе на макроскопическом уровне, а также для разработки новых инструментов диагностики комплексной плазмы.

Свойства пылевой плазмы значительно богаче свойств обычной однокомпонентной плазмы электронов и ионов различного сорта [31]. Из-за качественно иного состава заряженных частиц иначе протекают процессы коллективного взаимодействия. Возникают новые свойства, вызванные появлением объемного заряда и токов, которые, в свою очередь, возникают при взаимодействии с электрическими и магнитными полями. Присутствие пылевой компоненты существенным образом сказывается на коллективных процессах в плазме. Пыль может не только модифицировать, но зачастую и определять спектр колебаний, влиять на эффекты затухания и неустойчивости. Ее наличие изменяет характерные пространственные и временные масштабы в плазме [32]. Макрочастица, помещенная в плазму, неизбежно приобретает отрицательный заряд при условии отсутствия эмиссионных процессов с её поверхности. Это вызвано большой тепловой скоростью электронов относительно ионов. В результате вокруг частицы возникает слой пространственного заряда, который увеличивается до тех пор, пока не установится динамическое равновесие между токами, вызванными этими двумя сортами носителей заряда  $\Gamma^+$  и  $\Gamma$ , и результирующий ток  $I^p = \Gamma^+ + \Gamma$  не обратится в ноль. Дискретность зарядки, колебания плазмы, коллективное взаимодействие макрочастиц приводит к тому, что заряд макрочастицы не остается постоянным, а флуктуирует около некоторого равновесного значения. В низкотемпературной плазме в зависимости от многих факторов равновесное значение может варьироваться в широком диапазоне от  $10^2 e$  до  $10^7 e$ . Современные оценки показывают, что в газоразрядной плазме низкого давления и малых токов заряд может изменяться в пределах  $Q \sim 10^3 - 10^4 e$  [33-34].

В отличие от заряда частицы, ее потенциал поверхности определяется с точностью до коэффициента порядка единицы. Физически данный факт обусловлен тем, что в стационарном состоянии большая часть электронов не обладает достаточной кинетической энергией для преодоления разности потенциалов между поверхностью пылевой частицы и окружающей плазмой. [35]

Плазменно-пылевые структуры можно рассматривать как некую систему, где происходит постоянный обмен энергией и веществом между макрочастицами пылевой структуры и плазмой. Наличие большого заряда на поверхности макрочастиц и, как следствие, искажение электрического поля вокруг нее, вносит определенные коррективы в данную систему. Комплексное рассмотрение ППС указывает на наличие определенных особенностей существования подобных структур и возникновения в них собственных пространственных и временных масштабов в результате протекания самосогласованных процессов взаимодействия всех компонентов такой системы (положительных ионов, электронов, нейтральных атомов, макрочастиц, электрического поля и т.д.). Все это определяет поведение, движение и расположение макрочастиц в составе УППС в плазме.

Условия, в которых возможно образование УППС, ограничены. Температура окружающего газа может принимать значения от криогенных (плазма криогенного разряда, темные газопылевые облака) до нескольких тысяч кельвинов (термическая плазма пламени, плазма токов размыкания высоковольтных выключателей и др.). Первые эксперименты с пылевой плазмой в криогенных газовых условиях при температуре жидкого азота были выполнены в работах [36, 37].

В середине 70-х годов в работах [38, 39] были исследованы свойства однокомпонентной, полностью ионизованной плазмы гелия при температуре около  $10^8$  К и плотности вещества  $10^{29}$  см<sup>-3</sup> с помощью теоретических основ классической статистической механики с использованием численных методов решения соответствующих уравнений методом Монте-Карло. Подобную плазму можно встретить внутри белых карликов и во внешних слоях нейтронных звезд. В работах показано, что свойства такой плазмы определяются безразмерной переменной величиной:

$$\Gamma = \frac{Z^2 e^2}{akT} \quad (1.1)$$

где  $T$  – температура плазмы,  $k$  – постоянная Больцмана,  $a$  – среднее расстояние между ионами равно  $a=(4/3\pi N_i)^{1/3}$ , где  $N_i$  – концентрация ионов.  $Z$  – заряд иона, выраженный в единицах заряда электрона. Параметр « $\Gamma$ » получил название «параметр неидеальности» («кулоновский параметр», «константа взаимодействия»), который

характеризует отношение потенциальной энергии взаимодействия между соседними частицами к их средней кинетической энергии.

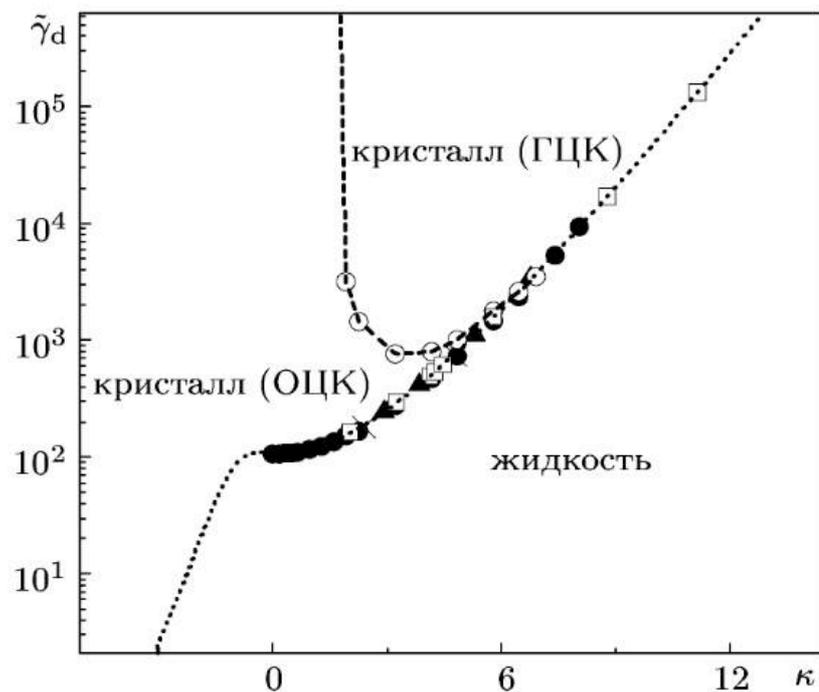
Численные расчеты показали, что при больших значениях параметра  $\Gamma$  ( $\Gamma > 160$ ) энергетически более выгодным становится упорядоченное расположение ионов в «узлах» кристаллической решетки около которых совершаются лишь незначительные колебания. При снижении величины параметра  $\Gamma$  до значений менее 135 начинается фаза «плавления» этого кристалла, а при значениях  $\Gamma$  меньших 1 всякая упорядоченность в расположении ионов исчезает и структура переходит в фазу подобную «газовой». Однако проверить данную теорию в реальных условиях не было никакой возможности, поскольку в лабораторной плазме параметр  $\Gamma$  существенно меньше 1.

Позже в работе [40], автор которой показал, что пылевые частицы, приобретая в плазме отрицательные заряды, на несколько порядков превосходящие заряд иона, и при том, что их собственная температура остается близкой к комнатной, вполне могут формировать «кристаллические структуры», доступные для наблюдения и исследования в лабораторных условиях. Однако в данном случае, параметр неидеальности должен быть видоизменен с учетом того, что взаимодействие пылевых частиц друг с другом ослаблено экранирующим действием притягивающихся к отрицательной частице ионов. Было предложено новое выражение с поправками для параметра  $\Gamma$  в данных условиях:

$$\Gamma = \frac{Z^2 e^2}{akT_g} \exp(-a/r_D) \quad (1.2)$$

где  $a$  – среднее расстояние между частицами,  $T_g$  – температура частиц, которая принимается равной температуре нейтрального газа,  $r_D$  – дебаевский радиус экранирования, в данной работе он принят равным ионному:

$$r_D^2 = \frac{kT_g}{4\pi e^2 n_i} \quad (1.3)$$



**Рис. 1** Фазовая диаграмма дебаевских систем, полученная с помощью численного моделирования. Символы о – указывают границу между двумя кристаллическими фазами ОЦФ и ГЦФ [41]. Остальные символы соответствуют границе жидкость-кристалл и получены в работах:  $\Delta$  – [31],  $\pi$  – [32],  $\square$  – [41]. Символы  $\times$  – соответствуют скачку константы диффузии при моделировании диссипативных дебаевских систем [44, 45]. Пунктирная линия построена приблизительно по численным результатам.[32]

Макрочастицы вещества могут быть специально помещены (инжектированы) в плазму, либо возникнуть самопроизвольно в плазме. Синтез макрочастиц вещества в плазме возможен за счет использования химически активных газовых сред. В работах [46-52] показан процесс химического синтеза частиц в плазме. При таком подходе пары вещества конденсируют и осаждаются в виде твердых частиц вещества. Контроль количества, размеров и формы получаемых макрочастиц, как правило, осуществляется визуально, либо при помощи систем видео и фоторегистрации. Преднамеренная инъекция макрочастиц в плазму позволяет использовать вещество с заданными свойствами и размерами, что существенно упрощает изучение и построение УППС в контролируемых условиях.

Практическое значение плазменно-пылевых образований очень важно для развития промышленных плазменных технологий, где неизбежное появление макроскопических частиц вещества как составной компоненты или отходов технологического процесса, играет очень существенную роль. Кроме того, изучение пылевых структур имеет большое значение для развития представлений фундаментальной

физики. Пылевые структуры представляют большую ценность как объект исследований при наблюдении на макроскопическом уровне фазовых переходов с возможностью теоретической проверки условий данных переходов: плавление, испарение, кристаллизация.

Формирование и существование плазменно-пылевых образований определяется непосредственным взаимодействием макрочастиц с компонентами плазмы. Поэтому изучение данных процессов является большим стимулом для развития теории комплексных процессов в плазме, методов диагностики плазмы, физики взаимодействия элементарных частиц с поверхностью твердого тела.

Понимание процессов, происходящих в объеме плазмы и на границе плазмы с твердым телом, учет распределения потенциалов внутри и вне пылевой структуры, учет влияния макрочастиц на параметры самой среды плазмы позволяют построить комплексную физическую модель явления. Адекватность и достоверность этой модели может быть проверена только экспериментально.

## **1.2 Влияние внутренних и внешних условий на вид ППС**

Сегодня в литературе и во многих экспериментальных исследованиях большое внимание уделяется плазме высокочастотного разряда (ВЧ-разряд), поскольку в данном виде плазмы возможно создавать и исследовать трехмерные плазменно-пылевые структуры, которые практически невозможно получить в других видах разряда.

Помимо комплексной плазмы ВЧ-разряда представляет большой интерес комплексная плазма тлеющего разряда, где процессы ионизации поддерживаются постоянной разностью потенциалов, приложенной между электродами, и основные характеристики разряда остаются относительно стабильными во времени.

Тлеющий разряд сам по себе имеет ряд практических приложений в качестве источника излучения, декоративного освещения, в технологиях плазменного травления и напыления. Кроме того, важным практическим применением данного вида разряда является возможность проводить материаловедческие исследования плазменной среды и моделировать процессы фазовых переходов твердых тел с помощью пылевой компоненты в плазме. Дополнительный интерес связан с практической возможностью получать трехмерные УППС с макрочастицами различных веществ в земных условиях. В работе [53] была экспериментально показана практическая возможность получения очень протяженных плазменно-пылевых структур, которые наблюдались за пределами страт

разряда, где они начинали формироваться, а затем заполнили все пространство положительного столба тлеющего разряда плазмы.

В земных лабораторных условиях возможно получать структуры не привязанные изначально к плазменной ловушке (структуры со свободной границей), что является экспериментальным свидетельством существования плазменно-пылевого вещества «в чистом виде» (без влияния электрического поля плазменной ловушки – внешнего по отношению к плазменно-пылевому образованию) [54, 26]. Но подобные структуры очень трудно исследовать ввиду короткого времени их жизни и не регулярности появления в эксперименте.

Существует ряд ограничений, накладываемых на условия, в которых могут быть сформированы ППС. Эти ограничения связаны, во-первых, с энергией, вкладываемой в плазменно-пылевое образование по различным каналам, а во-вторых, с концентрацией самих частиц комплексной плазмы. Изменение энергии и концентрации частиц плазмы (ионы, электроны, нейтралы, макрочастицы) сказывается на виде и форме структуры, образующейся из макрочастиц, на их кинетике.

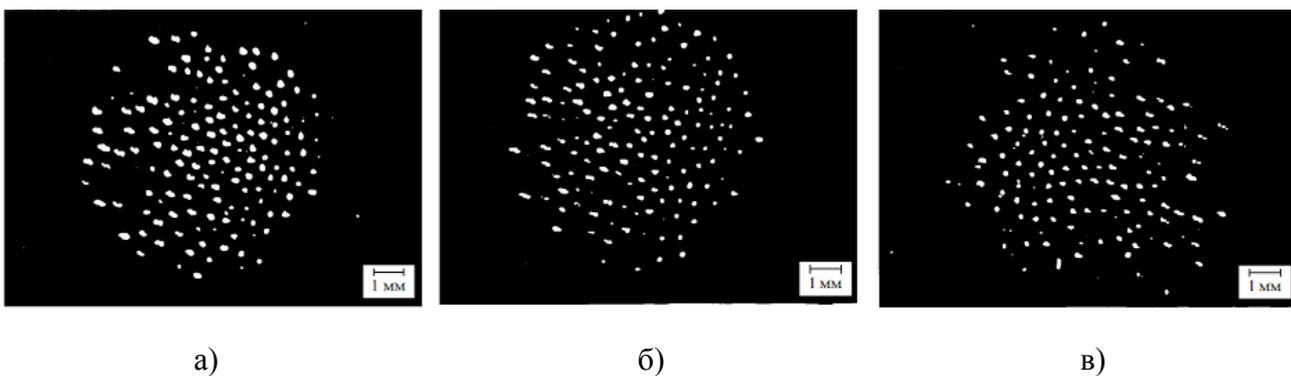
Концентрацию электронной компоненты можно регулировать путем варьирования плотности тока, протекающего сквозь плазменно-пылевое образование:

$$j \sim e v_e n_{e0}, \quad (1.4)$$

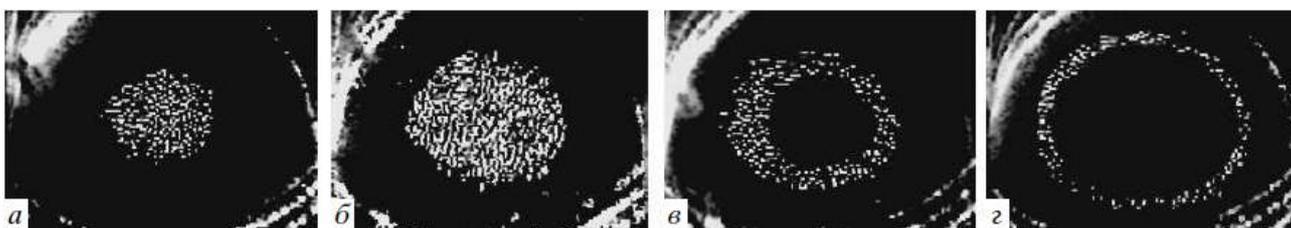
где  $e$  – элементарный заряд,  $v_e$  – дрейфовая скорость электронов в электрическом поле,  $n_{e0}$  – концентрация электронов вблизи оси разряда.

Увеличение концентрации электронов приводит к тому, что макрочастица вещества в плазме приобретает бóльший электрический заряд и, тем самым, взаимодействие между макрочастицами усиливается. В то же время, необходимо учитывать неоднородный разогрев массивных нейтралов при ион-нейтральных столкновениях. Изменение плотности тока приводит к различным проявлениям существования плазменно-пылевого вещества с разным физико-химическим составом (Рис. 2 - Рис. 5). Для плазмы воздуха и инертных газов изменение структурных параметров: форма, объем, концентрация макрочастиц вещества – протекает по-разному.

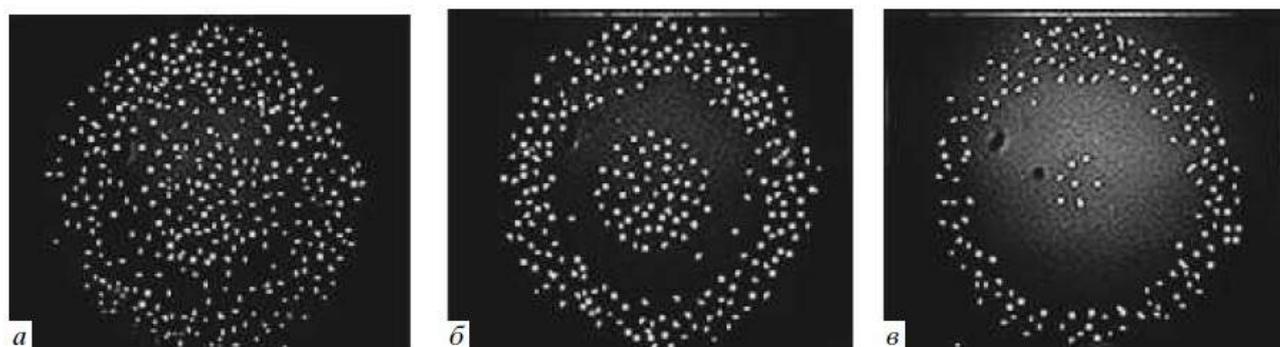
Далее приведен обзор экспериментов по исследованию УППС в стратах тлеющего разряда в различных условиях.



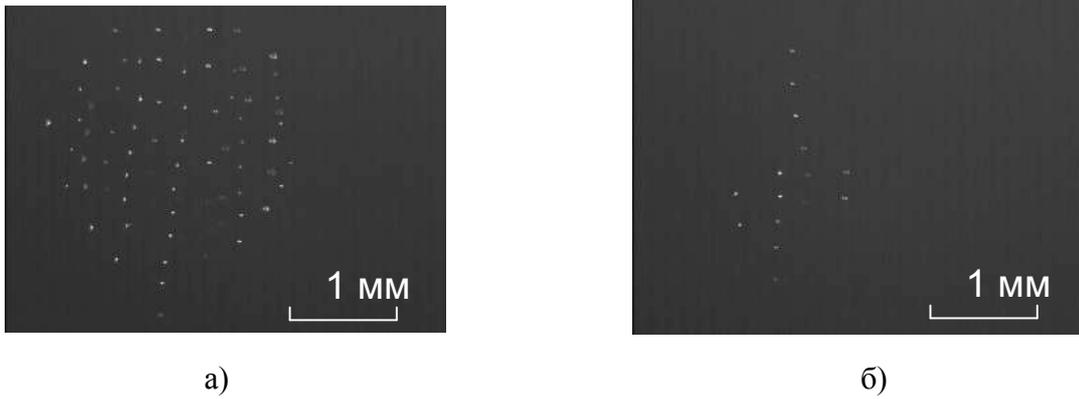
**Рис. 2** Изменение структуры поперечного сечения ППС, составленных из макрочастиц вещества в плазме тлеющего разряда при изменении разрядного тока для сочетаний ПГ-КДФ: Ne + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (диаметр частиц 3-5 мкм) а) 0.4 мА; б) 0.9 мА; в) 3.85 мА при давлении ПГ p=0.3 торр [11].



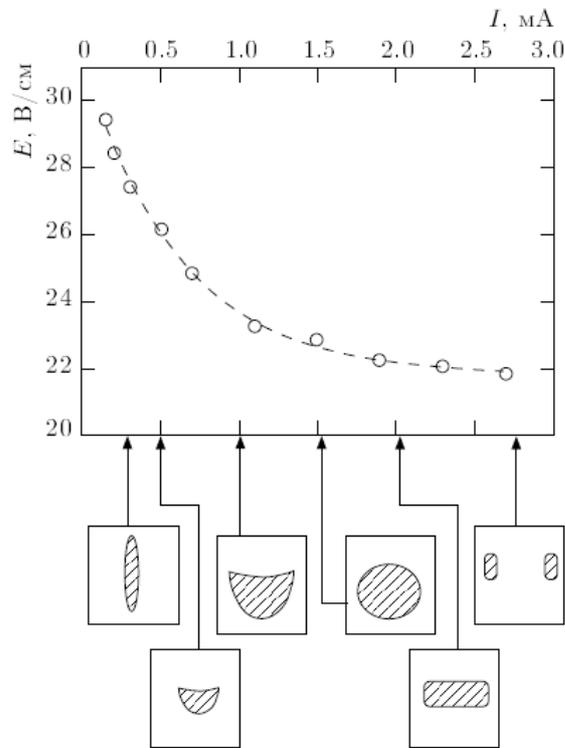
**Рис. 3** Изменение структуры поперечного сечения ППО при изменении разрядного тока для сочетаний ПГ-КДФ: воздух + Al (диаметр частиц 1-5 мкм) а) 0.4 мА; б) 1.2 мА; в) 1.6 мА; в) 3.0 мА при давлении ПГ p=0.1-0.2 торр [56].



**Рис. 4** Изменение структуры поперечного сечения ППС, составленных из макрочастиц в плазме при изменении разрядного тока для сочетаний ПГ-КДФ: воздух + MgO (диаметр частиц 5-20 мкм) а) 1.0 мА; б) 1.4 мА; в) 1.8 мА при давлении ПГ p=0.1-0.2 торр [56].



**Рис. 5** Изменение структуры продольного сечения ППС, составленных из макрочастиц в плазме тлеющего разряда при изменении разрядного тока для сочетаний ПГ-КДФ: Ar + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (диаметр частиц - 46 мкм) а) 0.82 мА; б) 1.07 мА при давлении ПГ p=0.6 торр [57].

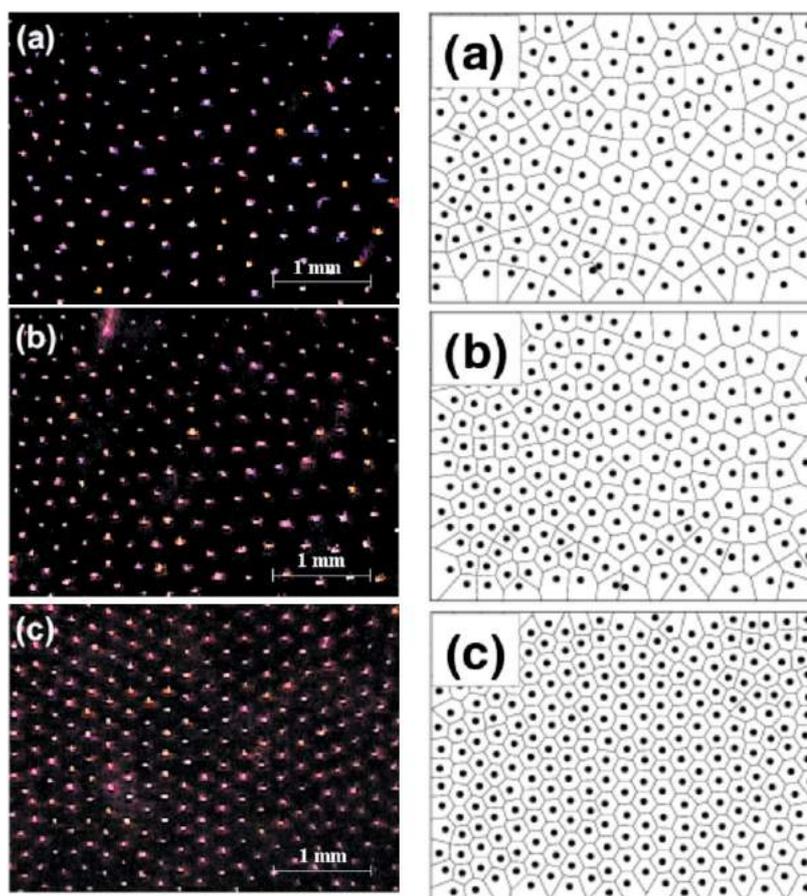


**Рис. 6** Изменение формы продольного сечения ППС, составленных из макрочастиц в плазме при изменении разрядного тока для сочетаний ПГ-КДФ: воздух + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (диаметр частиц 3-10 мкм) при давлении ПГ p=0.2-0.8 торр [58]

Увеличение концентрации электронной компоненты по-разному проявляется в различных плазмообразующих газовых средах: в плазме воздуха это приводит к изменению формы ППС и образованию внутреннего войда (Рис. 3, 4), в то время как в инертных газах – к перестройке макрочастиц внутри структуры в горизонтальном сечении без существенного изменения межчастичного расстояния между ними (Рис. 2). Для ППО, образованных из крупных макрочастиц (Рис. 5) структура уменьшается в своем размере,

что, возможно, связано с изменением электрического поля ловушки, которое становится не достаточным, чтобы удерживать массивные макрочастицы в данном объеме.

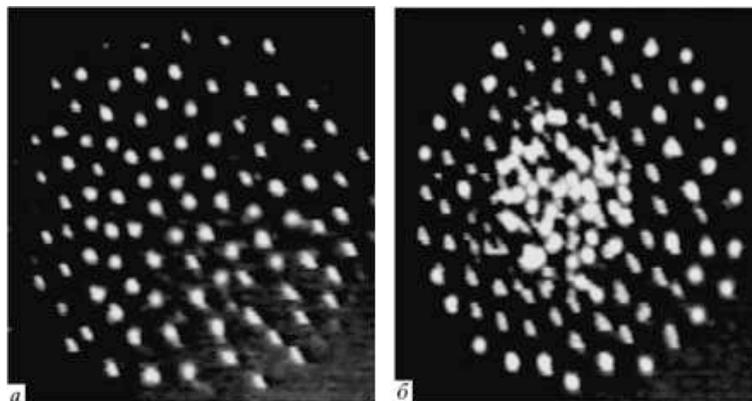
В работе [59] рассматривается другая часть разряда – ионный приэлектродный слой, в котором формируются однослойные упорядоченные структуры. Дополнительное введение электронной компоненты в эту область приводит к упорядочению макрочастиц (Рис. 7), где в качестве критерия упорядочения используются ячейки Вороного [60]. При этом межчастичное расстояние изменяется от 330 мкм (Рис. 7а) до 200 мкм (Рис. 7с). Здесь явно видна разница между УППС, получаемых в разных частях разряда.



**Рис. 7** Слева: изменение ППС, составленных из макрочастиц в ионном слое плазмы при дополнительной инжекции электронов для сочетаний ПГ-КДФ: Ag + метилметакрилат ( $C_5H_8O_2$ ) (диаметр частиц -  $10 \pm 0.1$  мкм). Ток инжекции а) 0.6 мА; б) 1.0 мА; в) 1.2 мА при давлении ПГ  $p=0.13$  торр. Справа: анализ структуры с помощью ячеек Вороного [60].

Увеличение энергии электронов в плазме приводит к более интенсивному движению макрочастиц. За одно и то же время экспозиции, отдельная частица совершает большее число перемещений, т.е. траектория ее движения покрывает большую площадь. Такая траектория движения образует область «жирных» пятен в центральной области плазменно-пылевого образования (Рис. 8б). Сформированный узкий пучок

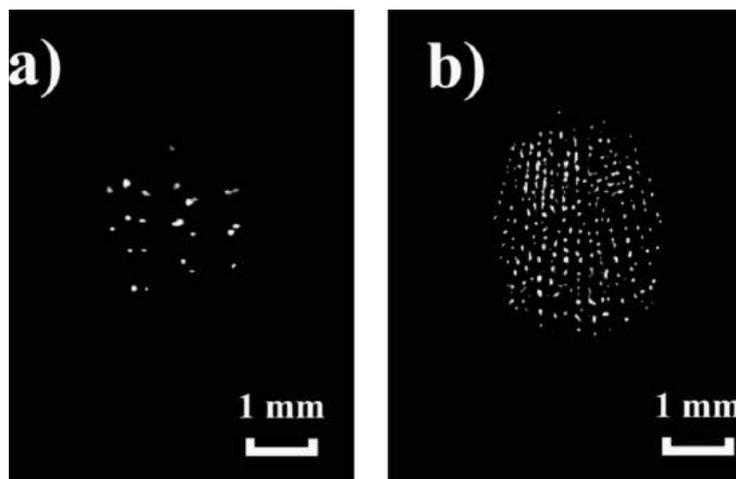
высокоэнергетических электронов «разогревает» центральную часть структуры макрочастиц, а периферийные области ППО, в свою очередь, остаются относительно спокойными и малоподвижными.



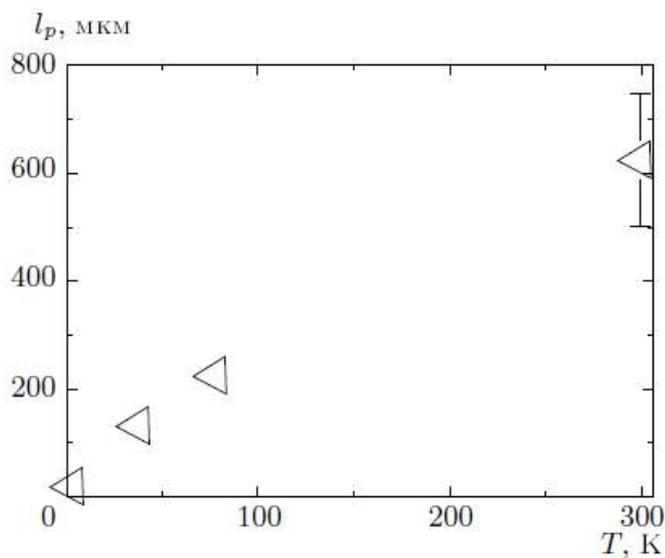
**Рис. 8** Изменение поперечного сечения ППС, составленных из макрочастиц в плазме при воздействии электронным пучком, формируемым с помощью полого катода для сочетаний ПГ-КДФ: воздух + MgO (диаметр частиц 5-20 мкм) для разрядного тока а) 03-0.6 мА; б) 0.6-2.0 мА при давлении ПГ  $p=0.2$  торр [61].

Другая возможность энергетически воздействовать на плазменно-пылевую структуру – нагрев нейтралов газовой среды. На такой нагрев ППО реагирует перестройкой своей внутренней структуры и изменением плотности расположения макрочастиц, что особенно явно видно в экспериментах с криогенными температурами, когда плотность частиц меняется значительно (Рис. 9, 10).

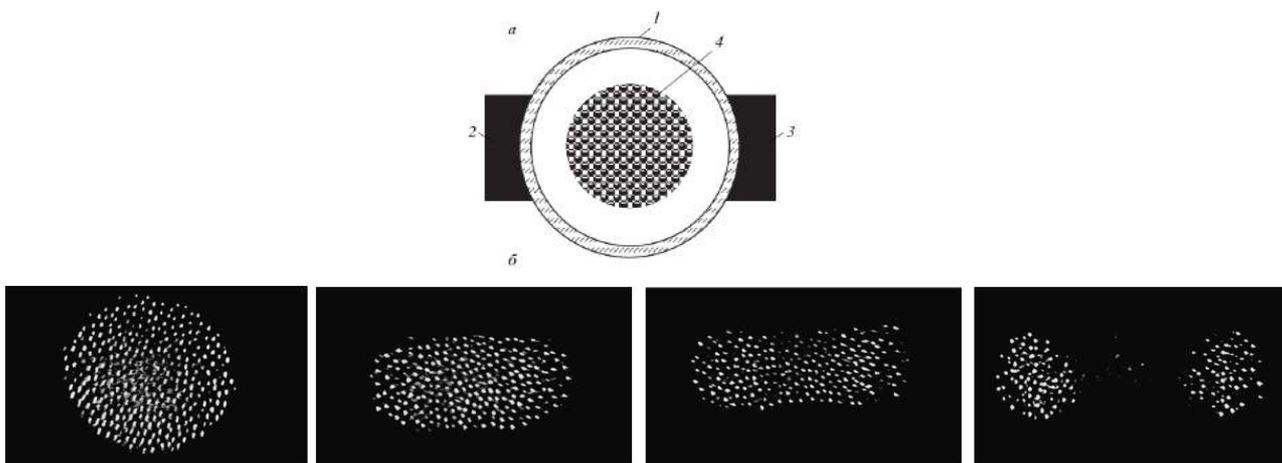
Большинство экспериментов с температурным воздействием проводились либо путем локального нагревания/охлаждения, либо в термостате. Локальный нагрев приводит к появлению градиента температуры, на который отклик ППС может быть различным. Так для ППО, составленных из разных комбинаций ПГ-КДФ, это или изменение формы структуры (Рис. 11), или изменение внутреннего строения структуры (Рис. 12). Для плазмы воздуха (Рис. 11) понижение температуры на 20 К деформирует ППС и, в конечном счете, приводит к разделению ее на две части, симметрично расположенные относительно оси газоразрядной трубки (Рис. 11б крайний справа). При разъединении среднее межчастичное расстояние не меняется, в то время как суммарная площадь сечения по сравнению с исходной (Рис. 11б крайний слева) сокращается в два раза.



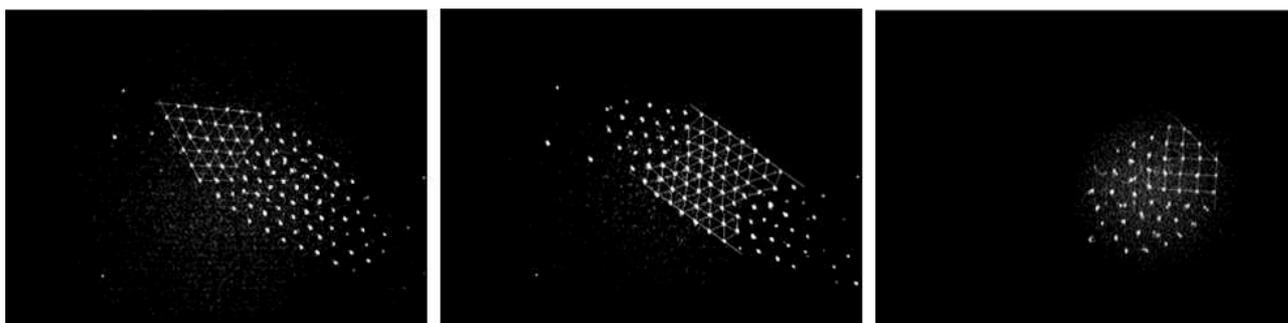
**Рис. 9** Изменение продольного сечения ППС, составленных из макрочастиц полистирола при изменении температуры плазмообразующего газа для сочетаний ПГ-КДФ: He + полистирол ((C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)<sub>n</sub>) (диаметр частиц -  $5.44 \pm 0.09$  мкм) а) 300 К; б) 77 К при разрядном токе 0.5 мА и концентрации нейтралов  $N=6.4 \times 10^{16}$  см<sup>-3</sup> [62].



**Рис. 10** Зависимость межчастичного расстояния ППС от температуры для сочетаний ПГ-КДФ: He + полистирольные сферы ((C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)<sub>n</sub>) [63].



**Рис. 11** а) Конструкция экспериментального стенда: 1 – газоразрядная трубка, 2 и 3 – микрохолодильники, 4 – ППО. б) Изменение поперечного сечения структур, составленных из макрочастиц в плазме при изменении температуры от комнатной до пониженной на 20К для сочетаний ПГ-КДФ: воздух + MgO (диаметр частиц 3-5 мкм) для разрядных токов 0.25-1.0 мА при давлении ПГ  $p=0.1-0.5$ торр [64].



**Рис. 12** Изменение поперечного сечения структур, составленных из макрочастиц в плазме с помощью термофоретического воздействия для ПГ-КДФ: Ne+ H<sub>2</sub> (3:1) + LiNbO<sub>3</sub> (диаметр частиц- 1 мкм). Величина разрядного тока – 1.3 мА и давлении ПГ  $p=0.9$  торр [65].

Локальное охлаждение в плазме смеси Ne+H<sub>2</sub> в соотношении (3:1) с присутствием частиц LiNbO<sub>3</sub> приводит к перестройке внутренней структуры ППО (Рис. 12). Охлаждение осуществляется с помощью «небольших холодильников – цилиндров диаметром 2 см. и высотой 6 см., находящихся при температуре 0°C, располагаемых напротив страты со структурой. Варьируя число холодильников, их расположение и расстояние до стенки трубки посредством азимутального несимметричного термофоретического воздействия можно создавать линейные границы, а также изменять величину угла между их элементами [66]. В данном эксперименте, если сравнить поперечные сечения внутренней структуры ППО, наглядно показан процесс перестройки (Рис. 12): гексагональная ячейка (крайний слева и центральный) и «квадратная» ячейка (крайний справа). Перестройка

происходит без какого-либо заметного изменения межчастичного расстояния. Эксперименты с температурным воздействием на УППС были проведены в широком диапазоне температур [62]: комнатной температуре (Рис. 9а), температуре жидкого азота (77 К) (Рис. 9б), температурах 25-50 К и температуре жидкого гелия (4.2 К). Как показано на графике (Рис. 12), понижение температуры в термостате сопровождается уменьшением межчастичного расстояния от ~600 мкм до ~20-30 мкм по нелинейной траектории.

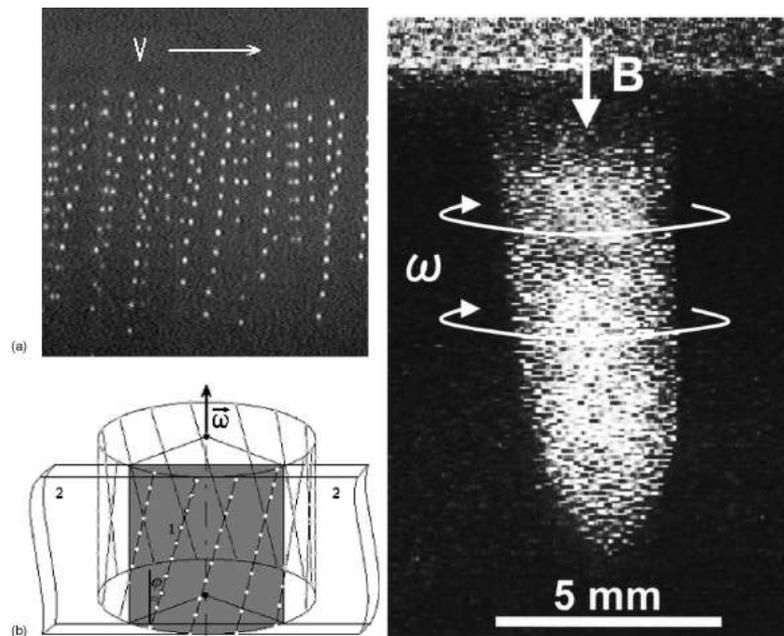
Из экспериментов с температурными воздействиями можно сделать важный вывод о том, что термофоретическое воздействие приводит к перестройке внутренней структуры без заметного изменения ее плотности (или межчастичного расстояния), тогда как изменение температуры термостата приводит к изменению плотности структуры по нелинейному закону.

Еще одним важным воздействием, необходимым для выявления особенностей ППО, является магнитное поле. Помещая упорядоченные плазменно-пылевые структуры в магнитное поле, можно наблюдать вращение структуры в целом или отдельных ее частей в плазме. Было установлено, что величина скорости вращения макрочастиц  $v_\omega$  структуры прямо пропорциональна расстоянию от оси вращения  $R_\omega$ :

$$v_\omega = \omega R_\omega \quad (1.5)$$

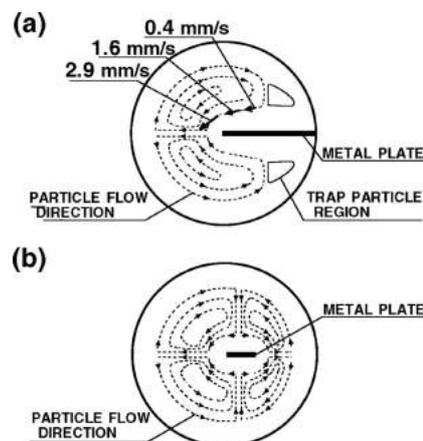
т.е. структура ведет себя подобно вращающемуся твердому телу [66-68].

Экспериментально было обнаружено, что существует некоторое критическое значение величины магнитной индукции  $B_0$ , при которой происходит обращение направления вращения ППО. Помимо того, что воздействие магнитным полем приводит к вращению ППС, исследования показывают, что вместе с тем происходит и фазовая перестройка структуры в целом – уменьшение кубической фазы с увеличением магнитного поля от 0 до  $B_0$ . В качестве критерия при анализе структуры макрочастиц в этом случае использовались рассчитанные корреляционная и ориентационная функции [67].



**Рис. 13** Эксперименты с магнитным полем: а) сечение структуры [67]; б) схематичное представление всей структуры и сечения структуры 2 [67]; в) фотография вращения ППС [66].

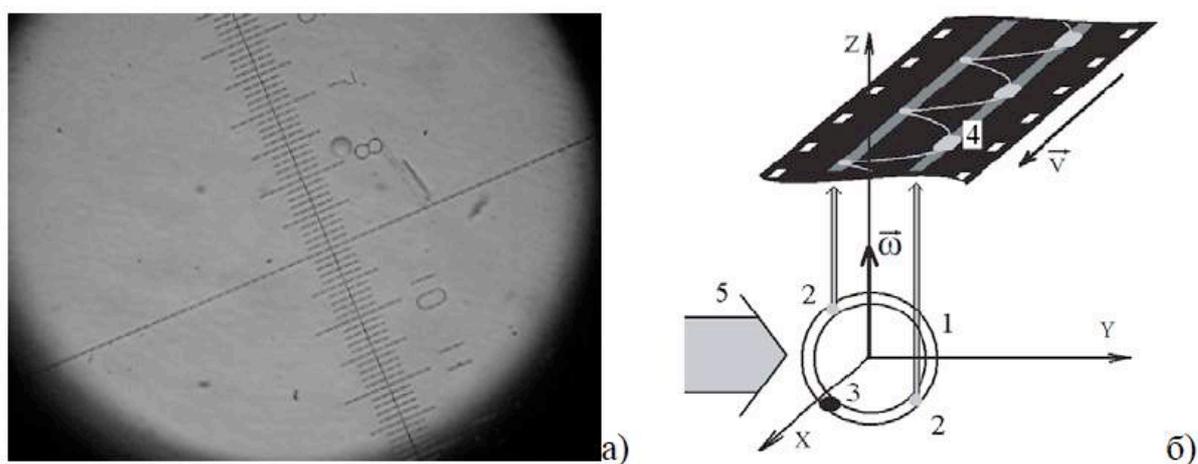
Эффект вращения, наблюдаемый в экспериментах с магнитным полем, может быть также достигнут путем введения металлической пластины в область формирования структуры (Рис. 14) на которую подается потенциал, равный плавающему потенциалу плазмы [69]. В этом случае зависимость  $v_{\omega}(R_{\omega})$  не всегда будет линейной, а в некоторых случаях может иметь более сложный вид, что позволяет более гибко управлять ППС. Этот эффект был применен при создании «пылесоса» в микроэлектронной промышленности для удаления пылинок из плазмы [70, 71].



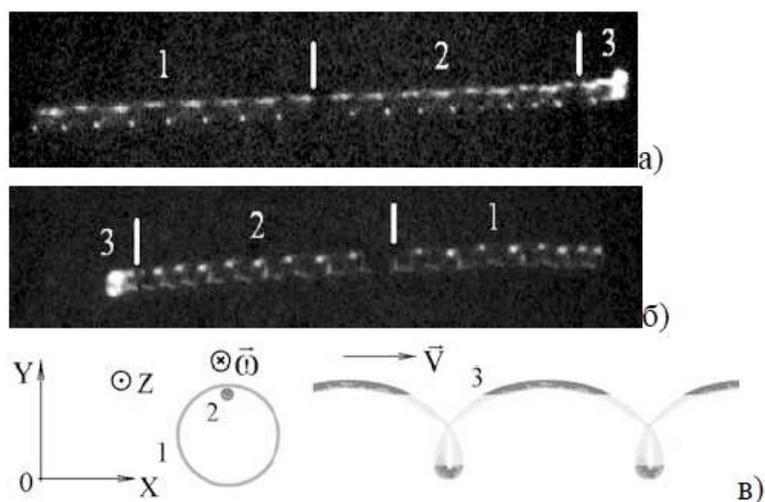
**Рис. 14** Схема экспериментального стенда, исследующего вращение частиц ППС с введенной металлической пластиной [69].

Особый интерес представляют исследования по собственному вращению частиц в пылевой структуре. В литературе практически не уделено внимание данному виду экспериментальных исследований по причине сложности регистрации такого вращательного движения. В одной из первых работ [72] описываются проводимые эксперименты по исследованию собственного вращения и магнитных моментов отдельных сферических частиц, сделанных из непроводящего материала в низкотемпературной плазме.

В работах [73, 74] впервые экспериментально было зарегистрировано влияние магнитного поля на угловую скорость собственного вращения пылевых частиц в диапазоне до 250 Гс. Наблюдения проводились на кинетическом уровне с отдельными пылевыми гранулами асимметричной формы, ось фигуры которых расположена перпендикулярно магнитному полю, посредством скоростной видеосъемки и методики координатной развертки (Рис. 15, 16). Полученные экспериментальные результаты говорят об изменении частоты собственного вращения по линейному закону от индукции магнитного поля, а также скачкообразное изменение знака скорости, связанное с переворотом пылевой гранулы. Отмечен пороговый характер возникновения вращения сферических бездефектных частиц в магнитном поле, а также гистерезис зависимости скорости собственного вращения от индукции магнитного поля. [75]



**Рис. 15** а) фотография с левитирующей микросферой в плазме (цена деления шкалы =14 мкм); б) процесс создания координатной развертки. 1 – частица, 2 – области поверхности частицы, отражающие свет в направлении регистрирующей системы, 3 – дефект на поверхности, 4 – образ, засвечиваемый частицей на ПЗС-матрице, 5 – лазерная подсветка [73, 75].



**Рис. 16** Пример координатной развертки – (а), (б) и поясняющая схема (в).  
 Экспериментальные условия: плазмообразующий газ – Ne,  $P = 0.7$  Торр,  $I = 1.5$  mA. (а) – (б) изображения, созданные наложением трех последовательных кадров. (а) частицы, движущейся слева направо. (б) частицы, движущейся справа налево. Горизонтальный размер обоих изображений – 1.1 мм. (в) 1 – поверхность частицы, 2 – дефект на поверхности, 3 – результирующая траектория. [73,75]

Из многочисленных экспериментальных исследований и наблюдений видно, что макрочастицы могут образовывать УППС различного типа, размера и формы. Все эти структуры, отличаясь друг от друга, обладают важными общими свойствами структурной организации: четко выраженной границей, макрочастицы отстоят друг от друга на некотором межчастичном расстоянии, которое зависит от «плотности упаковки» макрочастиц или фазового состояния структуры, макрочастицы совершают непрерывное движение и колебания в определенной области, которая зависит от типа структуры.

Полученные результаты экспериментов с УППС в комплексной плазме тлеющего разряда показывают, что с изменением условий их существования изменяется форма и размер ППО, а также внутренняя структура. Изменение внутреннего строения сопровождается изменением конфигурации электрического поля и перераспределением плотности электрического заряда в пределах плазменно-пылевой структуры, при которых может происходить изменение «плотности упаковки» макрочастиц, скорости и локализации движения макрочастиц.

### 1.3 Механизмы модификации поверхности полимерных материалов в низкотемпературной плазме

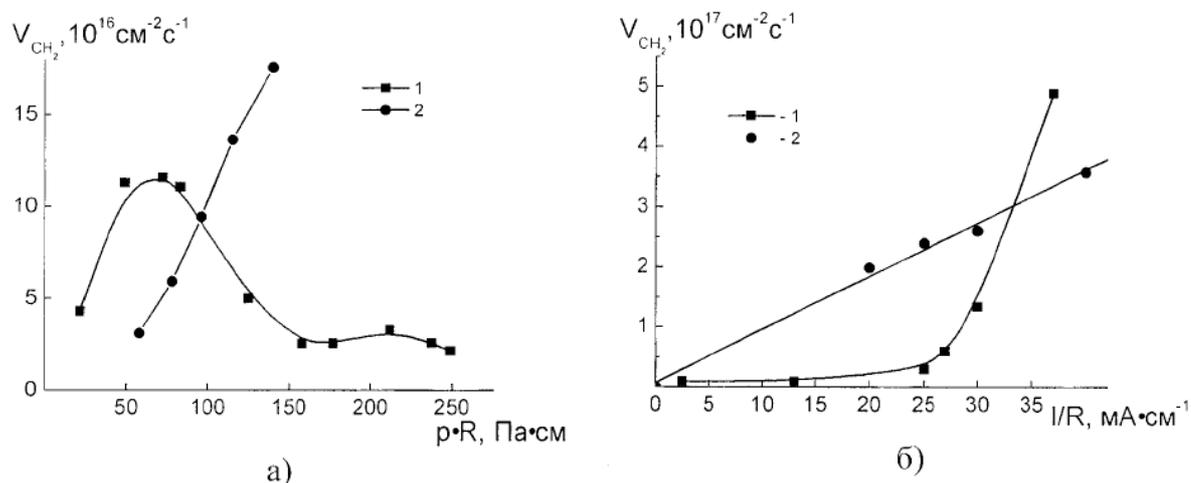
При модификации поверхности полимерных материалов наиболее важным фактором является то, что структурным изменениям подвергается только обрабатываемая

поверхность и очень тонкий приповерхностный слой материала, толщина которого, по разным оценкам, составляет от 100 ангстрем до нескольких микрон. Основная же масса полимера не подвергается изменениям, сохраняя механические, физико-химические и электрофизические свойства модифицируемого материала.

При модификации поверхностной структуры полимерных материалов в плазме возможно протекание ряда физико-химических процессов, природа которых в значительной степени зависит как от состава газовой фазы разряда, так и от структуры и состава обрабатываемого полимера. В первую очередь это процессы травления поверхности, приводящее к уменьшению массы полимера и образованию летучих продуктов деструкции. Процесс травления имеет широкое прикладное значение в различных областях техники, например, в микроэлектронике для очистки поверхности полимерных слоев и для получения их необходимой конфигурации (глубокое травление с применением маски). Другим важным процессом модификации является окисление поверхностного слоя полимера в плазме воздуха и кислорода, которое наблюдается у очень широкого круга полимерных материалов; оно приводит к гидрофилизации за счет образования полярных кислородсодержащих групп, существенно изменяющих энергетические свойства поверхности. Возникновение полярных групп под действием плазмы возможно и за счет разрыва связей в специфической структуре полимера, а также путем включения в его состав характерных групп или атомов из газовой фазы плазмы. Газовый разряд в атмосфере инертных газов и воздуха может приводить к сшиванию поверхностного слоя для ряда полимерных материалов, изменяя его диффузионные характеристики. Также с помощью плазмохимических процессов в ряде случаев можно осуществить прививку очень тонких слоев полимеров различной химической природы, что позволяет полностью изменить поверхностные характеристики материала, лежащего в основании. Создание подобной прививки возможно не только в плазме, но и в период предварительной активации поверхности, после чего могут быть применены традиционные методы полимеризации. [76]

Процессу травления поверхностного слоя в плазме у различных полимерных материалов уделено большое внимание. Наиболее популярными полимерами в изучении данного вида процесса являются полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), поливинилиденфторид (фторопласт, ПВДФ), полиэтилен низкого давления (ПЭНД), полиэтилен высокого давления (ПЭВД) и т.д. Как правило, модификации в плазме подвергаются тонкие пленки или небольшие куски материала в твердом виде из числа перечисленных полимеров.

Результаты исследований влияния различных параметров газового разряда на скорость деструкции вещества приведены в работах [77-80]. В работах [78, 79] представлены графики зависимости скорости деструкции полиэтилена как потока  $\text{CH}_2$ - групп, обеспечивающих убыль массы материала, найденные экспериментально (Рис. 17).



**Рис. 17** Скорость деструкции полиэтилена в послесвечении (1) [79] и положительном столбе (2) [78] разряда в кислороде: а)  $I/R=20 \text{ mA/cm}$ ; б) (1)  $P=180 \text{ Па}$ , (2)  $P=140 \text{ Па}$ .  $R$  – радиус разрядной трубки, (1)  $R=0.8 \text{ см}$ , (2)  $R=1 \text{ см}$ .

В работах [81-83] представлены полученные экспериментальные данные о скорости деструкции вещества в различных плазмообразующих средах для различных видов полимеров. Экспериментальные данные отражены в Табл.1.

**Таблица 1.** Скорости убыли массы полимерных материалов на основе ПЭ и ПП при обработке в плазме.

Материал	Плазмообразующий газ	Параметры разряда	Положение исследуемого образца	Скорость убыли массы, $\text{г см}^{-2} \text{ с}^{-1}$
ПЭ	He	ВЧ, $f = 14 \text{ МГц}$ , $W = 30 \text{ Вт}$ , $P = 13 \text{ Па}$	В плазме	$2 \cdot 10^{-8}$ [81]
ПП	He	ВЧ, $f = 14 \text{ МГц}$ , $W = 30 \text{ Вт}$ , $P = 13 \text{ Па}$	В плазме	$1.33 \cdot 10^{-8}$ [81]
ПЭНД	Ar	$P = 10 \text{ Па}$	В плазме	$3.3 \cdot 10^{-9}$ [82, 83]
ПЭНД	Kr	$P = 10 \text{ Па}$	В плазме	$3.7 \cdot 10^{-9}$ [82, 83]
ПЭНД	$\text{O}_2$	$P = 10 \text{ Па}$	В плазме	$1.32 \cdot 10^{-7}$ [82, 83]
ПЭ	воздух	$W_{\text{уд}} = 0.04 \text{ Вт/м}$ , $P = 1.3 \text{ Па}$	В плазме	$3.3 \cdot 10^{-9}$ [84]
ПЭ	воздух	$W_{\text{уд}} = 0.35 \text{ Вт/м}$ , $P = 1.3 \text{ Па}$	В плазме	$2.66 \cdot 10^{-8}$ [84]
ПЭ	$\text{O}_2$	ВЧ, $f = 14 \text{ МГц}$ , $W_{\text{уд}} = 5 \text{ Вт/м}$ , $P = 130 \text{ Па}$ , $Q = 15 \text{ см}^3/\text{с}$	В плазме	$5.5 \cdot 10^{-7}$ [85]
ПЭ	$\text{O}_2$	ВЧ, $f = 14 \text{ МГц}$ , $W_{\text{уд}} = (30-80) \text{ Вт/м}$ , $P = 130 \text{ Па}$ , $Q = 0.4 \text{ см}^3/\text{с}$	В плазме	$4 \cdot 10^{-6}$ [86]

ПП	O <sub>2</sub>	ВЧ, $f = 14$ МГц, $W_{уд} = (30-80)$ Вт/м, $P = 130$ Па, $Q = 0.4$ см <sup>3</sup> /с	В плазме	$5.8 \cdot 10^{-6}$ [86]
ПЭВД $\rho = 0.919$ г/см <sup>3</sup>	O <sub>2</sub>	$P = 13$ Па	В плазме	$1.7 \cdot 10^{-7}$ [87]
ПЭВД $\rho = 0.928$ г/см <sup>3</sup>	O <sub>2</sub>	$P = 13$ Па	В плазме	$2.6 \cdot 10^{-7}$ [87]
ПЭ	O <sub>2</sub>	Коронный разряд, $f = 60$ Гц; $W_{уд} = 3$ Вт/м; $P = 10^5$ Па; $Q = 12$ см <sup>3</sup> /с	За зоной разряда	$6 \cdot 10^{-9}$ [88]
ПЭ	Воздух	Коронный разряд, $f = 50$ Гц; $P = 10^5$ Па		$8.4 \cdot 10^{-9}$ [89]
ПЭ	Воздух	Коронный разряд, $f = 50$ Гц; $P = 10^5$ Па	На электроде	$3 \cdot 10^{-8}$ [89]
ПП волокно 18 мкм	Воздух	$P = 90$ Па		$1.2 \cdot 10^{-8}$ [90]
ПП волокно 22 мкм	Воздух	$P = 90$ Па		$9.6 \cdot 10^{-9}$ [90]
ПП волокно 18 мкм	N <sub>2</sub>	$P = 90$ Па		$8 \cdot 10^{-9}$ [90]
ПП волокно 22 мкм	N <sub>2</sub>	$P = 90$ Па		$6.7 \cdot 10^{-9}$ [90]
ПЭ	O <sub>2</sub>	Тлеющий разряд, $P = 215$ Па, $I = 25$ мА	В плазме	$2.7 \cdot 10^{-6}$ [91]
ПЭВП $\rho = 0.951$ г/см <sup>3</sup> , степень кристалл. 52%, $d = 300$ мкм	Воздух	ВЧ-разряд, $f = 40.68$ МГц, $W_{уд} = 0.5$ Вт/см <sup>3</sup> , $P = 6.65$ Па	В плазме	$2.33 \cdot 10^{-9}$ [92]
ПЭНП $\rho = 0.918$ г/см <sup>3</sup> , степень кристалл. 41%, $d = 60$ мкм	Воздух	ВЧ-разряд, $f = 40.68$ МГц, $W_{уд} = 0.5$ Вт/см <sup>3</sup> , $P = 6.65$ Па	В плазме	$4.92 \cdot 10^{-9}$ [92]
ПЭВП	O <sub>2</sub>	ВЧ-разряд, $f = 13.56$ МГц, $W = 15$ Вт, $P = 73$ Па, $Q = 9.5$ см <sup>3</sup> /мин	Послесвечение	$3.08 \cdot 10^{-8}$ [93]
ПЭНП	O <sub>2</sub>	ВЧ-разряд, $f = 13.56$ МГц, $W = 15$ Вт, $P = 73$ Па, $Q = 9.5$ см <sup>3</sup> /мин	Послесвечение	$3.8 \cdot 10^{-8}$ [93]

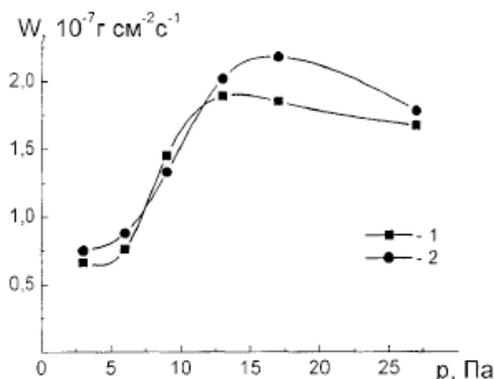
Примечание к таблице:  $f$  – частота тока,  $P$  – давление газа,  $Q$  – расход газа,  $I$  – ток разряда,  $W$  – мощность разряда,  $W_{уд}$  – удельная мощность разряда,  $t$  – время обработки,  $d$  – толщина пленки,  $\rho$  – плотность материала.

В работах [94, 95] в результате экспериментов показано, что при одних и тех же внешних параметрах разряда скорость травления ПЭ в плазме высокочастотного разряда в углекислом газе в 35 раз выше, чем в послесвечении, в то время как для разряда постоянного тока в кислороде такое соотношение скоростей близко к 5.

В ряде случаев сопоставить экспериментальные данные, полученные даже при одинаковых условиях воздействия и в одном и том же плазмохимическом реакторе, но в разное время, является очень трудной задачей, поскольку даже состояние стенок разрядной трубки может существенно повлиять на конечный результат. Исходя из этого в работах одних и тех же авторов, в ряде случаев, наблюдаются более высокие скорости деструкции ПЭ в послесвечении плазмы кислорода по сравнению с областью положительного столба (Рис. 17). Это важное наблюдение для точного сопоставления результатов в одинаковых условиях и в близком промежутке времени.

Одним из главных параметров, который непосредственно связан с процессами плазмохимических реакций является температура полимера. В опубликованных результатах исследований этому мало уделено внимания. Данный факт очень важен при определении зависимостей скорости процесса от параметров разряда плазмы, при этом необходимо учитывать, что изменение вкладываемой мощности или давления газа приведет к изменению температуры образца и, вследствие этого, скорости протекания физико-химической реакции. В работе [79] при увеличении температуры образца авторы связывают нелинейную зависимость скорости убыли массы ПЭ с ростом тока разряда.

В работах [77, 92-94, 96] представлены результаты экспериментальных исследований взаимосвязи плотности, степени кристалличности полимера и скорости плазмохимического процесса. Основным методом определения степени кристалличности и упорядоченности в данных работах использовался рентгеноструктурный анализ и инфракрасная спектроскопия, при этом степень кристалличности определялась как соотношение оптических плотностей полос поглощения, относящихся к стереорегулярной части и опорного пика. Считается, что более упорядоченные, высококристаллические полимеры имеют большую плотность. Графики соотношения скорости травления ПЭ и ПП с их плотностью ( $\rho$ ) и степенью кристалличности ( $K$ ) приведены на рисунке 18.



**Рис. 18** Скорости убыли массы при воздействии плазмы кислорода на (1) – ПЭНП и (2) – ПЭВП (ПЭНП  $\rho = 0.92 \div 0.93 \text{ г/см}^3$ ; ПЭВП  $\rho = 0.954 \div 0.97 \text{ г/см}^3$ ) [80].

Полимерные материалы с низкой степенью кристалличности и низкой плотностью разрушаются в плазме быстрее, чем плотные, высококристаллические полимеры [80, 92, 93]. В данных процессах преимущественно участвуют аморфные области полимерной матрицы, и в результате плазмохимического воздействия степень кристалличности увеличивается [80, 92, 77, 96, 97]. Однако, в работе [80] также показано, что скорость травления ПЭВП может быть выше или мало отличаться от скорости травления ПЭНП. При воздействии плазмы на образцы полимеров с высокой кристалличностью ( $K > 0.70$ ) степень упорядоченности может не меняться [92] или в ряде случаев снижаться [80, 92]. Кроме изменения степени кристалличности в полимере под воздействием плазмы наблюдаются и иные структурные изменения. В работе [92] для экспериментальной оценки этих изменений использовали метод спинового зонда, основанный на тесной взаимосвязи между подвижностью стабильного радикала-зонда, введенного в полимерную матрицу, и гибкостью сегментов макромолекул. Обработка ПЭ пленок в плазме водорода и остаточного воздуха приводит к изменению не только абсолютных значений времени корреляции, но и характера зависимости времени корреляции от температуры. Авторы данной работы связывают это со сложными процессами перестройки структуры – изменением предкристаллических и ориентированных образований, поверхности кристаллитов и их размеров. При обработке изотактического ПН в плазме азота ( $W = 100$  Вт,  $P = 30$  Па,  $Q = 20$  см<sup>3</sup>/мин) наблюдали фазовый переход в объеме полимерной пленки [97]. Это переход паракристаллической фазы в  $\alpha$ -кристаллическую форму. Эти изменения связывают с движением сегментов цепи и перестройкой структуры. Энергия, необходимая для этого, обеспечивается активными частицами плазмы, такими, как ионы, вакуумное УФ излучение.

Приведенные из литературных источников данные показывают что:

- деструкция ПП и ПЭ происходит как в плазме реактивных, так и инертных газов;
- наибольшие скорости убыли массы наблюдаются в кислородсодержащей плазме;
- увеличение тока разряда (или вкладываемой в разряд мощности), давления плазмообразующего газа приводит к росту скорости плазмолиза полимеров;
- процесс может протекать вне активной зоны плазмы с меньшими скоростями, при этом с ростом давления скорость убыли массы достигает максимума;
- воздействие плазмы может приводить к фазовым и структурным изменениям в объеме полимера;
- характер изменений зависит от исходной структуры и свойств образца.

В большинстве работ по изучению модификации поверхности вещества при помощи плазмы используются газовые разряды большой мощности [98-105], либо разряды со смесью газов, один из которых, как правило, химически активный [76-78, 80, 86 98, 99,]. Также довольно большой объем работ посвящен модификации поверхности и ионному распылению у металлических объектов в плазме [106-111]. Сегодня частицы меламина-формальдегида наиболее часто используются в экспериментах с пылевой плазмой, поскольку имеют одинаковые аттестованные размеры. Несмотря на широкое применение данного материала – его свойства в подобных условиях мало изучены. В ряде работ [112-113] проводится оценка энергетических потоков на поверхность частиц в условиях плазмы аргона и кислорода. В работе [114] изучается изменение поверхности частиц меламина-формальдегида в условиях плазмы неона.

Некоторое количество работ посвящено исследованию спектров комбинационного рассеяния материала меламина-формальдегида, в виду специфики его синтеза [115-117], но данных о спектрах комбинационного рассеяния таких частиц, проэкспонированных в условиях комплексной плазмы, в литературе нет. Также вопросу изучения деструкции полимера меламина-формальдегида в составе УППС в низкотемпературной плазме при малых мощностях разряда и малых энергиях активных компонентов плазмы в литературе практически не уделено внимания. Именно изучению этого вопроса были посвящены исследования, описанные в настоящей работе.

## ГЛАВА 2

### Методики исследования упорядоченных плазменно-пылевых структур и модификации поверхности составляющих их частиц

#### 2.1 Лабораторный программно-аппаратный комплекс для исследования УППС

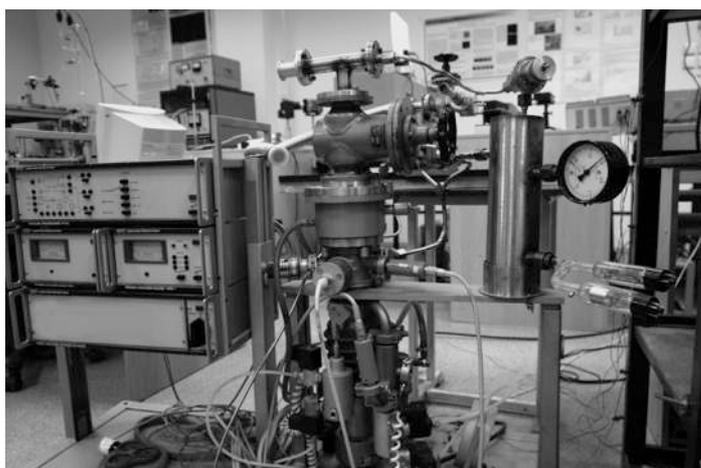
Для изучения упорядоченных плазменно-пылевых структур в плазме необходимо создать специальный лабораторный стенд, который позволил бы достичь необходимые условия для проведения экспериментальных исследований. Для формирования УППС требуется наличие плазмообразующей среды с известным составом газа и макрочастицы вещества с определенными размерами и свойствами поверхности. Экспериментальный стенд должен объединять в себе конкретные функции по созданию плазмообразующей среды, поддержанию условий, в которых формируются и существуют УППС, управлению параметрами данной среды и регистрации данных о состоянии УППС. Для повышения эффективности (гибкости и мобильности) исследования процессов модификации поверхности частиц УППС был принят за основу модульный принцип построения лабораторного стенда. Такой подход позволил достичь более тонких настроек аппаратуры и, в случае отказа того или иного элемента, быстро решить возникшую проблему.

Разработанный лабораторный макет экспериментальной установки для исследования процессов модификации поверхности вещества макрочастиц, составляющих УППС в плазме инертных газов, состоит из газоразрядного объема со специальной системой загрузки и извлечения макрочастиц вещества, вакуумного модуля с системой подачи рабочих газов для обеспечения контролируемой газовой среды в разрядной камере, модуля питания и контроля параметров разряда, модуля диагностики и визуализации макрочастиц, модифицируемых в объеме плазмы. Для решения конкретной исследовательской и прикладной задачи может быть применена разная комбинация созданных модулей.

На рисунке 19 показана общая схема экспериментального стенда. Для исследований было создано несколько лабораторных стендов. Первым вариантом экспериментального лабораторного стенда являлась установка, собранная на базе НОЦ «ПЛАЗМА» (Рис. 20-22). Вторым вариантом стенда являлась установка, на которой проводились экспериментальные исследования по международному проекту «Плазменный кристалл - 4» в Институте внеземной физики научного общества имени Макса Планка (Германия) (Рис. 23).



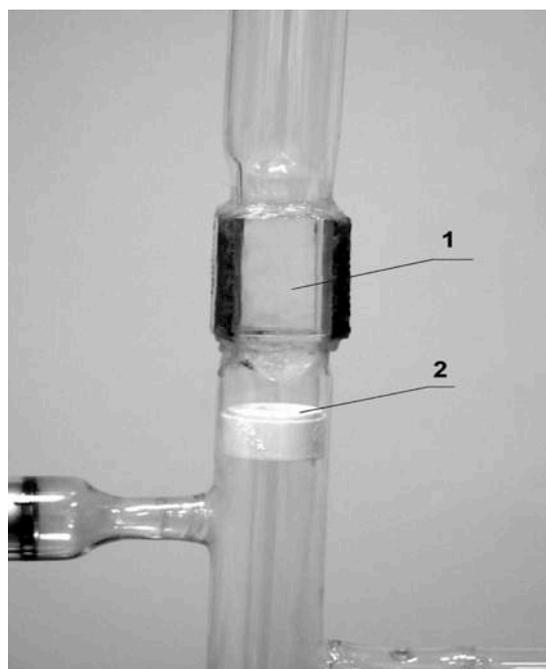
**Рис. 19** Общая схема макета экспериментальной установки.



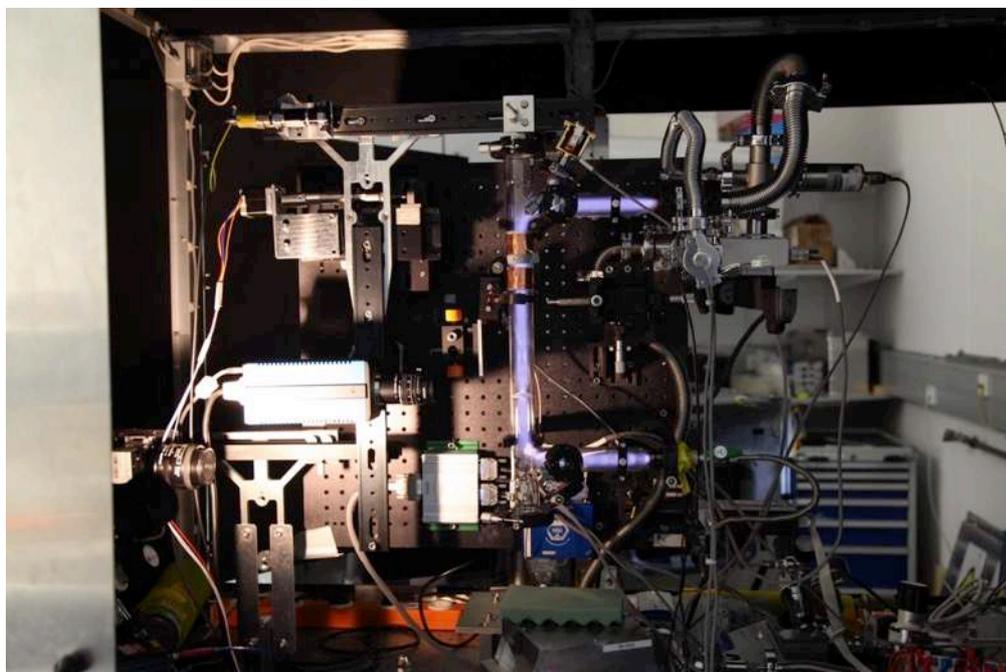
**Рис. 20** Лабораторный стенд экспериментальной установки для исследования процессов модификации поверхности вещества макрочастиц в плазме инертных газов (НОЦ «ПЛАЗМА»).



**Рис. 21** Стекло́нная трубка газоразрядного модуля лабораторного макета экспериментальной установки .



**Рис. 22** Часть конструкции газоразрядной трубки газоразрядного модуля лабораторного макета установки (1 – зона наблюдения и контроля за погруженными в плазму макрочастицами; 2 – специальное кольцо для сужения потока плазмы).



**Рис. 23** Лабораторный стенд экспериментальной установки для исследования процессов модификации поверхности вещества макрочастиц в плазме инертных газов (проект «Плазменный кристалл - 4»).

Ниже представлена общая характеристика различных модулей, составляющий разработанный лабораторный макет экспериментальной установки:

### 1. Модуль загрузки (инъекции) частиц

Главная функция модуля заключалась в инъекции определенного количества частиц в рабочий объем газоразрядной трубки. В двух экспериментальных стендах данный процесс был реализован по-разному. В первом случае модуль представлял собой металлический контейнер с мелким ситом, который подвешивался с помощью нитей через верхний шлюз трубки (Рис. 24). Процесс инъекции частиц происходил посредством встряхивания контейнера внешним магнитом через стенку стеклянной трубки. Точное количество инжектированных частиц в этом случае неизвестно, возможно лишь только качественно и сравнительно оценить плотность потока падающих частиц по степени воздействия на контейнер. Данный способ являлся относительно простым, но имел ряд недостатков, которые зачастую усложняли процесс инъекции. Значительная часть макрочастиц попадает на дно газоразрядной трубки, либо оседает на ее стенках, и сравнительно небольшая часть макрочастиц формирует в стратах плазмы УППС. Количественные оценки соотношения упавших, осевших и захваченных макрочастиц в экспериментах не производились.



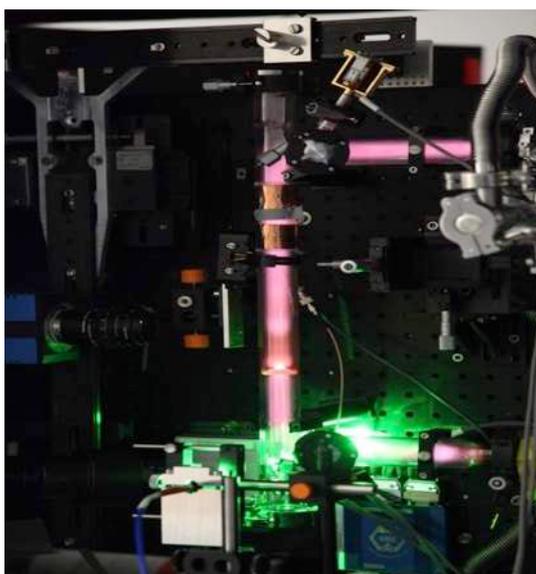
**Рис. 24** Металлический контейнер с мелким ситом, используемый в качестве диспенсера для инъекции частиц в рабочий объем плазмы.

Второй способ инъекции частиц состоял в использовании программно-управляемого диспенсера (Рис. 25), который управлялся при помощи специальной программы и позволял инжектировать в рабочий объем газоразрядной трубки определенный объем макрочастиц. Данное решение было реализовано посредством пьезо

элемента (головки), на который был прикреплен контейнер с частицами. Частота и длительность встряхиваний возможно задать в программе и тем самым увеличить или уменьшить количество инжектируемых в объем макрочастиц. Для предотвращения слипания и коагуляции частиц при инъекции в контейнере устанавливались сита разного размера сетки. Данный способ имел ряд преимуществ по сравнению с предыдущим и позволял более точно дозировать в рабочий объем газоразрядной трубки необходимое количество макрочастиц. Кроме того, в верхней части трубки было установлено несколько входных шлюзов в которые возможно было установить несколько подобных инжекторов, тем самым использовать макрочастицы различных размеров.



**Рис. 25** Программно-управляемый диспенсер для инъекции частиц в рабочий объем плазмы.

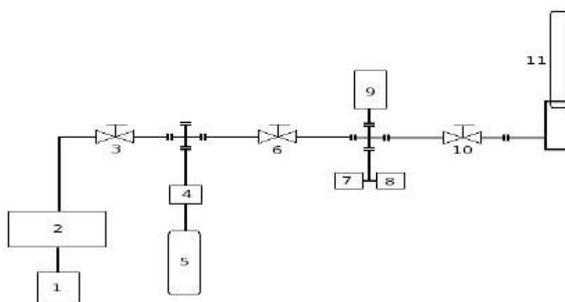


**Рис. 26** Установленный программно-управляемый диспенсер на отдельном входе газоразрядной трубки.

## 2. Модуль откачки воздуха из газоразрядной трубки

Данный модуль предполагал двухэтапную откачку рабочего объема посредством диффузионного и турбомолекулярного насосов. В первом варианте конструкции лабораторного стенда использовался вакуумный пост AV-63, который включал в себя все компоненты двухэтапной откачки. Во втором исполнении лабораторного стенда вакуумные насосы были подключены по отдельности, не входили в состав вакуумного поста и управлялись посредством автоматизированной программной системы.

Поддерживаемый вакуум в газоразрядной трубке (остаточное давление в газоразрядной трубке после откачки газа) составлял 0.5-3 Па.



**Рис. 27** Схема вакуумного модуля лабораторного макета

(1 – форвакуумный насос Leybold SC 5D; 2 – турбомолекулярный насос Leybold TW 70 Н; 3, 6, 10 – вакуумные краны; 4 – ручной игольчатый натекатель; 5 – баллон с плазмообразующим газом; 7 – термопарный преобразователь ПМТ-2; 8 – ионизационный преобразователь ПМИ-2; 9 – датчик давления «Баратрон»; 11 – разрядный объем;).

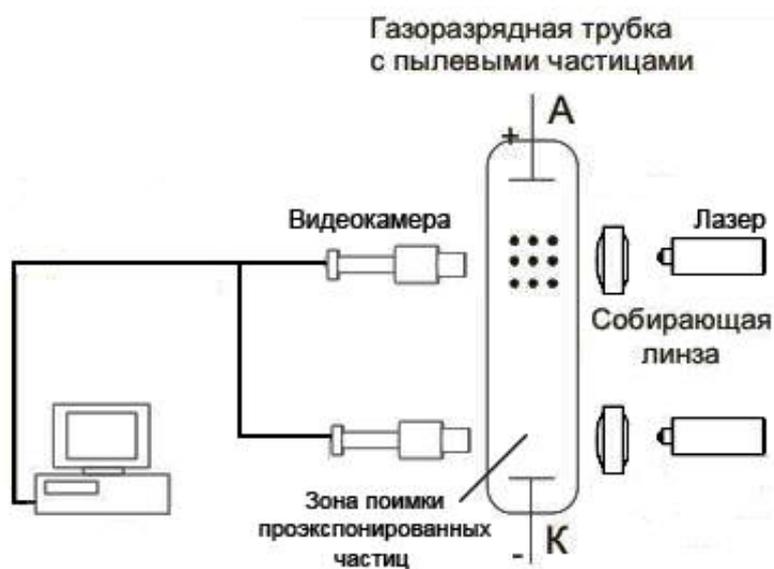
## 3. Модуль напуска необходимого газа внутрь газоразрядной трубки

Данный модуль направлен на поддержание необходимого давления газа в рабочем объеме газоразрядной трубки, а также контроль протока газа через рабочий объем. Проток газа использовался в экспериментальных исследованиях в лабораторном стенде установки «Плазменный кристалл - 4». Регулировка давления в данном лабораторном стенде осуществлялась при помощи специальной программы управления. Величина потока газа составляла от 0.18 до 0.3 сссм (стандартный кубический сантиметр в минуту).

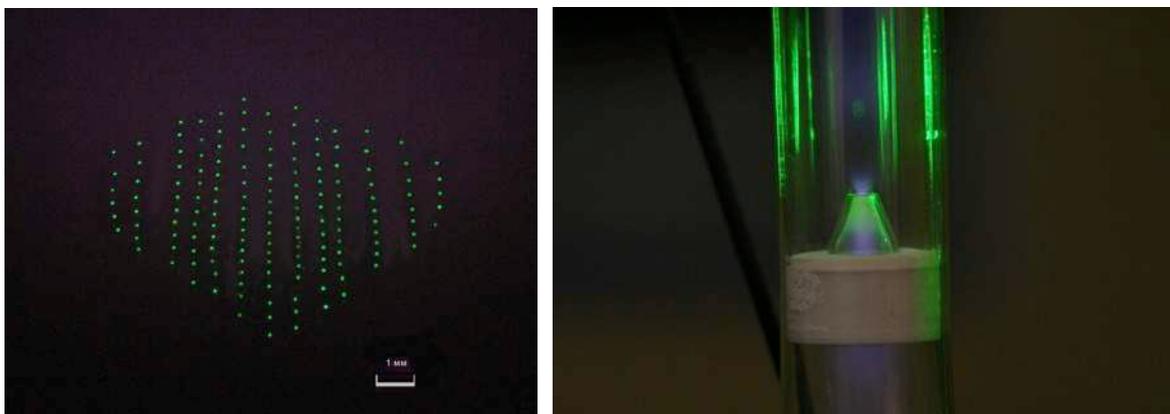
## 4. Модули видеонаблюдения и подсветки частиц, погруженных в плазму

Компоненты данного модуля необходимы для обеспечения визуального контроля за любым движением макрочастиц внутри рабочего объема газоразрядной трубки. Важно контролировать процесс инъекции частиц в плазму, их расположение в составе УППС (форма, объем УППС), процесс падения и место падения макрочастиц на специальное

устройство сбора. Важно также контролировать тот факт, чтобы на устройство сбора не попали случайным образом частицы, не входившие в состав УППС. Для решения данных задач использовалось несколько видеокамер, в том числе с возможностью скоростной видеосъемки, а также системы подсветки и оптического увеличения. Процесс видео наблюдения и контроля УППС в разряде плазмы производился на всем протяжении эксперимента. Подсветка структуры осуществлялась при помощи полупроводникового лазера и собирающей линзы, которая выполняла функцию формирования «лазерного ножа». Данный прием позволил подсвечивать вертикальную плоскость структуры. Кроме того, лазеры устанавливались в нескольких местах одновременно, что позволяло подсвечивать траекторию падения проэкспонированных в плазме частиц.



**Рис. 28** Схема модуля для наблюдения и диагностики движения макрочастиц в низкотемпературной плазме инертных газов.



**Рис. 29** Вид упорядоченных плазменно-пылевых структур в тлеющем разряде плазмы постоянного тока.

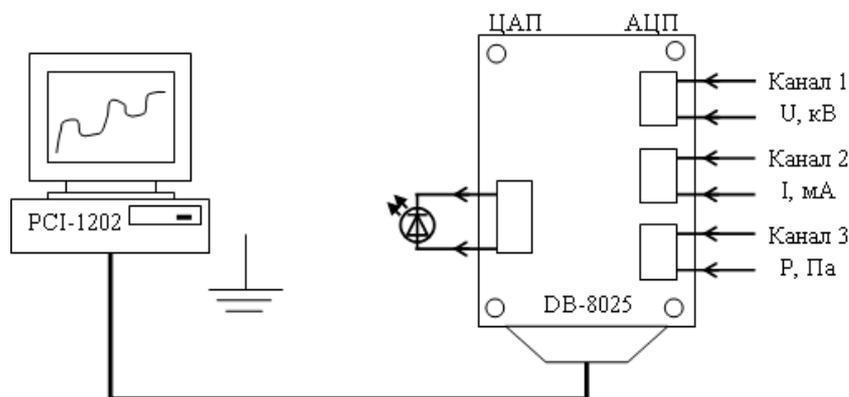
## 5. Модуль контроля и измерения параметров плазмы

В период проведения экспериментов контролировались и измерялись ключевые параметры эксперимента такие, как ток и напряжение разряда, давление газа внутри трубки, величина потока газа и др. Контроль и точная регулировка данных параметров позволила создавать и поддерживать УППС на протяжении долгого времени эксперимента. В двух установках модули контроля и измерения параметров плазмы были реализованы схожим образом имея различия лишь в моделях датчиков, системе сбора и программном обеспечении для обработки сигналов.

В установке, собранной на базе НОЦ «ПЛАЗМА», в электрическую систему питания и контроля параметров разряда разработанного модуля входили:

- а) высоковольтный блок питания ТВ-3;
- б) магазин балластных сопротивлений  $R_6$  (15 кОм – 340 кОм);
- в) эталонное сопротивление на 100 Ом (10 %);
- д) контроллер сбора данных и управления PCI-1202H (входной импеданс  $10^{10}$  Ом, 16 пФ);
- е) высоковольтный делитель напряжения (1:1000, входное сопротивление  $500 \pm 25$  МОм).

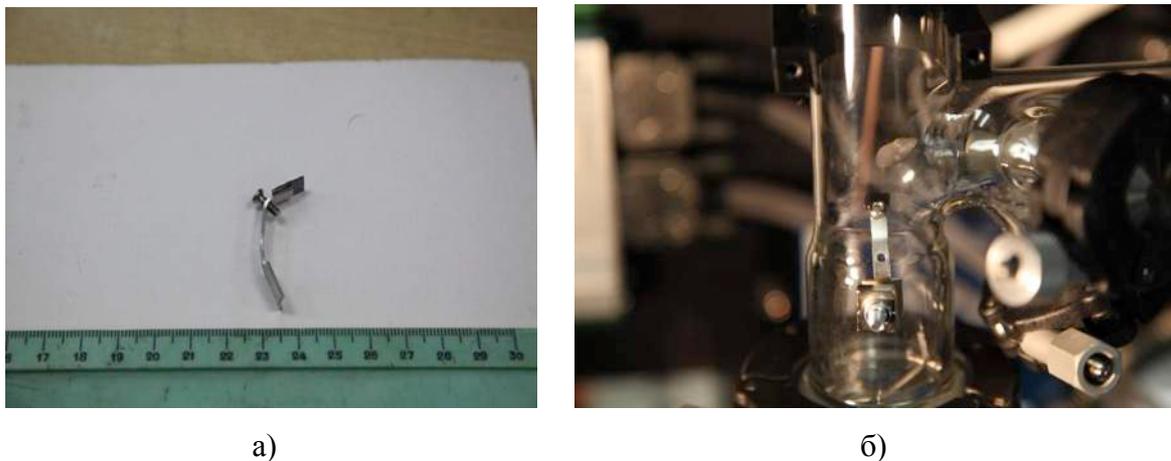
Сбор и оцифровка данных на аппаратном уровне осуществлялась посредством многофункционального контроллера ввода/вывода PCI-1202H, терминала для подключения измерительных линий DB-8025 и персонального компьютера (Рис. 30). Плата PCI-1202H имеет встроенные аналого-цифровой (8 каналов, разрядность 12 бит) и цифро-аналоговый (2 канала, разрядность 12 бит) преобразователи. Программное обеспечение для сбора данных о параметрах разряда было создано в программной среде LabVIEW.



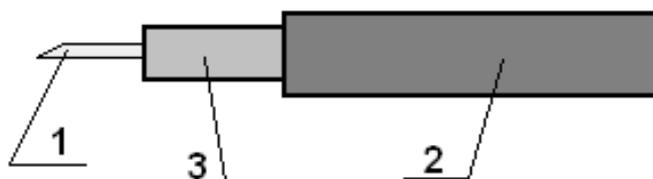
**Рис. 30** Схема сбора и оцифровки данных модуля питания и контроля параметров разряда установки, собранной на базе НОЦ «ПЛАЗМА»



В другом варианте система сбора представляла собой набор специальных держателей, которые располагались в нижней части газоразрядной трубки и крепились при помощи внешнего магнита к стенкам трубки. (Рис.14)



**Рис. 32** Держатель для сбора проэкспонированных частиц. (а – держатель с подложкой образца; б – принцип крепления держателя к стенкам газоразрядной трубки).



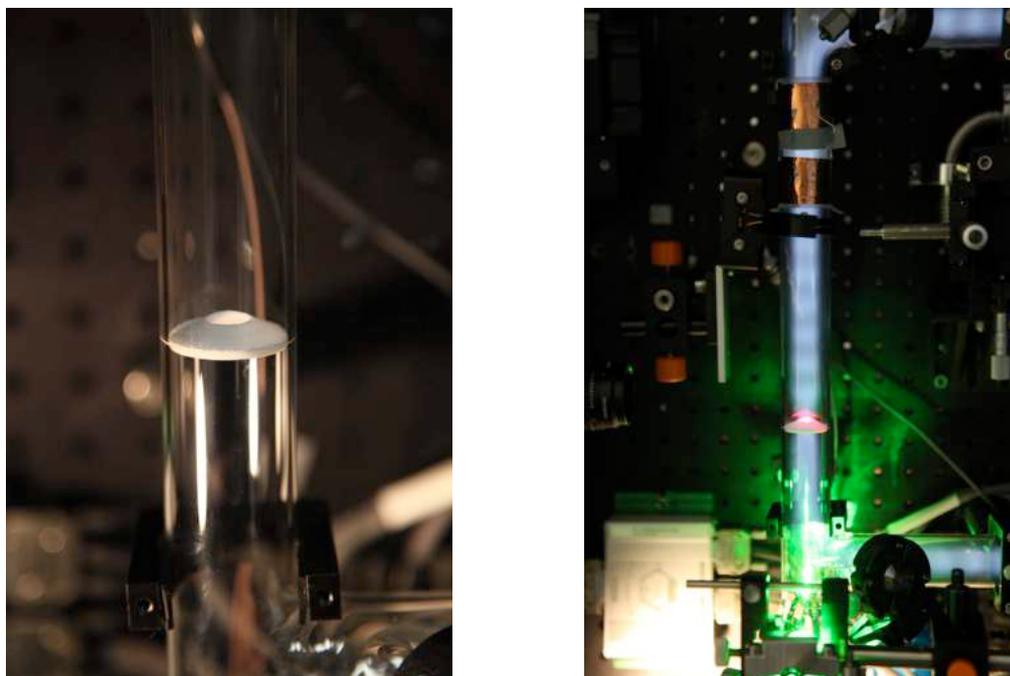
**Рис. 33** Лопатка для ловли частиц. (1 – стеклянная пластина; 2 – металлический корпус; 3 – корпус из непроводящего материала).

## 7. Газоразрядная трубка

Во всех экспериментах использовались стеклянные газоразрядные трубки длиной от 40 до 50 сантиметров и внутренним диаметром 30 миллиметров. Каждая трубка имела ряд боковых горизонтальных и вертикальных входов для подключения различных устройств и датчиков. Газоразрядная трубка, представленная на Рис. 21, имела впаянные никелевые электроды, имеющие форму пустотелого цилиндра высотой и диаметром 25 мм. В газоразрядной трубке, представленной на Рис. 23, электроды находились в боковых выходах трубки и были сделаны также из никеля.

Важным приспособлением для создания стратифицированного тлеющего разряда являлась специальная вставка в виде усеченного конуса. Данная вставка решала ряд ключевых задач. Изменяя размеры малого диаметра конуса, можно было управлять количеством и размерами образуемых страт. Это было важным фактором, который

позволил сконцентрировать максимальное количество частиц в стратах газов, имеющих различную энергию ионизации. Также данный конус играл роль своеобразной защиты от частиц, которые могли случайным образом попасть на устройство сбора в момент их инъекции из диспенсера. Конус был сделан из непроводящего материала – фторопласта (Рис. 34).



**Рис. 34** Специальная вставка в виде конуса для создания страт в тлеющем разряде плазмы.

**Таблица 2.** Основные характеристики экспериментальных исследований по изучению модификации поверхности частиц УППС в плазме инертных газов

Параметр	Значение
Разряд плазмы	стратифицированный тлеющий разряд постоянного тока
Газы	Ar, Ne, смесь Ar-O <sub>2</sub> (90% Ar – 10% O <sub>2</sub> )
Давление газа в газоразрядной трубке (mbar)	0.3
Остаточное давление в газоразрядной трубке после полной откачки (mbar)	$2.4 \times 10^{-3}$
Величина протока газа (сссм)	0.18 - 0.2
Ток разряда (мА)	1 – 2
Время экспозиции частиц в плазме (мин)	10, 20, 40, 60
Частицы	меламин-формальдегид (MF-R, код MF-R-8050)
Диаметр частиц (мкм)	$4.12 \pm 0.09$

## 2.2 Методика проведения экспериментальных исследований поверхностной модификации частиц УППС в низкотемпературной плазме

Методика проведения экспериментальных исследований по поверхностной модификации частиц УППС в низкотемпературной плазме разбивалась на несколько этапов. Каждый этап имел свое функциональное назначение и требовал определенной технической подготовки. Последовательность проведения всех экспериментальных исследований шла в строго определенном порядке.

Первый этап экспериментальных исследований был направлен на подготовку образцов – специальных подложек с нанесенным на их поверхность клеящего вещества, которые затем закреплялись на одном из разработанных приспособлений, предназначенных для улавливания падающих частиц, составлявших УППС.

При подготовке таких образцов важным свойством является гладкость и ровность подложки. Чем ровнее будет ее поверхность, тем ровнее, в последующем, будет закрепляющий слой для самих частиц. Чистота подложки тоже имеет важное значение. Пыль и влага на поверхности могут внести негативные коррективы в адгезионные свойства клеящего вещества, которое в последующем будет нанесено поверхностным слоем. В качестве основных материалов для подложек использовались особо чистые кремний, оксид кремния, ситалл, которые хранились в вакуумных условиях. В качестве закрепляющего слоя использовался медицинский клей БФ-6 (фенолполивинилацетиновый). Он остается вязким в течение 20 минут, а полное его высыхание происходит примерно через 1-1.5 часов после нанесения на подложку образца. Этот клей был применен, так как содержит определенное количество спирта, который быстро улетучивается и создает очень гладкую фиксирующую поверхность. Данный клей не разъедает материалы из которых сделаны частицы, используемые в экспериментальных исследованиях.

К свойствам самого закрепляющего слоя предъявлялись очень строгие требования, поскольку от них, во многом, зависела чистота и качество проводимых экспериментов. При нанесении закрепляющего слоя необходимо было найти определенную грань, при которой частица, своей меньшей частью была бы погружена в него и, в то же время, хорошо зафиксирована. В результате экспериментов неоднократно возникали такие ситуации, при которых кантилевер микроскопа, проходя над образцом, сдвигал частицы из-за недостаточной их фиксации на подложке. Данный факт также говорит о том, что при создании фиксирующего слоя на поверхности подложки

необходимо учитывать жесткость и длину кантилевера атомно-силового микроскопа, который планируется использовать для анализа поверхностных свойств частиц.

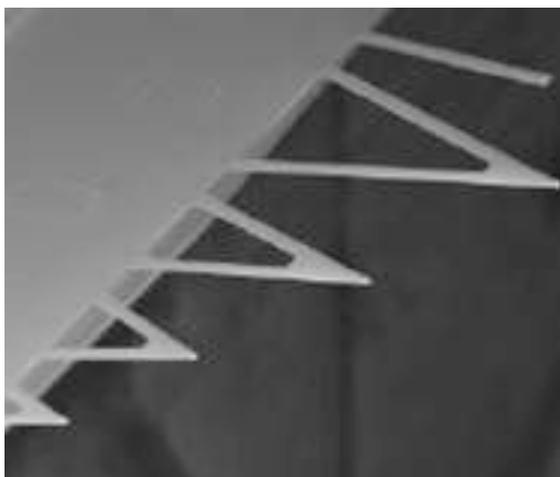
Гладкость закрепляющего слоя – свойство, которое обеспечивает четкость изображения и защиту от поломки кантилевера микроскопа. При создании закрепляющего слоя необходимо было учитывать, чтобы размеры шероховатостей и неровностей слоя были не более 10 нм. В противном случае существует вероятность получения искаженных изображений, а в некоторых случаях – возможно касание кантилевера образца, или его поломка. Гладкость слоя обеспечивалась нанесением определенным способом клеящего вещества на подложку при помощи вращения образца. Капля клея помещалась точно в центр подложки, которая вращалась на специальном столике с определенной скоростью. Варьируя временем и скоростью вращения, возможно было добиться создания слоя определенной толщины и гладкости. После чего подготовленные подложки с клеящим составом на поверхности прикреплялись к улавливающим приспособлениям и помещались внутрь газоразрядной трубки.

На втором этапе из газоразрядной трубки откачивался воздух. Трубка несколько раз прожигалась разрядом плазмы без инъекции частиц с целью удаления различных примесей и веществ, которые могли остаться на стенках трубки. После предварительной подготовки внутрь рабочего объема подавался необходимый плазмообразующий газ. В экспериментах использовались три вида газа – неон (спектрально чистый неон – 99.99), аргон (спектрально чистый аргон – 99.999) и готовая смесь газов аргон-кислород (соотношение: 90 % аргон – 10% кислород). Газы подавались до давления 0.3 mbar в зависимости от сорта газа. Все эксперименты проходили на протоке газа. Величина протока газа составляла от 0.18 до 0.3 sccm (стандартный кубический сантиметр в минуту). Все параметры плазмы контролировались при помощи датчиков и программных средств управления. В программе также предусматривалась особо тонкая настройка и регулировка основных параметров разряда – давление, величина протока газа, величина разрядного тока.

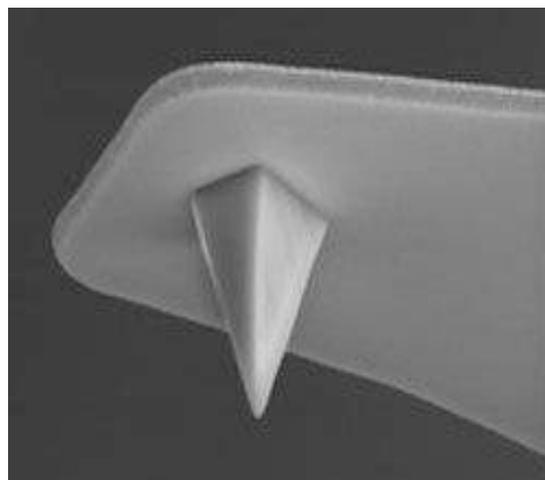
На третьем этапе исследований из специального контейнера или инжектора, находящегося внутри трубки, инжестировались в плазму частицы. В стратах разряда наблюдались упорядоченные плазменно-пылевые структуры. Время экспозиции частиц в плазме от момента образования упорядоченной плазменно-пылевой структуры до момента выключения разряда плазмы для каждого сорта газа составляло 10, 20, 40, 60 минут соответственно. Процесс формирования УППС, их существование и падение частиц из структуры контролировались при помощи видеокамер. Главной задачей данного этапа являлось формирование УППС с максимальным количеством частиц в стратах.

На четвертом этапе исследований специальное устройство для улавливания падающих частиц при помощи магнита перемещалось в зону предполагаемого падения частиц. Пространство вблизи устройства освещалось лучом лазера и контролировалось с помощью скоростной видеокамеры. Затем при выключении разряда наблюдалось осаждение частиц на подготовленные подложки с клеящим веществом на поверхности. Эксперименты повторялись при разном времени обработки частиц в плазме. На каждом этапе эксперимента улавливающее устройство с осевшими частицами плазменно-пылевой структуры аккуратно перемещалось в боковую камеру трубки либо накрывалось специальной защитной подложкой для того, чтобы случайные частицы со стенок не упали на клеящую поверхность образца. После этого собранные образцы частиц УПС извлекались из газоразрядной трубки для дальнейшего исследования.

Детальный анализ поверхности частиц из всех серий опытов с различным временем экспозиции в плазме проводился с помощью атомно-силового микроскопа в контактном режиме. В исследованиях использовались атомно-силовые микроскопы сверхвысокого разрешения – «Solver Next» компании «NT-MDT» и микроскоп «MFP-3D» компании «Asylum Research» (Рис. 36). Все исследования проводились при помощи кантилевера модели MSCT компании «VEECO Probes», длина которого составляла 310 мкм, жесткость 0.01 Н/м, радиус острия – 10 нм. Кантилевер имел форму треугольника и отражающая часть головки была покрыта слоем золота. (Рис. 35)



а)



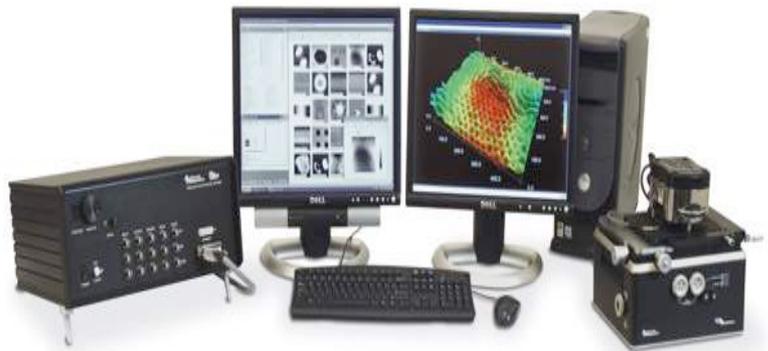
б)

**Рис. 35** Кантилевер микроскопа: а – изображение кантилеверов на держателе, б – острие головки кантилевера.

(Изображения взяты с сайта производителя: <http://www.brukerafmprobes.com/p-3419-msct.aspx>)



а)



б)

**Рис. 36** Атомно-Силовые микроскопы: а) «Solver Next» компании «NT-MDT»,

б) микроскоп «MFP-3D» компании «Asylum Research».

(Изображения взяты с сайтов: <http://nanotechweb.org/cws/product/P000008902> и <http://www2.warwick.ac.uk/fac/sci/physics/research/condensedmatt/microscopy/facilities/mfp3d/>)

**Таблица 3.** Основные технические характеристики АСМ микроскопов «Solver Next» компании «NT-MDT» и микроскопов «MFP-3D» компании «Asylum Research»

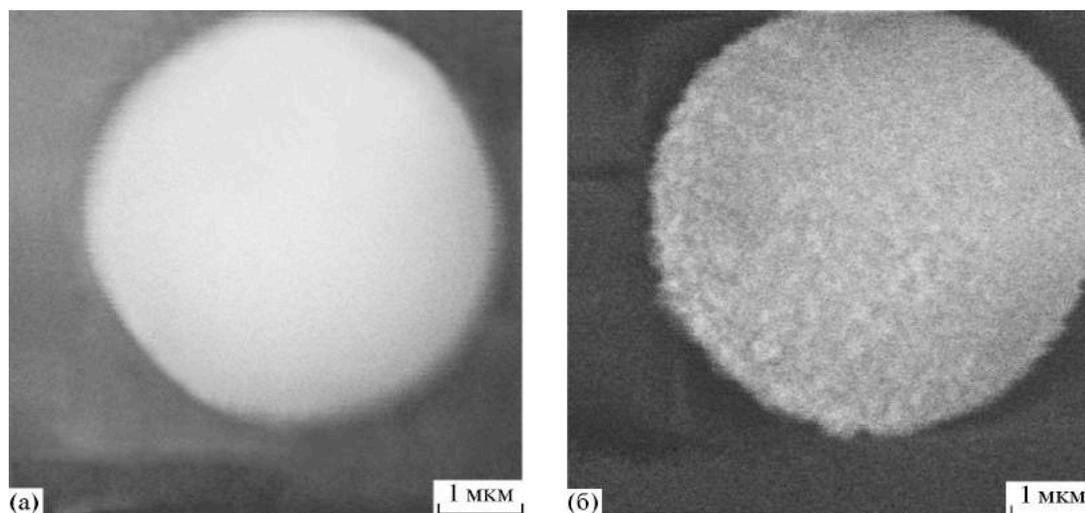
Характеристика	АСМ микроскоп «Solver Next»	АСМ микроскоп «MFP-3D»
Сканирующий элемент	<p>Встроенный, с системой автоматической смены для режимов: АСМ и СТМ</p> <p>Опционно:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• элемент для проведения исследований в жидкостях</li> <li>• элемент с полностью автоматическим позиционированием</li> </ul>	<p>Подвижная оптическая система с низко когерентным элементом.</p> <p>Адаптированная система держателя для исследования в жидкостных средах, дихроичное зеркало и окно для оптического доступа к кантилеверу.</p> <p>Опционно:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• дополнительный сканирующий элемент высокого разрешения</li> <li>• дополнительная оптическая насадка: добавляет 10х оптическое увеличение, 0.28 NA, с большим рабочим расстоянием до объекта, что позволяет с высоким оптическим разрешением</li> </ul>

		<p>визуализировать зонд и образец</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• узкополосный источник освещения: устраняет негативное вмешательство в чувствительный оптический элемент в момент проведения экспериментов.</li> <li>• фотодиод с увеличенной полосой пропускания</li> </ul>
Разрешение	<p>Шум по оси XY: не более 0.3 нм</p> <p>Шум по оси Z (среднеквадратичное значение, 10-1000 Гц частот): 15 пм</p>	<p>Шум по оси XY: менее 0.5 нм</p> <p>Шум по оси Z (среднеквадратичное значение, 0.1-1000 Гц частот): менее 0.06 нм.</p>
Область сканирования	<p>100 × 100 × 10 мкм</p> <p>3 × 3 × 2 мкм в режиме высокого разрешения</p>	<p>90 × 90 × 10 мкм</p> <p>5 × 5 × 2 мкм в режиме высокого разрешения</p>
Система позиционирования образца	<p>Автоматическое, связанное с системой позиционирования видеомикроскопа</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Направление : 5x5 мм</li> <li>• Минимальный шаг: 0.3 мкм</li> </ul>	Механическая
Система видеомониторинга	<p>Разрешение: 2 мкм</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Фокусировка:</b> автоматизированная</li> <li>• <b>Увеличение:</b> непрерывное, автоматизированное</li> </ul>	<p>Разрешение: 2 мкм</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Фокусировка:</b> автоматизированная</li> <li>• <b>Увеличение:</b> непрерывное, автоматизированное</li> </ul>
Режимы работы	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Контактный АСМ</li> <li>• Модуляция амплитуды АСМ</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Контактный АСМ</li> <li>• Модуляция амплитуды АСМ</li> <li>• АСМ Спектроскопия</li> </ul>

	<ul style="list-style-type: none"> <li>• АСМ Спектроскопия</li> <li>• Распределённое сопротивление</li> <li>• Микроскопия напряженности магнитного поля</li> <li>• Микроскопия электростатических сил</li> <li>• нанолитография</li> <li>• Наносклерометрия</li> <li>• СТМ</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Распределённое сопротивление</li> <li>• Микроскопия напряженности магнитного поля</li> <li>• Микроскопия электростатических сил</li> <li>• Нанолитография</li> <li>• Наносклерометрия</li> <li>• Термоанализ</li> <li>• Микроскопия латеральных сил</li> <li>• СТМ</li> </ul>
--	---	--

Частицы любых порошков – очень трудный материал для исследования, который относится к классу сложных объектов для анализа с помощью АСМ. В силу своих форм, размеров, физических и химических свойств каждая частица по-своему уникальна. К основным измеряемым параметрам, характеризующих ту или иную частицу, можно отнести ее размер, форму, рельеф поверхности. Сегодня не существует однозначного метода и универсального инструмента по определению нескольких характеристик частиц одновременно, включая свойства поверхности. Часто приходится применять нетрадиционный подход в исследованиях конкретной частицы. Структура поверхности частицы является одной из наиболее сложных характеристик, которую возможно определить и проанализировать с помощью АСМ. Электронная микроскопия в ряде случаев бессильна в данном вопросе, поскольку большинство частиц, которые используются в экспериментах по исследованию пылевой плазмы, изготавливаются из полимерных материалов, что делает практически невозможным исследование, сравнение и анализ их поверхностных свойств даже на электронных микроскопах очень высокого разрешения. На рисунке 37 представлено одно из немногих изображений частиц меламин-формальдегида, которое удалось получить и проанализировать с помощью электронного микроскопа (использовался растровый сканирующий электронный микроскоп СМ 20.2). К сожалению, подобных изображений было получено всего несколько, поэтому в качестве инструмента анализа для исследований поверхности частиц УППС был выбран сканирующий атомно-силовой микроскоп. Величина неровностей рельефа поверхности может иметь очень маленькие значения – от долей нанометра до единиц нанометров. Такую чувствительность измерений возможно достичь только на атомно-силовых

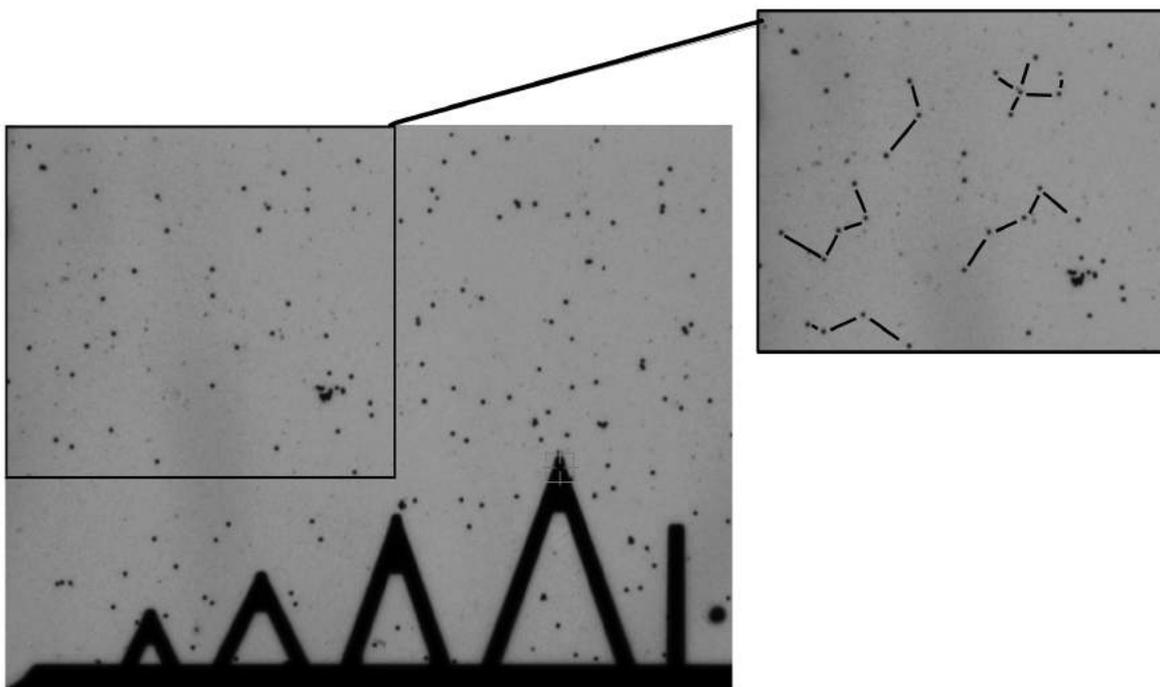
микроскопах очень высокого разрешения и при очень строгих условиях исследования (отсутствие вибраций, воздушных потоков, высокой влажности и температуре и т.д.).



**Рис. 37** Частица меламин-формальдегида до (а) и после (б) 40 минут экспозиции в плазме

Методика изучения таких объектов также играет важную роль. В ходе экспериментальных исследований была разработана и опробована специальная методика анализа и сравнения поверхностных свойств частиц, которые составляли УППС. Способ проведения анализа поверхности частиц с помощью атомно-силового микроскопа схематично представлена на рисунке 39. Сама методика исследования состояла из нескольких этапов.

На первом этапе кантилевер микроскопа подводился в область группы частиц, которые располагались на подложке. Частицы, входившие в состав УППС и упавшие на подложку возможно было отличить от тех, которые по тем или иным причинам также попали на фиксирующий состав, по характерному рисунку, который во всех экспериментах оказался практически одинаковым и имел форму латинской буквы «W» или «V» (Рис. 38). Частицы, которые случайным образом попали на подложку образца, были просто сгруппированы друг с другом и располагались в определенных частях подложки.



**Рис. 38** Вид расположения частиц УППС, упавших на специальную подложку с фиксирующим составом.

После того как кантилевер был нацелен на область где находились частицы, осуществлялся его постепенный подвод к одной из частиц до полного касания к поверхности подложки. Затем, зная размеры частицы и величину на которую она примерно погружена в клеящий состав, осуществлялся плавный отвод кантилевера от подложки на расстояние чуть меньшее высоты частицы над поверхностью фиксирующего слоя. Процесс отвода регулировался вручную в программе управления микроскопа. Шаг отвода составлял значения от 10 нм до 200 нм в зависимости от расстояния, на которое поднимался кантилевер и уменьшался ближе к вершине.

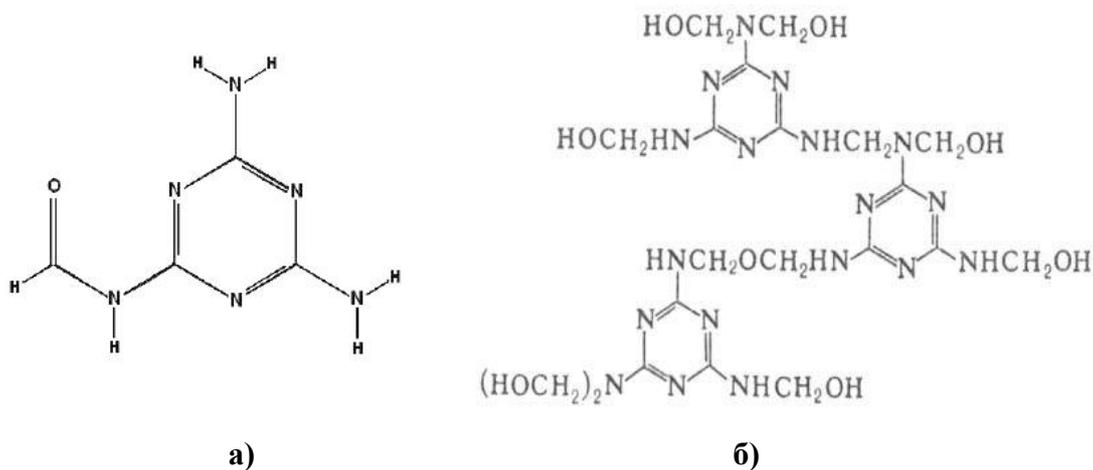
На следующем этапе запускалось сканирование участка образца, в котором находилась выбранная для исследования частица, кантилевер при этом находился в поднятом положении над образцом. При сканировании кантилевер однозначно заденет вершину частицы, при этом сила воздействия на нее будет минимальной и частица не сдвинется с места даже если она плохо закреплена в клеящем составе. После чего, зная точное расположение вершины частицы, задавались размеры конкретного кадра изображения и разрешение съемки. Затем кантилевер перемещался в начальную точку сканирования и осуществлялся его плавный подвод на несколько нанометров к поверхности частицы и запускался сам процесс сканирования. В целях сравнения и анализа рельефа поверхности частиц все размеры и разрешение кадров, получаемых изображений, были одинаковыми. Размеры первого кадра всегда составляли 2x2 мкм,

последующий кадр составлял размеры 1x1 мкм и был получен сканированием определенного участка поверхности из предыдущего (см. Рис. 38). Разрешение всех изображений составляло 512x512 точек. Основные параметры и величины сканирования изображений частиц в АСМ приведены также в таблице 4.

Подобная методика применялась для исследования всех наборов частиц с различным временем их экспозиции в плазме, а также частиц, которые не модифицировались в плазме. Для чистоты всех экспериментов использовались частицы меламина-формальдегида (MF-R) из одной партии, которые имели аттестованные одинаковые размеры в диаметре –  $D = 4.12 \pm 0.09$  мкм (по паспорту). Данные частицы производятся немецкой компанией «MicroParticles GmbH». Технология их изготовления является коммерческой тайной компании. Свойства данных частиц регламентируются специальным паспортом. Такие частицы широко используются в экспериментальных исследованиях УППС, в том числе в международных проектах «Плазменный кристалл 3+» и «Плазменный кристалл - 4» в условиях невесомости на международной космической станции (МКС). Помимо одинаковых размеров в диаметре, поверхностная структура данных частиц также является схожей, что позволяет проводить эксперименты по сравнению характера и свойств рельефа поверхности До погружения в плазму и После извлечения из нее.

Молекулярная формула меламина-формальдегида (MF-R):  $C_4H_6N_6O$

Структурная формула меламина-формальдегида (MF-R):



**Рис. 39** Химическая и структурная формулы меламина-формальдегида (а) – участка олигомера в молекуле меламина-формальдегида, б) – структура молекулы олигомера меламина-формальдегида.

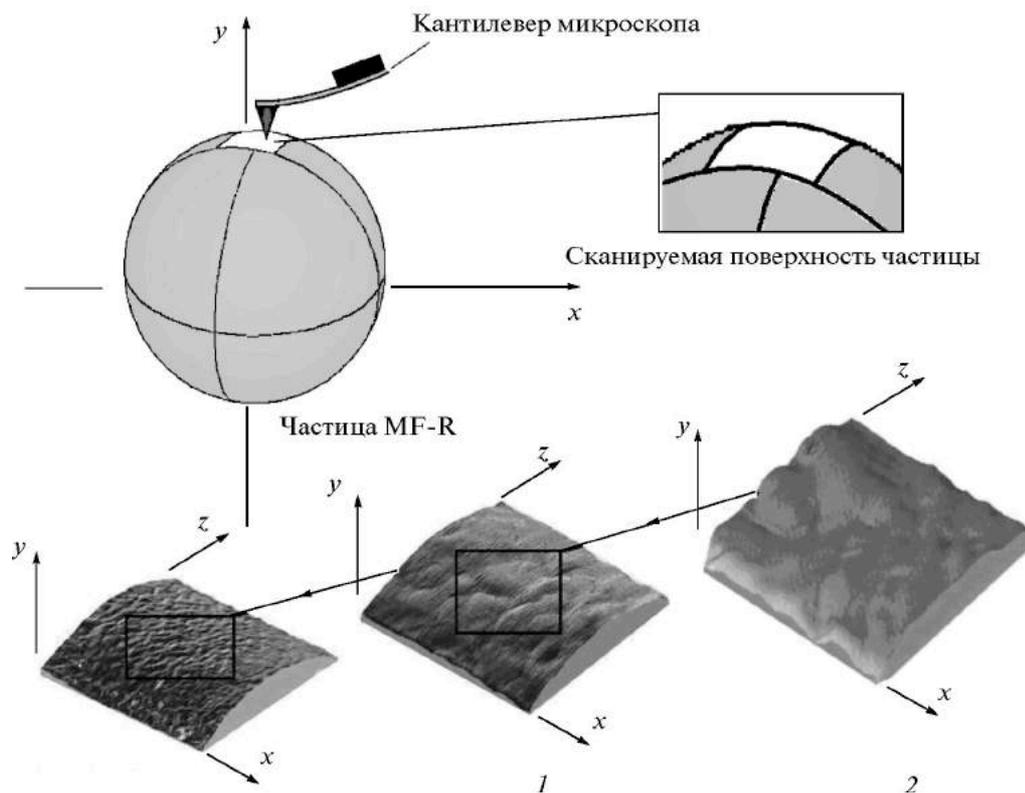


Рис. 40. Схема методики проведения анализа поверхности частиц, входивших в состав УПС, с помощью атомно-силового микроскопа.

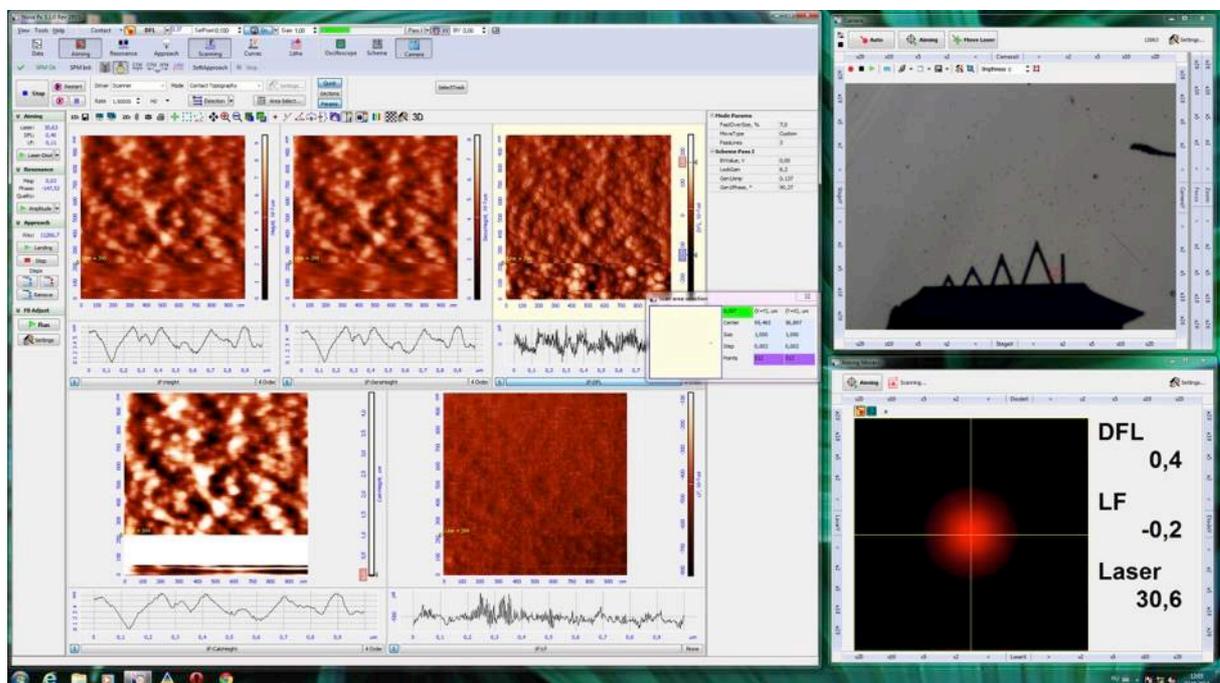


Рис. 41. Окно программы сканирования и обработки изображений АСМ микроскопа «Solver NEXT» компании «NT-MDT»

На рисунке 41 представлено окно программы сканирования и обработки изображений АСМ микроскопа «Solver NEXT» компании «NT-MDT». В момент сканирования обрабатывается несколько видов сигналов таких как:

- Height – сигнал, значение которого вычисляется аналитически из напряжения, поданного на Z-секцию сканера;
- SenceHeight – откалиброванный сигнал датчика Z- перемещений;
- DFL сигнал – используется в качестве параметра, характеризующего силу взаимодействия между зондом и поверхностью образца. Величина сигнала DFL прямо пропорциональна силе взаимодействия. При использовании Метода Постоянной Силы величина изгиба кантилевера поддерживается в процессе сканирования постоянной при помощи системы обратной связи. Таким образом, вертикальные смещения сканера отражают рельеф поверхности исследуемого образца;
- LF сигнал – сигнал, изменение которого пропорционально величине торсионного изгиба кантилевера. Данный тип сигнала используется для получения изображения распределения локальной силы трения по поверхности образца;

Каждый сигнал отображается в отдельном окне программы, что позволяет качественно оценить получаемый профиль поверхности исследуемого объекта и внести необходимые коррективы при повторном сканировании в случае, когда какой-либо участок поверхности отображается недостаточно четко или требуется изменить параметры процесса сканирования. При анализе полученных изображений профиля поверхности частиц в качестве основного измеряемого сигнала был выбран «SenceHeight» сигнал, так как он более точно отражает информацию о рельефе исследуемой поверхности.

**Таблица 4.** Ключевые параметры сканирования изображений поверхности частиц, составлявших УППС в контактном режиме атомно-силового микроскопа.

Параметр	Значение
Размер области сканирования кадра (мкм)	2x2, 1x1
Разрешение кадра (точек)	512x512
Скорость сканирования (нм /сек)	2 – 10
Коэффициент усиления цепи обратной связи	4 – 6
Значение рабочего тока (параметр, пропорциональный силе прижима зонда к образцу) (нА)	1.5 – 4.0

## ГЛАВА 3

### Модификация структуры поверхности частиц MF-R при их взаимодействии с низкотемпературной плазмой

#### 3.1 Результаты экспериментального исследования поверхностной структуры частиц УППС до и после погружения в плазму, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии

##### 3.1.1 Обработка полученных АСМ изображений поверхности частиц

Полученные изображения участков поверхности частиц потребовали обязательной математической обработки, в виду специфики исследуемых объектов – сферических частиц. Сферические частицы с размерами больше 1 мкм относятся к классу сложных объектов для исследования с помощью АСМ, поэтому обработка полученных АСМ-изображений участков поверхности частиц проводилась в несколько этапов.

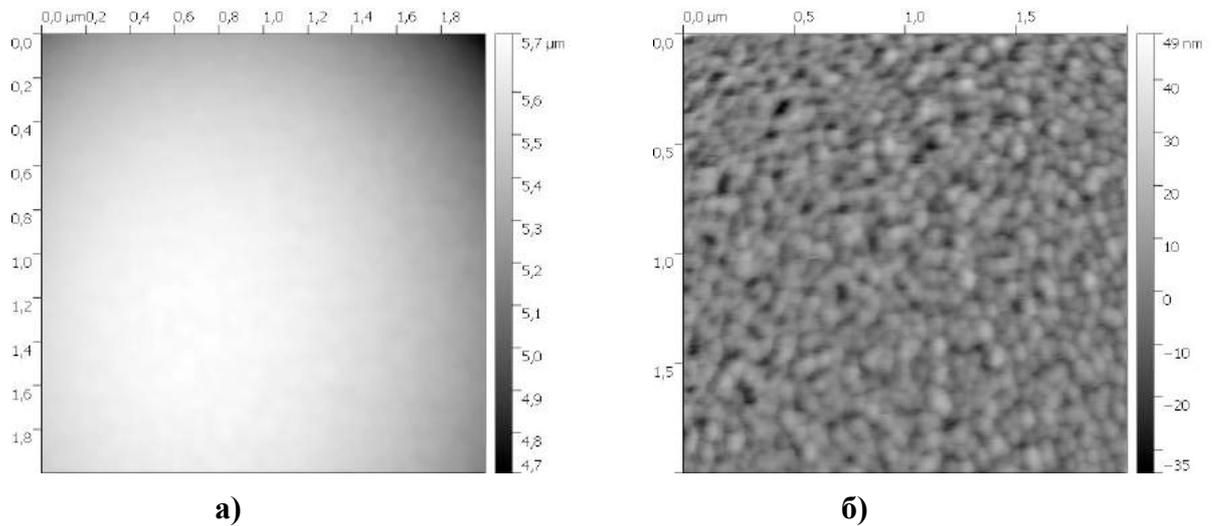
На первом этапе осуществлялась предварительная обработка и классификация полученных изображений частиц в программах «Nova» и «Image Analysis», которые входят в комплект поставки атомно-силового микроскопа, используемого в исследованиях.

На втором этапе, с помощью дополнительного программного обеспечения Gwyddion (версия программы – 2.40), производилась математическая обработка полученных участков АСМ-изображений поверхностного рельефа микрочастиц, входивших в состав УППС. Данная программа обладает расширенным набором инструментов и фильтров для обработки любых АСМ изображений.

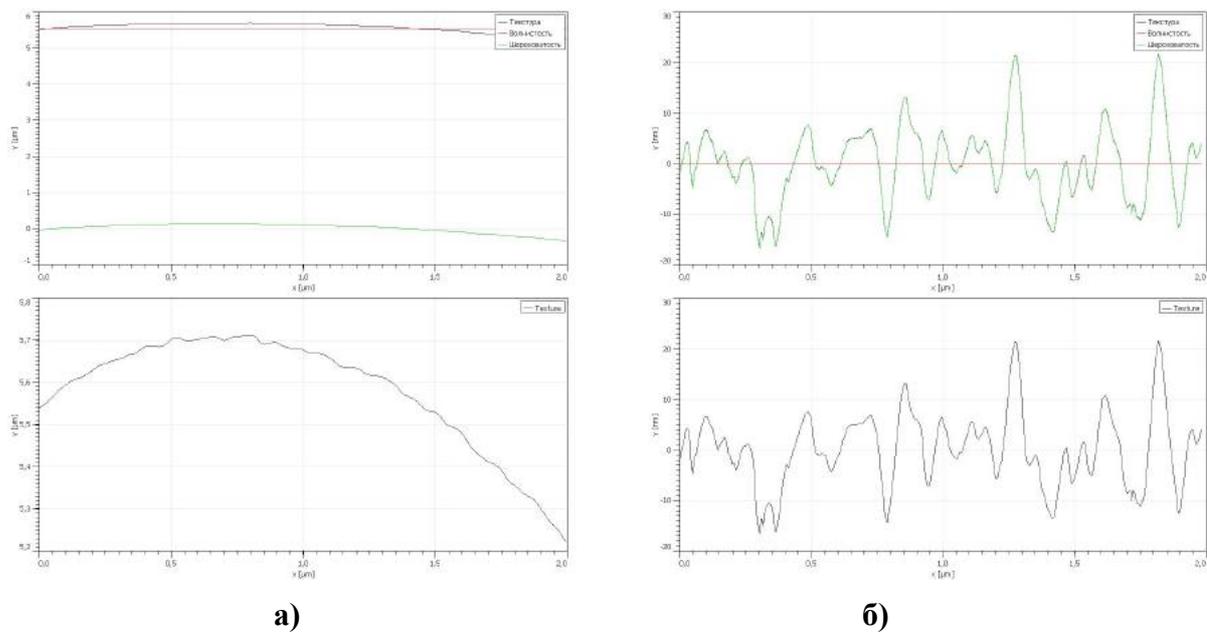
Первым шагом в обработке полученных изображений являлась аппроксимация данных полиномом одиннадцатого порядка:

$$\sum_{j=0}^m \sum_{k=0}^n a_{j,k} x^j y^k \quad (3.1)$$

где  $m$  и  $n$  – выбранные степени полиномов по горизонтали и вертикали соответственно. Применение полиномиальной аппроксимации стандартно в случае преобразования поверхности, имеющей сферическую форму в плоскость (Рис. 42, Рис. 43).



**Рис. 42** Аппроксимация данных полиномом: а) изображение участка поверхности частицы без обработки; б) изображение участка поверхности частицы после применения полиномиальной аппроксимации.



**Рис. 43** Аппроксимация данных полиномом: а) изображение профиля рельефа участка поверхности частицы без обработки; б) изображение профиля рельефа участка поверхности частицы после применения полиномиальной аппроксимации.

После применения полиномиальной аппроксимации к изображению применялся ряд программных фильтров для удаления шума и горизонтальных полос, которые свойственны для всех АСМ изображений. Данные фильтры не вносили существенной коррекции в численные значения о шероховатости поверхности, поэтому их применение являлось оправданным. После применения фильтрации и аппроксимации все данные о поверхностном рельефе экспортировались в текстовый формат с численными значениями.

Дальнейший расчет параметров поверхностной структуры проводился в отдельных написанных программных фильтрах обработки результата.

### 3.1.2 Исследование поверхностной структуры частиц

Цель исследования поверхностной структуры частиц состояла не столько в оценке неровностей поверхности частиц меламин-формальдегида, сколько в сравнении поверхности, получаемой после обработки частиц в плазме с исходными не экспонируемыми образцами. Для анализа и сравнения шероховатости поверхности частиц, входящих в состав УППС, были выбраны определенные параметры, которые характеризуют отклонения реальных поверхностей от номинально гладких (все выбранные параметры регламентированы стандартами, см. [129], [130], [131]):

- 1) средняя шероховатость –  $R_a$ . Среднее отклонение всех точек профиля шероховатости от средней линии на длине оценки.

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |r_j|$$

где  $r_j$  – высота n-ной точки над средней линией,  $N$  – общее число точек в линии профиля.

- 2) среднеквадратичная шероховатость –  $R_q$ . Среднее значение измеренных отклонений от средней линии, взятых на длине оценки.

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N r_j^2}$$

где  $r_j$  – высота n-ной точки над средней линией,  $N$  – общее число точек в линии профиля.

- 3) максимальная высота профиля –  $R_t$ . Максимальная высота от пика до пика впадины. Абсолютное значение разности между самым высоким и самым низким пиком.

$$R_t = \left| \min_{1 \leq j \leq N} r_j \right| + \left| \max_{1 \leq j \leq N} r_j \right|$$

- 4) максимальная глубина впадины профиля –  $R_v$ . Глубина наиболее глубокой впадины на профиле шероховатости по всей длине оценки.

$$R_v = \left| \min_{1 \leq j \leq N} r_j \right|$$

- 5) максимальная высота пика профиля –  $R_p$ . Высота наиболее высокого пика на профиле шероховатости по всей длине оценки.

$$R_p = \left| \max_{1 \leq j \leq N} r_j \right|$$

- 6) параметр асимметрии –  $R_{sk}$ . Асимметрия — параметр, который характеризует форму функции распределения амплитуды и показывает симметрию изменения профиля относительно его средней линии.

$$R_{sk} = \frac{1}{NR_q^3} \sum_{j=1}^N r_j^3$$

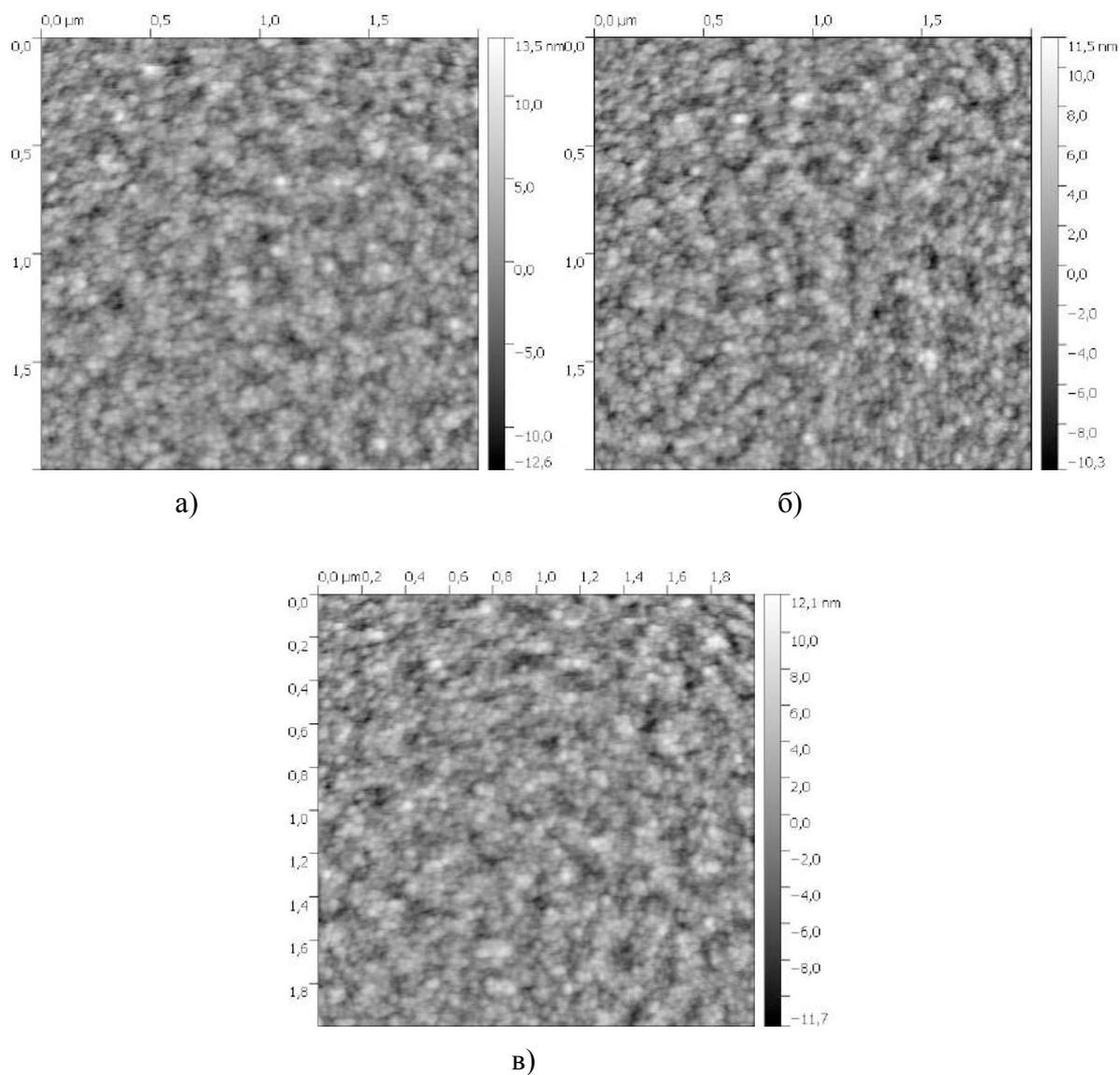
- 7) параметр эксцесса –  $R_{ku}$ . Эксцесс — параметр, учитывающий форму функции распределения амплитуды. В данном случае эксцесс относится и к равномерности функции распределения амплитуды и к степени изрезанности (числу пиков) профиля.

$$R_{ku} = \frac{1}{NR_q^4} \sum_{j=1}^N r_j^4$$

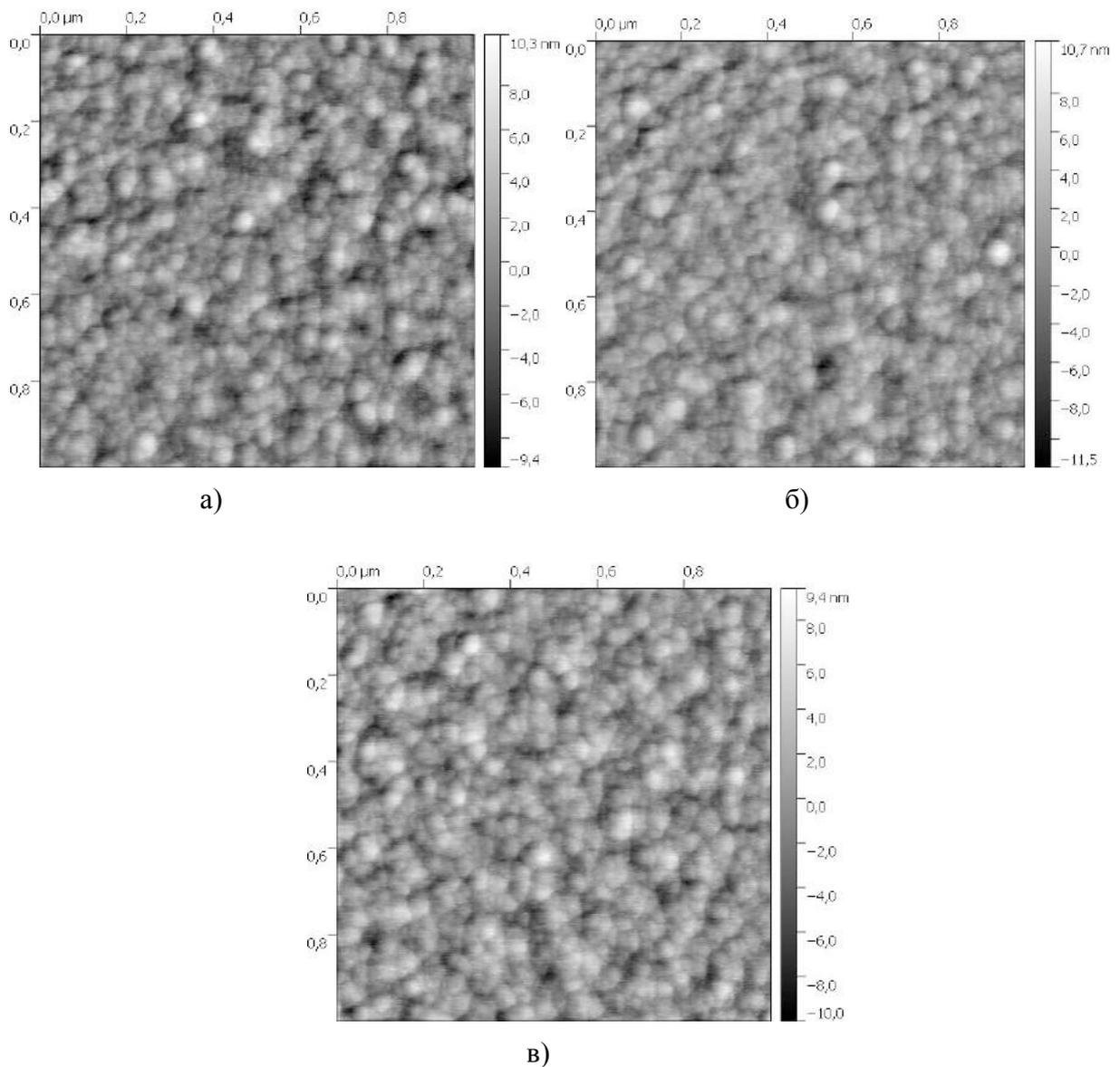
Каждый параметр рассчитывался отдельно по каждой линии данных сканирования (512 точек по горизонтали). Число таких линий для полного кадра составило 512. Затем находилось среднее значение для каждого из параметров по всей выборке.

Детально исследовалась поверхность частиц, которые не помещались в плазму. Количество частиц, которое было проанализировано до погружения в плазму, составило более 30 штук. Характер поверхности таких частиц был практически одинаковым, что

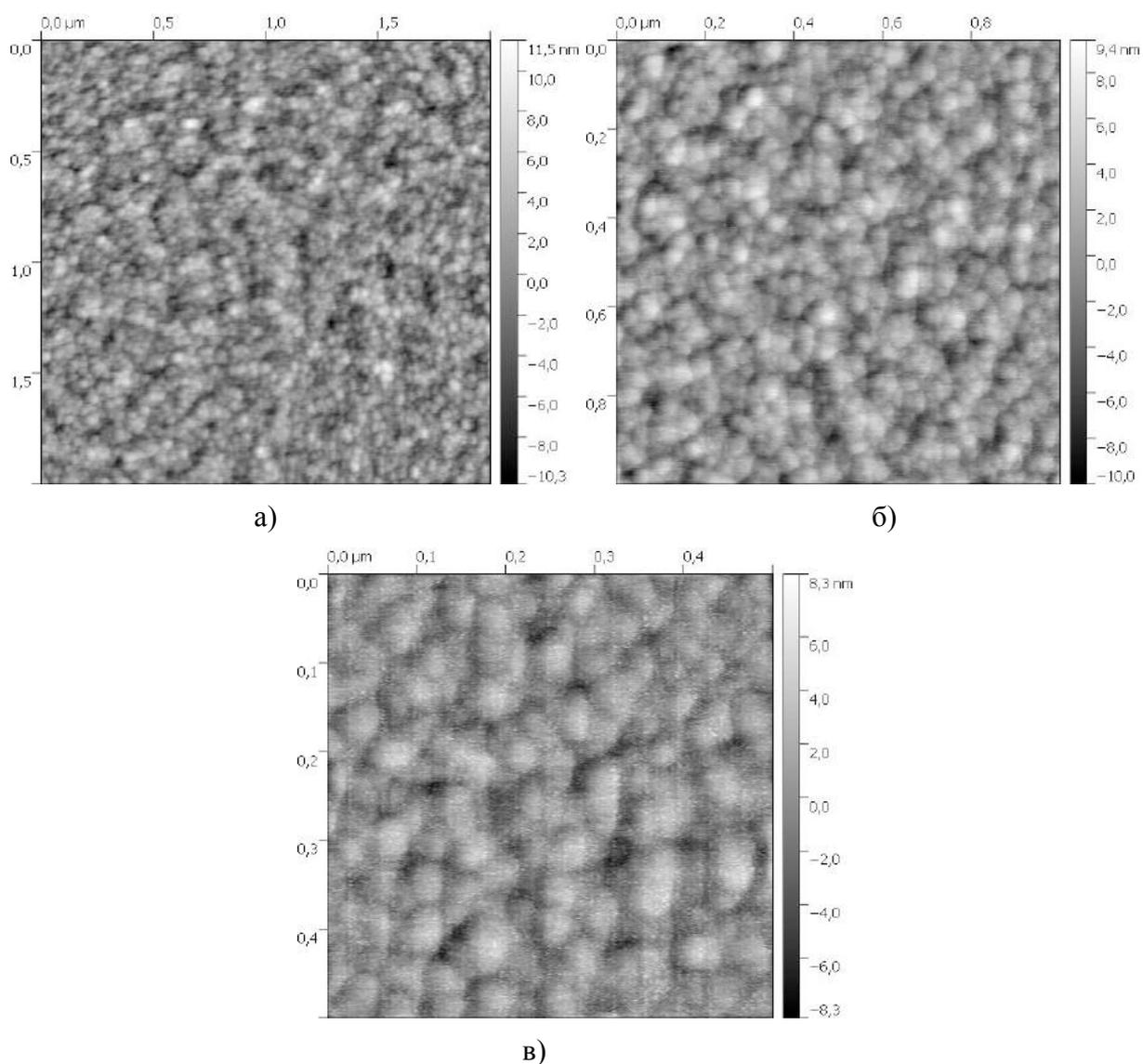
позволило взять его за эталон. На рисунках 44-46 представлены изображения участков поверхности частиц до погружения в плазму.



**Рис. 44** Изображения участков поверхности частиц меламин-формальдегида до помещения в плазму. (Изображения поверхности трех различных частиц. Размер кадров – 2x2 мкм).

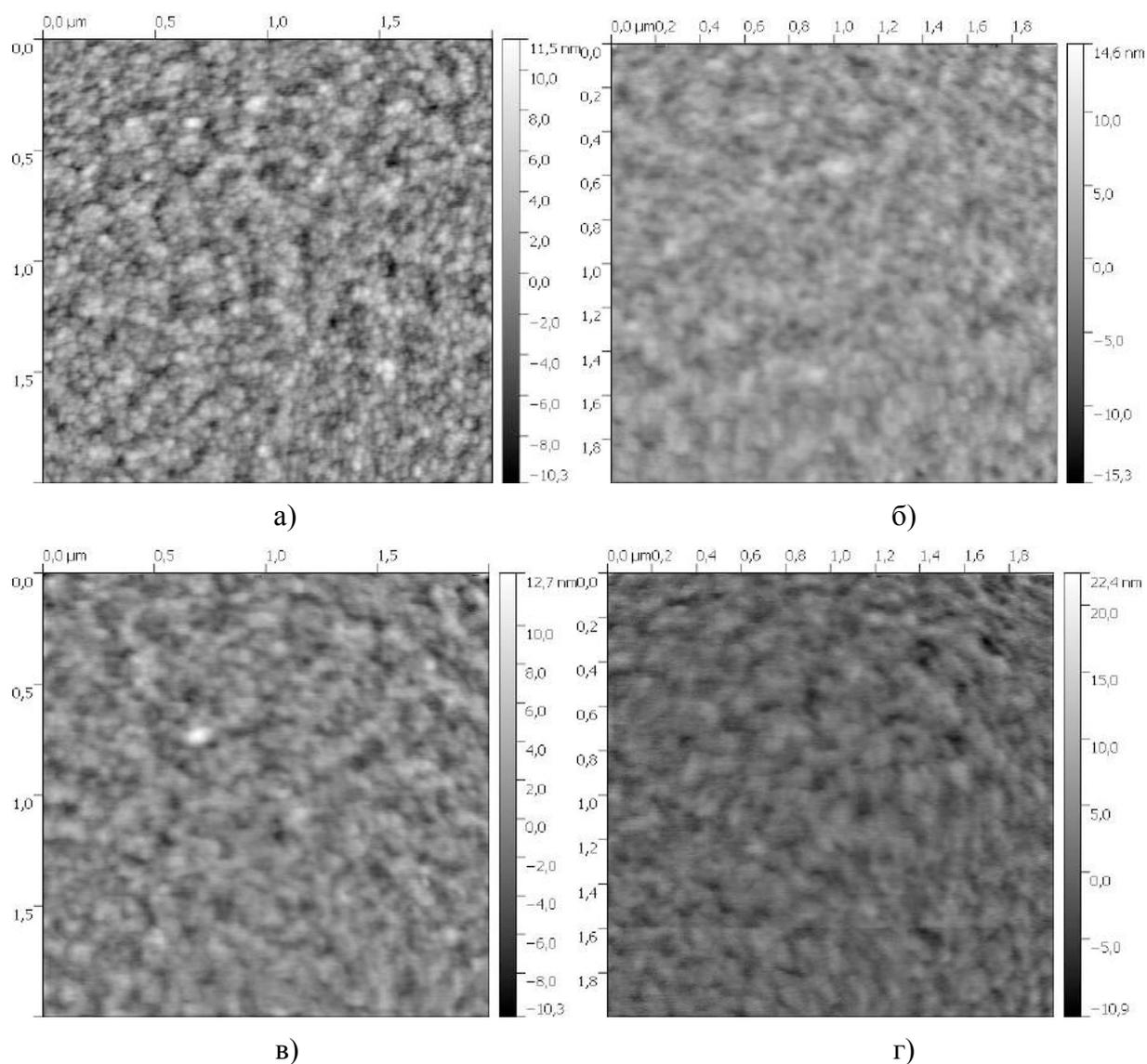


**Рис. 45** Изображения участков поверхности частиц меламин-формальдегида до помещения в плазму. (Изображения поверхности трех различных частиц. Размер кадров – 1x1 мкм).

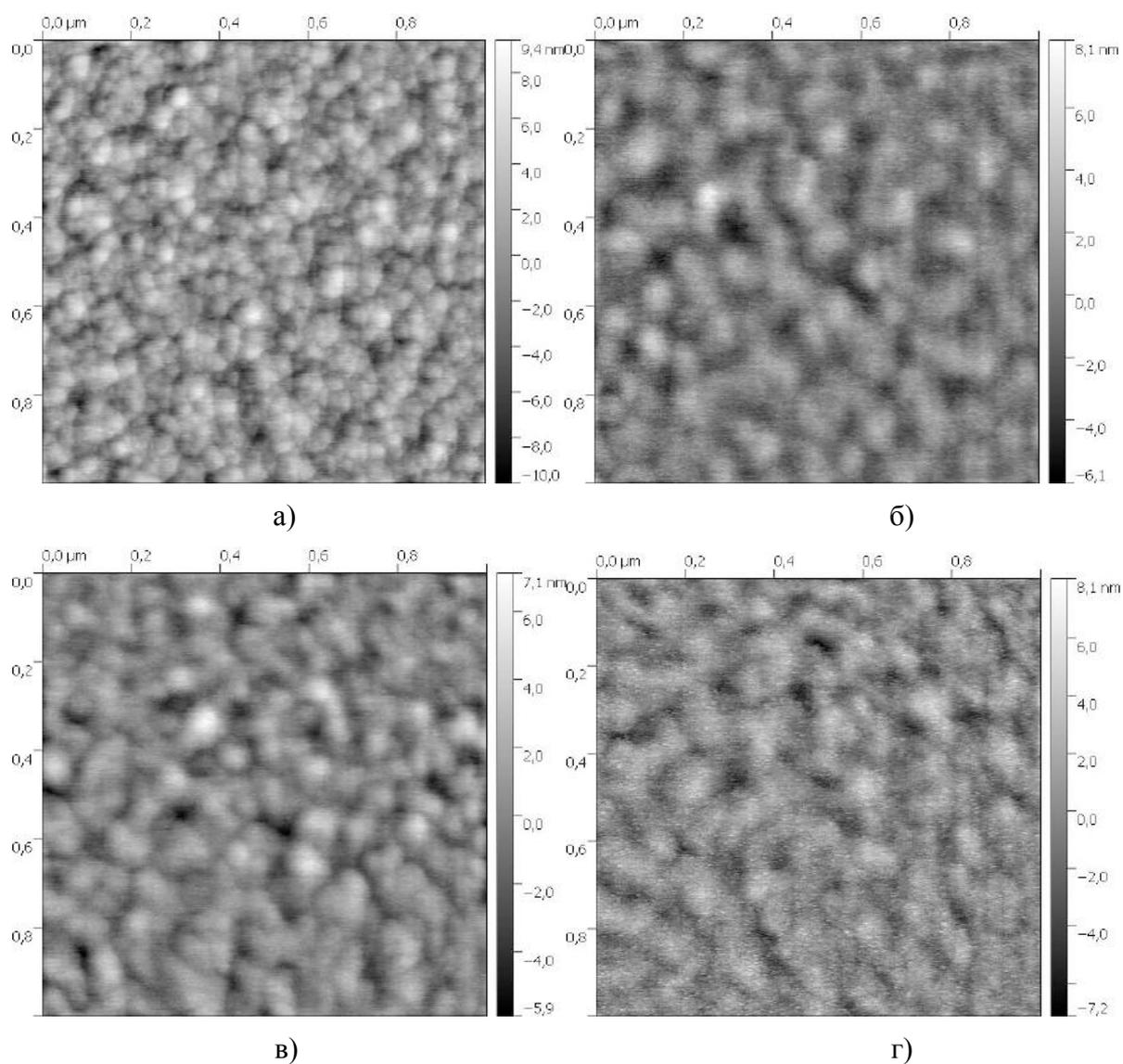


**Рис. 46** Изображения участков поверхности частиц меламин-формальдегида до помещения в плазму. а) – размер кадра – 2x2 мкм, б) – размер кадра – 1x1 мкм, в) – размер кадра – 0.5x0.5 мкм).

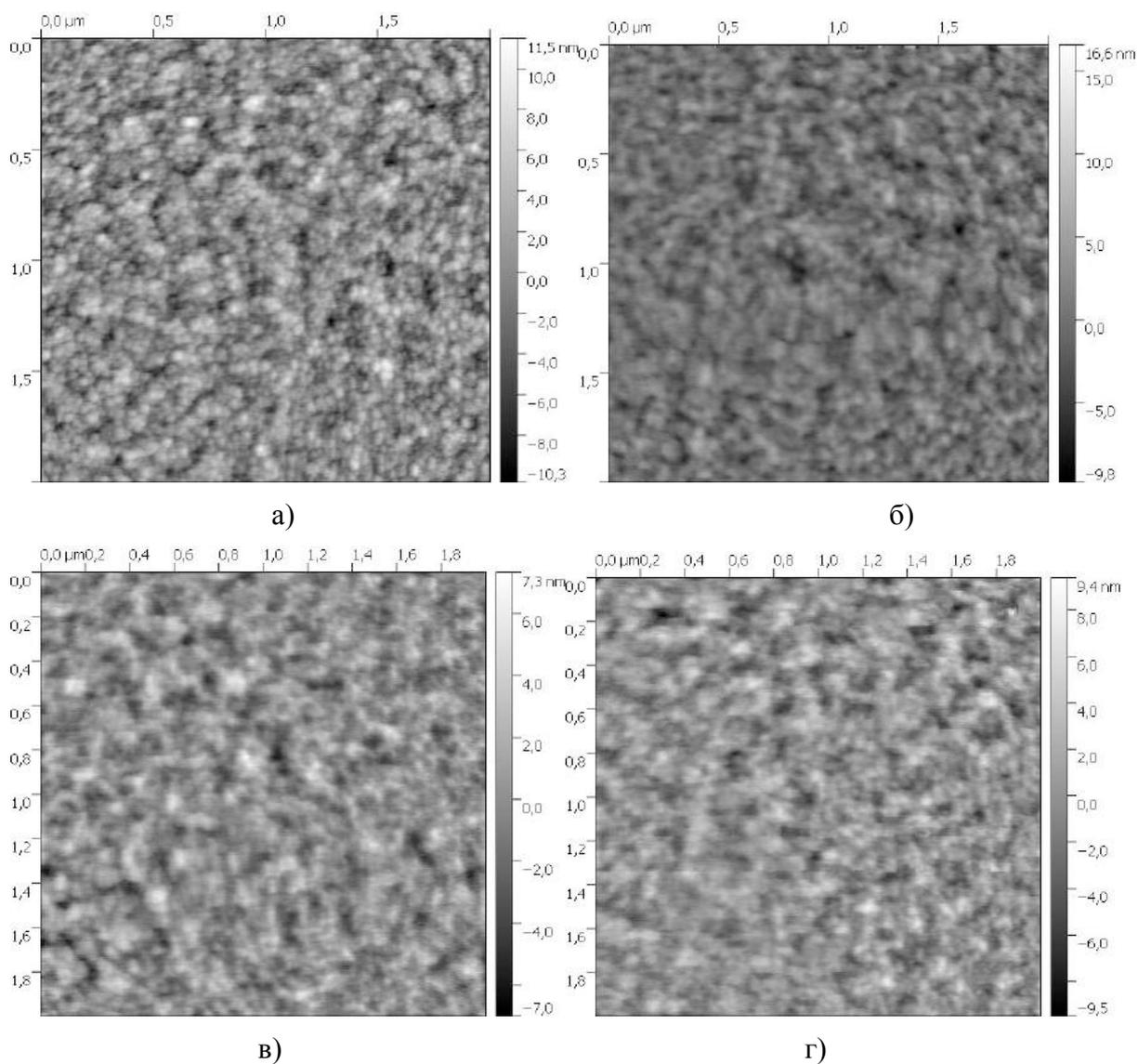
Ниже на рисунках приведены изображения участков поверхности частиц при различных условиях их экспозиции в плазме в составе УППС:



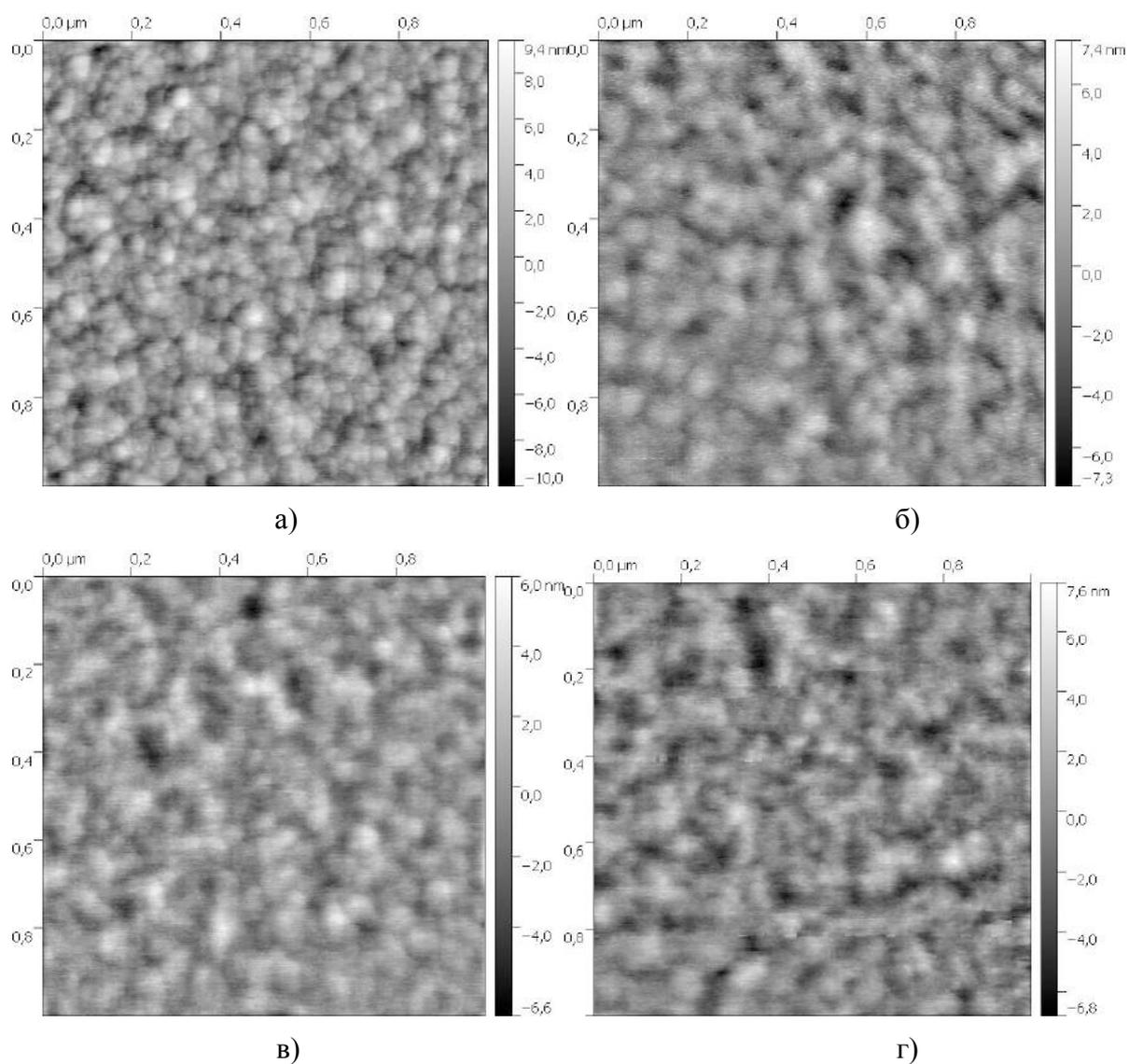
**Рис. 47** Изображения участков поверхности частиц меламин-формальдегида. Время экспозиции – **10 минут**, размер кадра – **2x2 мкм**. (а) – до погружения в плазму, (б) – Ar, (в) – Ar-O<sub>2</sub>, (г) – Ne.



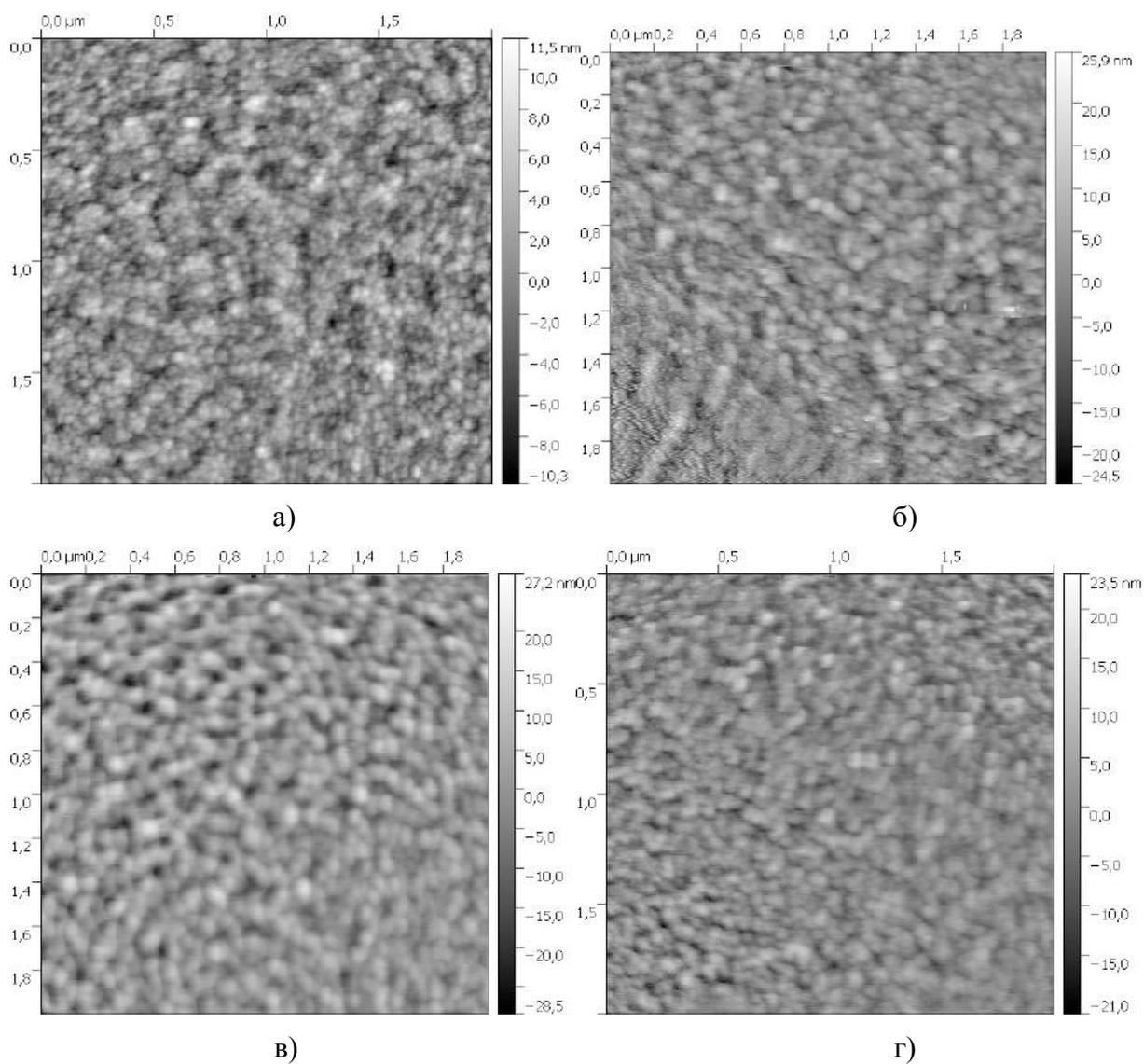
**Рис. 48** Изображения участков поверхности частиц меламин-формальдегида. Время экспозиции – **10 минут**, размер кадра – **1x1 мкм**. (а) – до погружения в плазму, (б) – Ar, (в) – Ar-O<sub>2</sub>, (г) – Ne.



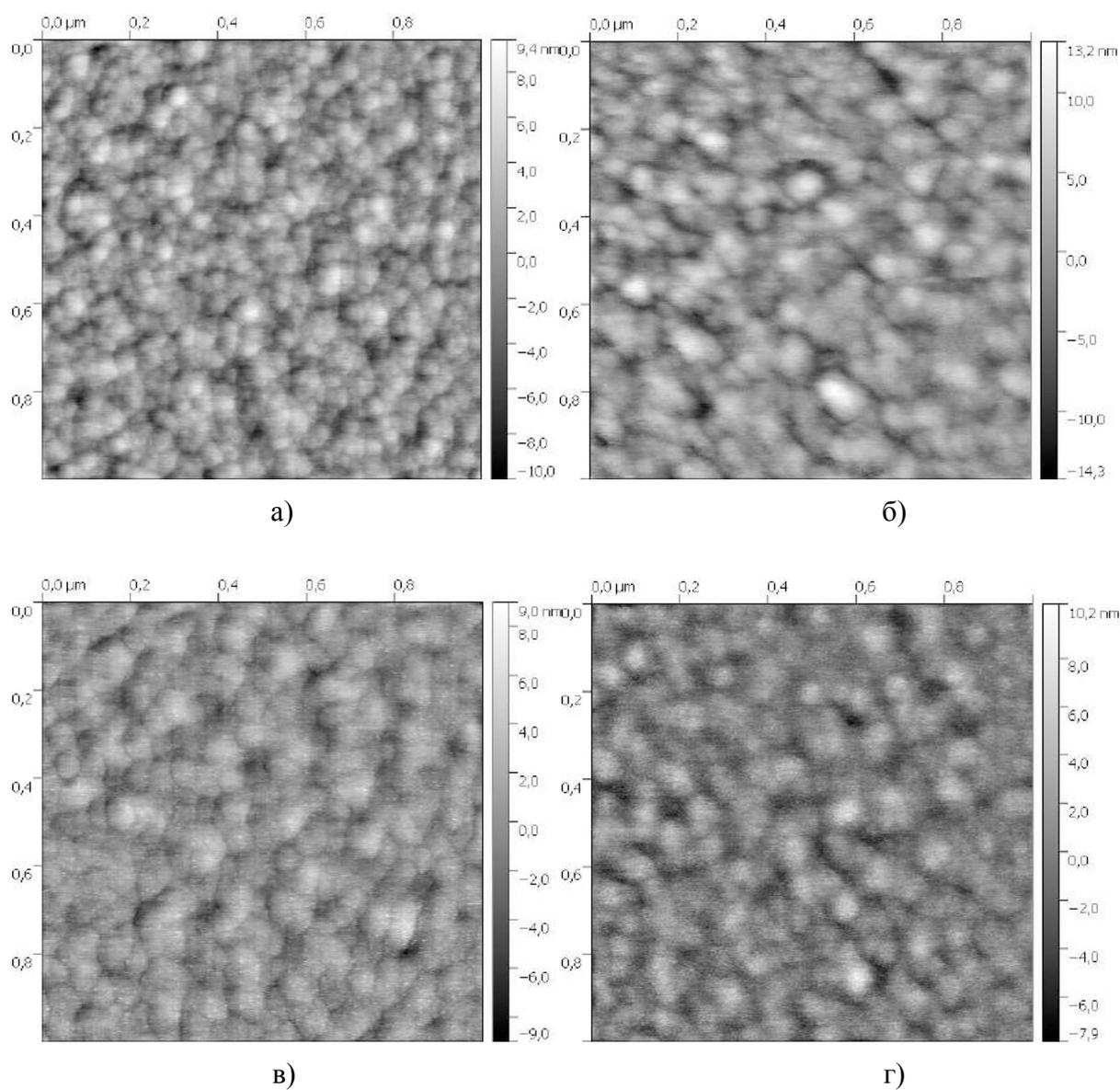
**Рис. 49** Изображения участков поверхности частиц меламина-формальдегида. Время экспозиции – **20 минут**, размер кадра – **2x2 мкм**. (а) – до погружения в плазму, (б) – Ar, (в) – Ar-O<sub>2</sub>, (г) – Ne.



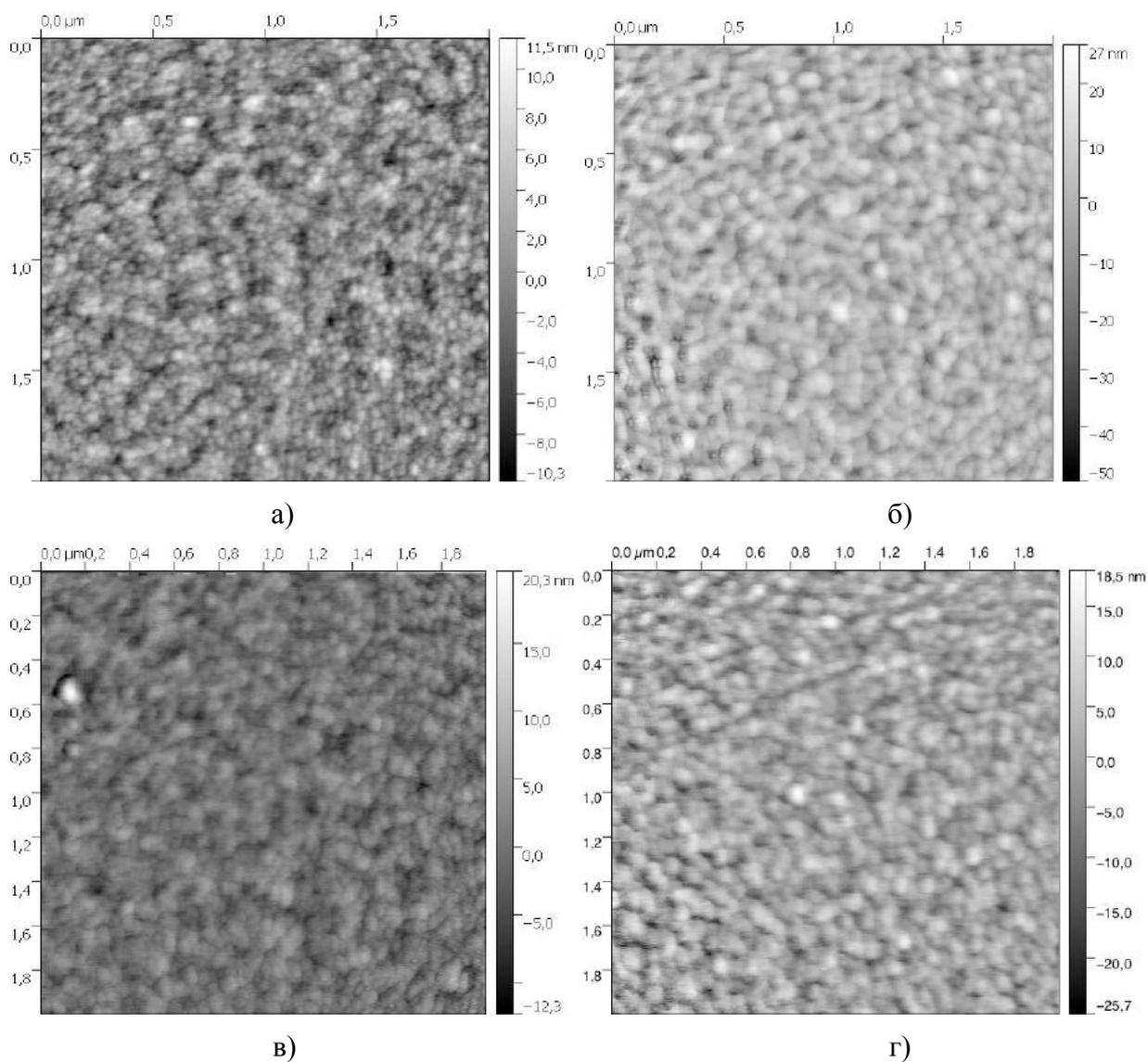
**Рис. 50** Изображения участков поверхности частиц меламина-формальдегида. Время экспозиции – **20 минут**, размер кадра – **1x1 мкм**. (а) – до погружения в плазму, (б) – Ag, (в) – Ag-O<sub>2</sub>, (г) – Ne.



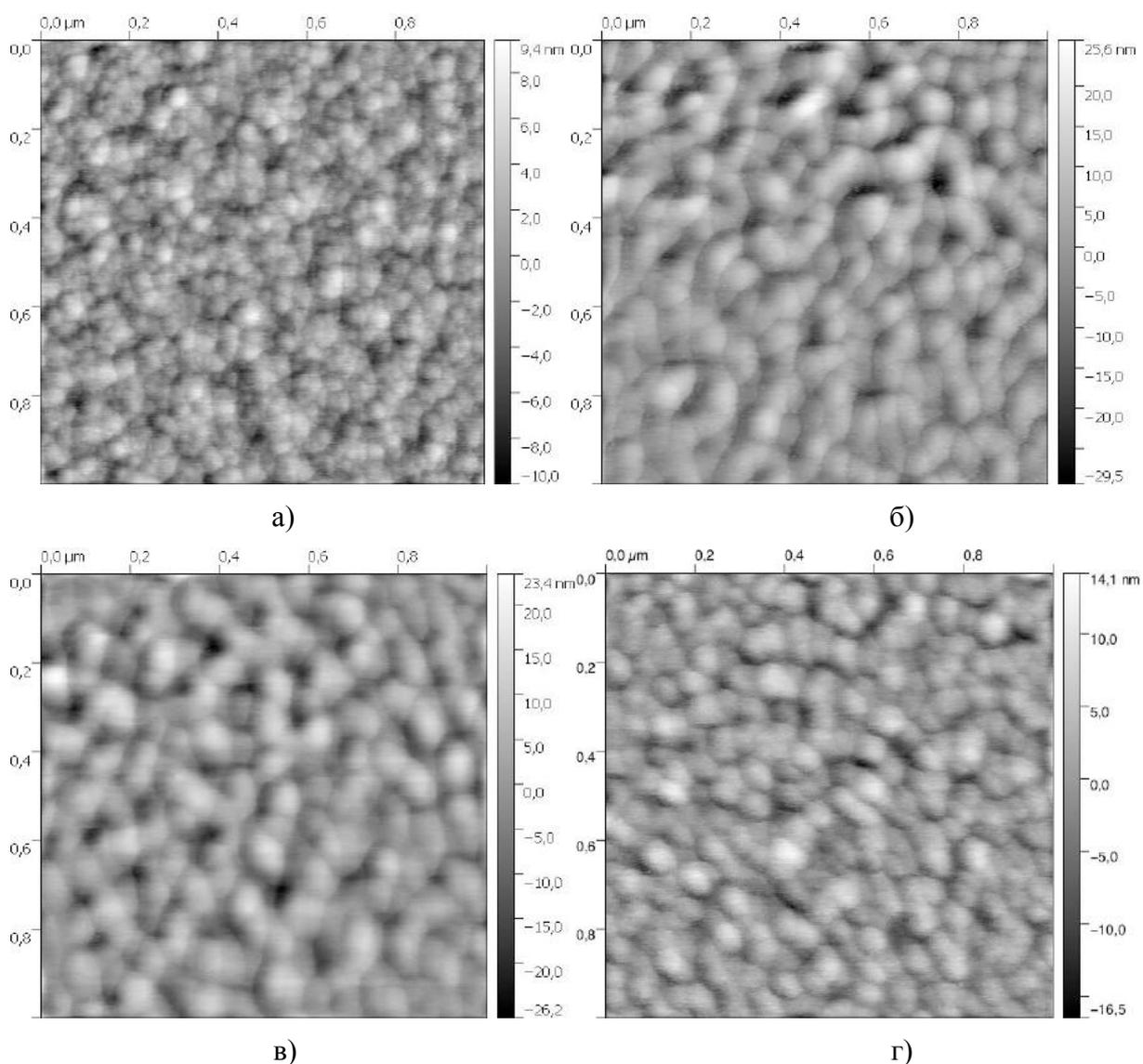
**Рис. 51** Изображения участков поверхности частиц меламин-формальдегида. Время экспозиции – **40 минут**, размер кадра – **2x2 мкм**. (а) – до погружения в плазму, (б) – Ar, (в) – Ar-O<sub>2</sub>, (г) – Ne.



**Рис. 52** Изображения участков поверхности частиц меламин-формальдегида. Время экспозиции – 40 минут, размер кадра – 1x1 мкм. (а) – до погружения в плазму, (б) – Ar, (в) – Ar-O<sub>2</sub>, (г) – Ne.



**Рис. 53** Изображения участков поверхности частиц меламин-формальдегида. Время экспозиции – **60 минут**, размер кадра – **2x2 мкм**. (а) – до погружения в плазму, (б) – Ar, (в) – Ar-O<sub>2</sub>, (г) – Ne.

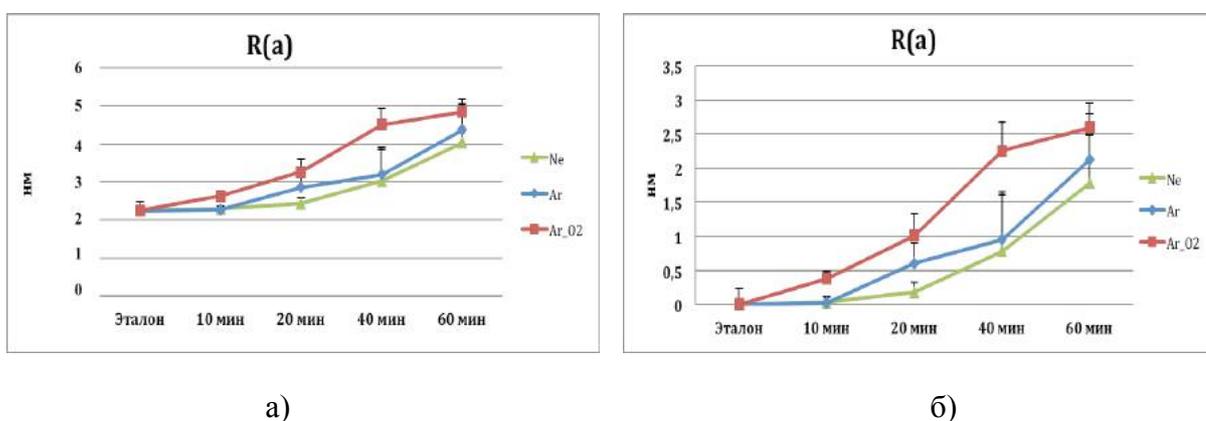


**Рис. 54** Изображения участков поверхности частиц меламин-формальдегида. Время экспозиции – **60 минут**, размер кадра – **1x1 мкм**. (а) – до погружения в плазму, (б) – Ar, (в) – Ar-O<sub>2</sub>, (г) – Ne.

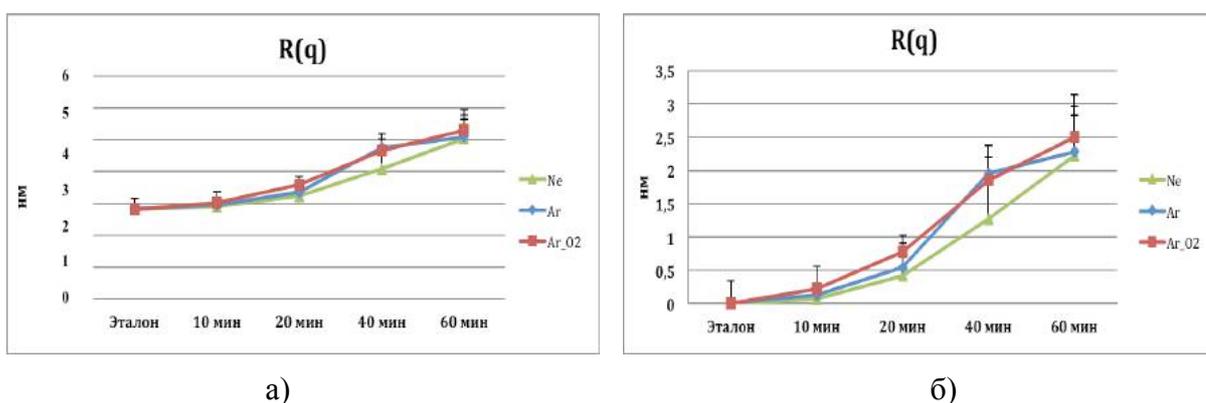
Из рисунков, приведенных выше, видно, что при экспонировании частиц в плазме аргона, по сравнению с эталонной поверхностью частиц, поверхностные глобулы заметно увеличиваются в размерах, создавая эффект «укрупнения» поверхностной структуры. Такой же эффект наблюдается в плазме смеси газов аргон-кислорода. В образцах частиц, проэкспонированных в плазме неона, также наблюдается похожая тенденция в изменении поверхностного рельефа как у частиц, находившихся в плазме аргона, однако, скорость увеличения шероховатости и ее величина заметно меньше, чем у образцов частиц, экспонируемых в плазме аргона. Еще одной из особенностей рельефа поверхности участков частиц после их модификации в плазме неона является слияние поверхностных глобул в своеобразные продолговатые образования, напоминающие «червячков». Подобную поверхностную структуру наблюдали и описали с помощью электронной

микроскопии в работе [118], что подтверждает особенности формирования поверхностного рельефа у частиц меламина-формальдегида в плазме неона в подобных условиях. Численные характеристики особенностей поверхностного рельефа частиц меламина-формальдегида при различных условиях их экспонирования в плазме приведены далее в виде графиков расчета статистических параметров.

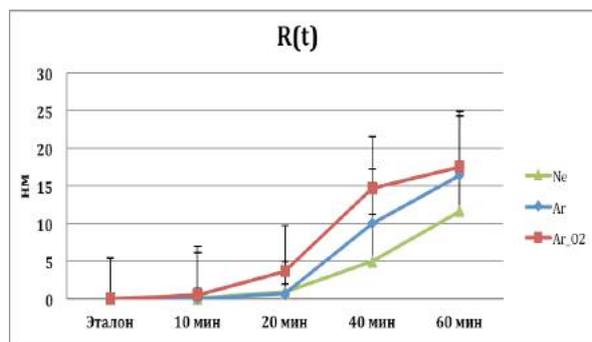
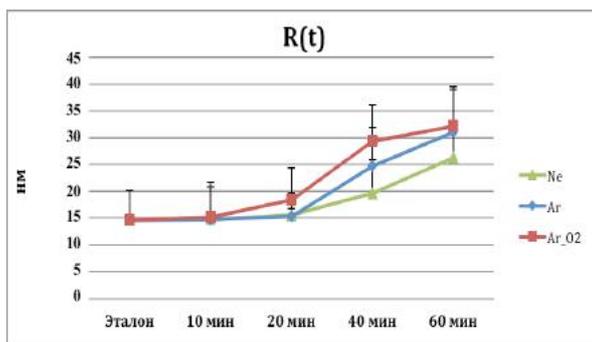
Ниже представлены зависимости рассчитанных статистических параметров шероховатости участков исследуемой поверхности частиц меламина-формальдегида. Расчет данных параметров проводился на наборе из 30 различных частиц при каждом конкретном условии их экспозиции в плазме. Итоговое значение усреднялось по всей выборке.



**Рис. 55** Зависимости рассчитанного параметра средней шероховатости поверхности  $R(a)$  для сочетания плазмообразующий газ - частицы КДФ: Ar – MF-R, Ar-O<sub>2</sub> – MF-R, Ne – MF-R. (а) – значение абсолютной величины параметра; (б) – разность значений величины параметра относительно эталона.



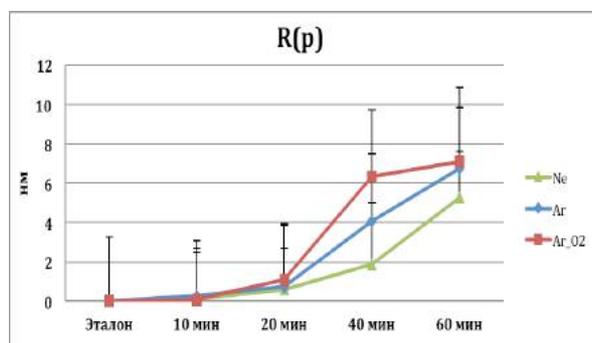
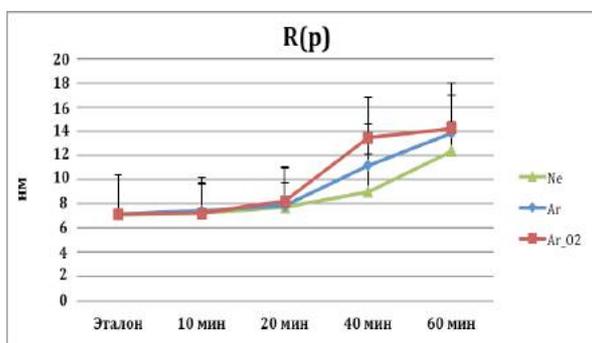
**Рис. 56** Зависимости рассчитанного параметра среднеквадратичной шероховатости поверхности  $R(q)$  для сочетания плазмообразующий газ - частицы КДФ: Ar – MF-R, Ar-O<sub>2</sub> – MF-R, Ne – MF-R. (а) – значение абсолютной величины параметра; (б) – разность значений величины параметра относительно эталона.



а)

б)

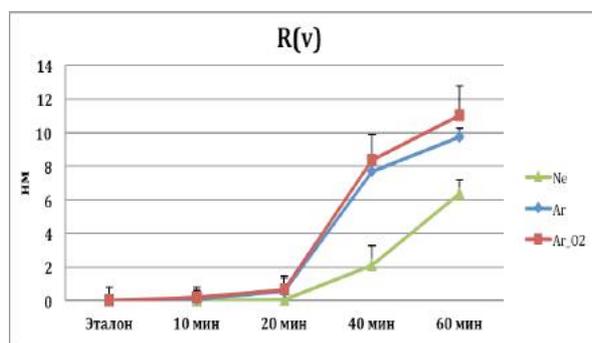
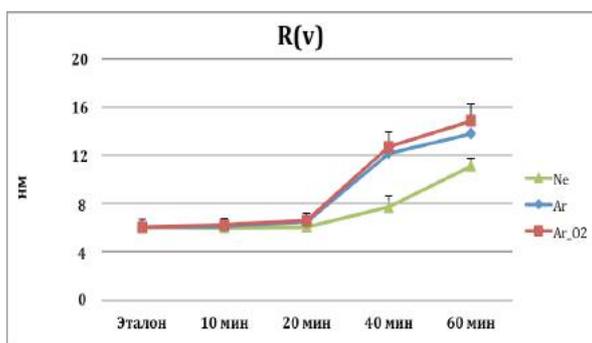
**Рис. 57** Зависимости рассчитанного параметра максимальной высоты профиля поверхности  $R(t)$  для сочетания плазмообразующий газ - частицы КДФ: Ar – MF-R, Ar-O<sub>2</sub> – MF-R, Ne – MF-R. (а) – значение абсолютной величины параметра; (б) – разность значений величины параметра относительно эталона.



а)

б)

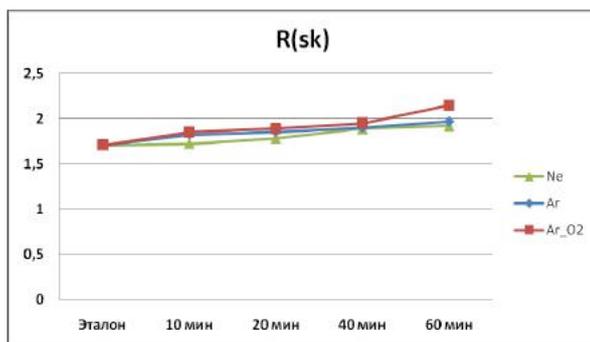
**Рис. 58** Зависимости рассчитанного параметра максимальной высоты пика профиля поверхности  $R(p)$  для сочетания плазмообразующий газ - частицы КДФ: Ar – MF-R, Ar-O<sub>2</sub> – MF-R, Ne – MF-R. (а) – значение абсолютной величины параметра; (б) – разность значений величины параметра относительно эталона.



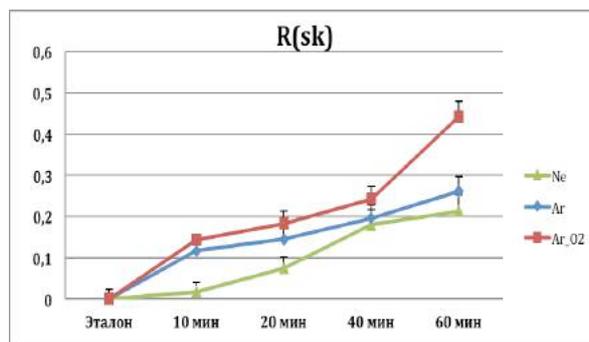
а)

б)

**Рис. 59** Зависимости рассчитанного параметра максимальной глубины впадины профиля поверхности  $R(v)$  для сочетания плазмообразующий газ - частицы КДФ: Ar – MF-R, Ar-O<sub>2</sub> – MF-R, Ne – MF-R. (а) – значение абсолютной величины параметра; (б) – разность значений величины параметра относительно эталона.

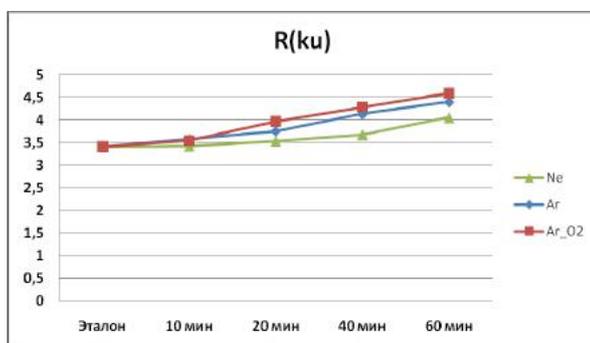


а)

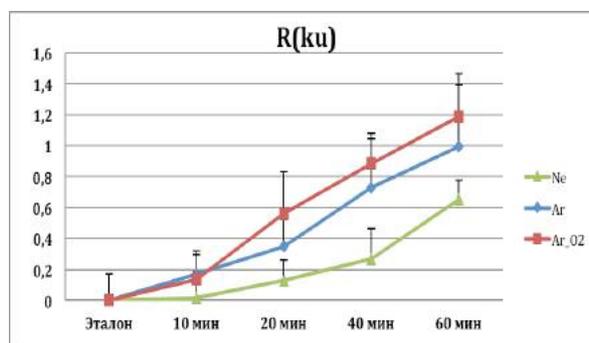


б)

**Рис. 60** Зависимости рассчитанного параметра асимметрии  $R(sk)$  для сочетания плазмообразующий газ - частицы КДФ: Ar – MF-R, Ar-O<sub>2</sub> – MF-R, Ne – MF-R. (а) – значение абсолютной величины параметра; (б) – разность значений величины параметра относительно эталона.



а)



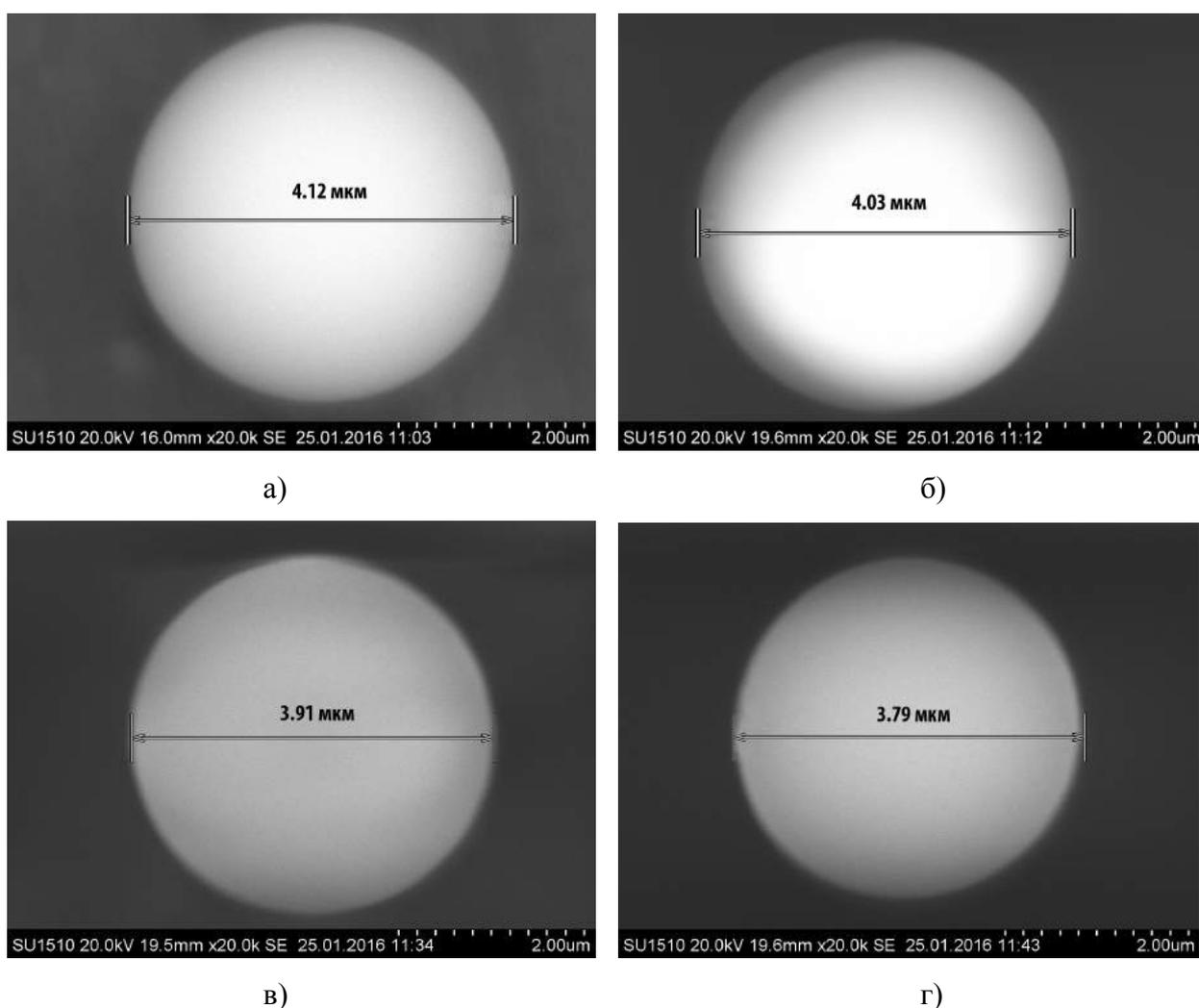
б)

**Рис. 61** Зависимости рассчитанного параметра эксцесса  $R(ku)$  для сочетания плазмообразующий газ - частицы КДФ: Ar – MF-R, Ar-O<sub>2</sub> – MF-R, Ne – MF-R. (а) – значение абсолютной величины параметра; (б) – разность значений величины параметра относительно эталона.

Из представленных графиков видно, что кривые зависимости параметров шероховатости поверхности частиц меламин-формальдегида от времени их экспозиции в определенном виде плазмообразующего газа очень похожи друг на друга. В целом характер поверхности имеет очень похожую структуру до 40 минут экспозиции в плазме, а при 40 и 60 минутах экспозиции заметны большие различия в шероховатостях поверхности частиц. Из всех приведенных выше параметров, наиболее полно характеризуют степень изрезанности профиля параметры асимметрии и эксцесса (Рис. 60, Рис. 61). Эти параметры являются безразмерными величинами. Из данных графиков видно, что наблюдается схожесть поведения кривых для газов аргона и смеси аргон-кислорода при различном времени экспозиции. Шероховатость поверхности частиц, экспонируемых в смеси газов аргон-кислорода не сильно отличается от параметров шероховатости частиц, экспонируемых в плазме аргона. Из этого следует, что вклад

примеси кислорода в газовой среде в такой пропорции не внес значительных изменений в структуру поверхности частиц в плазме (вклад оценивается пропорционально примеси кислорода на уровне  $\sim 10\%$ ). Однако, данный факт возможно учитывать для ускорения процессов модификации поверхностного рельефа частиц в условиях комплексной плазмы в дальнейшем.

Методами электронной микроскопии был оценен диаметр частиц меламин-формальдегида после экспозиции в плазме в течение 60 минут при различных видах плазмообразующего газа. Для измерения диаметра отбиралось по 20 частиц каждого образца (Рис. 62). Измерения показали, что после часа экспозиции размеры частиц уменьшились: в неоне на 70-90 нм, в аргоне на 190-230 нм, в смеси аргон-кислород на 290-350 нм.



**Рис. 62** Изменение диаметра частиц меламин-формальдегида после экспозиции в плазме в течение 60 минут: а) Эталон  $D = 4.12 \pm 0.09$  мкм, б) (Ne)  $D = 4.04 \pm 0.09$  мкм, в) (Ar)  $D = 3.91 \pm 0.1$  мкм, г) (Ar-O<sub>2</sub>)  $D = 3.79 \pm 0.2$  мкм.

### 3.2 Расчет параметров фрактальной размерности поверхности и значения реальной площади поверхности у исследуемых частиц меламина-формальдегида, входивших в состав УППС

При исследовании поверхностного рельефа любого материала часто встает задача расчета эффективной (реальной) площади поверхности. Наличие развитого рельефа поверхности приводит к увеличению фактической площади  $S_{fact}$ , которая может значительно превышать видимую (топологическую) площадь поверхности  $S_w$ . Данный параметр определяет, в первую очередь, контактные свойства материала для дальнейшего нанесения на обработанную поверхность различных веществ. При модификации материала в условиях комплексной плазмы эта задача является одной из главных. Так как поверхность, которую приобретает частица УППС, может более детально показать в каких условиях физико-химического взаимодействия с компонентами плазмы она находится. Вопрос расчета площади поверхности, а также ее более детальный анализ и характеристика, возможны при использовании математических методов фрактального анализа и расчета площади поверхностных неровностей. Данный подход широко используется при анализе изображений различных материалов и отличается на сегодняшний день большей достоверностью при расчете размеров поверхностных неровностей. Описание математического расчета фрактальной поверхности и площади реальной поверхности подробно изложено в статье. [119] Авторы работы применяют данную методику для расчета фрактальной поверхности эпитаксиального n-GaAs в локальном пределе. Данная методика расчета и измерения фрактальной размерности и эффективной площади поверхности может быть применена для расчета шероховатости поверхности частиц меламина-формальдегида, входивших в состав УППС в условиях комплексной плазмы.

Понятие фрактальной (дробной) размерности ( $D_f$ ), известное под названием размерности Хаусдорфа-Безиковича ( $D_h$ ), было введено французским математиком Бенуа Мандельбротом для измерения объектов, получивших название фрактальных. [120-122] Согласно определению Мандельброта, фрактал — это множество, размерность Хаусдорфа-Безиковича которого строго больше его топологической размерности. [119] Фрактальная размерность – это коэффициент, описывающий фрактальные структуры или множества на основе количественной оценки их сложности. В качестве фрактальных кластеров частиц меламина-формальдегида могут выступать поверхностные глобулы, которые обладают свойством самоподобия. Их агрегация и организация на поверхности формируют структуру, полностью соответствующую принципам фрактальности.

Предполагая, что исследуемая поверхность частиц является фрактальным объектом, можно использовать общие представления о фрактальных объектах для ее анализа. Согласно данным, приведенным в статьях [123-128], фрактальный объект можно охарактеризовать мерой множества  $M_d$  элементарных сегментов  $h(\delta)$  (элементов, точек), покрывающих (заполняющих) измеряемый объект:

$$M_d = N(\delta)h(\delta) = N(\delta)\gamma(d)\delta^d \quad (3.2)$$

Здесь  $N(\delta)$  — число элементов, необходимое для покрытия (заполнения) объекта поверхности;

$$h(\delta) = \gamma(d)\delta^d \quad (3.3)$$

– некоторая пробная функция, выполняющая роль измерительного масштаба множества;  $d$  – топологическая размерность ( $d = 1$  для прямой,  $d = 2$  для плоскости,  $d = 3$  для объема);  $\delta$  – коэффициент, удовлетворяющий условию  $\delta < 1$ . Для измерения с числом шагов сканирования, равным 512, значение  $\delta = 1/512$ . Величина  $\gamma(d)$  равна длине прямой, соединяющей концы измеряемого контура (одномерный случай), либо площади проекции измеряемой поверхности на плоскость (двумерный случай), либо объему, построенному на проекциях боковых поверхностей объема (трехмерный случай). В общем виде  $\gamma(d)$  можно представить как  $\gamma(d) = A$ . Для рассматриваемой нами поверхности параметр  $A$  равняется топологической площади просканированной площади поверхности частицы  $S_w$ . В общем случае:

$$h(\delta) = A\delta^d \quad (3.4)$$

При этом линейная длина измерительного масштаба  $l$  есть величина

$$l = \sqrt[d]{A\delta^d} = \delta\sqrt[d]{A} \quad (3.5)$$

В качестве характеристики измерительного масштаба для заданной площади может быть использован и безразмерный параметр  $\delta$ . С другой стороны, число элементов  $N(\delta)$ , заполняющих измеряемый объект, может быть представлено в виде [123]:

$$N(\delta) = \delta^{-D}, \quad (3.6)$$

где  $D$  – размерность Хаусдорфа-Безиковича (фрактальная размерность).

В результате выражение (3.2) преобразуется к виду:

$$M_d = N(\delta)\gamma(d)\delta^d = A\delta^{d-D} \quad (3.7)$$

Фактически  $M_d$  является мерой величины площади поверхности, измеряемого фрактального объекта  $S$ , и, следовательно, площадь поверхности можно представить в том же виде:

$$S = A\delta^{2-D} \quad (3.8)$$

Особенностью выражения (3.7) является то, что при уменьшении измерительного масштаба ( $\delta > 0$ ) оно дает два возможных результата для величины  $M_d$ , а именно

$$M_d = A\delta^{d-D} \xrightarrow{\delta \rightarrow 0} \begin{cases} 0 & \text{при } d > D \\ \infty & \text{при } d < D \end{cases} \quad (3.9)$$

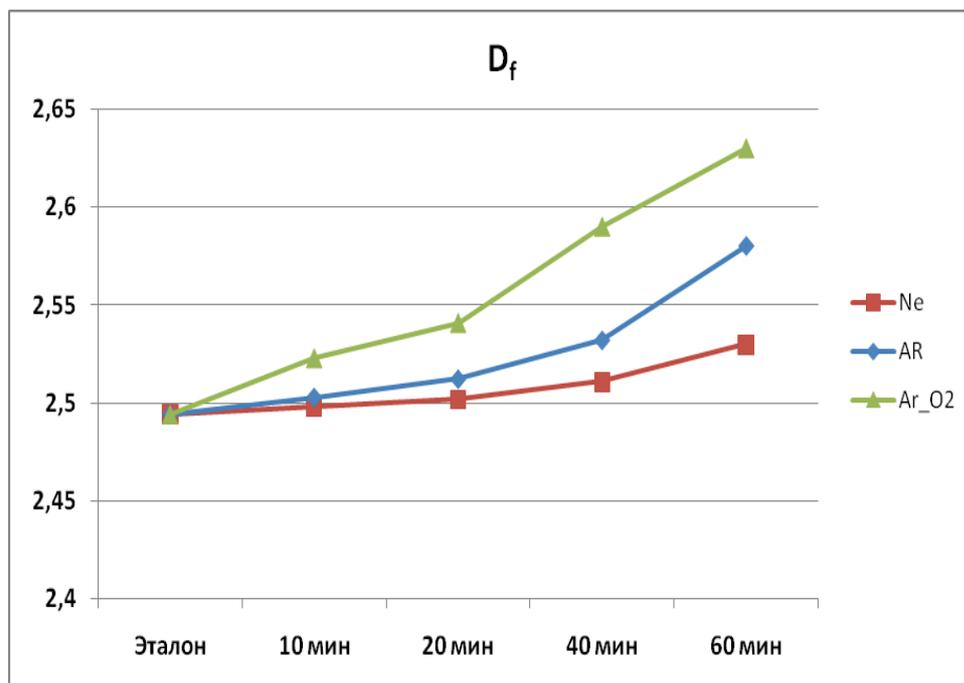
Это соотношение позволяет дать более строгое определение фрактальной размерности как критической размерности, при которой мера множества  $M_d$  изменяет свое значение с 0 на  $\infty$ . При  $d = D$  (т. е. при равенстве фрактальной и топологической размерности) значение меры  $M_d$  конечно и, как ожидается, равно площади  $A = S_w$  для двумерной поверхности (плоскости). Если же реальная поверхность является фрактальным объектом и, следовательно, ее площадь  $S > S_w$ , то, как следует из (3.7), фрактальная размерность  $D > 2$ .

Для фрактальной поверхности, согласно выражению (3.8), определенному значению  $\delta$  соответствует определенное значение площади поверхности  $S_{real}$ .

$$S_{real} = S_w\delta^{2-D_f} \quad (3.9)$$

Выражение (3.9) является основным для нахождения реальной площади участков поверхности частиц меламин-формальдегида с учетом всех шероховатостей.

С целью определения фрактальной размерности поверхности частиц меламин-формальдегида была проведена компьютерная обработка изображений с использованием программы Gwyddion. Фрактальный анализ поверхности проводился при помощи метода триангуляции поверхности. [120–123, 128] Вычисление значений фрактальной размерности проводилось путем усреднения по 30-ти изображениям фиксированного размера для каждого конкретного набора экспериментальных условий.



**Рис. 63** Зависимость фрактальной размерности ( $D_f$ ) рельефа поверхности частиц меламина-формальдегида от вида газа и времени экспозиции в плазме.

По результатам расчета фрактальной размерности рельефа поверхности частиц меламина-формальдегида при помощи формулы (3.9) удалось оценить реальную площадь поверхности, которую приобретают частицы после погружения в плазму в зависимости от длительности экспозиции и вида плазмообразующего газа. По рассчитанным данным фрактальной размерности и реальной площади поверхности исследованных участков частиц удалось оценить реальную площадь всей поверхности, которую приобретает частица после экспозиции в плазме при соответствующих условиях. Полученные результаты расчетов приведены в таблице 5. Значение реальной площади всей поверхности частицы рассчитывалось следующим образом: рассчитывалась площадь всей поверхности частицы по формуле  $S_{нов} = 4\pi R^2$  ( $S_{нов} = 53.29 \text{ мкм}^2$ , при  $R = 2.06 \pm 0.04 \text{ мкм}$ ), затем рассчитывалось количество исследованных площадей, которое может поместиться на всей площади и, путем экстраполяции рассчитанного результата реальной площади поверхности для конкретного участка частицы на всю площадь, удалось численно оценить реальную площадь ( $S_{MF-R}$ ) всей частицы меламина-формальдегида после ее экспозиции в плазме при каждом конкретном условии. Для частиц, проэкспонированных в плазме, учитывалась поправка для расчета всей площади поверхности ( $S_{нов}$ ) с учетом уменьшения их радиуса (Рис. 62).

**Таблица 5.** Рассчитанные параметры фрактальной размерности ( $D_f$ ), реальной площади поверхности участков частиц ( $S_{real}$ ), реальной площади всей поверхности частиц меламин-формальдегида (MF-R) ( $S_{MF-R}$ ) при значении видимой топологической площади ( $S_w = 4.00 \pm 0.05$  мкм<sup>2</sup>).

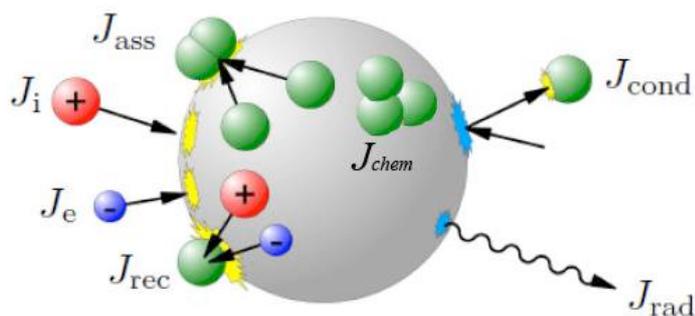
Вид плазмообразующего газа	Время экспозиции (мин)	$D_f$ ( $\pm 0.05$ )	$S_{real}$ (мкм <sup>2</sup> ) ( $\pm 7$ )	$S_{MF-R}$ (мкм <sup>2</sup> ) ( $\pm 140.00$ )
Эталон		2.49	87	1163
Ar	10	2.5	92	1228
Ar	20	2.51	97	1302
Ar	40	2.53	110	1436
Ar	60	2.58	149	1780
Ne	10	2.49	89	1191
Ne	20	2.5	92	1221
Ne	40	2.51	97	1291
Ne	60	2.53	109	1398
Ar-O <sub>2</sub>	10	2.52	104	1392
Ar-O <sub>2</sub>	20	2.54	116	1557
Ar-O <sub>2</sub>	40	2.59	158	1904
Ar-O <sub>2</sub>	60	2.63	203	2284

Как видно из расчетов, представленных в таблице 5, реальная площадь участков поверхности частиц намного превышает их топологическую площадь. Различие в данных параметрах возрастает со временем экспозиции частиц в плазме.

Расчет параметров морфологии поверхности определялся у относительно большого набора частиц для каждого конкретных условий экспозиции в плазме. Предполагая, что исследованные участки поверхности частиц отличались своей пространственной ориентацией, находясь в плазме, и при фиксации в клеящем составе их ориентация также была разной, можно говорить о возможности всестороннего увеличения эффективной площади поверхности частиц при их размещении в составе УППС в условиях комплексной плазмы. Рассчитанные параметры также позволяют предположить реальное распределение электрического потенциала на поверхности частиц и, как следствие, области локальной активации физико-химических реакций при экспозиции частиц в плазме в составе УППС. Отдельно стоит отметить, что частицы меламин-формальдегида в целом обладают свойствами эталонных объектов, как в плане размера, так и в плане поверхностного рельефа, поэтому данные о поверхностных свойствах частиц других материалов, размещаемые в составе УППС, могут быть сопоставлены с полученными, в рамках данной работы, результатами.

### 3.3 Оценка потоков энергии активных компонентов плазмы на поверхность частицы, приводящих к ее модификации. Расчет температуры поверхности пылевой частицы в плазме

Для интерпретации свойств поверхности и химических изменений в составе материала частиц, экспонируемых в условиях комплексной плазмы, важно знать значения потоков энергии активных компонентов плазмы, направленных на поверхность частицы, а также потоков энергии, уходящих от ее поверхности (Рис. 64).



**Рис. 64** Потоки энергии, направленные на поверхность частицы, а также уходящие от нее в плазме [133].

Общая плотность потока энергии ( $J_{in}$ ) на поверхность частицы можно записать в виде выражения:

$$J_{in} = J_e + J_i + J_{rec} + J_{ass} + J_{chem} \quad (3.10)$$

где  $J_e$ ,  $J_i$  – плотности потоков кинетической энергии электронов и ионов;  $J_{rec}$  – плотность потока энергии, которая выделяется при рекомбинации положительными ионами на поверхности частицы;  $J_{ass}$  – плотность потока энергии, которая выделяется при ассоциации газовой компоненты (например, атома кислорода (O)) в молекулу кислорода ( $O_2$ ) на поверхности частицы;  $J_{chem}$  – плотность потока энергии, которая выделяется при химической реакции между компонентами плазмообразующего газа и поверхностью частицы.

Энергетический вклад компонент  $J_e$  и  $J_i$  является следствием потоков электронов, ионов ( $j_e$ ,  $j_i$ ) на поверхность частицы из плазмы. Так как диаметр пылевой частицы ( $\sim 10^{-6}$  м) мал по сравнению с радиусом Дебая  $r_d$  ( $\sim 10^{-4}$  м) и длиной свободного пробега ионов и электронов  $\lambda$  ( $10^{-2}$  м), то к данным экспериментальным условиям экспозиции частиц в комплексной плазме может быть применена теория ограниченных орбит. [32, 132] Поток энергии электронов плотностью  $J_e$  для максвелловского распределения электронов по энергиям может быть рассчитан по следующей формуле:

$$J_e = n_e \sqrt{\frac{k_B T_e}{2\pi m_e}} \exp\left\{\frac{-eV_{\text{bias}}}{k_B T_e}\right\} 2k_B T_e \quad (3.11)$$

Плотность потока энергии ионов  $J_i$  может быть рассчитана по формуле:

$$J_i = n_i \sqrt{\frac{k_B T_i}{2\pi m_i}} \left\{1 + \frac{eV_{\text{bias}}}{k_B T_i}\right\} eV_{\text{bias}} \quad (3.12)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $T_i$ ,  $T_e$  – температуры электронов и ионов;  $n_e$ ,  $n_i$  – концентрации электронов и ионов в плазме;  $m_e$ ,  $m_i$  – масса электрона и иона;  $V_{\text{bias}}$  = потенциал поверхности частицы.

В случае частиц УППС, потоки электронов и ионов на их поверхности равны ( $j_e = j_i$ ), вследствие чего плотность потока энергии, выделенная при рекомбинации  $J_{\text{rec}}$  может быть рассчитана как:

$$J_{\text{rec}} = j_e (E_i - \varphi) \quad (3.13)$$

где  $E_i$  – энергия ионизации плазмообразующего газа (Табл. 6),  $\varphi$  – работа выхода. В наших условиях параметром  $\varphi$  можно пренебречь, из-за использования неметаллических частиц. В целом, в уравнение (3.13) должна быть также внесена поправка для учета разницы между энергией адсорбции ионов и энергией десорбции образовавшихся нейтральных атомов, но этот вклад является довольно низким в наших экспериментальных условиях [134].

**Таблица 6.** Физические параметры плазмообразующих газов

	$E_i$ , (eV)	$E_{\text{diss}}$ , (eV)	$c_p / c_v = \gamma$ (300K), [139]	$\alpha$ [139]	$m$ , кг ( $\times 10^{-26}$ )
Ar	15.7		1.66	0.95	6.64
O <sub>2</sub>	12.1	5	1.4	0.9	5.31
O	13.6				2.65
Ne	21.55		1.66	0.8	3.32

Плотность потока энергии при рекомбинации (ассоциации) атомов кислорода ( $J_{\text{ass}}$ ) может быть определена следующим выражением:

$$J_{\text{ass}} = \Gamma_{\text{O}} \frac{1}{2} n_{\text{O}} \sqrt{\frac{8k_B T_g}{\pi m_{\text{O}}}} E_{\text{diss}} \quad (3.14)$$

где  $\Gamma_o$  – вероятность объединения атомов кислорода (O) на поверхности частиц,  $T_g$  – температура газа,  $n_o$  – плотность атомов кислорода в газовой смеси,  $m_o$  – масса атома кислорода,  $E_{diss}$  – энергия диссоциации молекулы кислорода  $O_2$ . Параметр  $\Gamma_o$  зависит от распределения атомов кислорода на поверхности частицы и коэффициента прилипания. Для наших экспериментальных условий, значение  $\Gamma_o$  было принято равным 0.05. [135]

Плотность энергии экзотермической химической реакции (реакции горения) на поверхности частицы можно оценить по скорости травления  $r_p$  частицы, плотности материала меламин-формальдегида  $\rho$ , и значению средней удельной энтальпии сгорания  $h_{comb}$  материала:

$$J_{chem} = \dot{r} \rho h_{comb} \quad (3.15)$$

Важно отметить, что спектр поглощения меламин-формальдегида не совпадает с самыми мощными линиями спектра УФ излучения плазмообразующих газов, которые использовались в экспериментах, поэтому вклад УФ излучения в нашем случае небольшой и им можно пренебречь при расчетах энергетических потоков. [136-138] Лазерная подсветка пылевой структуры в момент наблюдения ППС также не вносит большого энергетического вклада в модификацию поверхности частиц и им тоже можно пренебречь.

Плотность потока энергии, уходящей от поверхности частицы ( $J_{out}$ ) состоит из таких компонентов как плотность потока энергии, передающейся окружающему газу путем теплопроводности ( $J_{th}$ ) и плотности потока энергии излучения, уходящего с поверхности частицы ( $J_{rad}$ ). Плотность потока энергии, уходящая с поверхности частицы в результате теплопроводности плазмообразующего газа, может быть рассчитана по следующей формуле [134]:

$$J_{th} = \frac{c_p/c_v + 1}{16(c_p/c_v - 1)} \frac{p}{\sqrt{T_g}} \sqrt{\frac{8k_B}{\pi m}} \alpha (T_p - T_g) \quad (3.16)$$

где  $c_p/c_v = \gamma$  – коэффициент Пуассона,  $m$  – масса молекулы газа,  $p$  – давление газа,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $\alpha$  – коэффициент аккомодации газа, показывающий степень температуры, которую приобретает атом плазмообразующего газа при взаимодействии с поверхностью частицы. Данный коэффициент имеет важное значение, так как не всегда атом и поверхность частицы переходят в тепловое равновесие.

Плотность потока излучения, уходящего с поверхности частицы (охлаждение) следует из закона Стефана-Больцмана и может быть рассчитана как:

$$J_{rad} = \epsilon \sigma (T_p^4 - T_g^4) \quad (3.17)$$

где  $\varepsilon$  – коэффициент излучения,  $\sigma$  – постоянная Стефана-Больцмана ( $\sigma = 5.67 \times 10^{-8}$  Ватт м<sup>-2</sup> К<sup>-4</sup>).

### 3.3.1 Плазма аргона и неона

Для плазмы аргона и неона выражение (3.10) будет состоять из плотности потоков энергии электронов ( $J_e$ ), ионов ( $J_i$ ) и рекомбинирующих ионов ( $J_{rec}$ ) на поверхности частицы. При этом вклад рекомбинационной составляющей будет доминировать над кинетической энергией взаимодействия электронов и ионов с поверхностью частицы. Вкладами энергий ассоциации и химических реакций на поверхности можно пренебречь в виду инертности плазмообразующих газов. В расчетах плотности потоков энергии температура ионов принималась равной комнатной температуре – 300 К, температура электронов составляла – 3 эВ, концентрации электронов для плазмы аргона и неона в экспериментах составляли –  $3.7 \cdot 10^{15}$  м<sup>-3</sup> и  $2.1 \cdot 10^{14}$  м<sup>-3</sup> соответственно. Концентрации ионов для обоих газов считались равными концентрации электронов. Значение потенциала поверхности частицы ( $V_{bias}$ ) было оценено по теории ограниченных орбит [32] 7.5 В для плазмы аргона и 16.3 В для плазмы неона.

Для расчета уходящей энергии с поверхности частиц в формулах (3.16) и (3.17) принималось значение константы  $\gamma$  равное 1.66 и температуры ( $T_g$ ) = 300 К для обоих газов. Температура поверхности частиц рассчитывалась из условия равенства входящих и исходящих потоков энергии на поверхности и составила 330 К для плазмы аргона и 309 К для плазмы неона, погрешность расчетов составила  $\pm 5$  К. Значение коэффициента излучения ( $\varepsilon$ ) для меламин-формальдегида принималось равным 0.9. [140]

Рассчитанные значения потоков энергии на поверхности частицы в плазме аргона и неона представлены в таблице 7. Оценки плотностей потоков энергии проведены с точностью до двух значащих цифр. Значения суммарной энергии ионов (кинетическая энергия и энергия рекомбинации) в экспериментах составила 23.2 эВ для плазмы аргона и 37.93 эВ для плазмы неона соответственно.

В оценке энергетических потоков на поверхность пылевой частицы учтены метастабильные и резонансные атомы плазмообразующего газа, которые также могут оказывать влияние на поверхностные свойства. Концентрация таких атомов, как правило, высока, однако их поток на поверхность частицы мал по сравнению с потоком ионов и определяется геометрическим сечением пылевой частицы. Плотность потока метастабильных атомов можно рассчитать по следующей формуле:

$$J_m = \frac{\sum_i n_{mi} E_{mi} v}{4} \quad (3.18)$$

где  $n_{mi}$ ,  $E_{mi}$  – концентрация и энергия метастабильных и резонансных атомов на определенном уровне,  $v$  – скорость метастабильных и резонансных атомов в плазме.

Проведенные численные оценки показали следующие значения для плазмы неона (уровни  $^3P_0$ ,  $^3P_1$ ,  $^3P_2$ ,  $^1P_1$ ) –  $J_m = 1.3$  Ватт/м<sup>2</sup>, при значениях средней энергии уровня  $E_m=16.7$  эВ и концентрации  $n_m = 35 \times 10^{16}$  м<sup>-3</sup> [142]. Для плазмы аргона (уровни  $^3P_0$ ,  $^3P_1$ ,  $^3P_2$ ,  $^1P_1$ ) –  $J_m = 5.1$  Ватт/м<sup>2</sup> при значениях средней энергии уровня  $E_m=11.7$  эВ и концентрации  $n_m = 27 \times 10^{15}$  м<sup>-3</sup> [142]. Значения плотности потоков энергии метастабильных атомов в плазме аргона и неона малы, по сравнению с другими энергетическими потоками, поэтому их можно не учитывать.

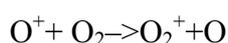
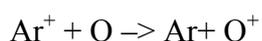
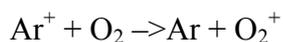
**Таблица 7.** Рассчитанные значения потоков энергий на поверхности частицы в плазме аргона и неона.

	$J_e$ , (Ватт/м <sup>2</sup> )	$J_i$ , (Ватт/м <sup>2</sup> )	$J_{rec}$ , (Ватт/м <sup>2</sup> )	$J_{in}$ , (Ватт/м <sup>2</sup> )	$J_{th}$ , (Ватт/м <sup>2</sup> )	$J_{rad}$ , (Ватт/м <sup>2</sup> )	$J_{out}$ , (Ватт/м <sup>2</sup> )
<b>Аргон</b>	97	122	251	<b>470</b>	270	200	<b>470</b>
<b>Неон</b>	43	47	60	<b>150</b>	100	50	<b>150</b>

### 3.3.2 Плазма смеси аргон-кислород

Для плазмы смеси газов аргона и кислорода при соотношении 90% – 10% в дополнение к плотностям потоков энергии  $J_e$ ,  $J_i$ ,  $J_{rec}$ ,  $J_{th}$ ,  $J_{rad}$  были оценены плотности потоков энергии за счет ассоциации молекул кислорода на поверхности пылевой частицы ( $J_{ass}$ ) и за счет ее поверхностных химических реакций частицы ( $J_{chem}$ ).

При добавке кислорода в разряде происходит нейтрализация ионов аргона с образованием ионов кислорода (молекулярных и атомарных), в результате концентрация ионов аргона уменьшается:



В работе [141] показано, что в радиочастотном разряде при доле кислорода 10% в смеси с аргонем концентрация ионов аргона падает примерно в 10 раз. Поток положительных ионов в такой смеси создают в основном ионы молекулярного кислорода, поскольку их концентрация с учетом реакций нейтрализации аргона и атомарного кислорода значительно больше ионов аргона и атомарного кислорода. Отрицательные

ионы  $O_2^-$ ,  $O^-$ , не достигают поверхности частиц, так как их температура намного меньше температуры электронов, вследствие чего вкладом отрицательных ионов в процессе зарядки поверхности можно пренебречь. Из-за высокой концентрации отрицательных ионов в плазме смеси данных газов, концентрация электронов невелика, что сказывается на поверхностном потенциале пылевой частицы, который также уменьшается по сравнению с условиями экспозиции в плазме спектрально чистого аргона или неона.

Кислородная часть смеси фактически трансформирует плазму из электрон-ионной плазмы (в чистом аргоне или неоне –  $e$ ,  $Ar^+$ ;  $e$ ,  $Ne^+$ ) в ион-ионную плазму, в которой основными ионами являются ионы кислорода  $O^+$  и  $O_2^+$ , а электронная часть сильно подавлена [141]. Важным фактором является быстрота протекания реакции перезарядки иона аргона на молекуле кислорода  $Ar^+ + O_2 \rightarrow Ar + O_2^+$ . Обратная реакция практически ингибирована при комнатной температуре из-за большой разницы между потенциалом ионизации аргона и молекулярного кислорода, а также химической реакции диссоциативного прилипания электрона к молекуле кислорода  $O_2 + e \rightarrow O^- + O + e$  [141].

Для расчетов плотности потоков энергии на поверхность пылевой частицы использовались следующие параметры:  $n_{O_2}^+ = 15.2 \times 10^{15} \text{ м}^{-3}$  [141],  $V_{bias} = 1.5 \text{ эВ}$ ,  $T_i = 300 \text{ К}$ . Плотность потока электронов и ионов рассчитывалась из соотношения равенства потоков отрицательных и положительных зарядов на поверхности частицы в стационарных условиях. Расчет уходящего потока энергии с поверхности частицы, передающейся окружающему газу путем теплопроводности ( $J_{th}$ ), рассчитывался отдельно для кислорода и аргона, а затем суммировался.

Для расчета плотности потока энергии при ассоциации атомов кислорода брались значения параметров  $\Gamma_o = 0.1$ ,  $m_o = 26.7 \times 10^{-27} \text{ кг}$ . Концентрация атомов кислорода составляла  $n_o = 8.7 \times 10^{19} \text{ м}^{-3}$ . Для расчета плотности потока энергии поверхностных химических реакций скорость травления материала частицы составила значение  $r_p = 1.6 \times 10^{-5} \text{ м/с}$ , плотность материала меламин-формальдегида  $\rho = 1.5 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$ , и значение средней удельной энтальпии сгорания  $h_{comb}$  материала равна  $2.16 \times 10^4 \text{ кДж/кг}$ .

Рассчитанные значения плотности потоков энергии для данной смеси плазмообразующих газов представлены в таблице 8. В связи с малой точностью ряда расчетных параметров аргон-кислородной плазмы, оценки плотностей потоков энергии проведены с точностью до одной значащей цифры. В результате расчетов температура поверхности частицы составила  $324 \pm 10 \text{ К}$ . Значения суммарной энергии ионов (кинетическая энергия и энергия рекомбинации) составила  $15.1 \text{ эВ}$ .

**Таблица 8.** Рассчитанные значения плотности потоков энергии на поверхности частицы в плазме смеси аргона-кислорода (90% - 10%)

	$J_e,$ (Ватт/м <sup>2</sup> )	$J_i,$ (Ватт/м <sup>2</sup> )	$J_{rec},$ (Ватт/м <sup>2</sup> )	$J_{ass}$ (Ватт/м <sup>2</sup> )	$J_{chem}$ (Ватт/м <sup>2</sup> )	$J_{in},$ (Ватт/м <sup>2</sup> )	$J_{th},$ (Ватт/м <sup>2</sup> )	$J_{rad},$ (Ватт/м <sup>2</sup> )	$J_{out},$ (Ватт/м <sup>2</sup> )
<b>Ar-O<sub>2</sub></b>	128	30	200	3	2	<b>363</b>	216	147	<b>363</b>

Из проведенных расчетов видно, что наибольшие значения плотностей потоков энергии взаимодействия компонентов плазмы с поверхностью пылевых частиц возникают в плазме аргона. При данных условиях экспозиции достигается наивысшая температура поверхности частицы (330 К). Добавка кислорода в смеси газов аргон-кислорода принципиально меняет состав и транспортные свойства плазмы, преобразуя ее из электрон-ионной в ион-ионную. Вместе с тем значение температуры поверхности пылевой частицы в плазме смеси аргон-кислорода не увеличилось, значение суммарной энергии ионов также не возрастает, вследствие чего можно предположить, что развитый рельеф поверхности достигается в основном за счет химических реакций и процессов ассоциации атомов кислорода на поверхности пылевой частицы. Наименьшие значения плотностей потоков энергии и максимальное значение суммарной энергии ионов (кинетическая энергия и энергия рекомбинации) возникают в плазме неона, что отражается на степени модификации поверхностной структуры частиц при данных условиях экспозиции.

Таким образом, происходит уменьшение размеров частиц и изменение морфологии их поверхности (увеличение шероховатостей поверхности, изменение размеров поверхностных глобул) в результате взаимодействия с активными компонентами плазмы. Возможность такого взаимодействия подтверждается приведенными в данном разделе расчетами потоков энергии и температуры поверхности, которую приобретают частицы, находясь в плазме. Для уточнения того, какие именно химические элементы или соединения удаляются с поверхности частиц и выходят в плазму, мы провели исследования состава газовой среды комплексной плазмы методом масс-спектрометрии, а также анализ состава и структуры образцов частиц методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. Результаты этих измерений представлены в следующих главах.

## ГЛАВА 4

### Масс-спектрометрические исследования состава газовой среды комплексной плазмы

#### 4.1 Методика проведения масс-спектрометрических исследований

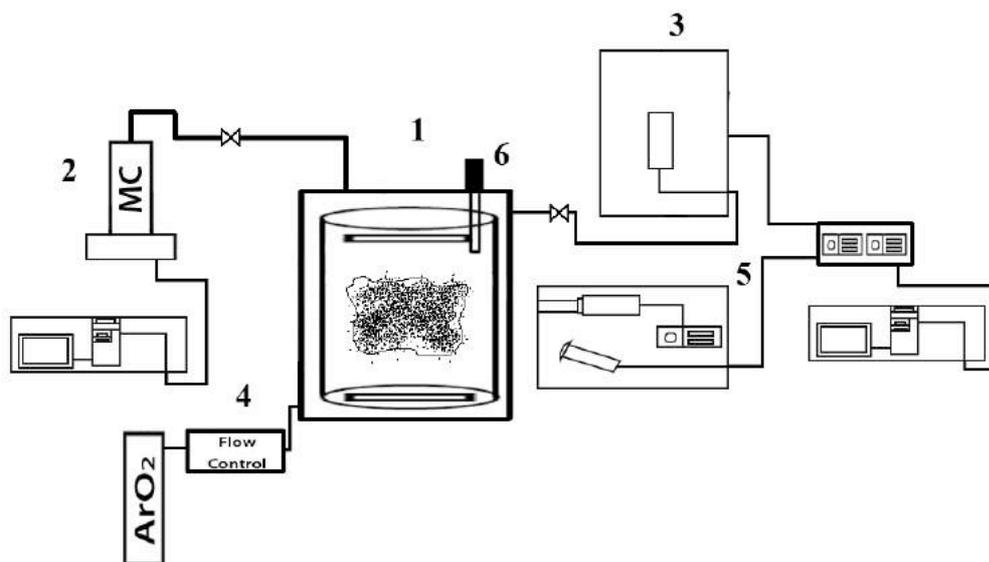
Как было отмечено в предыдущих главах, в настоящее время для исследования УППС, в том числе и в экспериментах, которые проводятся в условиях микрогравитации на международной космической станции (Плазменный кристалл – 3<sup>+</sup>, Плазменный кристалл - 4), часто применяют частицы, изготовленные из вещества меламина-формальдегида. Существующая сегодня технология позволяет изготавливать частицы из данного материала с аттестованными одинаковыми размерами. Разброс величины диаметра таких частиц может составлять сотые доли микрометра.

Масс-спектрометрические (МС) исследования широко применяются для анализа газовой среды в реактивной плазме (метан, ацетилен, аргон-ацетилен и др.) при формировании в них частиц за счет химических реакций синтеза [143-145]. Однако, опубликованных данных об исследованиях состава газовой среды и его изменений в период наблюдения УППС в неактивной плазме (Ar, Ar-O<sub>2</sub>, Ne и др.) крайне мало. Важно знать, как происходит деструкция частиц, составляющих УППС, какова доля материала с их поверхности попадает в газовую среду, и как при этом могут меняться характеристики разряда.

Цель данной части работы заключалась в проведении дополнительных экспериментальных исследований по анализу состава газовой среды комплексной плазмы с частицами меламина-формальдегида методами масс-спектрометрии. Исследования проводились путем сравнения состава газовой среды без присутствия частиц в газоразрядной камере и после их инъекции в рабочий объем плазмы. Важно отметить, что масс-спектрометрические исследования проводились в момент когда частицы образовывали УППС, а не находились на стенках или основании камеры.

Экспериментальная база данной части исследований отличалась от той на которой были проведены эксперименты по исследованию поверхностной модификации макрочастиц УППС. Главной задачей являлось создание условий, при которых концентрация частиц в рабочем объеме плазмы была максимальной. Чтобы достичь данного параметра, в экспериментах использовались частицы меламина-формальдегида размеры которых составляли  $D=1.31 \pm 0.07$  мкм.

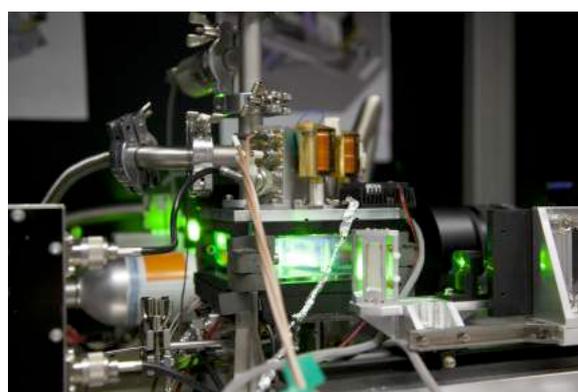
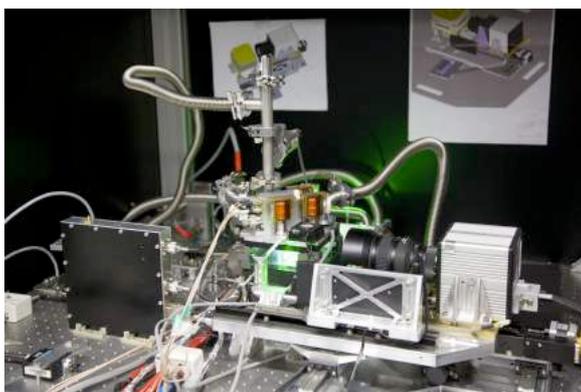
Экспериментальная установка (Рис. 65) состояла из газоразрядной камеры, куда в определенный момент времени из специального устройства (диспенсера) инжектировались частицы MF-R (см. Табл. 9).



**Рис. 65** Схема экспериментальной установки.

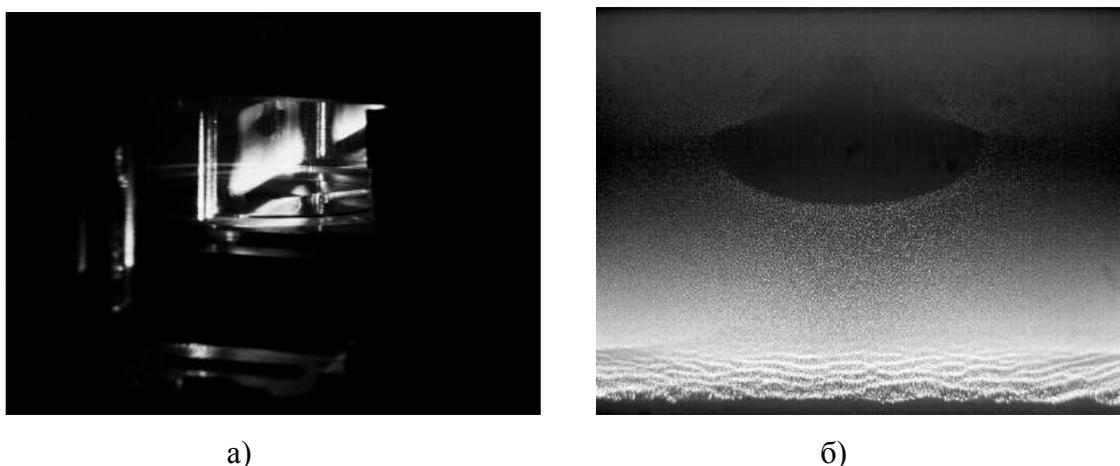
(1 – газоразрядная камера; 2 – масс-спектрометр с управляющим компьютером; 3 – система откачки камеры; 4 – система подачи газа; 5 – система видео наблюдения и регистрации частиц в разряде; 6 – диспенсер).

В отличие от исследований по изучению поверхностных свойств макрочастиц УППС, в экспериментах по масс-спектрометрии пылевой плазмы использовалась газоразрядная камера с горизонтальными электродами (Рис. 66). Сама камера была изготовлена из алюминия и имела размеры - 140 x 140 x 70 мм. Диаметр стальных электродов составлял 60 мм. Горизонтальные окна выполнены из стекла толщиной 3 мм.



**Рис. 66** Экспериментальная газоразрядная камера для исследований масс-спектрометрических исследований состава газовой среды комплексной плазмы.

Образовавшиеся внутри камеры упорядоченные плазменно-пылевые структуры (Рис. 67) подсвечивались «лазерным ножом» и визуальнo контролировались с помощью скоростной видеокамеры.



**Рис. 67** Упорядоченные плазменно-пылевые структуры внутри газоразрядной камеры. (а) – вид вертикального среза УППС в газоразрядной камере; (б) – изображение вертикального среза УППС, сделанного скоростной видеокамерой.

При проведении эксперимента, система видеоконтроля позволяла в реальном времени просканировать весь объем камеры и оценить на сколько он заполнен частицами. Скорость потока газа через газоразрядную камеру контролировалась автоматически при помощи специального контроллера потока газа, который, в свою очередь, управлялся программными средствами и отдельным автоматическим клапаном, регулирующим откачку газа из камеры. В экспериментах использовалась смесь газов аргона и кислорода в следующем процентном соотношении: 90%-Ar, 10%-O<sub>2</sub>. Контроль параметров газового разряда (см. Табл. 9) осуществлялся автоматически при помощи программных средств и специального блока управления и сопряжения.

**Таблица 9.** Основные параметры эксперимента

Разряд	радиочастотный разряд (RF)
Частицы	меламин-формальдегид (MF-R) (код MF-R-S1186) диаметр $D = 1.31 \pm 0.07$ мкм
Газ	Готовая смесь Ar-O <sub>2</sub> (90%-Ar, 10%-O <sub>2</sub> )
Проток газа (sccm)	0.08
Прикладываемая мощность разряда (W)	~ 1.6
Давление в камере (mbar)	0.36
Давление в масс-спектрометре (mbar)	$1.5 \times 10^{-5}$
Время измерений (мин)	60

Масс-спектрометр подключался непосредственно к камере при помощи вывода с перекрывающим клапаном. Прибор имел отдельную откачку и управлялся при помощи специальных программных средств и блока сопряжения с компьютером. В экспериментах использовался масс-спектрометр фирмы Microvision, модель Microvision Plus. Основные технические характеристики масс-спектрометра представлены в таблице 10.

Важно отметить, что для масс-спектрометра данной модели давление анализируемого газа внутри прибора не должно превышать величину  $10^{-4}$  mbar, в противном случае велика вероятность выхода из строя накаливаемого катода. Исходя из этого в проводимых экспериментах величина внутреннего давления газа в масс-спектрометре не превышала значения  $3 \times 10^{-5}$  mbar. Эти значения позволили достичь максимума чувствительности при измерениях с использованием данного прибора.

**Таблица 10.** Основные технические характеристики масс-спектрометра Microvision Plus.

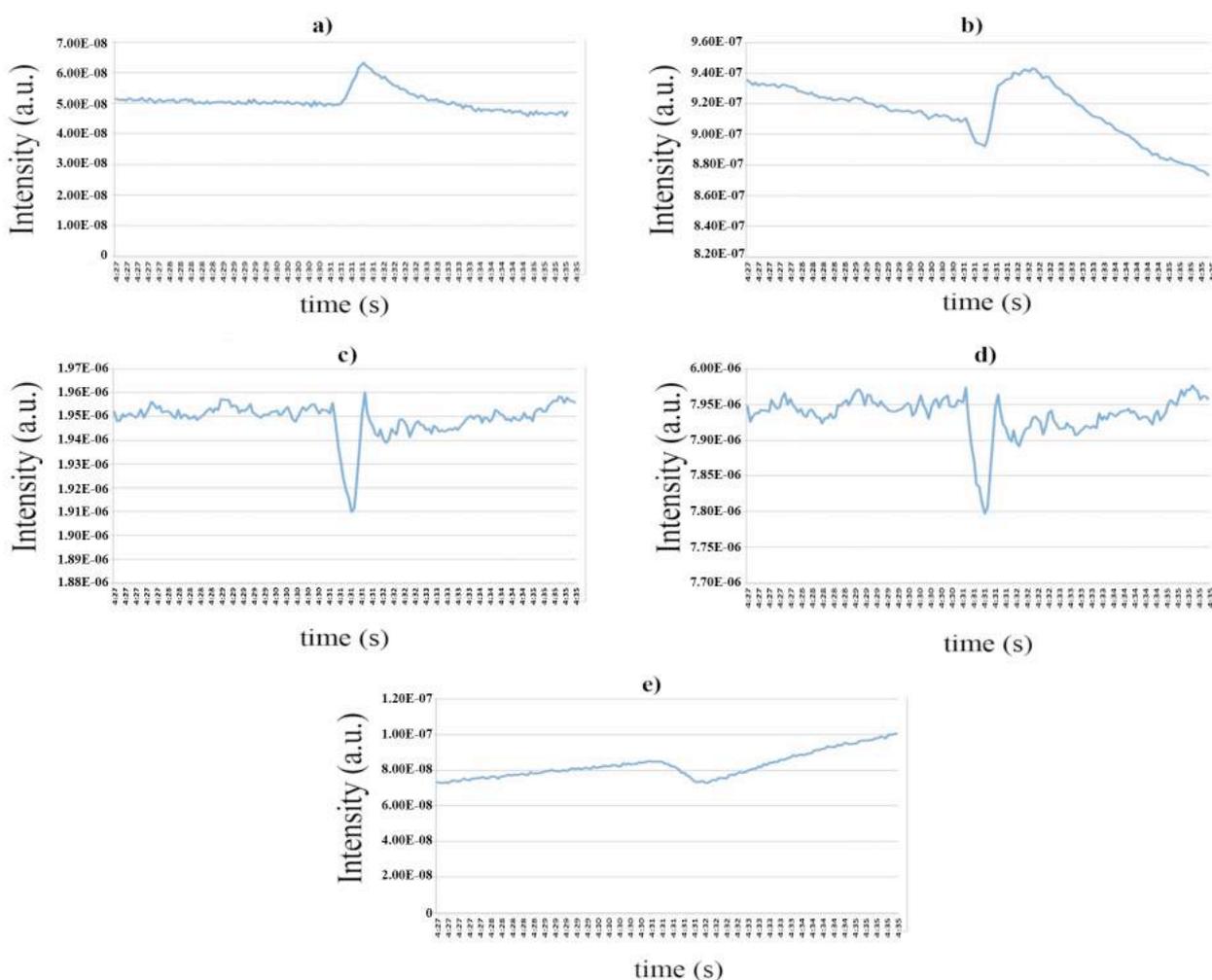
Диапазон измеряемых масс	1-100 а.е.м., 1-200 а.е.м., 1-300 а.е.м. - стандартное исполнение 1-100 а.е.м. - высокоточное стандартное исполнение
Детектор	чаша Фарадея и УВЭ с канальной пластиной
Максимальное рабочее давление	$7.5 \times 10^{-5}$ Torr ( $1 \times 10^{-4}$ mbar)
Минимальное определяемое парциальное давление	$3.8 \times 10^{-14}$ Torr ( $5 \times 10^{-14}$ mbar)
Стабильность	$\pm 0.1$ а.е.м. за 8 часов работы при постоянной температуре окружающей среды
Разрешение	менее 10% между пиками с равными высотами по всему диапазону измеряемых масс

Перед каждым измерением камера несколько раз откачивалась и подвергалась тренировке путем прожига радиочастотным разрядом плазмы при максимальной мощности на протоке газа. Это делалось с целью удаления различных примесей и соединений, которые могли возникнуть в период долгой откачки. Масс-спектрометр также включался заблаговременно перед каждым измерением с целью прогрева накаливаемого катода. Сами измерения проводились в несколько этапов. На первом этапе анализировалась газовая среда камеры без частиц. Время измерений составляло 1 час. За это время снимался непрерывный масс-спектр состава газовой среды.

На втором этапе проводился масс-спектрометрический анализ газовой среды с частицами в плазме смеси Ar-O<sub>2</sub>. Сами измерения начинались с того момента, как была

сформирована пылевая структура с максимальным числом частиц. Время от включения разряда до начала измерений составляло не более 1 минуты. Размеры пылевой структуры контролировались в режиме реального времени при помощи скоростной видеокамеры. Время измерения составило также 1 час.

Важно отметить, что в предварительных экспериментах было установлен факт, при котором за время равное трем часам экспозиции частиц в плазме при тех же условиях они полностью выгорали, поэтому в период проведения данного эксперимента было произведено несколько инъекций частиц через каждые 40 минут. Это было важно для поддержания необходимого объема вещества внутри камеры. Момент вброса новой партии частиц очень хорошо виден на снятом масс-спектре. (Рис. 68 )



**Рис. 68** Момент вброса новой партии частиц при непрерывном сканировании масс-спектра разряда плазмы с УППС: а) масса 2 ( $H_2^+$ ), б) масса 28 ( $CO^+$ ,  $C_2H_4^+$ ); в) масса 20 ( $Ar^{2+}$ ); д) масса 40 ( $Ar^+$ ); е) масса 32 ( $O_2^+$ ).

Химическая формула и структура материала частиц, используемых в экспериментах, представлена на рисунке 39 в главе 2. В таблице 11 приведены основные

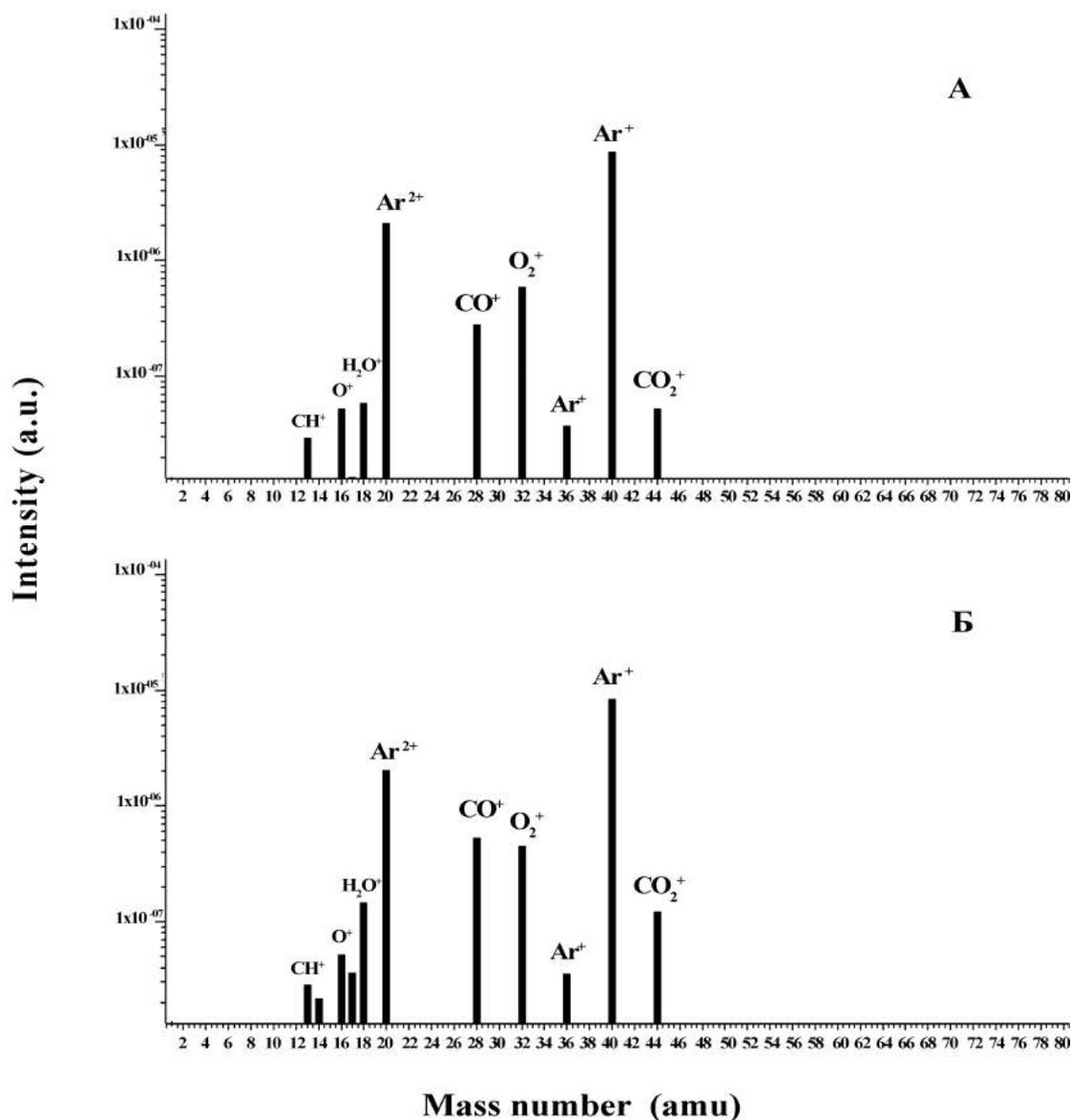
химические связи и их свойства в соединении меламина-формальдегида, некоторые из которых могут быть разорваны в результате физико-химических реакций в плазме. Химическая связь характеризуется двумя важными параметрами - энергией и длиной. Мерой прочности связи служит энергия, затрачиваемая на разрушение химической связи, или выигрыш в энергии при образовании соединения из отдельных атомов ( $E_{св}$ ). Длина связи – это расстояние между ядрами химических элементов в том или ином соединении. Длина связи и ее энергия антибатны: чем больше длина связи, тем меньше ее энергия.

**Таблица 11.** Основные химические связи и их свойства в соединении меламина-формальдегида. [153]

Связь	Тип соединения	Длина связи (нм)	Энергия связи по Полингу-Сыркину (кДж/моль), (эВ)	Энергия связи по Котреллу (кДж/моль), (эВ)
C-H	парафины, олефины, ацетиленовые, бензольное кольцо	0.109	357.98 (3.7)	378.6 (3.9)
C – N	амины, нитропарафины	0.147	223.8 (2.32)	232.2 (2.4)
C = N	нитрилы	0.115	672 (6.9)	
C-O	алдегиды	0.123	628 (6.5)	665 (6.8)
N-H	амины	0.101	348.5 (3.6)	352.7 (3.7)

#### 4.2 Результаты исследований

На рисунке 69 представлен масс-спектр состава газовой среды аргон-кислородной плазмы без частиц. Анализ газовой среды проводился непрерывно в течении двух часов до значения 80 атомной массы (из 200 возможных), что позволило более динамично следить за изменениями в составе газовой среды внутри камеры. При этом давление в масс-спектрометре составляло постоянную величину  $1.5 \times 10^{-5}$  mbar. Данная величина и ее постоянство позволили сравнивать интенсивность различных масс в каждом отдельном спектре. Пики интенсивностей масс построены в логарифмической шкале. Погрешность измерения парциального давления оценивается разностью давлений ионов аргона  $Ar^+$  ( $m/e = 40$  а.е.м.) в период измерения и составляет  $\pm 0.29 \times 10^{-6}$  для экспериментов с частицами и  $\pm 0.13 \times 10^{-6}$  в отсутствии них. Относительная погрешность измерений парциальных давлений оценивается на уровне 7%.



**Рис. 69** Масс-спектр Ar-O<sub>2</sub> плазмы без частиц.  
(А) - в начальный момент времени, (Б) - через 1 час экспозиции.

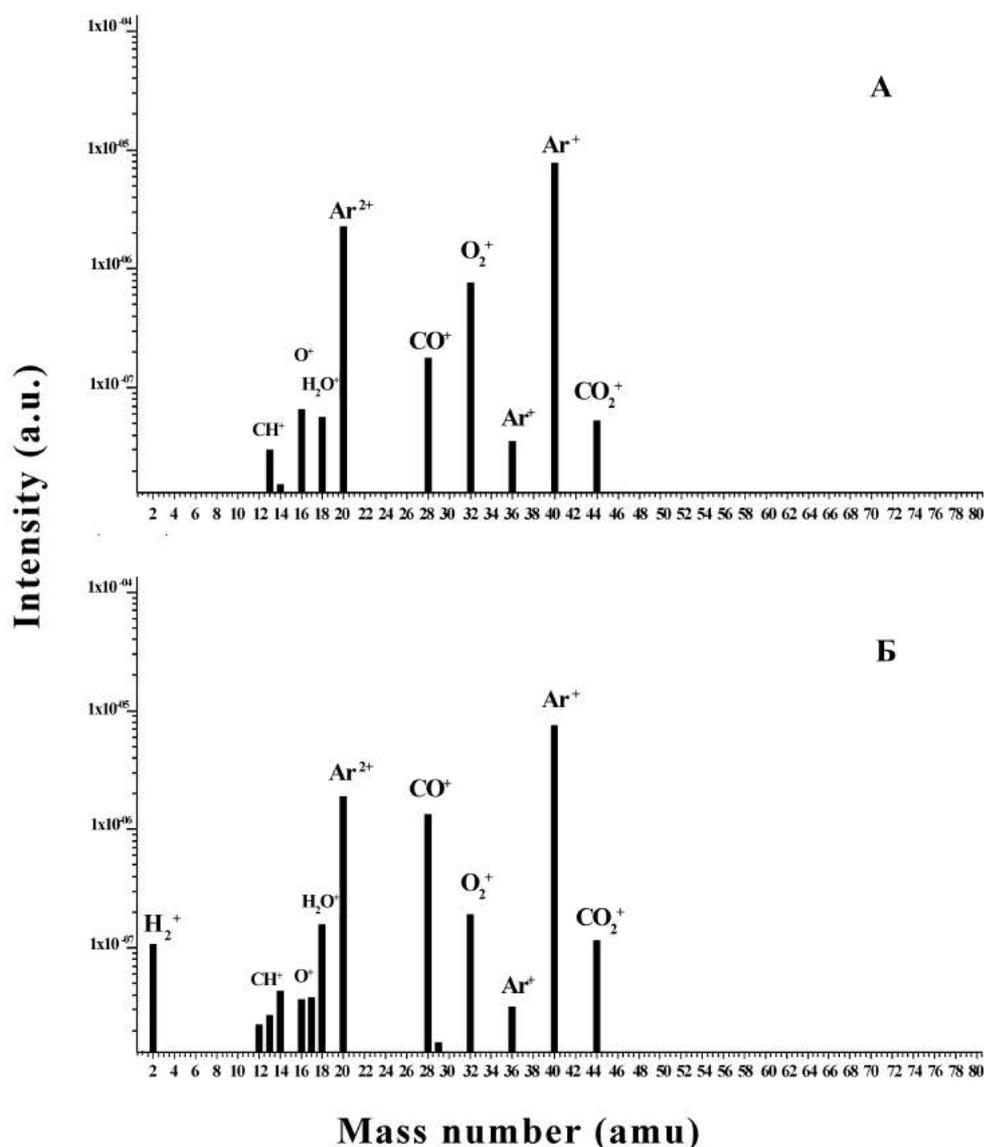
При отсутствии частиц в камере, спектр газовой среды состоит из Ar ( $m/e = 40$ , 20, 36 а.е.м., последние два являются двукратно ионизованным аргоном и изотопом аргона) и других компонентов (см. Табл. 12). Также в данном спектре присутствуют примеси, которые, как правило, осаждаются на стенках и стеклах камеры в виде пленок и паров: десорбированные пары воды ( $H_2O^+ : m/e = 18$  а.е.м., компонента  $OH^+ : m/e = 17$  а.е.м. интенсивность пика которой возрастает в 2.7 раза за два часа наблюдений), оксид углерода ( $CO^+ : m/e = 28$  а.е.м.,  $CO_2^+ : m/e = 44$  а.е.м.) и кислорода ( $O_2^+ : m/e = 32$  а.е.м.,  $O^+ : m/e = 16$  а.е.м.). Так же в спектре присутствуют компоненты С-Н соединений ( $CH^+ : m/e = 13$  а.е.м., компонента  $CH_2^+ : m/e = 14$  а.е.м. возрастает в 1.1 раза за два часа наблюдений). Стоит отметить, что величина интенсивности пика водорода  $H_2^+$  в данных измерениях

имела очень маленькую величину и за 1 час измерений не превысила значение -  $1 \times 10^{-8}$  mbar.

**Таблица 12.** Динамика изменений основных пиков масс в спектре газовой среды аргон-кислородной плазмы без частиц внутри камеры за 1 час экспозиции.

m/e	вещество	значение парциального давления вещества t = 0 (ч.) ( $\pm 7\%$ )	значение парциального давления вещества t = 1 (ч.) ( $\pm 7\%$ )
13	CH <sup>+</sup>	$3.00 \times 10^{-8}$	$2.84 \times 10^{-8}$
14	CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$1.93 \times 10^{-8}$	$2.21 \times 10^{-8}$
16	CH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , O <sup>+</sup>	$4.83 \times 10^{-8}$	$5.08 \times 10^{-8}$
17	OH <sup>+</sup>	$1.30 \times 10^{-8}$	$3.48 \times 10^{-8}$
18	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	$5.31 \times 10^{-8}$	$1.43 \times 10^{-7}$
20	Ar <sup>2+</sup>	$2.06 \times 10^{-6}$	$2.01 \times 10^{-6}$
28	CO <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$4.29 \times 10^{-7}$	$5.27 \times 10^{-7}$
32	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$4.98 \times 10^{-7}$	$4.48 \times 10^{-7}$
36	Ar <sup>+</sup>	$3.67 \times 10^{-8}$	$3.54 \times 10^{-8}$
40	Ar <sup>+</sup>	$8.47 \times 10^{-6}$	$8.30 \times 10^{-6}$
44	CO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$7.26 \times 10^{-8}$	$1.19 \times 10^{-7}$

На рисунке 70 представлен масс-спектр состава газовой среды аргон-кислородной плазмы после инъекции в нее частиц. В таблице 13 приведен список наблюдаемых в данном спектре масс и их интенсивность в начальный момент времени эксперимента, когда была сформирована УППС и через 1 час ее экспозиции в плазме.



**Рис. 70** Масс-спектр Ar-O<sub>2</sub> плазмы с частицами меламина-формальдегида. (А) - в начальный момент времени, (Б) - через 1 час экспозиции.

По сравнению со спектром масс без частиц в плазме, в данном спектре можно отметить присутствие новых пиков, интенсивность которых не была столь высока ранее: водород ( $\text{H}_2^+$  :  $m/e = 2$  а.е.м.), углерод ( $\text{C}^+$  :  $m/e = 12$  а.е.м.), этила ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$  ( $\text{C}_2\text{H}_5^+$ ):  $m/e = 29$  а.е.м. ) [146-149]. Также стоит отметить значительное изменение некоторых масс в спектре: уменьшение кислорода ( $\text{O}_2^+$  :  $m/e = 32$  а.е.м.) в 1.46 раза и кислорода ( $\text{O}^+$  :  $m/e = 16$  а.е.м.) в 1.35 раза, уменьшение радикала  $\text{OH}^+$  ( $\text{OH}^+$  :  $m/e = 17$  а.е.м.) в 3.06 раза, и увеличении количества углекислого газа ( $\text{CO}^+$  :  $m/e = 28$  а.е.м. и  $\text{CO}_2^+$  :  $m/e = 44$  а.е.м.). Уменьшение содержания кислорода возможно связано с образованием кислородсодержащих соединений, концентрация которых находится на пределе чувствительности прибора.

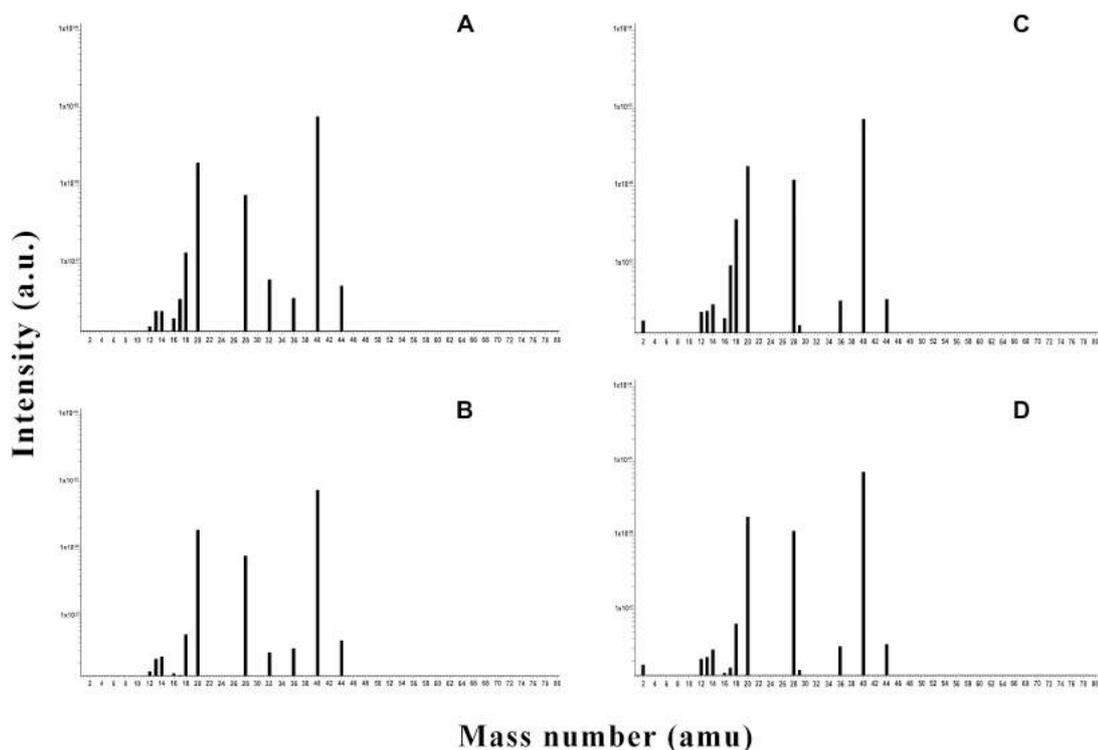
**Таблица 13.** Динамика изменений основных пиков масс в спектре газовой среды аргон-кислородной плазмы с частицами внутри камеры за 1 час экспозиции.

m/e	вещество	значение парциального давления вещества t = 0 (ч.) ( $\pm 7\%$ )	значение парциального давления вещества t = 1 (ч.) ( $\pm 7\%$ )
2*	$\text{H}_2^+$	$4.86 \times 10^{-9}$	$1.00 \times 10^{-7}$
12*	$\text{C}^+$	$2.03 \times 10^{-9}$	$2.12 \times 10^{-8}$
13	$\text{CH}^+$	$2.83 \times 10^{-8}$	$2.66 \times 10^{-8}$
14	$\text{CH}_2^+, \text{N}_2^+$	$4.03 \times 10^{-8}$	$4.21 \times 10^{-8}$
16	$\text{CH}_4^+, \text{O}^+$	$2.79 \times 10^{-8}$	$3.77 \times 10^{-8}$
17	$\text{OH}^+$	$1.27 \times 10^{-8}$	$3.89 \times 10^{-8}$
18	$\text{H}_2\text{O}^+$	$5.23 \times 10^{-8}$	$1.58 \times 10^{-7}$
20	$\text{Ar}^{2+}$	$2.03 \times 10^{-6}$	$1.86 \times 10^{-6}$
28	$\text{CO}^+, \text{C}_2\text{H}_4^+$	$1.12 \times 10^{-6}$	$1.23 \times 10^{-6}$
29*	$\text{CH}_3\text{CH}_2 (\text{C}_2\text{H}_5^+)$	$9.31 \times 10^{-9}$	$1.47 \times 10^{-8}$
32	$\text{O}_2^+$	$1.44 \times 10^{-7}$	$2.10 \times 10^{-7}$
36	$\text{Ar}^+$	$3.33 \times 10^{-8}$	$3.22 \times 10^{-8}$
40	$\text{Ar}^+$	$7.17 \times 10^{-6}$	$7.46 \times 10^{-6}$
44	$\text{CO}_2^+$	$7.22 \times 10^{-8}$	$1.21 \times 10^{-8}$

\*- новые массы и массы интенсивность которых заметно увеличилась

Величина интенсивности этила ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3 (\text{C}_2\text{H}_5^+)$ : m/e = 29 а.е.м.) выросла за 1 час экспозиции в 1.58 раза, углерода ( $\text{C}^+$  : m/e = 12 а.е.м.) в 10.4 раза.

Другим видом эксперимента являлось краткосрочное измерение состава газовой среды комплексной плазмы в начальный и конечный момент времени экспозиции частиц в плазме. Время измерения масс-спектра составило 1 минуту. В промежутке между измерениями не производился масс- спектрометрический анализ газовой среды.



**Рис. 71** Дискретное измерение состава среды комплексной плазмы. Время экспозиции частиц – 1 час. а) масс-спектр в начале первой минуты измерения; б) масс-спектр в конце первой минуты измерения; с) масс-спектр в начале последней минуты измерения через 58 минут; д) масс-спектр в конце последней минуты измерения.

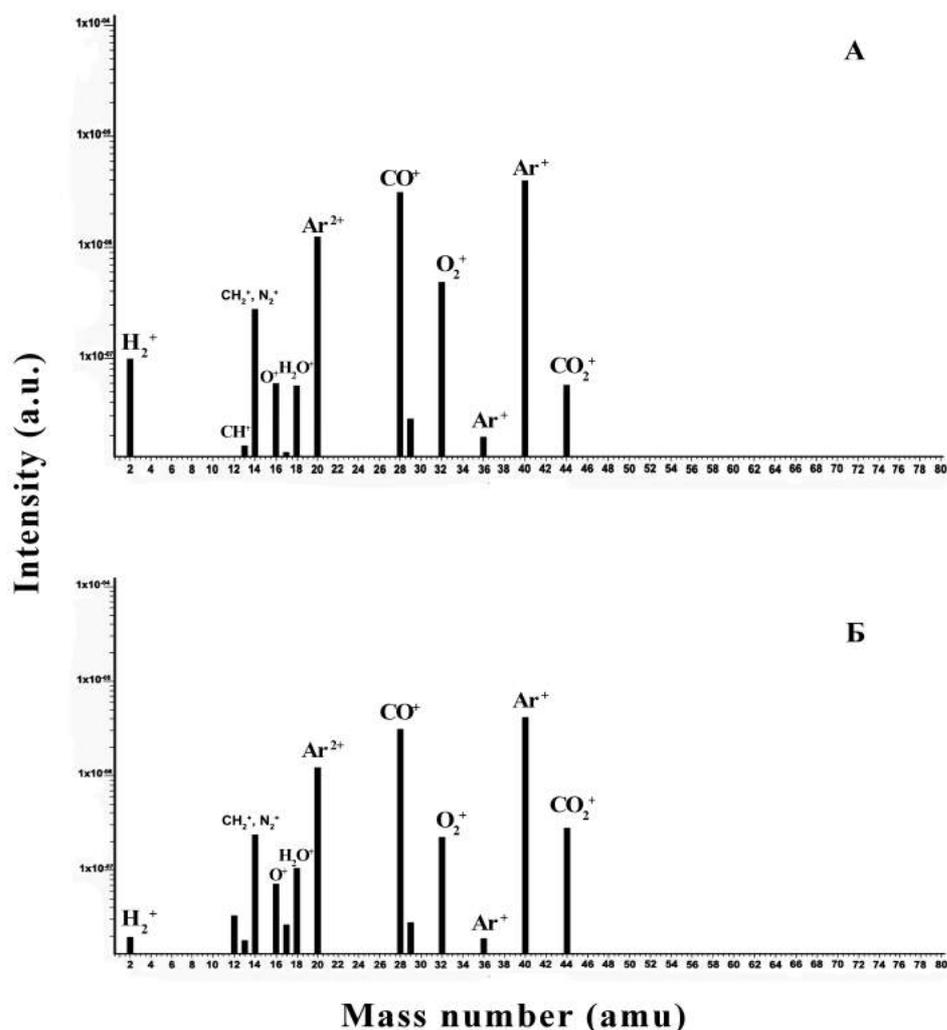
**Таблица 14.** Динамика изменений основных пиков масс в спектре газовой среды аргон-кислородной плазмы с частицами внутри камеры за 1 час экспозиции при дискретном измерении

m/e	вещество	значение парциального давления вещества Конец первой минуты измерения (Рис. 71 (б)) ( $\pm 7\%$ )	значение парциального давления вещества Конец второй минуты измерения (Рис. 71 (д)) ( $\pm 7\%$ )
2*	$\text{H}_2^+$	$2.50 \times 10^{-9}$	$1.81 \times 10^{-8}$
12*	$\text{C}^+$	$1.43 \times 10^{-8}$	$2.16 \times 10^{-8}$
13	$\text{CH}^+$	$2.42 \times 10^{-8}$	$2.91 \times 10^{-8}$
14	$\text{CH}_2^+, \text{N}_2^+$	$2.46 \times 10^{-8}$	$2.91 \times 10^{-8}$
16	$\text{CH}_4^+, \text{O}^+$	$1.43 \times 10^{-8}$	$1.39 \times 10^{-8}$
17	$\text{OH}^+$	$1.30 \times 10^{-8}$	$1.65 \times 10^{-8}$
18	$\text{H}_2\text{O}^+$	$5.41 \times 10^{-8}$	$6.49 \times 10^{-8}$
20	$\text{Ar}^{2+}$	$1.91 \times 10^{-6}$	$1.77 \times 10^{-6}$
28	$\text{CO}^+, \text{C}_2\text{H}_4^+$	$7.97 \times 10^{-7}$	$1.15 \times 10^{-6}$
29*	$\text{CH}_3\text{CH}_2 (\text{C}_2\text{H}_5^+)$	$1.04 \times 10^{-8}$	$1.54 \times 10^{-8}$

32	$O_2^+$	$3.00 \times 10^{-8}$	$4.58 \times 10^{-9}$
36	$Ar^+$	$3.38 \times 10^{-8}$	$3.23 \times 10^{-8}$
40	$Ar^+$	$7.51 \times 10^{-6}$	$7.19 \times 10^{-6}$
44	$CO_2^+$	$4.37 \times 10^{-8}$	$4.40 \times 10^{-8}$

\*- новые массы, интенсивность которых заметно увеличилась

Одним из важных этапов исследования являлось проведение тестовых экспериментов и, в частности, эксперимент с чистым углеродом. В плазму при тех же условиях помещался цельный кусок твердого углерода (диаметр - 50 мм, высота - 5 мм, чистота - 99.9%) и проводился анализ газовой среды. Данный эксперимент позволил идентифицировать ряд пиков, которые являлись спорными. Результаты тестовых исследований приведены на рисунке 72.



**Рис. 72** Результаты тестовых масс-спектрометрических исследований с чистым углеродом в динамике: а) масс-спектр в начальный момент времени; б) масс-спектр в конечный момент времени после 40 минут экспозиции в плазме.

В период экспозиции частиц в плазме в масс-спектре наблюдались летучие молекулярные фрагменты углеводородов ( $C_2H_5^+$ ,  $C^+$ ) и водорода ( $H_2^+$ ), которые были высвобождены с поверхности частиц под действием энергетических компонентов плазмы. Это вызвано такими физическими процессами как разрыв химических связей, под действием ионной компоненты плазмы или энергетической метастабильностью, а также процессами химического травления, индуцированных реактивными радикалами и атомами в плазме. Данные о величине энергии и длине химической связи в молекуле меламина-формальдегида подтверждают возможность разрыва и образования фрагментов, которые были детектированы в масс-спектре. Полученные спектры указывают на выделение отдельных элементов и небольших химических соединений из состава материала частиц, которые образуют другие более устойчивые химические соединения уже непосредственно в самой газоразрядной камере.

Результаты масс-спектрометрических исследований имеют важное значение для экспериментов с УППС в которых используются частицы из меламина-формальдегида и, в частности, в экспериментах по пылевой плазме, проводимых на международной космической станции, где газоразрядная камера не открывается и не вычищается после каждого эксперимента, в результате чего требуется прожигание стенок камеры для удаления пленки материала, мешающей фото- и видеонаблюдению за пылевыми структурами.

## ГЛАВА 5

### **Исследование состава микрочастиц меламина-формальдегида, проэкспонированных в комплексной плазме, методом спектроскопии комбинационного рассеяния**

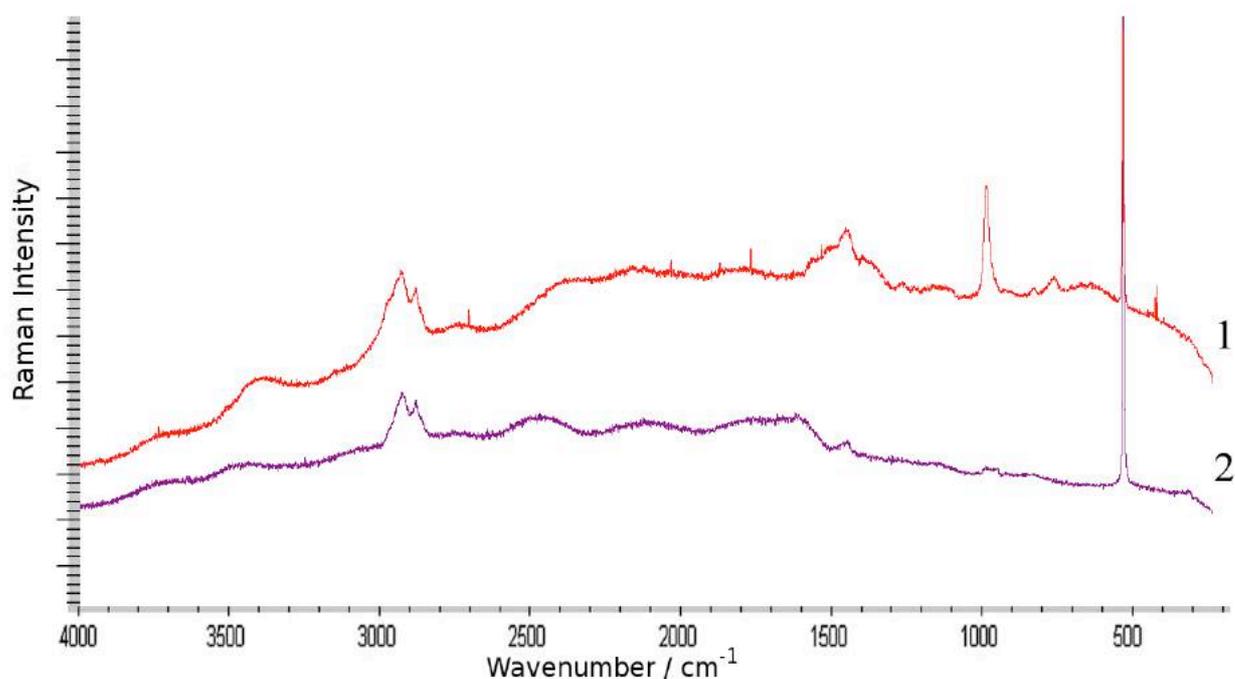
Результаты исследований, описанные в предыдущих главах, позволили численно оценить степень воздействия плазменной среды на поверхность микрочастиц меламина-формальдегида и уловить компоненты материала, которые попадают в газоразрядную среду в момент их экспозиции. Однако, данные измерения не позволяют в полной мере оценить степень модификации материала в условиях комплексной плазмы. Для решения этой задачи были проведены исследования состава материала частиц меламина-формальдегида после их экспозиции в комплексной плазме методом спектроскопии комбинационного рассеяния.

Спектры комбинационного рассеяния вещества меламина-формальдегида подробно изучены в работах [115-117]. Результаты их расшифровки позволили оценить ряд спорных моментов в полученных нами данных.

Анализ состава вещества эталонных и проэкспонированных частиц проводился при помощи спектрометра модели Nicolet Almega XR Dispersive Raman с опорным пучком, длина волны которого составляла 532 нм и диаметр 0.7 мкм. Мощность лазера – 20 мВт. Спектральный диапазон измерений 100 - 4000 см<sup>-1</sup>, погрешность измерений составила ± 3см<sup>-1</sup>.

Так как образцы частиц были закреплены в клеящем составе на подложке кремния, спектральный пик присутствовал на всех спектрах, то методика измерений была построена следующим образом:

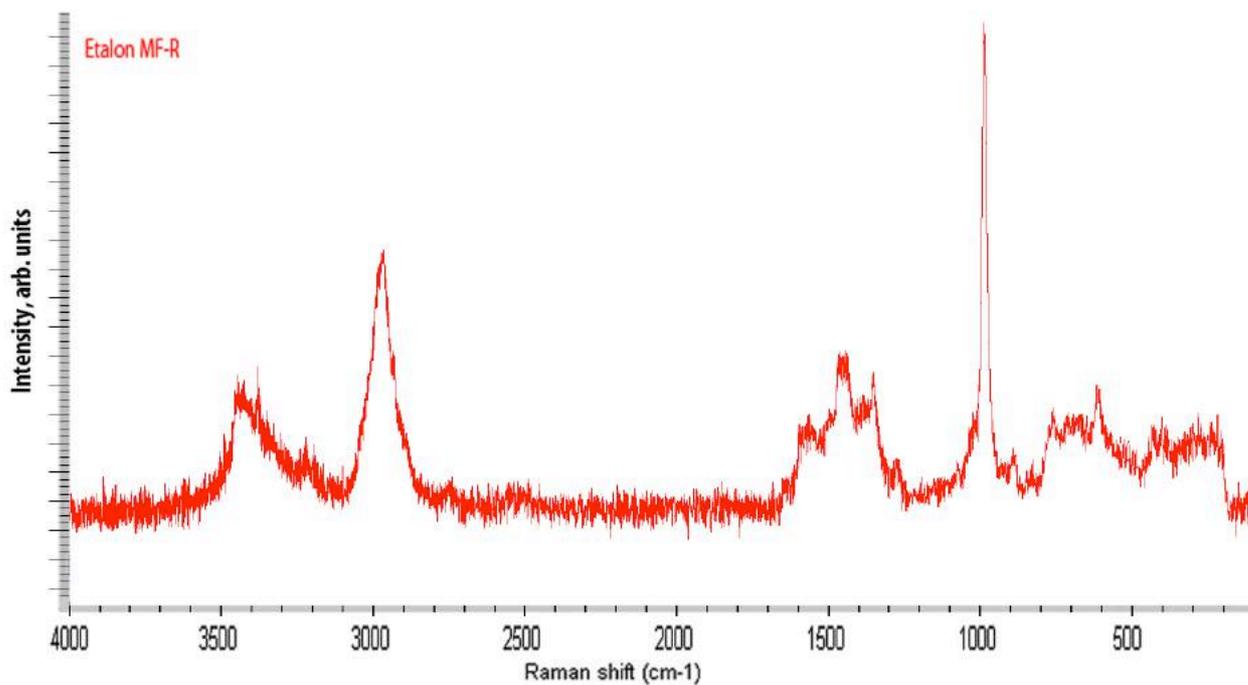
- 1) были сняты спектры нескольких отдельных образцов частиц, проэкспонированных в различных плазмообразующих газах и получен суммарный статистический спектр по каждому образцу;
- 2) отдельно был получен спектр фона (подложка + клеящий состав) для каждого образца плазмообразующего газа (Рис. 73);
- 3) далее из полученного спектра частиц вычитался спектр фона и сравнивался с эталонным спектром.



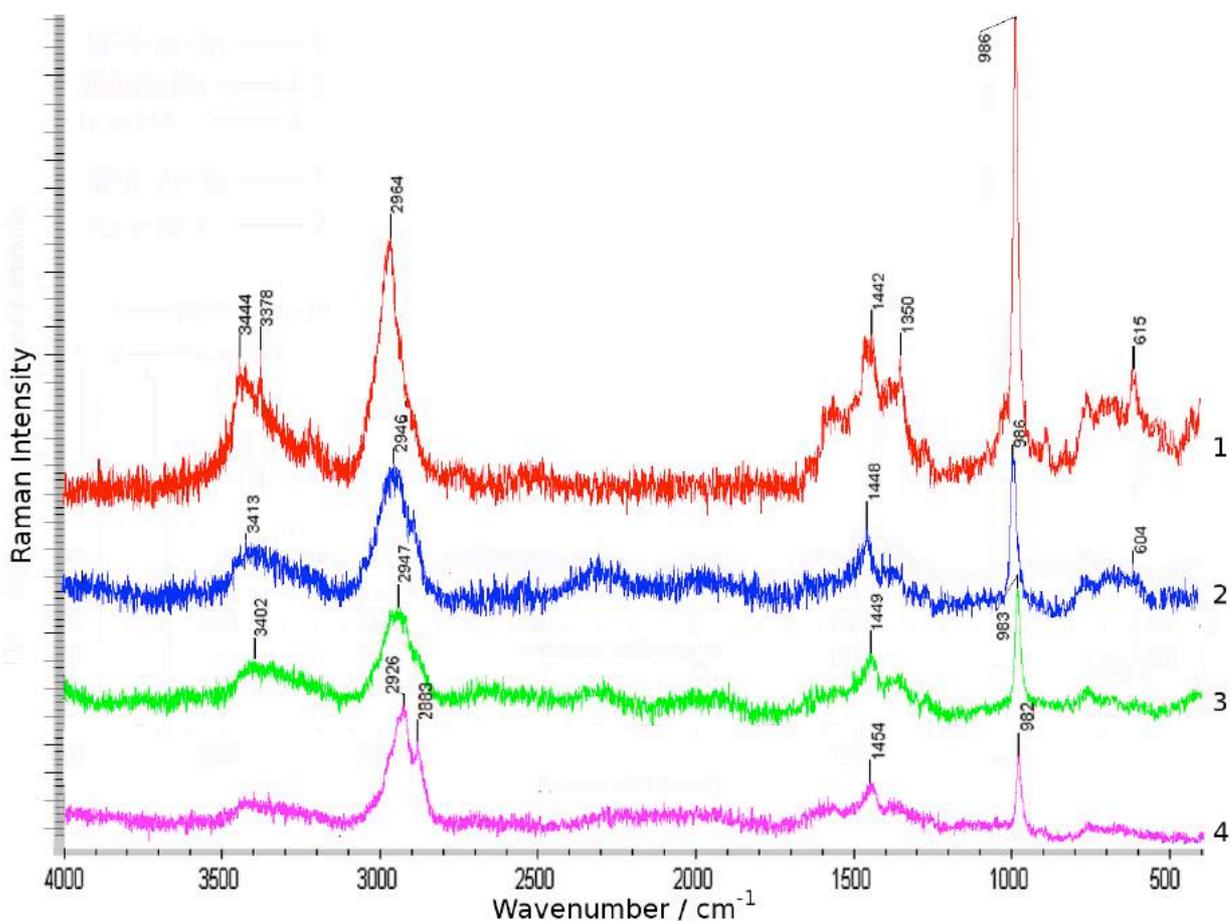
**Рис. 73** Спектры комбинационного рассеяния (1) – частиц меламин-формальдегида на подложке с клеем; (2) – спектр клея и подложки. Сильный пик на частоте  $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$  соответствует кремнию.

Чтобы оценить точность измерения интенсивности комбинационного рассеяния, спектры были определены у набора частиц для каждого образца. Снятые спектры получились почти идентичными друг другу, так что ошибка была оценена на уровне шума (относительная погрешность не превышает 3%).

На рисунке 74 представлены спектры комбинационного рассеяния частиц меламин-формальдегида до погружения в плазму (эталон) за вычетом фона кремниевой подложки и клеящего состава, а на рисунке 75 – спектры образцов частиц после 60 минут экспозиции в плазме при различных видах плазмообразующего газа относительно эталона (кривая 1).



**Рис. 74** Спектры комбинационного рассеяния частиц меламин-формальдегида до погружения в плазму (эталон), снятые с вычетом фона кремниевой подложки и клеящего состава.



**Рис. 75** Спектры комбинационного рассеяния частиц меламина-формальдегида в сравнении с эталонными спектрами - (1) после 60 минут экспозиции в плазме: (3) –аргона, (2) неона, (4) смеси аргон-кислорода.

Спектр эталонных образцов частиц (Рис. 74) качественно схожи с данными по комбинационному рассеянию твердого порошка меламина-формальдегида, исследованного в работе [117]. Для удобства анализа и интерпретации, полученные спектры были разбиты на определенные сегменты в которых наблюдаются наиболее четкие частотные пики, характерные колебаниям химическим связям в молекуле меламина-формальдегида. Можно выделить пять областей спектра, содержащих выраженные частотные пики рассеяния, а именно, интенсивные и довольно узкие полосы с частотами  $\approx 2960$  и  $975 \text{ см}^{-1}$ ; широкие полосы, содержащие наборы перекрывающихся линий с частотами в диапазоне от  $\approx 1300$  до  $1600 \text{ см}^{-1}$  и частотой меньше  $800 \text{ см}^{-1}$ ; и область с частотами от  $\approx 3340$  до  $3430 \text{ см}^{-1}$ .

Пик частоты  $2960 \text{ см}^{-1}$  связан валентными колебаниями С-Н связей в формальдегидной части молекулы меламина-формальдегида [116]. В образцах частиц после плазменной обработки в аргоне, неоне и смеси аргон-кислорода, интенсивность этого пика снизилась в 1.9 - 2.5 раза по сравнению с эталоном. Самый сильный пик на частоте  $\approx 970\text{-}990 \text{ см}^{-1}$  характерен для всех меламина-содержащих соединений [117]. В

эталонным спектре (Рис. 74) этот пик присутствует с частотой  $\approx 976 \text{ см}^{-1}$ , и слегка сдвигается в других спектрах (Рис. 75), что может быть связано с математической процедурой вычитания фона подложки образцов, а также воздействием плазмы на частицы. Этот частотный пик в спектрах комбинационного рассеяния связан с колебаниями химических связей в триазиновом кольце молекулы меламина-формальдегида («дышащая мода») [117, 150]. В наших экспериментах, интенсивность этого пика также снижается в зависимости от вида газовой среды плазмы, в которой частицы были проэкспонированы. Самое сильное (в 4 - 5 раз) снижение этого пика наблюдается в образцах частиц, экспонированных в плазме аргона и смеси аргон-кислорода; для плазмы неона это снижение несколько меньше, примерно в 3-3.5 раза. Этот факт указывает на возможность частичного разрушения химических связей в триазиновом кольце под действием активных компонентов плазмы.

Частотные пики в диапазоне от  $1250$  до  $1600 \text{ см}^{-1}$  характерны колебаниям N-CH<sub>2</sub>-O групп в молекуле [115, 116, 151]. В работе [151] четыре пика в этой области с частотами  $1443$ ,  $1517$ ,  $1556$ , и  $1574 \text{ см}^{-1}$  были определены для меламиновой компоненты и отнесены к валентным колебаниям C-N связей в кольце и боковых цепочках. Наиболее интенсивный пик с частотой  $1450 \text{ см}^{-1}$  ( $1448 \text{ см}^{-1}$  в спектре эталонного образца) связан, по мнению авторов работы [115], с химическим компонентом N-CH<sub>2</sub>-O в молекуле меламина-формальдегида. В целом, интенсивность этой частоты ( $1450 \text{ см}^{-1}$ ) уменьшается во всех образцах частиц после их плазменной обработки по сравнению с эталонным образцом примерно в 2-2.5 раза. Наиболее заметно это уменьшение у образцов, проэкспонированных в плазме смеси аргон-кислорода. Аналогичная тенденция наблюдается для частотных пиков в диапазоне  $500 - 800 \text{ см}^{-1}$  и  $\sim 3400 \text{ см}^{-1}$ , связанных с деформационными колебаниями триазинового кольца и симметричными валентными колебаниями фрагмента NH<sub>2</sub> в меламина [151].

Следует отметить, что количественный анализ, основанный на сравнении интенсивностей пиков комбинационного рассеяния, представляется весьма непростой задачей, которая часто требует сложных методов ее решения. Например, авторы [117] предлагают использовать группу частот триазинового кольца около частоты  $975 \text{ см}^{-1}$  в качестве стандарта сравнения спектров по их интенсивности. К сожалению, такой подход невозможен в нашем случае, поскольку активные компоненты плазмы могут разрушить эту группу химических связей в молекуле и их интенсивность может уменьшиться. Поэтому мы предполагаем, что наблюдаемый спектр частиц после их модификации в плазме (уменьшение интенсивностей всех пиков) показывает некоторые химические и морфологические изменения в структуре материала меламина-формальдегида. Следует

отметить, что еще одна предложенная в работе [117] возможность сравнения спектров по интенсивностям состоит в использовании частоты валентных колебаний С-Н связей  $3000 \text{ см}^{-1}$  в качестве стандарта. Если взять этот пик в качестве стандарта в нашем случае (лишь условно, так как связь С-Н также может быть разрушена от воздействия плазмы), то пересчитанные значения относительных высот пиков, соответствующие колебаниям триазинового кольца, уменьшаются в 1.4, 1.5 и 2.2 раза для плазмы Ar, Ne и смеси Ar-O<sub>2</sub>, соответственно, по сравнению с эталонным спектром.

На основании полученных спектров комбинационного рассеяния можно сделать вывод, что под действием компонентов плазмы, происходит частичное разрушение частиц меламина-формальдегида. Этот вывод подтверждается уменьшением интенсивности частот, соответствующих как формальдегидной С-Н, так и меламиновой С-N и N-H связям в спектре комбинационного рассеяния. Диапазон частот  $970-990 \text{ см}^{-1}$ , связанный с колебаниями триазинового кольца в молекуле меламина-формальдегида, претерпевает наиболее значительные изменения. В то время, когда наибольшие изменения спектров для всех образцов наблюдаются после воздействия плазмы аргона и смеси аргон-кислорода, для частиц, подвергающихся воздействию плазмы неона эти изменения являются менее выраженными. Можно предположить, что частичное разрушение поверхности частиц меламина-формальдегида может быть связано с бомбардировкой ионами плазмы и их дальнейшей рекомбинацией на поверхности.

Можно также предположить, что разрушение химических связей в материале частиц может быть усилено небольшой долей поглощения УФ-излучения [152] и локальным нагревом поверхности частиц в плазме (см. [133] и раздел 3.3). Данные факторы будут приводить к активации валентных электронов у атомов углерода, водорода и азота, которые образуют ковалентные связи в молекуле, способствуя, тем самым, их ослаблению. Это, в свою очередь, может привести к разрушению химических связей под действием ионной бомбардировки в плазме. В этом случае, можно ожидать разрушение, в первую очередь, самых слабых связей, которой, например, является С-N связь с энергией связи 2.3-2.4 эВ, в отличие от связей С-Н или N-H с энергиями связи  $\sim 3.8$  и  $3.6$  эВ соответственно (Табл. 11). По-видимому, именно поэтому наиболее значительное снижение интенсивности в спектрах наблюдается в области, соответствующей триазиновому кольцу, содержащему три С-N связи.

Следует подчеркнуть, что точный механизм разрушения материала микрочастиц меламина-формальдегида в комплексной плазме требует дальнейшего исследования и анализа. Тем не менее, факт разрушения поверхностного слоя частиц подтверждается как полученными данными по масс-спектрометрии (Глава 4) состава газовой среды

комплексной плазмы, так и результатами исследования поверхностного рельефа частиц методами атомно-силовой микроскопии (Глава 3), а также результатами спектроскопии комбинационного рассеяния, представленными в настоящей главе. Масс-спектрометрические исследования состава среды комплексной плазмы показали наличие в ней некоторых компонентов материала, составляющих материал частиц меламин-формальдегида в плазме, а исследования при помощи АСМ и электронной микроскопии подтвердили факт деструкции поверхности (увеличение шероховатости) и уменьшение размера частиц в результате воздействия активных компонентов плазмы.

## Заключение

Основные результаты и общие выводы работы состоят в следующем:

- 1) В ходе работы были разработаны и экспериментально опробованы специальные методики, позволяющие решить поставленные задачи, а именно:
  - экспериментальный метод модификации поверхности частиц меламин-формальдегида, составляющих УППС в низкотемпературной плазме аргона, неона, смеси аргон-кислорода; сформулированы ограничения и условия применимости данного метода;
  - методика извлечения проэкспонированных в плазме образцов частиц, составлявших УППС, а также способ специальной подготовки проэкспонированных в плазме образцов частиц для дальнейшего исследования с помощью методов атомно-силовой микроскопии;
  - методика исследования поверхностной структуры сферических микрочастиц с помощью атомно-силового микроскопа; выработаны критерии сравнения и анализа поверхностной структуры частиц до погружения в плазму и после извлечения из нее при исследовании экспериментальных образцов в атомно-силовом микроскопе; адаптирован математический метод триангуляции расчета фрактальной размерности поверхности частиц меламин-формальдегида, составлявших УППС в условиях комплексной плазмы, по результатам АСМ изображений;
  - метод масс-спектрометрических исследований состава газовой среды комплексной плазмы; сформулированы ограничения и условия применимости разработанного метода;
  - метод исследования состава и структуры частиц, составлявших УППС с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния; разработана методика фильтрации полученных спектров от фона подложки и фиксирующего частицы состава, позволяющая выявить основные спектральные линии, характерные для материала меламин-формальдегида.
- 2) В результате экспериментальных исследований были получены и проанализированы данные о модифицированной поверхности частиц меламин-формальдегида, составлявших УППС в комплексной плазме тлеющего разряда при малых плотностях постоянного тока ( $19-94 \text{ мкА/см}^2$ ) и низких давлениях газа (30-40 Па) в зависимости от сорта плазмообразующего газа (аргон, неон, смесь аргон-кислород (Ar-90%, O<sub>2</sub>-10%)) и времени экспозиции частиц в плазме (10, 20, 40, 60 минут).

- 3) Получены численные данные о модифицированной поверхностной структуре и свойствах микрочастиц меламин-формальдегида, характере и степени изменения поверхности частиц, проэкспонированных в плазме. Показано, что менее всего заметны различия в величине высот поверхностных шероховатостей у образцов частиц, экспонируемых в плазме неона, по сравнению с эталонными образцами. Однако, сам характер поверхностных глобул заметно меняется, образуя в ряде случаев протяженные (гантелеобразные) объекты, в то время как у эталонных образцов такой структуры поверхностных глобул не наблюдалось. Кривые зависимости параметров шероховатости поверхности частиц меламин-формальдегида от времени их экспозиции качественно подобны для различных плазмообразующих газов. В целом характер поверхности имеет сходную структуру до 40 минут экспозиции в плазме, а при 40 и 60 минутах экспозиции различия в шероховатостях поверхности частиц становятся более заметными (шероховатость поверхности за 60 минут экспозиции увеличивается в среднем на  $2.2 \pm 0.3$  нм). Графики зависимости параметров асимметрии и эксцесса, наиболее полно характеризующих степень изрезанности профиля, от времени экспозиции проявляют схожесть своего вида для всех трех плазмообразующих газов. Так значение параметра асимметрии увеличивается за 1 час экспозиции в плазме аргона на 0.26, неона – на 0.21, и смеси аргон-кислорода – на 0.45 ( $\pm 0.03$ ).
- 4) Определено изменение диаметра частиц меламин-формальдегида после экспозиции в плазме в течение 60 мин. Измерения показали, что в данных условиях размеры частиц уменьшились: в неоне на 70-90 нм, в аргоне на 190-230 нм, в смеси аргон-кислорода на 290-350 нм.
- 5) По результатам расчетов фрактальной размерности рельефа поверхности частиц меламин-формальдегида проведена оценка реальной площади поверхности просканированных участков, а также рассчитана реальная площадь всей поверхности, которую приобретают частицы после погружения в плазму в зависимости от длительности их экспозиции и вида плазмообразующего газа. Расчеты показали, что реальная площадь просканированных участков поверхности в среднем в 25 раз больше видимой топологической площади и возрастает с ростом времени экспозиции частиц в плазме.
- 6) Изменение рельефа поверхности частиц происходит за счет взаимодействия с активными компонентами плазмы. Математические оценки плотности потоков энергии активных компонентов плазмы на поверхность частиц показывают, что наибольший поток энергии, приходящий на поверхность в данных плазмообразующих газах, достигается за счет рекомбинации ионов. При этом суммарный поток энергии на

поверхность частиц в плазме аргона более чем в 2 раза превосходит суммарный поток энергии в плазме неона. По данным расчетам температура поверхности частицы составила  $330 \pm 5$  К в плазме аргона и  $309 \pm 5$  К в плазме неона. Для плазмы смеси аргон-кислорода значение температуры поверхности частицы составила  $324 \pm 10$  К, а значение суммарной энергии ионов составило 15.1 эВ. Добавка кислорода в смеси газов аргон-кислорода принципиально меняет состав и транспортные свойства плазмы, преобразуя ее из электрон-ионной в ион-ионную. Вместе с тем значение температуры поверхности пылевой частицы в плазме смеси аргон-кислорода не увеличилось, значение суммарной энергии ионов также не возрастает, вследствие чего можно предположить, что развитый рельеф поверхности достигается в основном за счет химических реакций и процессов ассоциации атомов кислорода на поверхности пылевой частицы.

- 7) Получены экспериментальные данные масс-спектрометрических исследований состава газовой среды комплексной плазмы с упорядоченными плазменно-пылевыми структурами, состоящими из частиц меламина-формальдегида. Полученные спектры масс указывают на выделение отдельных элементов и небольших химических соединений из состава материала частиц, которые образуют другие более устойчивые химические соединения уже непосредственно в самой газоразрядной камере. В частности, в период экспозиции частиц в плазме в масс-спектре наблюдались летучие молекулярные фрагменты углеводородов ( $C_2H_5^+$ ,  $C^+$ ) и водорода ( $H_2^+$ ), которые были высвобождены с поверхности частиц под действием энергетических компонентов плазмы.
- 8) Исследования структуры и свойств материала частиц меламина-формальдегида после их экспозиции в комплексной плазме методом спектроскопии комбинационного рассеяния показали, что под действием компонентов плазмы происходит частичное разрушение частиц меламина-формальдегида, на что указывает факт уменьшения интенсивности пиков на частотах, соответствующих химическим связям как формальдегидной (C-H), так и меламиновой (C-N и N-H) части структуры частиц. При этом пик в диапазоне частот  $970 - 990$   $cm^{-1}$ , связанный с колебаниями триазинового кольца в молекуле меламина-формальдегида, претерпевает наиболее значительные изменения. Наибольшие изменения спектров для всех образцов наблюдаются после воздействия плазмы аргона и смеси аргон-кислорода, тогда как для частиц, подвергающихся воздействию плазмы неона, эти изменения являются менее выраженными.
- 9) Учитывая полученные экспериментальные данные можно сделать вывод о том, что при данных малых значениях параметров плазмы тлеющего разряда энергии ее активных

компонентов достаточны для разрушения химических связей в частицах полимера меламин-формальдегида при их экспозиции в составе УППС. Также схожесть картины поверхностного рельефа относительно большого набора частиц при различных временах экспозиции свидетельствует о возможности получения всесторонне-модифицированной поверхности частиц при подобном размещении их в составе упорядоченных структур и быть основой для реализации нового подхода для модификации вещества в плазме.

- 10) Результаты исследований могут служить экспериментальной базой для более глубокой проработки и развития теории комплексной плазмы с целью определения новых свойств упорядоченных плазменно-пылевых структур в зависимости от компонентного состава плазмы, условий их формирования и зарядки, а также процессов деструкции вещества в данных условиях, что является важным для широкого круга практических задач. Кроме того, в работе продемонстрирована возможность реализации нового подхода поверхностной модификации в низкотемпературной плазме инертных газов малых объектов и веществ, которые невозможно всесторонне модифицировать другими способами и методами. Результаты масс-спектрометрических исследований состава газовой среды комплексной плазмы имеют важное значение для проведения экспериментов в условиях микрогравитации при использовании закрытых газоразрядных камер и трубок.

## Список литературы

1. Дзалиева Е. С., Ермоленко М. А., Карасев В. Ю. Анализ размеров и формы полидисперсных пылевых частиц в комплексной плазме в тлеющем разряде. // Журнал технической физики. Т. 82. Вып. 7, 2012. с. 51-55.
2. Samarian A. A., Vaulina O. S., Nefedov A. P., Petrov O. F., Denisenko A. I., Optical Diagnostics of Plasma and Particle in an Atmospheric Pressure Dusty Plasma // Phys. Scr., 66 82, 2002.
3. Block D., Melzer A., Imaging Diagnostics in Dusty Plasmas. // Introduction to Complex Plasmas Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics Volume 59, 2010, pp 135-153.
4. Morfill G. E., Thomas H. M., Konopka U., Rothermel H., Zuzic M., Ivlev A., Goree J. Condensed Plasmas under Microgravity. // Phys. Rev. Lett. 83, p. 1598.
5. Svirachev D. M., Tabaliyov N. A. Plasma Treatment of Polymer Surfaces in Different Gases. // Bulg. J. Phys. 32 (2005) pp.22–33.
6. Slepíčka P., Trostová S., Slepíčková Kasálková N., Kolská Z., Sajdl P., Švorčík V. Surface Modification of Biopolymers by Argon Plasma and Thermal Treatment // Plasma Processes and Polymers Volume 9, Issue 2, pp. 197–206.
7. Rachel M., Thurston John D., ClayMichael D. Schulte Effect of Atmospheric Plasma Treatment On Polymer Surface Energy and Adhesion // Journal of Plastic Film and Sheeting January 2007 vol. 23 no. 1 p. 63-78.
8. Фортов В.Е., Якубов И.Т., Неидеальная плазма, Энергоатомиздат, М. 1994.
9. Thomas H., Morfill G. E., Demmel V. et. al // Phys. Rew. Lett. 1994, V. 73, p. 652.
10. Фортов В. Е., Владимиров В. И., Депутатова Л. В., Молотков В. И., Нефедов А. П., Рыков В. А., Торчинский В. М., Худяков А. В. // Доклады Академии Наук 1999, Т. 366, с. 1.
11. Нефедов А. П., Петров О. Ф., Фортов В. Е. Кристаллические структуры в плазме с сильным взаимодействием макрочастиц // УФН. 1997. Т. 167. № 11. С. 1215 - 1226.
12. Sakai, K., Izumi, K., Sakai, H., Abe, M. J. Polymerizable Gemini Surfactants at Solid/Solution Interfaces: Adsorption and Polymerization on Melamine Formaldehyde Particles and Capsule Fabrication Colloid Interface Sci. 2010, 343(2), 491-495.
13. Ikezi H. Coulomb Solid of Small Particles in Plasmas // Phys. Fluids. -1986.- V.29.- P.1764-1766.
14. Chu J. H., I L. Direct observation of Coulomb crystals and liquids in strongly coupled RF dusty plasmas // Physical Review Letters. – 1994. – vol. 72, № 25. – P. 4009-4012.

15. Chu J.H., Lin I. Coulomb Lattice in a Weakly Ionized Colloidal Plasma // *Physica A*. 1994. V. 205. P. 183.
16. Melzer A., Trottenberg T., Piel A. Experimental determination of the charge on dust particles forming Coulomb lattices// *Physics Letters A*. – 1994. – vol. 191. – P. 301-307.
17. Hayashi Y., Tachibana S. Observation of Coulomb-crystal formation from carbon particles grown in a methane plasma// *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1994. – vol. 33. – P. L804-L806.
18. Thomas H., Morfill G. E., Demmel V., Goree J. Plasma crystal: coulomb crystallization in a dusty plasma// *Phys. Rev. Lett.* 1994. V.73. P. 652.
19. Фортвов В. Е., Нефедов А. П., Торчинский В. М. и др. Кристаллизация пылевой плазмы в положительном столбе тлеющего разряда // *Письма в ЖЭТФ*. – 1996. – т. 64, вып. 2. – С. 86-91.
20. Nunomura S., Ohno N., Takamura S. Observation of the structure and its formation process of a new volumetric coulomb cloud composed of different multiple dust layers // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1997. – vol. 36, part 2, № 7B. – P. L949-L951.
21. Владимиров В. И., Депутатова Л. В., Молотков В. И. и др. Упорядоченные структуры в ядерно-возбуждаемой плазме неона и аргона // *Физика плазмы*. – 2001. – т. 27, № 1. – С. 37-44.
22. Fortov V. E., Nefedov A. P., Petrov O. F. et. al. Experimental observation of Coulomb ordered structure in sprays of thermal dusty plasmas // *Письма в ЖЭТФ*. – 1996. – т.63, № 3. – С. 176-180.
23. Зобнин А. В., Нефедов А. П., Синельщиков В. А. и др. Упорядоченные структуры пылевых частиц в плазме высокочастотного безэлектродного газового разряда // *Физика плазмы*. – 2000. – т. 26, № 5. – С. 445-454.
24. Бабичев В. Н., Паль А. Ф., Старостин А. Н. и др. Устойчивые пылевые структуры в несамостоятельном газовом разряде при атмосферном давлении // *Письма в ЖЭТФ*. – 2004. – т. 80, вып. 4. – С. 271-276.
25. Филиппов А. В. Пылевая плазма с внешним источником ионизации газа при повышенных давлениях: Дисс. док. физ.-мат. наук: 01.04.08 / ГНЦ РФ ТРИНИТИ. – Троицк, 2007. – 322 с.
26. Antipov S. N., Asinovskii E. I., Fortov V. E. et. al. Dust structures in cryogenic gas discharges // *Physics of Plasmas*. – 2007. – vol. 14. – P. 090701. (4 p.)
27. Самарян А. А., Чернышев А. В., Петров О. Ф. и др. Структуры частиц конденсированной дисперсной фазы в плазме продуктов сгорания твердого топлива // *ЖЭТФ*. – 2000. – т. 117, № 5. – С. 939-946.

28. Morfill G. E., Ivlev A. V. Complex plasmas: An interdisciplinary research field// *Reviews of Modern Physics*. – 2009. – vol. 81. – P. 1353-1404.
29. Thoma M. H. Strongly Coupled Plasmas in High-Energy Physics// *IEEE Transactions on Plasma Science*. – 2004. – vol.32, № 2. – P. 738-741.
30. Yokota T. Planetary ring simulation experiment in fine particle plasmas // *Physica Scripta*. – 2000. – vol. T84. – P. 175-177.
31. Файрушин И. И. Характеристики электрического разряда в потоке пылевой плазмы // диссертации по ВАК 01.02.05.
32. Фортов В. Е., Храпак А.Г., Храпак С.А., Молотков В.И., Петров О.Ф.. Пылевая плазма. *Успехи физических наук*, том 174, №5, 2004 с. 495-544.
33. Филиппов А. В., Васильев М. Н., Гавриков А. В., Паль А. Ф., Петров О. Ф. и др. Сверхвысокая зарядка пылевых частиц в неравновесной плазме. // *Письма в ЖЭТФ*, том 86, вып.1, 2007, с. 16-21.
34. Дербенев И. Н., Филиппов А. В. Экранирование заряда макрочастицы в неравновесной плазме с двумя сортами положительных ионов // *Физика плазмы*. — 2010. — Т. 36, № 2,- С. 121-131.
35. Нефёдов А. П. Плазменно-пылевые структуры в низкотемпературной плазме // *Материалы пленарных докладов конференции по физике низкотемпературной плазмы ФНТП-2001*. Петрозаводский государственный университет, 2001, с. 5.
36. Antipov S. N., Asinovskii E. I., Fortov V. E. et. al. Dust structures in cryogenic gas discharges // *Physics of Plasmas*. Vol. 14. – P. 090701. 2007, p. 4.
37. Antipov S. N., Asinovskii E. I., Fortov V. E. et. al. Charging of dust grain and screening in a plasma at cryogenic gas temperatures // *Dokl. Phys.*, 46, 2001, p. 321.
38. Pollick E. L., Hansen J.P. Statistical Mechanics of Dense Ionized Matter // *Phys Rev.A*.- 1973.-V. 8, № 6. P. 3110-3122.
39. Ichimaru S. Strongly Coupled Plasmas: High-Density Classical Plasmas and Degenerate Electron Liquids // *Rev. Mod. Phys.*- 1982.-V. 54. P. 1017-1059.
40. Ikezi H. Coulomb Solid of Small Particles in Plasmas // *Phys. Fluids*.-1986.- V.29.- P.1764-1766.
41. Hamaguchi S., Farouki R. T., Dubin Triple point of Yukawa systems // *Phys. Rev. E* 56 4671 (1997).
42. Meijer E. J, Frenkel D. J. Melting line of Yukawa system by computer simulation // *Chem. Phys.* 94 2269 (1991).
43. Stevens M. J, Robbins M O J. Melting of Yukawa systems: A test of phenomenological melting criteria // *Chem. Phys.* 98 2319 (1993).

44. Ваулина О. С., Храпак С. А. Моделирование динамики сильно взаимодействующих макрочастиц в слабоионизованной плазме // ЖЭТФ.- 2001.- Т.119, вып. 2, с. 264-271.
45. Vaulina O, Khrapak S, Morfill G. Universal scaling in complex (dusty) plasmas // Phys. Rev. E 66 016404 (2002).
46. Szabo D. V. , Schlabach S. Microwave Plasma Synthesis of Materials-From Physics and Chemistry to Nanoparticles: A Materials Scientist's Viewpoint // Inorganics, 2, 2014, p. 468-507.
47. Nevar E. A., Savastenko N. A., Brüser V., Lopatik D. A., May F., et. al. Plasma synthesis and treatment of nanosized chalcopyrite particles // Journal of Applied Spectroscopy, Volume 77, Issue 1, 2010, pp. 126-131.
48. Pushkarev A. I., Remnev G. E., Ponomarev D. V. Nonequilibrium plasma-chemical synthesis of nanosized particles of metal oxides // High Energy Chemistry, Volume 40, Issue 2, 2006, pp. 105-110.
49. Jain R., Girshick S. L., Heberlein J. V., Mukherjee R., et. al. Direct Synthesis of Yttrium Aluminum Garnet Particles in an Inductively Coupled Radio-Frequency Plasma System // Plasma Chemistry and Plasma Processing, Volume 30, Issue 6, 2010, pp. 795-811.
50. Zhukov A. S., Arkhipov V. A., Bondarchuk S. S., Gol'din V.D. Evaluation of the morphology of particles produced by plasma-chemical synthesis of ceramic powders // Russian Journal of Physical Chemistry B, Volume 7, Issue 6, 2013, pp. 777-782.
51. Vollath D., Plasma synthesis of nanopowders // Journal of Nanoparticle Research, Volume 10, Issue 1 Supplement, 2008, pp. 39-57.
52. Jia L., Gitzhofer F., Nano-Particle Sizing in a Thermal Plasma Synthesis Reactor // Plasma Chemistry and Plasma Processing, Volume 29, Issue 6, 2009, pp. 497-513.
53. Khakhaev A. D., Piskunov A. A., Podryadchikov S. F. Growth of elongated dusty structures in gas discharge plasma // Proceedings 3<sup>rd</sup> international Conference on The Dusty and Burning Plasmas, Odessa, Ukraine, 2010, pp. 63-67.
54. Formation of a Boundary-Free Dust Cluster in a Low-Pressure Gas-Discharge Plasma / Usachev A.D., Zobnin A.V., Petrov O.F. et. al. // Physical Review Letters, – vol.102, 2009, P.045001, p. 4.
55. Boufendi L., Bouchoule A. Particle nucleation and growth in a low-pressure argon-silane discharge // Plasma Sources Science and Technology. – 1994. – vol. 3, № 3. – P. 262-267.
56. Василяк Л. М., Ветчинин С. П., Поляков Д. Н. и др. Формирование пылевых структур сложной формы в плазме при неоднородном выделении тепла // ЖЭТФ. – 2005. – т. 127, вып. 5. – С. 1166-1172.
57. Бульба А. В., Луизова Л. А., Пискунов А. А., Соловьев А. В. Исследование структуры

- плазменно-пылевых образований // Физика низкотемпературной плазмы - 2007: Материалы Всероссийской (с международным участием) конференции (24-28 июня 2007 г.). Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2007. Т.2. С.214-218.
58. Балабанов В. В., Василяк Л. М., Ветчинин С. П. и др. Влияние градиента температуры газа на пылевые структуры в плазме тлеющего разряда // ЖЭТФ. – 2001. - т. 119, вып.1. – с. 99-107.
  59. Uchida G., Iizuka S, Sato N. Liquid-crystal phase transition by electron shower in a direct current complex plasma // Physics of Plasmas. – 2009. - vol.16. – P.083707. (6pp.).
  60. Препарата Ф., Шеймос М. Вычислительная геометрия: Введение. — М.: Мир, 1989. с. 295.
  61. Василяк Л. М., Васильев М. Н., Ветчинин С. П. и др. Воздействие электронного пучка на пылевые структуры // ЖЭТФ. – 2003. – т.123, вып.3. – С.498-502.
  62. Antipov S. N., Asinovskii E. I., Fortov V. E. et. al. Dust structures in cryogenic gas discharges // Physics of Plasmas. – 2007. – vol. 14. – P. 090701. (4 pp.).
  63. Антипов С. Н., Асиновский Э. И., Кирилин А. В. и др. Заряд и структуры пылевых частиц в газовом разряде при криогенных температурах // ЖЭТФ. – 2008. – т.133, вып.4. – С.948-956.
  64. Василяк Л. М., Ветчинин С. П., Зимнухов В. С. и др. Пылевые частицы в термофоретической ловушке в плазме // ЖЭТФ. – 2003. – т.123, вып.3. – С.493-497.
  65. Карасев В. Ю., Иванов А. Ю., Дзлиева Е. С. и др. Об упорядоченных пылевых структурах, формируемых в тлеющем разряде // ЖЭТФ. – 2008. – т.133, вып.2. – С.460-465.
  66. Sato N., Uchida G., Kaneko T. et. al. Dynamics of fine particles in magnetized plasmas // Physics of Plasmas. – 2001. – vol.8 №5. – P. 1786-1790.
  67. Karasev V. Yu, Dzlieva E. S., Ivanov A. Yu. et. al. Rotational motion of dusty structures in glow discharge in longitudinal magnetic field // Physical Review E. – 2006. – vol.74. – P.066403.
  68. Васильев М. М., Дьячков Л. Г., Антипов С. Н. и др. Плазменно-пылевые структуры в магнитных полях в разряде постоянного тока // Письма в ЖЭТФ. – 2007. – т.86, вып.6. – С. 414-419.
  69. Uchida G., Iizuka S., Kamimura T. et. al. Generation of two-dimensional dust vortex flows in a direct current discharge plasma // Physics of Plasmas. – 2009. - vol.16. – P.053707.
  70. Sato N. Dust collection and removal – NFP-collector// [Электронный ресурс]: статья; Dusty Plasmas in Applications – Одесса, Украина, 2004. – 6 с.
  71. Kurimoto Y., Matsuda N., Uchida G. et. al. Fine particle removal by a negatively-charged

- fine particle collector in silane plasma // *Thin Solid Films*. – 2004. – vol. 457. – P. 285-291.
72. Sato N. Spinning motion of fine particles in plasmas // *AIP Conference Proceedings*. New York: AIP, 2005. V. 799. P. 97-104.
73. Карасев В. Ю. О механическом состоянии уединённых пылевых гранул в магнитном поле // *Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4*. 2011. Вып. 3. С. 106–109.
74. Карасев В. Ю., Дзелиева Е. С., Ермоленко М. А., Павлов С. И. Пылевые волчки в слабом магнитном поле // *Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4*. 2011. Вып. 3. С. 103–105.
75. Ермоленко М. А. Исследование отбора полидисперсных частиц по размеру и форме в плазменно-пылевых ловушках в тлеющем разряде // Автореферат диссертации на соискание степени кандидата физико-математических наук.
76. Гильман А. Б. Плазмохимическая модификация поверхности полимерных материалов [Электронный ресурс]: Лекция; Ивановский государственный химико-технологический университет, Школа по плазмохимии для молодых ученых России и стран СНГ - Иваново, 1999. ([http://main.isuct.ru/files/konf/plasma/LECTIONS/Gilman\\_lecture.html](http://main.isuct.ru/files/konf/plasma/LECTIONS/Gilman_lecture.html)).
77. Александрова С. Н., Гриневич В. И., Чеснокова Т. А. Основные закономерности разложения полимеров в низкотемпературной кислородной плазме // *Химия высоких энергий*, - 1996,- Т.30, №4,- С. 304-308.
78. Гриневич В. И., Максимов А. И. Кинетика деструкции полимеров в кислородной плазме низкого давления // *Изв. высших учебных заведений. Химия и химическая технология*.-1980.-т.23,вып.4.-С.443-446.
79. Капустина Н. К., Максимов А. И., Менагаришвили В. М. Гравиметрические исследования обработки полиэтилена послесвечением тлеющего разряда // *Вопросы кинетики и катализа. Межвузовский сборник научных трудов*. Иваново-1982.-С.81-84.
80. Friedrich J., Wittrich H., Gähde J. Untersuchungen zur Plasmaätzung von Polymeroberflächen zur Verbesserung der Haftungseigenschaften der Polymere // *Acta Polym.*- 1980.-В.31, № 1,- S. 59-62.].
81. Yasuda I. Plasma for modification of polymer // *J. Macromol. Sci.: Chem.*-1976.- V. 10, №3, -P. 383-420.
82. Безрук Л. Е., Лебедев Е. В. Влияние природы рабочего газа и концентрации электронов плазмы безэлектродного высокочастотного разряда в методике травления полимеров,- *Высокомолекулярные соединения*.-1973.-Т.А15, №7.-С.1674-1678.
83. Липатов Ю. С., Безрук Л. И., Лебедев Е. В., Гомза Ю. П. Влияние степени кристалличности полимеров на скорость их деструкции в плазме высокочастотного разряда // *Высокомолекулярные соединения*,-1974,- Б 16, № 5,- С. 328-329.

84. Василец В. Н., Тихомиров Н. А., Пономарев А. Н. Исследование действия плазмы стационарного высокочастотного разряда низкого давления на поверхность полиэтилена // Химия высоких энергий.-1981.-т. 15, №1.-0.77-81.
85. Hollahan J. R. Application of low-temperature-plasma to chemical and physical analysis.- N.Y.-L.: Interscience, 1974.-ch.7.-P. 229-253.
86. Hansen R. H., Pascale J. V., De Benedictis T., Rentzepis P. M. Effect of atomic oxygen on polymers // J. Polym. Sci.-1965.-V.A3, № 6, - P. 2205-2214.
87. Friedrich J., Wittrich H., Gähde J. Untersuchungen zur Plasmaätzung von Polymeroberflächen zur Verbesserung der Hafteigenschaften der Polymere // Acta Polym.-1980.-B.31, № 1,- S. 59-62.
88. Cooper G. D., Prober M. The action oxygen corona and ozone of polyethylene // J. Polym. Sei.-1960.-V.44.-P.397-409.
89. Койков С. Н., Фомин В. А. Разрушение полиэтиленовой пленки в газовом разряде, направленном перпендикулярно и параллельно поверхности пленки // Высокомолекулярные соединения.-1969.- Б 11, № 1.- С. 224-225.
90. Semionescu C. I., Macoveanu M. M., Olaru N. Wirkung elektrischer Hochfrequenz Entladungen auf Cellulose-, Polyester- und Polypropylenfasen // Acta Polymerica.-1979.- Bd.30,№5.-S.241-245.
91. Ериневич В.И., Максимов А. И. Травление полимеров в низкотемпературной плазме // В Сб. "Применение низкотемпературной плазмы в химии" под ред. Л.С. Полака .- М.: Наука.-1981.-С. 135-169.
92. Калачев А. А., Ключина Т. А., Шапиро А. М., Кофман В. А., Артамонова С. Д., Платэ Н.А. Плазмохимические превращения в полиэтилене различной надмолекулярной структуры // Высокомолекулярные соединения. -1987.- А 29, № 1,- С.180-187.
93. Golub M. A., Wydeven T. Reactions of atomic oxygen ( $O(^3P)$ ) with various polymer films // Polym. Degrad. and Stabil.-1988.-V.22, № 4.-P. 325-338.
94. Gijbert A. J. Takens, Johannes G. A., Terlingen, Gerard H. M., Engbers, Jan Feijen Introduction of functional group on polyethylene surfaces in a low pressure carbon dioxide glow discharge: a mechanistic study // Proc. of 12<sup>th</sup> Int. Symp. on Plasma Chem. Minneapolis, Minnesota, USA, August 21-25.-1995.-V.1.-P.33-38.
95. Багиров М. А., Осколонов В. А., Волченков Е. Л., Малин В. П., Абрамов В. Х. Исследование травления поверхности полимеров активированным кислородом // 111 Всесоюзн. Симп. по плазмохимии, Москва, 1979, Тез. докл.- М.: Наука, 1979, Т.1.- С. 252-255.
96. Гильман А. Б., Ришина А. А., Визен Е. И., Шибряева Л. С., Потапов В. К. Структурные

- превращения изотактического полипропилена в плазме тлеющего низкочастотного разряда// Химия высоких энергий.-1999.-т.33,№3.-С. 221-227.
97. Poncin-Epaillard F., Chevet B., Brosse J.S. Modification of isotacticpoly(propylene) wiht a nitrogen plasma; differences in comparison to the treatment with acarbon dioxide plasma//Makromol. Chem.-1991.-№192.-P.1589-1599.
  98. Gao C., Li S., Song H., Xie L. Radiation-induced crosslinking of ultra high molecular weight polyethylene fibers by means of electron beams // J.Appl.Polym.Sci. 2005. - Vol. 98, Is.4. - p. 1761-1764.
  99. Marietta G. Chemical reactions and physical property modifications induced by KeV ion beams in polymers // Nucl.Instr. and Meth. In Phys. Res. B. 1990. -Vol. 46, is. 1-4-p. 295-305.
  100. Papaleo R.M., Hallen A., Sundqvist B.U.R. Chemical damage in polyphe-nylene sulphide, from fast ions:Dependence on the primary-ion stopping power // Phys. Rev. B. 1996. - Vol.53. - p. 2303-2313.
  101. Ektessabi A.M., Sano T. Sputtering and thermal effect during ion microbeam patterning of polymeric films // Rev. Sci.Instrum. 2000. - Vol. 71, Is. 2. - p. 1012-1015.
  102. Новоселов И.В., Шишлов Н.М., Ионов В.И., Сангалов Ю.А. Изучение обработанных плазмой ВЧ разряда полимеров методом ЭПР-спектроскопии // Химия высоких энергий. 1991. Т. 25, № 2. С. 166 170.
  103. Гильман А.Б., Венгерская Л.Э., Григорьева Г.А., Потапов В.К. Изменение свойств поверхности поликарбоната под действием тлеющего низкочастотного разряда // Химия высоких энергий. 1999. Т. 33. № 6. С. 467-470.
  104. Стефанович Н.Н., Радциг В.А., Виленский А.И., Владыкина Т.Н., Кротова Н.А. Исследование влияния тлеющего разряда на поверхность политетрафторэтилена методом ЭПР // Докл. АН СССР. 1971. Т. 199. № 2. С. 398- 401.
  105. Пучкин Ю.Н., Байдаровцев Ю.П., Василец В.Н., Пономарев А.Н. Исследование накопления радикалов в политетрафторэтилене под действием плазмы тлеющего разряда низкого давления. // Химия высоких энергий. 1983. Т. 17. №4. С. 368-371.
  106. Матвеев, В. И. Энергетические спектры и температурные распределения кластеров при ионном распылении металла // Журнал технической физики. - 2004. - Т. 74, № 3. - С. 6571.
  107. Кочкин С. А. Модель ионного распыления металла в виде больших кластеров // 11-я Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных (ВНКСФ-11). Сборник тезисов. -г. Екатеринбург: 24 марта - 30 марта 2005. - С. 49-50.

108. Кочкин С. А. Эмиссия больших кластеров при ионном распылении металла // 12-я Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных по фундаментальным наукам — "Ломоносов". Секция "Физика". Сборник тезисов. - Т. 2. - г. Москва: 1216 апреля 2005. - С. 208-209.
109. Andersen, H. H. Nonlinear effects in collisional sputtering under cluster impact / H. H. Andersen // K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd. 1993. -Vol. 43.-P. 127.
110. Urbassek, H. M. Sputtering of molecules and clusters: Basic experiments and theory / H. M. Urbassek, W. O. Hofer // K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd. 1993. - Vol. 43. - pp. 97-126.
111. Баранов Ю. В., Мартыненко С. О., и др. Процессы распыления высокоэнергетическими и многозарядными ионами // Успехи физических наук. 1988. - Т. 156. - С. 478.
112. Maurer H.R., Kersten H. On the heating of nano- and microparticles in process plasmas // Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 44, № 17, 2011.
113. Swinkels G. H. P. M., Kersten H., Deutsch H., Kroesen G. M. W. Microcalorimetry of dust particles in a radio-frequency plasma // Journal of applied physics. Vol. 88, № 4, 2000.
114. Ермоленко М.А., Дзлиева Е.С., Карасев В.Ю., Павлов С.И., Полищук В.А., Горбенко А.П. Экспериментальное изучение деградации частиц в комплексной плазме // Письма в ЖТФ, 2015, том 41, вып. 24.
115. Scheepers M. L., Gelan J. M., Carleer R. A., Adriaensens P. J., Vanderzande D. J. Investigation of melamine-formaldehyde cure by Fourier transform Raman spectroscopy, // Vibrational Spectroscopy, 6 (1993) pp. 55-69.
116. Scheepers M. L., Meier R. J., Markwort L., Gelan J. M., Vanderzande D. J., Kip B. J. Determination of free melamine content in melamine-formaldehyde resins by Raman spectroscopy // Vibrational Spectroscopy, 9 (1995) pp. 139-146.
117. Hill C. G., Jr., Hedren A. M., Myers G. E., Koutsky J. A., Raman spectroscopy of urea-formaldehyde resins and model compounds // J. Appl. Polym. Sci., 29 (1984) 2749.
118. Дзлиева Е. С., Ермоленко М. А., Карасев В. Ю., Новиков Л. А., Павлов С. И., Полищук В. А., Эйхвальд А. И. О приложениях левитации пылевых гранул // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. № 8 (145). Т. 2.. 2014. с. 91-96.
119. Торхов Н. А.. Божков В. Г.. Ивонин И. В.. Новиков В. А. Определение фрактальной размерности поверхности эпитаксиального n-GaAs в локальном пределе // Физика и техника полупроводников. Т. 43. Вып. 1. 2009. с. 3.

120. Mandelbrot B. B. Fractals: Form. Chance. and Dimention // W.H. Freeman. San Francisco. 1977.
121. Мандельброт В. В. Фракталы в физике // М.. Мир. 1988 с. 9.
122. Mandelbrot B. B. Encyclopedia of physical science and technology. 5. 579 (1987).
123. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы // М.. Институт компьютерных исследований. 2002 с. 656.
124. Family F., Vicsek T. Dynamics of Fractal Surfaces // World Scientific. Singapore. 1991 с. 376.
125. Морозов А. Д. Введение в теорию фракталов // Москва-Ижевск. НИЦ Регулярная и хаотическая динамика. 2001 с. 128.
126. Арутюнов П. А.. Толстихина А. Л.. Демидов В. Н.. Завод. Лаб. 65 (9). 27 (1999).
127. Talibuddin S.. Runt J. P.// J. Appl. Phys.. 76 (9). 5070 (1994).
128. Федер Е. Фракталы // М. Мир. 1991.
129. Библиотека международных стандартов [ электронный ресурс ] / <https://www.asme.org/products/codes-standards/b461-2009-surface-texture-surface-roughness>.
130. Библиотека международных стандартов [ электронный ресурс ] / [http://www.iso.org/iso/catalogue\\_detail.htm?csnumber=10132](http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=10132).
131. Библиотека ГОСТов [ электронный ресурс ] / <http://vsegost.com/Catalog/43/43751.shtml>.
132. Allen J. E., Phys. Scr. 45, 497, 1992.
133. Maurer H.R., Kersten H. On the heating of nano- and microparticles in process plasmas // Journal of Physics D: Applied Physics, Volume 44, Number 17, 2011.
134. Swinkels G. H. P. M., Kersten H., Deutsch H., Kroesen G. M. W. Microcalorimetry of dust particles in a radio-frequency plasma // Journal of applied physics. Vol. 88, Number 4, 2000.
135. Meeks E., P. Ho, A. Ting and R. J. Buss, J. Vac. Sci. Technol. A 16, 1998.
136. Лебедев В. В. Исследование спектральных свойств меламинаформальдегидных полимеров для сцинтилляционной техники // Сборник научных трудов "Вестник НТУ "ХПИ": Хімія, хімічна технологія та екологія №27 - Вестник НТУ "ХПИ", 2007.
137. George W. Costa, Robert C. Hirt, D. J. Salley Near Ultraviolet Absorption Spectra of Melamine and Some Related Compounds // The Journal of Chemical Physics 18, 434, 1950.
138. Русаков К. И., Ракович Ю. П., Гладыщук А. А., Мельников Д. Г., Саватеева Д. И., Русакова З. В., Чугунов С. В. Сферические микрорезонаторы с цианиновой оболочкой // Вестник Брестского государственного технического университета. №5, 2012.
139. Piejak R., Godyak V., Alexandrovich B., Tishchenko N., Plasma Sources Sci. Technol. 7,

- 1998.
140. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75th ed., edited by P. R. Lide and H. P. R. Frederikse CRC, Boca Raton, FL, 1994.
  141. Клумов Б.А., Ивлев А. В., Морфилл Г. Е., Роль отрицательных ионов в экспериментах с комплексной плазмой // Письма в ЖЭТФ, 2003, том 78, выпуск 5, 747–752.
  142. Khakhaev A. D., Kobylin V. I., Luizova L. A., Sherbina A. I. Measuring the metastable atom density in plasma crystal by the method of selective optical excitation // XVI International conference on gas discharges and their applications, Xi'an (China), 645-647.
  143. Hollenstein Ch. The physics and chemistry of dusty plasmas. Plasma Phys. Control. Fusion 42 R93, 2000.
  144. Hong J., Truica-Marasescu F., Martinu L., Wertheimer M. R. An investigation of plasma-polymer interactions by mass-spectrometry // Plasma and Polymers, Vol. 7, No 3, 2002 p. 245-259.
  145. Rao N. P., Wu Z., Nijhawan S., Ziemann P., Campbell S., Kittelson D. B., and McMurry P. Investigation of particle formation during the plasma enhanced chemical vapor deposition of amorphous silicon, oxide, and nitride films. // J. Vac. Sci. Technol. B 16, 483 (1998).
  146. Beynon J. H., Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry // Elsevier, Amsterdam, 1960.
  147. Budzikiewicz H., Djerassi C., and Williams D.H., Mass Spectrometry of Organic Compounds // Holden-Day Inc., San Francisco, 1967.
  148. Hill H.C., Introduction to Mass Spectrometry // Heyden, London, 1966.
  149. McLafferty F. W., Interpretation of Mass Spectra, W.A.Benjamin // Inc., New York, 1966.
  150. Viswanathan S., Narayanan K., Marchewka M.K., Sethuraman G., Gopalakrishnan A. Growth, Vibrational and Thermal Studies on Melaminium Phthalate Single Crystals. // Journal of Physical Science, Vol. 25(1), p. 93–111, 2014.
  151. Marchewka M. K., Pietraszko A., Feki H., Abid Y. Crystal structure and vibrational spectra of melaminium 2,5-dinitrophenolate monohydrate: FT-IR, FT-Raman and quantum chemical calculations // Vibrational Spectroscopy 56, 2011, p. 255–264.
  152. Jablonowski H., Bussiahn R., Hammer M. U., Weltmann K. -D., Th. von Woedtke, Reuter S. Impact of plasma jet vacuum ultraviolet radiation on reactive oxygen species generation in bio-relevant liquids // Physics of plasmas, 22, 2015.
  153. Краткий справочник физико - химических величин под редакцией К.П. Мищенко и А. А. Равделя, Л.: Химия, 1974 г.