

## О МОДИФИКАЦИИ И ПОТЕРЕ МАССЫ ЧАСТИЦ МЕЛАМИН-ФОРМАЛЬДЕГИДА В ПЫЛЕВОЙ ПЛАЗМЕ В ТЯЖЕЛОМ ИНЕРТНОМ ГАЗЕ

© 2023 г. Е. С. Дзлиева<sup>а</sup>, А. П. Горбенко<sup>а</sup>, М. С. Голубев<sup>а</sup>, М. А. Ермоленко<sup>а</sup>,  
Л. А. Новиков<sup>а</sup>, С. И. Павлов<sup>а</sup>, В. А. Полищук<sup>б</sup>, В. Ю. Карасев<sup>а, \*, \*\*</sup>

<sup>а</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>б</sup> Государственный университет морского и речного флота им. адмирала С.О. Макарова,  
Санкт-Петербург, Россия

\*e-mail: [plasmadust@yandex.ru](mailto:plasmadust@yandex.ru)

\*\*e-mail: [v.karasev@spbu.ru](mailto:v.karasev@spbu.ru)

Поступила в редакцию 29.07.2022 г.

После доработки 28.10.2022 г.

Принята к публикации 29.10.2022 г.

Представлены результаты экспериментального определения размера пылевых частиц меламин-формальдегида при длительном нахождении в плазменно-пылевой ловушке в тлеющем разряде в аргоне. Показано, что диаметр частиц с исходным размером 7.3 мкм за время 30 мин сокращается до 3.5 мкм, соответственно частицы теряют почти 90% массы. Обнаружены три стадии деградации частиц во времени. В стадии максимальной скорости уменьшения размера частицы теряют 20 пг/мин. Проведено сравнение полученных данных с имеющимися измерениями для разряда в неоне. Установлено, что скорость уменьшения размера частиц зависит от массы плазмоформирующего газа. В аргоне и криптоне деградация частиц одинаковых исходных размеров при идентичных параметрах разряда происходит быстрее, чем в неоне. При этом время начала интенсивной потери массы сильнее зависит от размера частиц, чем от сорта газа. Проведено сопоставление данных с имеющейся физической моделью деградации частиц, предложены рекомендации для длительных экспериментов с частицами меламин-формальдегида.

*Ключевые слова:* пылевая плазма, тлеющий разряд, меламин-формальдегид, морфологии поверхности

DOI: 10.31857/S0367292122600959, EDN: VIBGEA

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В пылевой плазме существует уникальная возможность подвешивать частицы микронного и наноразмерного диапазонов в пылевых ловушках и осуществлять их всесторонний контакт с плазмой [1–4]. Левитация малых затравочных частиц в установках плазмохимического синтеза, позволяет выращивать в пылевой плазме частицы сферической формы заданных размеров [5, 6]. Сегодня большой интерес к всесторонней плазменной обработке частиц и материалов ионами малых энергий связан с внесением изменений в их гидрофильные свойства, степень шероховатости и др., что способствует эффективному применению в технологических процессах, химических производствах, лекарственных технологиях [7–9].

После появления в [10] и развития в [11, 12] методики улавливания пылевых частиц разных размеров из пылевой ловушки в тлеющем разряде, было проведено несколько исследований с пылевыми частицами меламин-формальдегида (MF)

[13–17], в которых было зарегистрировано изменение характеристик частиц в зависимости от времени нахождения в плазме. С помощью изучения в электронном микроскопе было установлено изменение структуры поверхности частиц MF после их нахождения в плазме. За времена в десятки минут распределение высот на поверхности изменялось от случайного (гауссово распределение) до равномерного (постоянного). На тех же характерных временах существенно деградировал размер частиц. Например, частицы с исходным размером 12 мкм после нахождения в плазме в течение 20 мин теряли в своей массе более 80% [16]. При этом четко прослеживались две фазы изменения частиц во времени. В первой изменения были медленными, во второй потеря материала частиц происходила быстро. На самых крупных частицах 12 мкм наблюдалась и третья фаза, когда скорость потери массы снова уменьшалась. При этом модификация структуры поверхности частиц была всесторонней.

Если пылевые частицы изменяют размер и гладкость/шероховатость поверхности, то можно ожидать ряд с этим связанных эффектов непосредственно при их нахождении в плазме. Это изменение заряда и его флуктуаций, эффективности процесса рекомбинации ионов и электронов на поверхности, уменьшения массы и “перетекания” (поднятия) частиц в область более слабого удерживающего поля в ловушке, изменение сил ионного увлечения и трения (силы Эпштейна) и связанной с ними динамикой. Испарившийся (выбитый) материал частиц влияет на химический состав плазмы и может изменить условия в разряде. Если данные процессы невозможно полностью предотвратить, то необходимо учитывать их влияние.

Все до сих пор проводимые эксперименты производились в рабочем газе Ne в близких между собой разрядных условиях, с частицами одного материала MF, но достаточно широкого размерного диапазона: 1, 4, 7 и 12 мкм. Для них наблюдаются сходные изменения, хотя и различные по длительности фаз. Обнаруженные закономерности указывают на роль разогрева частиц в плазме, влияющего на скорость процесса потери массы пылевыми частицами. В [18] предложена простая модель, учитывающая плазменные процессы в разогреве частиц и “размягчении” их материала, после чего частицы быстро теряют массу. Для ее проверки и лучшего понимания механизма деградации размера частиц требуются исследования с теми же частицами, но в другом плазмформирующем газе. В пару к Ne эффективным было бы использование Ar. Во-первых, при всего двукратном отношении масс разность потенциалов ионизации в этой паре наибольшая, почти 4 эВ. Например, у пары Ne и He – 3 эВ, а у пары Ar и Kr – почти 2 эВ. Первоначальные эксперименты показали, что в стратах в тлеющем разряде при одинаковых параметрах разряда в Ne и Kr могут левитировать лишь частицы MF размером не более 4 мкм и условия разряда при этом должны отличаться от имеющихся исследований в Ne [13–17].

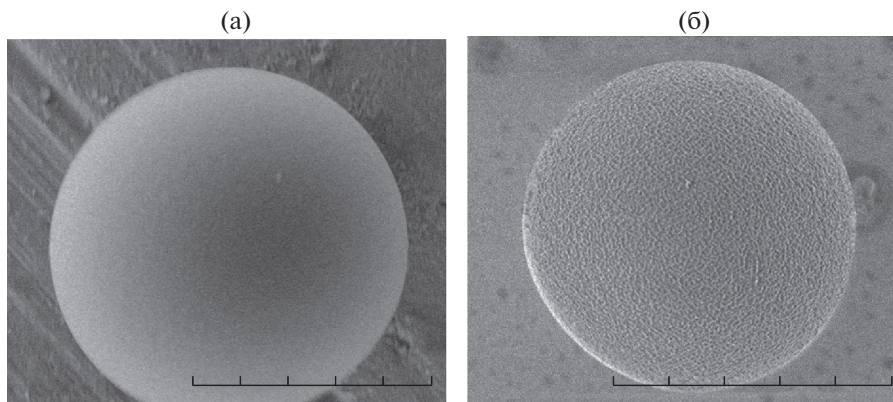
В настоящей работе представлены данные о модификации пылевых частиц размером 7 мкм в рабочем газе Ar, и проведено сравнение с ранее полученными данными в Ne. Обнаружена максимально большая скорость потери массы частицами. Обсуждаются особенности модификации частиц в разных плазмформирующих газах; приводятся численные оценки для параметров фаз процесса модификации. Предлагаются рекомендации для проведения длительных экспериментов с калиброванными частицами MF в пылевой плазме.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Левитация пылевых частиц осуществлялась в плазменных ловушках в стоячих стратах в тлеющем разряде в инертных газах, где в оптимальных условиях создаются объемные структуры из 6–8 тысяч частиц, в условиях проводимых экспериментов число частиц было порядка 300. Особенность проводимых экспериментов в том, что требуется сравнить результаты обработки частиц плазмой в разных газах при относительно близких условиях: токе, давлении, времени нахождения в плазме, диаметре исходных частиц. Для рабочего газа неона в близких между собой условиях проведены исследования с частицами меламин-формальдегида плотностью  $1.5 \text{ г/см}^3$  в широком диапазоне размеров от 1 до 12 мкм [13–17]. В предварительных экспериментах выяснилось, что для более тяжелых газов: аргона, криптона и ксенона рабочие давления для существенной наполняемости пылевой ловушки должны быть меньше, чем оптимальные в неоне (менее 0.2 Торр), а в ксеноне менее 0.1 Торр. Второй особенностью для выбора условий экспериментов стало то, что после начала уменьшения размера частицы в тяжелом газе (фаза 2) процесс может происходить настолько быстро, что отследить его динамику трудно. Так, взяв рабочий газ криптон и даже малый исходный размер частиц в 4 мкм, отследить фазу быстрой потери массы во времени оказалось крайне затруднительно. В итоге, для настоящего исследования был выбран аргон, но по сравнению с экспериментами в неоне, условия разряда были несколько изменены. Было выбрано следующее: частицы с исходным размером 7.3 мкм, давление аргона 0.13 Торр, ток разряда 2.5 мА.

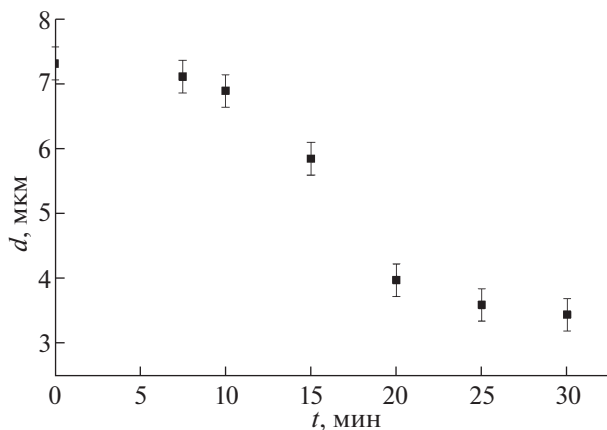
В эксперименте пылевая плазма создавалась способом, детально описанным ранее [11, 12]. В тлеющем разряде формировалась система стоячих страт, куда сверху из контейнера вбрасываются исследуемые частицы. Разрядная камера представляла собой перевернутую Г-образную разрядную трубку с горизонтальным участком в нижней части. По горизонтальному участку могло перемещаться собирающее устройство, управляемое магнитом извне, для сбора пылевых частиц из страты оно помещалось под систему стоячих страт, находящихся в вертикальном участке трубки. При выключении разряда, либо сильном охлаждении нижней части разрядной камеры, пылевые частицы падали на собирающее устройство. Далее устройство извлекалось из камеры и помещалось под электронный микроскоп для определения размеров частиц.

Исследование поверхности частиц меламин-формальдегида осуществлялось с помощью растрового сканирующего электронного микроскопа (РСЭМ) MerlinZeiss. Исследование диэлектриче-



**Рис. 1.** Пример изображения частицы исходного размера, полученного до ее помещения в плазму (а); пример изображения частицы, полученного в электронном микроскопе, после 15 мин нахождения в плазме в аргоне (б). Наблюдается развитие модификации структуры поверхности и уменьшение размера до 5.8 мкм по сравнению с исходным в 7.3 мкм. Цена деления шкалы на рисунке 1 мкм.

ских материалов методом РСЭМ имеет ряд особенностей, которые необходимо учитывать для получения контрастных изображений. Прежде всего, на качество изображения влияет зарядка объекта электронами, что приводит к размытию границ контраста. Существуют два способа борьбы с этим явлением: “сдувание” заряда с поверхности объекта потоком азота и использование малых ускоряющих напряжений и максимально малых токов электронного пучка. Первый способ не пригоден по причине неконтролируемого воздействия потока на частицы на поверхности платформы. Для уменьшения заряда объекта (частицы меламин-формальдегида) использовался режим низких ускоряющих напряжений и малых токов электронного пучка. Пример полученных



**Рис. 2.** Зависимость диаметра калиброванных частиц меламин-формальдегида от времени нахождения в пылевой ловушке. Условия: газ аргон,  $p = 0.13$  Торр,  $i = 2.5$  МА.

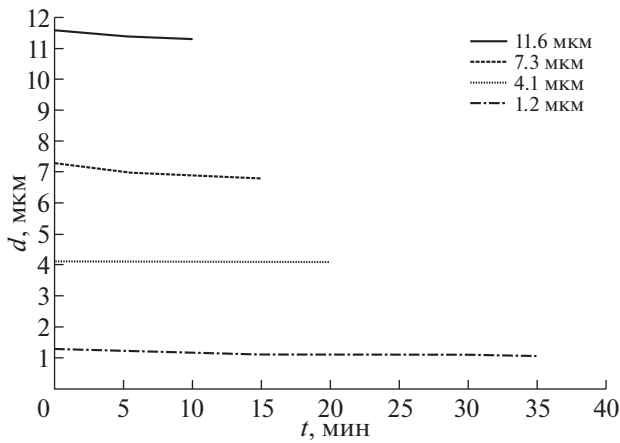
изображений, демонстрирующий модификацию частиц, представлен на рис. 1.

Рисунок 2 показывает измеренную зависимость диаметра калиброванных частиц МФс исходным размером  $d = 7.3$  мкм от времени нахождения в аргонной плазме. Как и в разрядах в неоне и в криптоне, наблюдается неравномерное во времени уменьшение размеров частиц, но частицы остаются сферической формы. Детальные исследования в электронном микроскопе структуры поверхности [13–17] показывают, что модификация пылевых частиц является всесторонней.

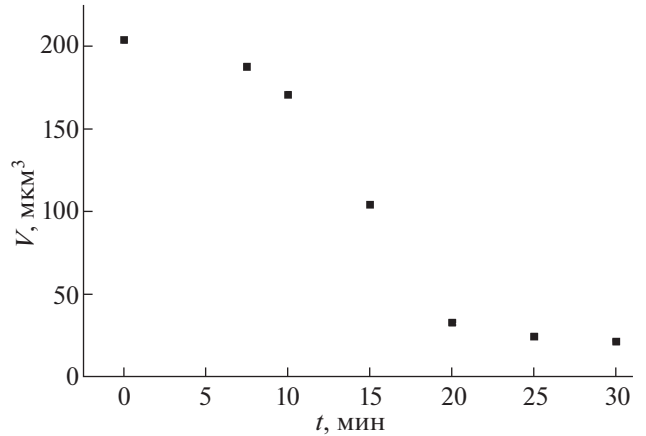
### 3. ОБСУЖДЕНИЕ

Обсудим данные из рис. 2 и сопоставим их с развиваемой гипотезой модификации пылевых частиц. При исследованиях деградации частиц в неоне были установлены следующие фазы процесса во времени: первая – медленное уменьшение размера; вторая – быстрая потеря материала; третья фаза (которая наблюдалась на больших по размеру частицах) – повторная медленная потеря массы. Физическая гипотеза [18] предполагает, что первая фаза соответствует разогреву и размягчению материала частицы, когда потеря материала идет еще достаточно медленно. Рисунок 3 показывает продолжительность первой фазы деградации частиц  $t_1$  в разряде в неоне в зависимости от размера частиц. Пересчитав данные о диаметре частицы (из рис. 2) в ее объем, определяем продолжительность первой фазы в аргоне, см. рис. 4, порядка  $t_1 = 8$  мин.

Во второй фазе процесса наблюдается быстрое изменение размера частиц. Скорость потери массы максимальна при  $t = 15$  мин и составляет  $\Delta m/\Delta t = 20$  пг/мин, что примерно вдвое больше аналогичного изменения в случае неона.



**Рис. 3.** Иллюстрация продолжительности первой фазы изменения размера частиц от времени для различных исходных частиц в неоне. Показаны диаметры калиброванных частиц во времени до момента начала фазы быстрой деградации. Условия: газ неон,  $p = 0.13$  Торр,  $i = 2.5$  мА.



**Рис. 4.** Зависимость объема пылевых частиц от времени нахождения в пылевой ловушке. Условия: газ аргон,  $p = 0.13$  Торр,  $i = 2.5$  мА.

Дальнейшее уменьшение скорости деградации частиц — фаза 3, вероятно, вызвано уменьшением плазменного потока на поверхность пылевой частицы из-за наступившего уменьшения размера пылевой частицы. Зависимость потери массы частицей от времени представлена на рис. 5, где четко прослеживаются характерные времена в 8 и 25 мин, разделяющие фазы процесса деградации.

В разных газах различный потенциал пылевой частицы и различная масса ионов ( $U, m_i$ ). Это приводит к различной энергии ионов, достигающих поверхности пылевой частицы в процессе поддержания стационарного заряда, а также различному количеству ионов/электронов, попадающих на частицу в единицу времени (1). Попадая в плазму и приобретая плавающий потенциал  $U$ , частица принимает на своей поверхности ионы, количество которых можно оценить по формуле для тока на зонд в модели ограниченных орбит, используемой в пылевой плазме [1–4]

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

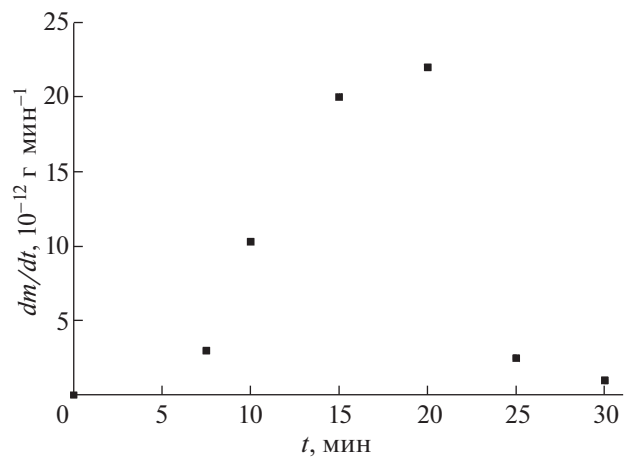
Здесь  $I_i$  — ток на частицу,  $a$  — ее радиус,  $n_i$  — концентрация ионов (и электронов),  $v_{Ti}$  — тепловая скорость ионов. Каждый ион при движении к частице приобретает энергию

$$\frac{m_i v_{is}^2}{2} = eU. \quad (2)$$

В (2) при плавающем потенциале частицы  $U$  [19] порядка 10 эВ тепловой энергией иона в 0.025 эВ пренебрегаем,  $v_{is}$  — скорость иона на поверхности частицы. Вероятно, этот процесс, а также реком-

бинация ионов и электронов на поверхности, приводят к нагреву частицы и, как следствие, к размягчению ее материала. Если рекомбинирующий на поверхности атом оказывается в основном состоянии, то выделяется полная энергия рекомбинации, например в аргоне 15.76 эВ. Но если атом оказывается в возбужденном состоянии, то выделяется лишь доля от этой энергии.

Кинетическая энергия попадающих на частицу ионов зависит от сорта газа и близка к 10 эВ. По литературным данным мы оценили энергию связи материала частицы как 3 эВ [20]. И в неоне, и в аргоне энергия достигающих поверхности ионов превышает это значение, и они выбивают материал из частицы. Вероятно, в фазе 2 ионы, по-



**Рис. 5.** Зависимость скорости потери массы пылевых частиц от времени нахождения в пылевой ловушке. Условия: газ аргон,  $p = 0.13$  Торр,  $i = 2.5$  мА. Наблюдается рекордно быстрая потеря массы на промежутке времени 15–20 мин.

падая на поверхность разогретой частицы, выбивают из нее материал более интенсивно.

Выполним простые численные оценки, чтобы оценить разумность обсуждаемых процессов. Для неизвестной с абсолютной точностью композиции материала MF примем по его плотности  $1.51 \text{ г/см}^3$ , что он близок к меламину (плотность  $1.59 \text{ г/см}^3$ ). По формулам (1) и (2) можно оценить приход тепла к частице, например, на начальном этапе, пока ее размер не изменился. Плотность ионов  $n_i$  оцениваем по току разряда через подвижность электронов в рабочем газе и среднее поле, измеренное в эксперименте. В единицу времени данное тепло  $Q_1 = N_i e U$  в аргоне равно  $3 \times 10^{-8} \text{ Дж}$ , а с учетом рекомбинации  $Q_1^{\text{Ar}} = 4.6 \times 10^{-8} \text{ Дж/с}$ .

Согласно литературным данным по материалу [21, 22], вблизи температурной точки  $354^\circ\text{C}$  резко изменяются свойства материала MF. Можно предположить, что частицы разогреваются до данной температуры. В эксперименте через определенное время  $t_1$  устанавливается такое состояние поверхности, при котором частица начинает интенсивно терять массу. Охлаждение частицы происходит за счет теплопроводности газа. Тепло, отводимое от частицы в аргоне в единицу времени при нагретой до  $354^\circ\text{C}$  частице мы оценили как  $Q_2^{\text{Ar}} = 7.5 \times 10^{-8}$ . Но пока частица еще не нагрета, за время меньше, чем  $t_1$ , отводимое теплопроводностью тепло будет меньшим. Мы также оценили количество теплоты, необходимое для полного нагревания пылевой частицы массой  $m$ :  $Q_3 = 9 \times 10^{-8} \text{ Дж}$ . В итоге, можно заключить следующее. Приход  $Q_1$  и отвод  $Q_2$  тепла в единицу времени сопоставимы по величине. Теплопроводность газа интенсивно охлаждает частицу, но если малая доля разности  $\Delta Q = Q_1 - Q_2$ , например порядка 5% идет на нагрев частицы, то время ее нагрева/размягчения соответствует длительности  $t_1$  фазы медленной деградации размера.

Использование двух газов в эксперименте для одинаковых размеров и материала пылевых частиц позволяет выполнить сравнение времен начала деградации. Время первой фазы оценивается из отношения  $t = Q_3/\Delta Q$ . В начальной стадии нахождения в плазме частица еще не разогрета до высокой температуры и отводимый поток еще не установился, тогда время разогрева можно оценивать как отношение  $Q_3/Q_1$ . Отношение времен для аргона и неона можно записать как  $t_1^{\text{Ar}}/t_1^{\text{Ne}} = Q_1^{\text{Ne}}/Q_1^{\text{Ar}}$ , полученное значение близко к 0.5.

Сопоставление в эксперименте времени начала сильной деградации пылевых частиц в разных газах показывает, что в тяжелом газе деградация наступает быстрее. В представленной работе это

зарегистрировано в паре газов Ar и Ne на 7 мкм частицах. В проводимых в настоящее время экспериментах аналогичный эффект наблюдается в паре газов Kr и Ne на 4 мкм частицах. Анализ показывает следующие физические причины, например для Ar и Ne. Энергия достигающих поверхности пылевой частицы ионов в двух газах отличается не сильно, но существенно отличается число ионов, приходящих на частицу в единицу времени. Охлаждение же, наоборот, в неоне интенсивнее, поскольку теплопроводность Ne втрое больше, чем Ar.

На больших временах с уменьшением размера частицы поток ионов на ее поверхность уменьшается в соответствии с (1). На этой фазе процесса потеря массы частицы существенно сокращается, на рис. 2 после 25 мин. Заметим, что все три фазы (скорости потери массы) обнаруживаются в эксперименте в неоне с большими частицами в 12 мкм, а также в данном эксперименте в аргоне. Рисунок 5 демонстрирует характерные времена процесса потери массы в 8 и 25 мин.

Сопоставляя полученные скорости потери материала пылевых частиц в стратах в тлеющем разряде и ВЧ-разряде [23, 24], можно сказать, что в ВЧ-разряде деградация частиц происходит менее интенсивно. Возможно, это связано с большей электронной температурой и плотностью плазмы в стратах [19].

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проводимых исследований установлено, что деградация размера калиброванных частиц MF в пылевой плазме происходит интенсивнее в тяжелом плазмоформирующем газе. В аргоне потеря массы пылевой частицы начинается раньше, чем в неоне. Скорость потери материала частицы в аргоне демонстрирует достаточно большую величину до 20 пг/мин. Показано, что перед началом активной потери материала частица нагревается, время ее нагрева в более тяжелом инертном газе меньше.

На основании полученных данных об изменении размеров частиц во времени, можно выработать рекомендации для проведения длительных экспериментов с частицами MF. Для минимизации измерения размера частиц в экспериментах можно использовать легкие инертные газы, не очень большие по размерам частицы, разряд ВЧ-типа, а также ограничить проведение экспериментов временем разогрева частиц  $t_1$ , заменяя в пылевой ловушке частицы на вновь инжектированные.

Работа поддержана Российским научным фондом, грант № 22-12-00002.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bouchoule A.* Dusty Plasmas: Physics, Chemistry, and Technological Impact in Plasma Processing. Orlean: Wiley, 1999.
2. *Vladimirov S.V., Ostrikov K., Samarian A.A.* // Physics and Applications of Complex Plasmas. London: Imperial College Press, 2005. 439 p.
3. *Fortov V.E., Mofill G.E.* Complex and dusty plasmas: from laboratory to space. N.Y.: Taylor & Francis Group, 2010. 418 p.
4. *Bonitz M., Horing N., Ludwig P.* Introduction to Complex Plasma. Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. 443 p.
5. *Hayashii Y., Tachibana K.* // Japan J. Appl. Phys. 1994. V. 33. P. L804.
6. *Stoffels W.W., Stoffels E., Swinkels G.H.P.M., Boufnichel M., Kroesen G.M.W.* // Phys. Rev. E. 1999. V. 59. P. 2302.
7. *Yasuda H.* // Plasma Polimerization. Florida: Orlado, 1985.
8. *Abourayana H.M., Dowling D.P.* Plasma Processing for Tailoring the Surface Properties of Polymers. INTECH, 2015. P. 123.
9. *Цытович В.Н., Морфилл Г.Е., Томас Х.* // Физика Плазмы. 2004. Т. 30. С. 877.
10. *Karasev V.Yu., Dzlieva E.S., Eikhval'd A.I., Ermolenko M.A., Golubev M.S., Ivanov A.Yu.* // Phys. Rev. E. 2009. V. 79. P. 026406.
11. *Дзлиева Е.С., Ермоленко М.А., Карасев В.Ю.* // Физика плазмы. 2012. Т. 38. С. 591.
12. *Дзлиева Е.С., Ермоленко М.А., Карасев В.Ю.* // ЖТФ. 2012. Т. 82. С. 51.
13. *Ермоленко М.А., Дзлиева Е.С., Карасев В.Ю., Павлов С.И., Полищук В.А., Горбенко А.П.* // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. С. 77.
14. *Карасев В.Ю., Дзлиева Е.С., Горбенко А.П., Машек И.Ч., Полищук В.А., Миронова И.И.* // ЖТФ. 2017. Т. 87. С. 473.
15. *Карасев В.Ю., Полищук В.А., Горбенко А.П., Дзлиева Е.С., Ермоленко М.А., Макара М.М.* // ФТТ. 2016. Т. 58. С. 1007.
16. *Karasev V., Dzlieva E., Pavlov S., Matvievskaia O., Polischuk V., Ermolenko M., Eichvald A., Gorbenko A.* // Contrib. Plasma Phys. 2019. V. 59. P. e.201800145.
17. *Karasev V., Polischuk V., Dzlieva E., Pavlov S., Mironova I., Gorbenko A.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 946. P. 012156.
18. *Karasev V., Polischuk V., Dzlieva E., Pavlov S., Gorbenko A.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1556. P. 012080.
19. *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. М.: Наука, 1992. 536 с.
20. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* // Краткий химический справочник. М.: Химия, 1977.
21. *Anderson I.H., Cawley M., Steedman W.* // British Polym. J. 1969. V. 1. P. 24.
22. *Anderson I.H., Cawley M., and Steedman W.* // British Polym. J. 1970. V. 3. P. 86.
23. *Zobnin A.V., Usachov A.D., Fortov V.E.* // AIP Conf. Proc. 2002. V. 649. P. 293.
24. *Kononov E.A., Vasiliev M.M., Vasilieva E.V., Petrov O.F.* // Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 2931.