

КИНЕТИКА ВОЗДЕЙСТВИЯ ПУЧКА ЭЛЕКТРОНОВ И ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ДИСПЕРГИРУЕМЫЙ ПОЛИМЕР В ВАКУУМЕ

© 2013 г. А.В. РОГАЧЕВ, П.А. ЛУЧНИКОВ*, А.А. РОГАЧЕВ**,
ЛЮ ЧЖУБО, М.А. ЯРМОЛЕНКО

Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, Беларусь,
*Московский государственный технический университет радиотехники,
электроники и автоматики,

**Белорусский государственный университет транспорта, г. Гомель
e-mail: rogachev78@mail.ru, simmak79@mail.ru

Введение

При воздействии потока заряженных частиц (ионов, электронов) на поверхность полимерного материала с целью генерации активной газовой фазы протекают сложные физико-химические процессы, характер и кинетика которых определяется, прежде всего, энергией частиц, природой полимера, что, в конечном счете, влияет на состав летучих продуктов диспергирования, их реакционную активность и, соответственно, на структуру и свойства полимеризованных слоев [1-4]. При дополнительном воздействии на зону диспергирования электромагнитного излучения можно ожидать, что механизм и кинетика этих процессов существенно изменятся.

Влияние ассистирующего лазерного излучения на процессы электронно-лучевого диспергирования (ЭЛД) полимеров является многофакторным, зависящим от природы мишени и параметров излучения [2]. Оно заключается, прежде всего, в дополнительной тепловой активации макромолекул, разрыве химических связей (если энергия фотонов больше энергии связи), фотохимической активации образовавшихся летучих продуктов диспергирования и, соответственно, в повышении их реакционной способности. Коротковолновое электромагнитное излучение может вызвать также фотоэлектронную эмиссию, которая снижает величину адсорбированного при обработке электронами электрического заряда и, соответственно, определяет уменьшение напряженности электрического поля, тормозящего падающий поток электронов. Это, в свою очередь, повышает энергию частиц и, соответственно, интенсивность диспергирования, определяет более высокую вторичную электронную эмиссию, которая влияет на характер и кинетику процессов вторичной полимеризации.

Физическая модель

Количественный анализ закономерностей лазерного диспергирования материала основывается на сравнении энергии фотона $\varepsilon = hc/\lambda$ (h – постоянная Планка, c – скорость света, λ – длина волны излучения лазера) с энергией связи атомов. При испарении материалов импульсным лазерным излучением изменение состояния материала мишени в значительной мере обусловлено интенсивностью поглощения излучения материалом, которая в самом простом случае описывается законом Ламберта–Бера

$$I(x, y, z) = I_0(x, y)e^{-\alpha \cdot z}, \quad (1)$$

где I_0 – интенсивность падающего света на поверхность мишени; α – коэффициент поглощения, зависящий от природы материала и длины волны излучения; z – глубина проникновения излучения.

Интенсивность поглощения в значительной степени определяет температурный режим процесса. При этом, если энергия фотона достаточно большая, то возбуждение

электрона в результате фотонного поглощения может привести к непосредственно фотохимическому разложению. Если энергия квантов излучения меньше энергии связи атомов и плотность тепловыделения превышает некоторую пороговую величину, то основным механизмом диспергирования является термохимическое разложение [5].

Как уже отмечалось, при воздействии на поверхность мишени потока электронов происходит ее зарядка, обусловленная внедрением частиц в полимер закреплении их на ловушках в поверхностном слое. Анализ электрофизических процессов, протекающих при распылении полимеров, показывает, что величина электростатического заряда на поверхности определяется плотностью электронов j , коэффициентом вторичной электронной эмиссии α , а при образовании летучих фрагментов макромолекул – их коэффициентом ионизации β . Отметим, что коэффициент вторичной эмиссии α существенно зависит от энергии бомбардирующих поверхность частиц W . При достаточно низких значениях энергии электронов он имеет, как правило, величину превышающую единицу. Известно, например, что при облучении потоком электронов поверхности ПТФЭ ее зарядка наблюдается при энергии $W > 1,5$ кэВ. При $W < 1,5$ кэВ коэффициент вторичной электронной эмиссии α_1 больше единицы и зарядка поверхности не происходит. При воздействии на зону диспергирования коротковолнового электромагнитного излучения с энергией фотонов $\epsilon = h\nu > A_e$ (A_e – работа выхода электрона) происходит эмиссия электронов, плотность потока которой $J_\phi = J/h\nu$ (J – плотность потока энергии электромагнитного излучения).

Учитывая указанные факторы и считая, что электропроводность полимера достаточно низкая, изменение со временем поверхностной плотности заряда q , можно описать следующей системой дифференциальных уравнений

$$\begin{cases} \frac{dq}{dt} = j - \alpha j + \beta \frac{dm}{dt} - eJ_\phi \\ \frac{dm}{dt} = -kUj \end{cases} \quad (2)$$

где m – масса полимерной мишени; k – величина, зависящая от природы полимера; $U = W/e$ – эффективное ускоряющее напряжение электронной пушки, диспергирующей полимерную мишень; W – энергия электронов; e – заряд электрона.

Как уже отмечалось, коэффициент вторичной электронной эмиссии зависит от энергии электрона (или ускоряющего напряжения u) и в линейном приближении, правомочность которого можно вычислить из соотношения

$$\alpha = \alpha_0 - dU, \quad (3)$$

где $\alpha_{0,0}$ и d_0 – постоянные для данного полимера величины.

В (2) учтем, что в соответствии с экспериментальными данными [6] скорость генерации летучих продуктов (скорость диспергирования $V_d = \frac{dm}{dt}$) прямо пропорциональна мощности энергетического воздействия на мишень.

Появление на поверхности заряда обуславливает существование электрического поля, тормозящего падающие электроны. Тогда эффективное ускоряющее напряжение

$$U = U_y - \frac{\alpha}{C} \quad (4)$$

где u_y – ускоряющее напряжение источника электронов (ионов); C – емкость заряженного полимерного слоя.

Дифференцируя (4), получим

$$\frac{dq}{dt} = -C \frac{dU}{dt} \quad (5)$$

Тогда, на основании (2) с учетом (3) и (5), имеем

$$\frac{dU}{dt} = -\frac{1}{C} \{ [1 - \alpha_0 + (d + k\beta)U]j - eJ_\phi \} \quad (6)$$

После интегрирования (6) при начальном условии $U(0) = U_y$ выражение для эффективного напряжения примет вид

$$U = \frac{j(\alpha - 1) + eJ_\phi}{j(d + k\beta)} + \left(U_y - \frac{j(\alpha - 1) + eJ_\phi}{j(d + k\beta)} \right) \exp\left(-\frac{d + k\beta}{e} jt \right) \quad (7)$$

$$U_0 = \frac{j(\alpha - 1) + eJ_\phi}{j(d + k\beta)}$$

Следует отметить, что величина численно равна ускоряющему напряжению источника электронов, при котором процесс диспергирования является стационарным и на поверхности полимера не происходит накопление заряда.

Анализ (6) показывает, что при мощности светового потока

$$J_\phi = \frac{j}{e} [U_y (d + \beta k) + 1 - \alpha_0]$$

зарядка отсутствует и реализуется стационарный режим диспергирования. При этом если интенсивность электромагнитного излучения больше этого значения, то вследствие фотоэффекта на поверхности возникает положительный заряд и наведенное электрическое поле является ускоряющим.

Линейную скорость диспергирования получим из (2) с учетом (7)

$$V_d = \frac{k}{\rho} j \left[U_0 + (U_y - U_0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_0} \right) \right] \quad (8)$$

где $\tau_0 = \frac{C}{j(d + \beta k)}$ – постоянная времени зарядки; ρ – плотность материала мишени.

Из (7) и (8) следует что при достаточно больших временах диспергирования $t \gg \tau_0$ величина ускоряющего напряжения электронной пушки U_y практически не влияет на энергию частиц, бомбардирующих мишень, и скорость диспергирования. Поэтому для обеспечения, высокой экономичности и стационарности процесса диспергирования при таких временах ускоряющее напряжение электронной пушки следует устанавливать близким к U_0 , а для обеспечения высокой скорости диспергирования необходимо использовать достаточно интенсивные потоки электронов (ионов). При этом однако необходимо учитывать, что с увеличением j уменьшается постоянная времени зарядки, снижается эффективность снятия заряда электромагнитным ассистированием и на поверхности быстрее накапливается заряд, который уменьшает эффективную энергию электронов и, соответственно, скорость диспергирования.

Для стационарного значения скорости диспергирования при ассистировании электроно-лучевого диспергирования электромагнитным излучением можно записать:

$$V_{d,0} = \frac{k}{\rho} \frac{j(\alpha - 1) + eJ_\phi}{(d + \beta k)},$$

значение величины которого линейно возрастает с увеличением плотности потока электронов. При этом разность скоростей диспергирования при наличии лазерного ассистирования и его отсутствии

$$\Delta V_{d,0} = \frac{k}{\rho} \frac{eJ_{\phi}}{(d + \beta k)}$$

не зависит от плотности потока электронов, а определяется только интенсивностью электромагнитного излучения.

Установленные выше кинетические особенности учитывались в технологических процессах формирования композиционных пленочных структур при осаждении из активной газовой фазы при выборе условий и параметров режимов конденсации покрытий на подложке при распылении полимеров методом ЭЛД исходных компонентов в условиях лазерного ассистирования [2].

Заключение

Проведенный анализ возможных механизмов влияния лазерного ассистирующего влияния на кинетику диспергирования и структуру осаждаемых слоев при электронно-лучевом диспергировании мишени показал, что в качестве основных факторов воздействия на мишень являются: тепловое воздействие, создаваемое длинноволновым излучением, фотохимическая активация и фотоэлектронная эмиссия. Последний процесс при электронно-лучевом диспергировании влияет на зарядку поверхностного слоя распыляемого полимера и, в конечном счете, на энергию бомбардирующих мишень электронов. Предложенная модель и аналитические выражения удовлетворительно описывают кинетические зависимости скорости диспергирования полимерных материалов в вакууме от интенсивности лазерной обработки зоны их диспергирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ловшенко Ф.Г.* Новые ресурсосберегающие технологии и композиционные материалы / Под ред. Ф.Г. Ловшенко. – М.: Энергоатомиздат; Гомель: БелГУТ. 2004. С. 342–420.
2. *Ярмоленко М.А., Рогачев А.А., Рогачев А.В., Лучников П.А., Лю Чжу Бо.* Синтез и морфология наноконпозиционных покрытий на основе оксида цинка и полиметилметакрилата, полученных электронно-лучевым диспергированием в условиях лазерного ассистирования // *Наноматериалы и наноструктуры.* 2012. № 1. Т. 3. С. 21–28.
3. *Ярмоленко М.А., Рогачев А.А., Лучников П.А., Рогачев А.В.* Получение пленочных покрытий на основе полимерной матрицы с наночастицами серебра путем осаждения из газовой фазы // *Наноматериалы и наноструктуры.* 2012. № 2. Т. 3. С. 21–25.
4. *Ярмоленко М.А., Рогачев А.А., Рогачев А.В., Лучников П.А.* Особенности формирования структуры вакуумных композиционных покрытий при электронно-лучевым диспергированием смеси полиэтилена и хлорида меди // *Наноматериалы и наноструктуры.* 2012. № 4. Т. 3. С. 22–29.
5. *Zhubo Liu., Rogachev A.V., Zhou B., Yarmolenko M.A., Rogachev A.A., Gorbachev D.L., Jiang Xiaohong.* The feature of laser deposition of polymeric composite films from an active gas phase // *Key Engineering Materials.* – 2011. – № 480-481. – P. 30–35.
6. *Буй М.В., Рогачев А.В.* Релаксационно-диффузионная теория межфазных процессов. – Гомель: БелГУТ, 1997. – 177 с.