

АЛЕКСАНДР ВЛАДИМИРОВИЧ СЕМЕНОВ
аспирант кафедры информационно-измерительных систем и физической электроники физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
alexsem26@gmail.com

АЛЕКСАНДР ЛИОНОВИЧ ПЕРГАМЕНТ
доктор физико-математических наук, доцент кафедры информационно-измерительных систем и физической электроники физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
aperg@psu.karelia.ru

МИХАИЛ ЮРЬЕВИЧ ПУСТЫЛЬНИК
кандидат физико-математических наук, Институт внеземной физики научного общества им. Макса Планка (Гархинг, Федеративная Республика Германия)
pustylnik@mpe.mpg.de

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА ГАЗОВОЙ СРЕДЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЛАЗМЫ С ЧАСТИЦАМИ МЕЛАМИНФОРМАЛЬДЕГИДА*

Экспериментально исследовано изменение состава газовой среды комплексной плазмы. Частицы (сферы диаметром $1,31 \pm 0,07$ мкм) меламинаформальдегида размещались в плазме радиочастотного разряда в смеси газов аргона и кислорода (90%-Ar, 10%-O₂). Приведены результаты масс-спектрометрических измерений состава газовой среды с частицами и без частиц. Обсуждаются оценочные данные об изменении состава газовой среды комплексной плазмы.

Ключевые слова: комплексная плазма, упорядоченные плазменно-пылевые структуры, масс-спектрометрия

ВВЕДЕНИЕ

Пылевая (комплексная) плазма сегодня является одной из наиболее перспективных, стремительно развивающихся областей исследования, включающей в себя фундаментальные вопросы физики плазмы, гидродинамики, нелинейной физики, кинетики фазовых переходов, физики твердого тела, а также прикладные проблемы (плазменные технологии, новые материалы, нанотехнологии и т. д.) [1], [2], [3], [4]. Упорядоченные плазменно-пылевые структуры (УППС) состоят из заряженных в плазме пылевых частиц, размеры которых могут быть от долей до сотен микрон [1], [2], [3].

В настоящее время для исследования УППС часто применяют частицы, изготовленные из вещества меламинаформальдегида (MF-R). Частицы из MF-R немецкой фирмы Microparticles GmbH используются сегодня в большинстве экспериментов, связанных с исследованием УППС, в том числе в экспериментах, которые проводятся в условиях микрогравитации на международной космической станции. Существующая сегодня технология позволяет изготавливать частицы 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 частиц в них

за счет химических реакций [8], [9], [11]. Однако исследований состава газовой среды и его изменений в период наблюдения УППС в неактивной плазме (Ar, ArO₂, Ne и др.) крайне мало. Важно знать, как происходит деструкция частиц, составляющих УППС, какая доля материала с их поверхности попадает в газовую среду и как при этом могут меняться характеристики разряда.

Цель данной работы заключалась в анализе состава газовой среды комплексной плазмы, состоящей из частиц MF-R, методами масс-спектрометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Экспериментальная установка (рис. 1) состояла из газоразрядной камеры, куда в определенный момент времени из специального устройства (диспенсера) инжектировались частицы MF-R.

Сама камера была изготовлена из алюминия, а электроды – из стали. Горизонтальные окна были выполнены из стекла толщиной 3 мм. Образовавшиеся внутри камеры упорядоченные плазменно-пылевые структуры (рис. 2) подсвечивались «лазерным ножом» и визуально контролировались с помощью скоростной видеокамеры.

Система видеоконтроля эксперимента позволяла просканировать весь объем камеры и оценить, насколько 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 %-O₂. Контроль параметров газового разряда осуществлялся автоматически при помощи программных средств и специального блока управления и сопряжения. Во всех экспериментах использовался радиочастотный (RF) разряд с прикладываемой мощностью - 1,6 W. Проток газа в камере составлял значение 0,08 ссст. Рабочие давления в камере и в масс-спектрометре в период проведения измерений составляло 0,36 mbar и $1,5 \times 10^{-5}$ mbar соответственно. Во всех экспериментах использовались частицы полимера меламинформальдегид (MF-R), диаметром $D = 1,31 \pm 0,07 \mu\text{m}$. Время измерений составляло 2 часа с момента инжектирования частиц в камеру. Химическая формула и структура материала частиц, используемых в экспериментах, представлена на рис. 3.

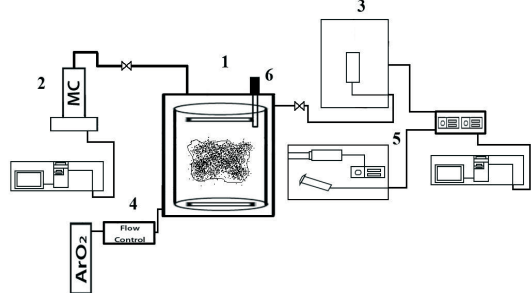


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:
1 – газоразрядная камера; 2 – масс-спектрометр с управляющим компьютером; 3 – система откачки камеры; 4 – система подачи газа; 5 – система видеонаблюдения и регистрации частиц в разряде; 6 – диспенсер

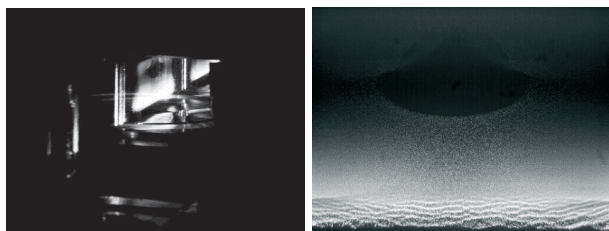


Рис. 2. Упорядоченные плазменно-пылевые структуры внутри газоразрядной камеры

Масс-спектрометр подключался непосредственно к камере при помощи отдельного вывода с перекрывающим клапаном. Прибор имел отдельную откачку и отдельно 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 табл. 2. 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. Поэтому в проводимых экспериментах величина внутреннего давления газа в масс-спектрометре не превышала значения 3×10^{-5} mbar. При данных значениях удалось достичь максимума чувствительности в измерении с использованием данного прибора.

Полимер	Химическая и структурная формулы
Melamine formaldehyde resin (MF-R)	C ₄ H ₆ N ₆ O

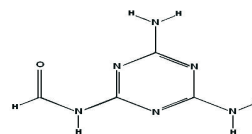


Рис. 3. Структура частиц MF-R

Таблица 2
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 – 1–6 а. е. м., 1–100 а. е. м. – высокоточное стандартное исполнение
Максимальное рабочее давление	$7,5 \times 10^{-5}$ Torr (1×10^{-4} mbar)
Минимальное определяемое парциальное давление	$1,5 \times 10^{-11}$ Torr (2×10^{-11} mbar) чаша Фарадея, $3,8 \times 10^{-14}$ Torr (5×10^{-14} mbar) чаша Фарадея и УВЭ с КП, $7,5 \times 10^{-15}$ Torr (1×10^{-14} mbar) чаша Фарадея с одиночным УВЭ
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 накаленного катода. Сами измерения проводились в несколько этапов. На первом этапе исследований проводился анализ газовой среды камеры без частиц. Время измерений составляло 2 часа. На втором этапе проводился анализ газовой среды с частицами. 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. Третьим этапом тестирования установки являлся эксперимент с чистым углеродом. В плазму при тех же условиях помещался кусок твердого углерода (размеры, чистота 99,9 %) и проводился анализ газовой среды. Данный эксперимент позволил идентифицировать ряд пиков, которые являлись спорными, когда на одну и ту же массу могло приходиться несколько возможных соединений.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 4 представлен масс-спектр состава газовой среды аргон-кислородной плазмы без частиц. Анализ газовой среды проводился непрерывно в течение двух часов до 80 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 позволяют сравнивать интенсивность различных масс в каждом отдельном спектре. Показанные на рисунке спектры нормализованы на интенсивность ионов аргона Ar^+ ($m/e = 40$ а. е. м.), а сами пики интенсивностей масс построены в логарифмической шкале.

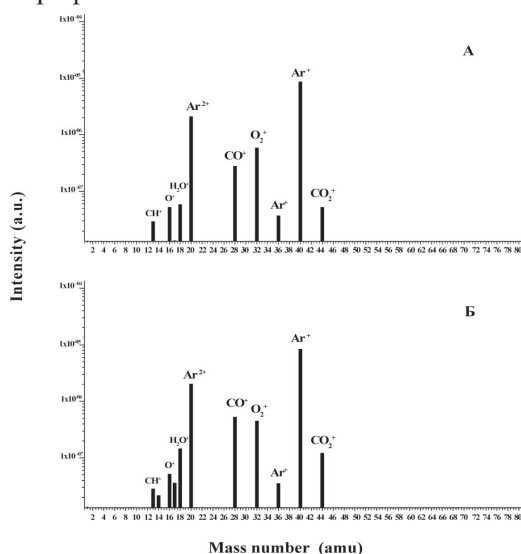


Рис. 4. Масс-спектр ArO_2 плазмы без частиц: А – в начальный момент времени, Б – через 2 часа экспозиции

В отсутствие частиц в камере, спектр газовой среды состоит из Ar ($m/e = 40, 20, 36$ а. е. м., последние два являются изотопами с меньшим относительным содержанием в плазме) и других компонентов (табл. 3). В данном спектре также присутствуют примеси, которые, как правило, осаждаются на стенках и стеклах камеры в виде пленки 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.). Также 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 2 часа измерений не превысила значение 1×10^{-8} mbar.

На рис. 5 представлен масс-спектр состава газовой среды аргон-кислородной плазмы после инъекции в нее частиц. В табл. 4 приведен

список наблюдаемых в данном спектре масс и их интенсивности в начальный момент времени, когда была сформирована УППС, и через 2 часа ее экспозиции в плазме.

Таблица 3

Динамика изменений основных пиков масс в спектре газовой среды аргон-кислородной плазмы без частиц внутри камеры за 2 часа экспозиции

m/e	Вещество	Значение парциального давления вещества, t = 0 (ч.)	Значение парциального давления вещества, t = 2 (ч.)
13	CH^+	$3,00 \times 10^{-8}$	$2,84 \times 10^{-8}$
14	CH_2^+	$1,93 \times 10^{-8}$	$2,21 \times 10^{-8}$
16	CH_4^+, O^+	$4,83 \times 10^{-8}$	$5,08 \times 10^{-8}$
17	OH^+	$1,30 \times 10^{-8}$	$3,48 \times 10^{-8}$
18	H_2O^+	$5,31 \times 10^{-8}$	$1,43 \times 10^{-7}$
20	Ar_2^+	$2,06 \times 10^{-6}$	$2,01 \times 10^{-6}$
28	$CO^+, C_2H_4^+$	$4,29 \times 10^{-7}$	$5,27 \times 10^{-7}$
32	O_2^+	$4,98 \times 10^{-7}$	$4,48 \times 10^{-7}$
36	Ar^+	$3,67 \times 10^{-8}$	$3,54 \times 10^{-8}$
40	Ar^+	$8,47 \times 10^{-6}$	$8,30 \times 10^{-6}$
44	CO_2^+	$7,26 \times 10^{-8}$	$1,19 \times 10^{-7}$

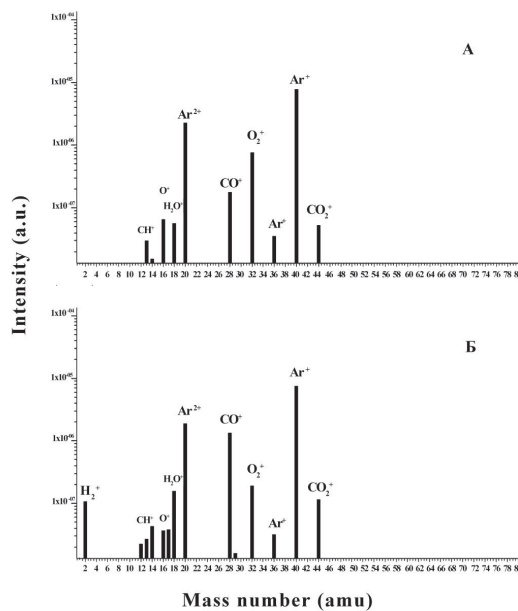


Рис. 5. Масс-спектр ArO_2 плазмы с частицами: А – в начальный момент времени, Б – через 2 часа экспозиции

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 (H_2^+ : $m/e = 2$ а. е. м.), углерод (C^+ : $m/e = 12$ а. е. м.), этил (CH_2-CH_3 ($C_2H_5^+$): $m/e = 29$ а. е. м.) [5], [6], [7], [10]. Также стоит отметить значительное изменение некоторых масс в спектре: уменьшение кислорода (O_2^+ : $m/e = 32$ а. е. м.) в 1,46 раза и кислорода (O^+ : $m/e = 16$ а. е. м.) в 1,35 раза, уменьшение радикала OH^+ (OH^+ : $m/e = 17$ а. е. м.) в 3,06 раза, увеличение количества углекислого газа (CO^+ : $m/e = 28$ а. е. м. и CO_2^+ : $m/e = 44$ а. е. м.).

Однако величина отношения интенсивностей данных масс углекислого газа приблизительно схожа с величиной отношения интенсивностей масс в отсутствие частиц в камере. Уменьшение содержания кислорода может быть связано с образованием кислород-содержащих комплексов, концентрация которых находится на пределе чувствительности прибора. Безусловно, этот вопрос требует дальнейшего исследования.

Таблица 4

Динамика изменений основных пиков масс в спектре газовой среды аргон-кислородной плазмы с частицами внутри камеры за 2 часа экспозиции

m/e	Вещество	Значение парциального давления вещества, $t = 0$ (ч.)	Значение парциального давления вещества, $t = 2$ (ч.)
2*	H_2^+	$4,86 \times 10^{-9}$	$1,00 \times 10^{-7}$
12*	C^+	$2,03 \times 10^{-9}$	$2,12 \times 10^{-8}$
13	CH^+	$2,83 \times 10^{-8}$	$2,66 \times 10^{-8}$
14	CH_2^+, N_2^+	$4,03 \times 10^{-8}$	$4,21 \times 10^{-8}$
16	CH_4^+, O^+	$2,79 \times 10^{-8}$	$3,77 \times 10^{-8}$
17	OH^+	$1,27 \times 10^{-8}$	$3,89 \times 10^{-8}$
18	H_2O^+	$5,23 \times 10^{-8}$	$1,58 \times 10^{-7}$
20	Ar_2^+	$2,03 \times 10^{-6}$	$1,86 \times 10^{-6}$
28	$CO^+, C_2H_4^+$	$1,12 \times 10^{-6}$	$1,23 \times 10^{-6}$
29*	$CH_3CH_2^+ (C_2H_5^+)$	$9,31 \times 10^{-9}$	$1,47 \times 10^{-8}$
32	O_2^+	$1,44 \times 10^{-7}$	$2,10 \times 10^{-7}$
36	Ar^+	$3,33 \times 10^{-8}$	$3,22 \times 10^{-8}$
40	Ar^+	$7,17 \times 10^{-6}$	$7,46 \times 10^{-6}$
44	CO_2^+	$7,22 \times 10^{-8}$	$1,21 \times 10^{-8}$

Примечание. * – новые массы, интенсивность которых заметно увеличилась.

Величина интенсивности этила (CH_3-CH_2 ($C_2H_5^+$)) : m/e = 29 а. е. м.) выросла за 2 часа экспозиции в 1,58 раза, углерода (C^+ : m/e = 12 а. е. м.) – в 10,4 раза. Важно отметить, что в предварительных экспериментах было установлено, что 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе был исследован состав газовой среды аргон-кислородной плазмы с наличием УППС, построенных из частиц меламинформальдегида (MF-R) диаметром $1,31 \pm 0,07$ мкм и в их отсутствие при помощи масс-спектрометра. 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 исследования имеют важное значение для экспериментов с УППС, в которых используются частицы из меламинформальдегида. Нам не удалось уловить какого-либо конкретного цельного элемента, который бы однозначно говорил о разрушении определенной части структуры частиц и позволял бы точно определить, что данный фрагмент был выделен из «тела» частицы. Это требует более детального экспериментального исследования и проведения дополнительных тестовых экспериментов. Однако 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.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаем благодарность А. Д. Хахаеву, Л. А. Луизовой, А. И. Щербине, S. Shimizu за ценные дискуссии и полезные замечания, сделанные при подготовке данной статьи.

* Работа выполнена при поддержке Программы стратегического развития (ПСР) ПетрГУ в рамках реализации комплекса мероприятий по развитию научно-исследовательской деятельности на 2012–2016 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ваулина О. С., Петров О. Ф., Фортон В. Е. и др. Пылевая плазма: теория и эксперимент. М.: Физматлит, 2009. 316 с.
2. Луизова Л. А., Хахаев А. Д. Условия существования упорядоченных плазменно-пылевых структур и задачи диагностики // Материалы ФНТП-2002. Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2002. С. 62–78.
3. Нефедов А. П., Петров О. Ф., Молотков В. И. и др. Возникновение жидкостных и кристаллических структур в пылевой плазме // Письма в ЖЭТФ. 2000. Т. 72. № 4. С. 313.
4. Фортон В. Е., Храпак А. Г., Храпак С. А., Молотков В. И., Петров О. Ф. Пылевая плазма. Успехи физических наук. 2004. Т. 174. № 5. С. 495–544.
5. Beynon J. H. Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry. Amsterdam: Elsevier, 1960.
6. Budzikiewicz H., Djerassi C., Williams D. H. Mass Spectrometry of Organic Compounds. San Francisco: Holden-Day Inc., 1967.
7. Hill H. C. Introduction to Mass Spectrometry. London: Heyden, 1966.
8. Hollenstein Ch. The physics and chemistry of dusty plasmas. Plasma Phys. Control. Fusion 42 R93, 2000.
9. Hong J., Truica-Marasescu F., Martinu L., Wertheimer M. R. An investigation of plasma-polymer interactions by mass-spectrometry // Plasma and Polymers. 2002. Vol. 7. № 3. P. 245–259.
10. McLafferty F. W. Interpretation of Mass Spectra. N. Y.: W. A. Benjamin, Inc., 1966.