

УДК 519.958

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОБЪЕМНОЙ ОБРАБОТКИ КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ В ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ПЛАЗМЕ ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ

*В.С. Желтухин, Г.Н. Кулевцов, Г.Р. Рахматуллина,
А.М. Сунгатуллин*

Аннотация

В работе моделируется физический механизм объемной модификации капиллярно-пористых материалов в высокочастотной плазме пониженного давления. Результаты численных расчетов показали, что причиной объемной модификации может быть несамостоятельный разряд в пористом объеме, который возникает в результате каскада процессов эмиссии заряженных частиц с внутренней поверхности нанопор. Последующие передача кинетической энергии и рекомбинация заряженных частиц на поверхности нанопор приводят к изменению ее свойств, что интерпретируется как объемная модификация материала.

Ключевые слова: высокочастотная плазма, пониженное давление, математическое моделирование, разряд в нанопорах, объемная модификация нанопористых материалов.

Введение

Высокочастотная (ВЧ) плазма пониженного давления в диапазоне параметров: частота генератора $f = 1.76 \div 13.56$ МГц, мощность разряда $P_p = 0.5 \div 5$ кВт, расход газа $G = 0 \div 0.2$ г/с, давление $p = 13.3 \div 133$ Па, применяется для обработки различных материалов, в том числе капиллярно-пористых (КПМ), таких, как натуральная кожа и мех. Основой этих материалов являются натуральные полимеры – белки коллаген и кератин соответственно. Результаты экспериментальных исследований показали, что при воздействии ВЧ-плазмой пониженного давления на КПМ наблюдается эффект объемной модификации [1, 2]. Изменяются такие свойства, как пористость и температура сваривания, которые определяются надмолекулярной структурой белков. Это означает, что плазма оказывает воздействие не только на тонкий наружный слой, но и на весь объем материала.

Обнаруженный эффект не может быть объяснен, исходя из существующих представлений о взаимодействии плазмы и КПМ, ибо плазма не может проникнуть внутрь пор и капилляров, так как их поперечные размеры ($\sim 10^{-9} \div 10^{-6}$ м) существенно меньше как длины свободного пробега электронов ($\sim 10^{-3}$ м), так и дебаевского радиуса ($\sim 10^{-5}$ м). Воздействие других факторов (вакуум, электромагнитное поле) незначительно и не может объяснить данный эффект.

Целью данной работы является теоретическое исследование одного из возможных механизмов объемной модификации КПМ в ВЧ-плазме пониженного давления.

1. Физическая модель

Известно, что вследствие большей подвижности электронов по сравнению с ионами, все тела в плазме заряжаются отрицательно [3]. Кроме этого, в ВЧ-плазме у поверхности материала образуется слой положительного заряда (СПЗ) [4], причиной возникновения которого являются колебания электронов относительно малоподвижных ионов. В результате на поверхность образца из плазмы поступают постоянный поток ионов и импульсно-периодический поток электронов.

Ионы ускоряются в СПЗ до энергии $10 \div 100$ эВ. Поступая на поверхность образца, ионы передают эту энергию и энергию рекомбинации (15.76 эВ для ионов аргона) молекулам белка. Это является причиной модификации поверхностных свойств КПМ.

Поскольку колебания электронного газа в плазме происходят синхронно по разные стороны образца, то электронные потоки на противоположные стороны образца поступают в противофазе. В результате рекомбинации ионов и электронов отрицательный заряд поверхности КПМ уменьшается, его восполнение происходит в той фазе колебаний электрического поля, когда вектор напряженности поля направлен от поверхности. Поэтому плотности поверхностных зарядов на противоположных сторонах образца осциллируют с частотой поля в противофазе друг с другом, создавая разность потенциалов. Амплитуда разности потенциалов противоположных сторон образца составляет $20 \div 200$ В, что создает внутри КПМ электрическое поле напряженностью $\sim 10^4 \div 10^5$ В/м. Такой напряженности электрического поля при пониженном давлении газа может быть достаточно для возникновения электрического пробоя.

Коллаген и кератин (основные белки кожевенно-мехового материала) относятся к полярным диэлектрикам [5]. В результате поляризации в электрическом поле на внутренней поверхности пор образуется связанный электрический заряд, причем на противоположных по отношению к направлению поля поверхностях возникают заряды разных знаков. В связи с этим внутри пористого объема создается электрическое поле.

Поляризация молекул белка является сложным процессом и включает в себя ионную, электронную и дипольную поляризацию. Характерное время электронной и ионной поляризации составляет 10^{-15} с, а дипольной поляризации – 10^{-12} с.

Энергия ионизации белка составляет ~ 0.2 эВ [5], поэтому часть связанных зарядов, возникших на внутренней поверхности пор в результате поляризации, могут быть эмитированы. Электрическое поле, созданное внутри капиллярно-пористого тела, ускоряет эмитированные электроны в направлении противоположной поверхности поры. При достаточно большой энергии эти электроны могут вызвать вторичную эмиссию электронов и/или ионов, инициируя пробой пористого объема.

Для оценки принципиальной возможности такого механизма возникновения пробоя в КПМ, проведены численные расчеты движения заряженных частиц в системе электрических зарядов, моделирующей распределение связанных зарядов на внутренней поверхности нанопоры.

2. Математическая модель

В электростатическом поле напряженностью $\sim 10^4 \div 10^5$ В/м плотность связанного поверхностного электрического заряда не превышает $10^{-8} \div 10^{-9}$ Кл/м². В нанометровом диапазоне размеров поверхностный заряд следует рассматривать как совокупность элементарных точечных зарядов, поэтому рассматривалось движение отдельных электронов и ионов, эмитированных с поверхности нанопор. Для расчета движения заряженных частиц в поле зарядов, распределенных

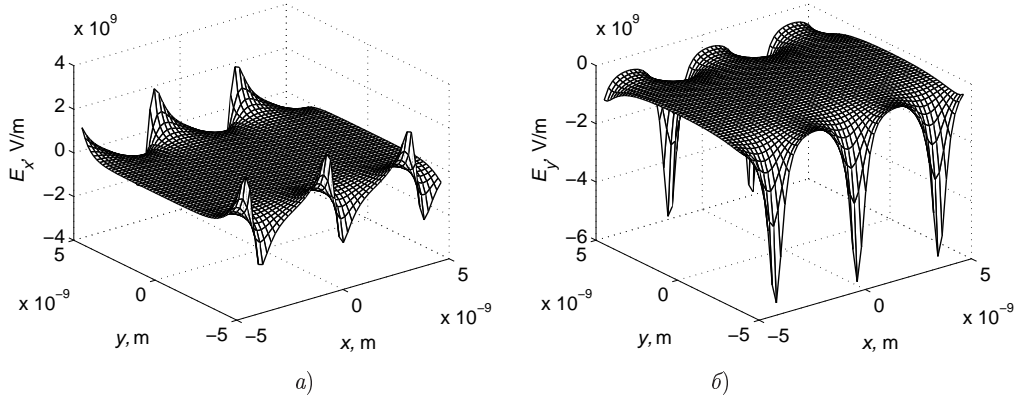


Рис. 1. Распределение компонент вектора напряженности электрического поля внутри нанопоры: а) E_x , б) E_y

по внутренней поверхности поры, существенное значение имеют только поверхности, ортогональные вектору электрической напряженности, поскольку касательные компоненты вектора напряженности электрического поля \mathbf{E} непрерывны на поверхностях раздела сред и, следовательно, не создают поверхностного заряда. Поэтому задача рассматривалась в двумерном приближении, для плоского поля.

Движение электронов и ионов в этой модели описывается системой задач Коши

$$\frac{d\mathbf{v}_{e,i}}{dt} = \pm \frac{e\mathbf{E}}{m_{e,i}}, \quad \frac{d\mathbf{r}_{e,i}}{dt} = \mathbf{v}_{e,i}, \quad t > 0, \quad (1)$$

с начальными условиями

$$\mathbf{v}_{e,i}(t) = \mathbf{v}_{e,i}^0, \quad \mathbf{r}_{e,i}(0) = \mathbf{r}_{e,i}^0, \quad (2)$$

где $\mathbf{v}_{e,i}$, $\mathbf{r}_{e,i}$ – скорость и радиус-вектор электрона (индекс e) или иона (индекс i), $\mathbf{r}_{e,i}^{(0)}$, $\mathbf{v}_{e,i}^0$ – начальные положения и скорости частиц, $m_{e,i}$ – масса электрона или иона, \mathbf{E} – вектор напряженности электрического поля, e – величина элементарного электрического заряда, t – время, знак плюс соответствует иону, знак минус – электрону.

Напряженность электрического поля \mathbf{E} в поре определяется как суперпозиция внешнего электрического поля \mathbf{E}_{ext} и локальных полей $\mathbf{E}_{\text{loc},k}$:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\text{ext}} + \sum_k \mathbf{E}_{\text{loc},k}. \quad (3)$$

Здесь k – номер элементарного заряда на поверхности поры.

Начальные положения $\mathbf{r}_{e,i}^0$ и начальные скорости $\mathbf{v}_{e,i}^0$ частиц задаются в зависимости от того, с какой поверхности эмитируется заряженная частица.

Расчеты проводились для пор диаметром 10 нм и длиной 100 нм. Задавалось равномерное распределение поверхностных зарядов внутри нанопоры с линейной плотностью $8 \cdot 10^{-11}$ Кл/м.

Результаты численных расчетов показали, что напряженность электрического поля может достигать значений $\sim 10^9$ В/м (рис. 1). Из рисунка видно, что компоненты вектора электрической напряженности E_x и E_y резко возрастают непосредственно в окрестности элементарных поверхностных зарядов.

Рассмотрим два возможных «сценария» движения заряженных частиц: а) в начальный момент времени, когда внешнее электрическое поле уже действует, а поляризация белка еще не произошла, и б) после поляризации.

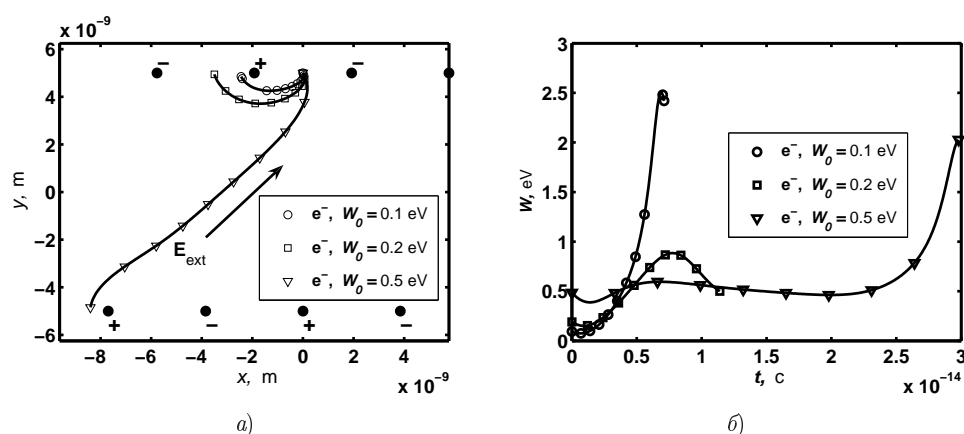


Рис. 2. Траектория (а) и энергия (б) электронов, эмитированных с поверхности нанопоры в квазинейтральной системе зарядов. Стрелка на (а) показывает направление внешнего поля. Электроны эмитируют из одной точки с разной начальной энергией под углом $-\pi/3$

Вариант а). Известно, что в белке присутствуют как отрицательно заряженные звенья молекул, так и положительно заряженные [6]. Будем считать, что в начальный момент времени положительные и отрицательные заряды на каждой стороне поверхности нанопоры чередуются, образуя квазинейтральную систему.

Результаты расчетов показали, что эмитированные с квазинейтральной поверхности электроны за время $\sim 10^{-15}$ с могут набрать энергию $W = 2 \div 2.5$ эВ (рис. 2). Из рисунка видно, что в середине нанопоры направление движения электрона определяется вектором напряженности внешнего электрического поля, а возле стенки – локальным полем, созданным элементарным зарядом.

В результате соударения с поверхностными молекулами белка может произойти вторичная эмиссия как электронов, так и положительно заряженных ионов H^+ .

Вариант б). В результате поляризации на одной стенке нанопоры образуется связанный отрицательный заряд, на противоположной – положительный. Электрон, вылетающий с отрицательно заряженной стенки с тепловой энергией $0.2 \div 2$ эВ, при движении через нанопору приобретает энергию $\sim 5 \div 6$ эВ за время $\sim 10^{-14}$ с (рис. 3). Ион водорода H^+ , вылетающий с положительно заряженной стенки, приобретает энергию до 6 эВ за $\sim 10^{-13}$ с (рис. 4).

При попадании на противоположную стенку до 90% энергии, приобретенной частицей, выделяется в виде тепловой энергии, которая вызывает изменение структурных элементов молекулы белка, что в итоге ведет к конформационным изменениям [2, 6]. Часть энергии расходуется на эмиссию вторичных электронов и ионов. При этом, поскольку молекула белка имеет сложную структуру, с отрицательно заряженной поверхности может быть выбит как электрон, так и ион.

Результаты расчетов показывают, что заряженные частицы, эмитированные с одноименно заряженной поверхности, могут не достичь противоположной стороны, и возвратиться на ту же поверхность. При этом они возвращаются с такой же практически энергией (рис. 3, 4). Отметим, что энергия заряженных частиц существенно зависит не только от начальной энергии, с которой они эмитированы с поверхности, но также и от расстояния до ближайшего элементарного заряда, что является следствием сильной неоднородности электрического поля.

Период колебания внешнего электрического поля составляет $\sim 10^{-6} \div 10^{-7}$ с. Таким образом, за половину периода, в течение которой сохраняется поляризация

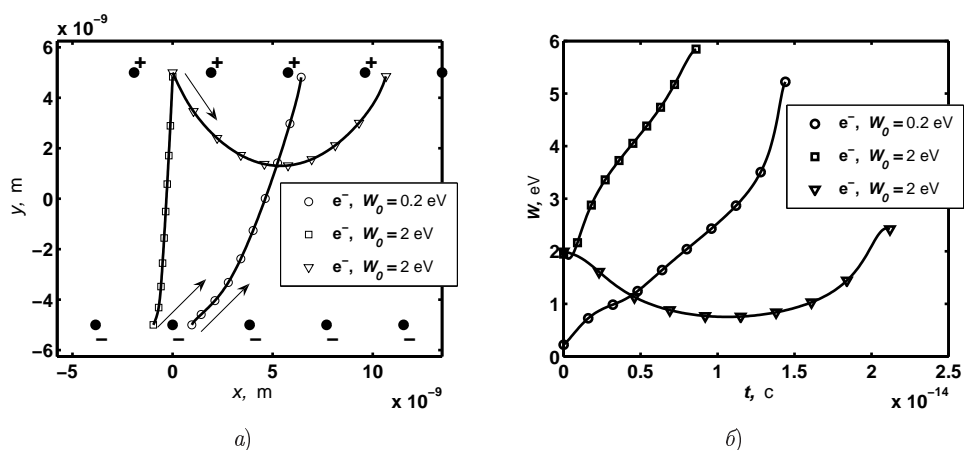


Рис. 3. Траектория (а) и энергия (б) электронов, эмитированных с поверхности нанопоры в поляризованном материале (верхняя поверхность заряжена положительно, нижняя – отрицательно). Стрелки показывают направление движения частиц

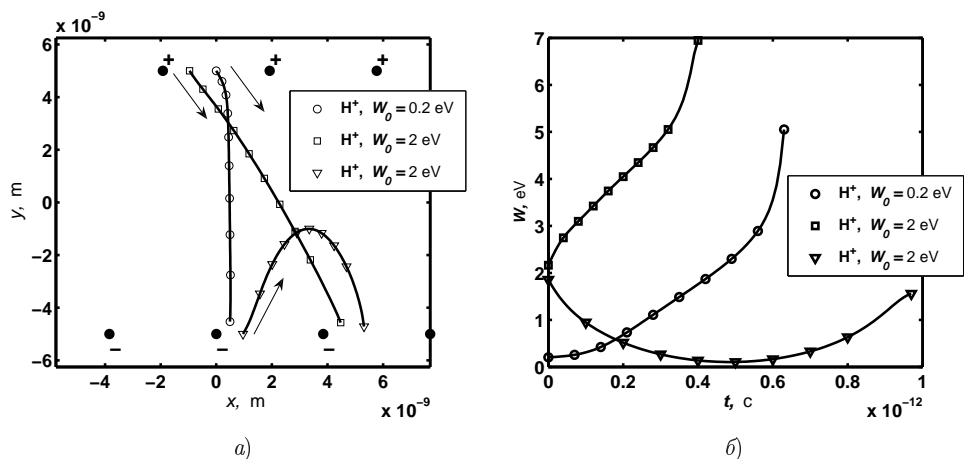


Рис. 4. Траектория (а) и энергия (б) ионов, эмитированных с поверхности нанопоры в поляризованном материале (верхняя поверхность заряжена отрицательно, нижняя – положительно)

белка, произойдет $\sim 10^6 \div 10^7$ актов эмиссии частиц и, соответственно, столкновений частиц со стенкой нанопоры. Этого вполне достаточно для модификации внутренней поверхности нанопоры.

Каскад процессов автоэмиссии, вторичной электронно-ионной, электронно-электронной, ион-ионной и ион-электронной эмиссий и последующих столкновений заряженных частиц со стенкой, их рекомбинация на стенке могут привести к модификации внутренней поверхности пор. Учитывая, что КПМ из натуральных полимеров, представителями которых являются натуральные кожа и мех, имеют сложную многоуровневую структуру, с развитой внутренней поверхностью [2, 6], модификация внутренней поверхности нанопор в эксперименте детектируется как объемная модификация.

3. Выводы

В результате численных расчетов установлено, что причиной объемной модификации КПМ в ВЧ-плазме пониженного давления может быть несамостоятельный разряд в пористом объеме. Разряд представляет собой каскад процессов эмиссии заряженных частиц с внутренней поверхности пор под действием внешнего электрического поля и электрического поля связанных зарядов на внутренней поверхности нанопор.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-01-00674а).

Summary

V.S. Zheltoukhin, G.N. Koulevtsov, G.R. Rakhmatoullina, A.M. Sungatoullin. Simulation of Volume Treatment Mechanism of Capillary-porous Materials in Low Pressure Radiofrequency Plasmas.

Physical effect of volumetric modification of capillary-porous materials in low pressure RF plasmas is simulated. As it can be concluded from calculations, non-self-maintained discharge may be a reason of volumetric modification. This discharge appears in porous volume in a series of electron and ion emission from nanopore surfaces. Transmission of kinetic energy and recombination of charged particles on nanopore surfaces leads to a change of surface properties. That is interpreted as volumetric modification of capillary-porous materials.

Key words: radiofrequency plasma, low pressure, simulation, nanoporous discharge, volume modification of nanoporous materials.

Литература

1. *Абдуллин И.Ш., Абуталипова Л.Н., Желтухин В.С., Красина И.В.* Высоочастотная плазменная обработка в динамическом вакууме капиллярно-пористых материалов. Теория и практика применения. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2004. – 348 с.
2. *Вознесенский Э.Ф., Дресвянников А.Ф., Красина И.В., Кулецов Г.Н.* Структурные изменения кожевенных материалов под воздействием высоочастотной плазмы пониженного давления // Вестн. Казан. технол. ун-та. – Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 2005. – № 2, ч. II. – С. 265–269.
3. *Митчнер М., Кругер Ч.* Частично-ионизованные газы. – М.: Мир, 1976. – 496 с.
4. *Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Кашапов Н.Ф.* Высоочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях. Теория и практика применения. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2000. – 348 с.
5. *Сажин Б.И., Лобанов А.М., Романовская О.С.* Электрические свойства полимеров / Под ред. Б.И. Сагина. – Л.: Химия, 1986. – 224 с.
6. *Финкельштейн А.В., Птицын О.Б.* Физика белка: Курс лекций с цветными и стереоскопическими иллюстрациями и задачами с решениями. – М.: Книжный дом Университет, 2005. – 451 с.

Поступила в редакцию
15.10.08

Желтухин Виктор Семенович – доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой математической статистики Казанского государственного университета.
E-mail: victor.zheltukin@ksu.ru

Кулевцов Геннадий Николаевич – кандидат технических наук, доцент кафедры плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов Казанского государственного технологического университета.

E-mail: *tkim1@kstu.ru*

Рахматуллина Гульназ Раисовна – кандидат технических наук, доцент кафедры плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов Казанского государственного технологического университета.

E-mail: *tkim1@kstu.ru*

Сунгатуллин Айрат Маратович – аспирант кафедры плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов Казанского государственного технологического университета.

E-mail: *tkim1@kstu.ru*