

УДК 533.924

**Исследование модификации поверхности микрочастиц меламина-формальдегида (MF-R) в комплексной плазме**

А. В. Семенов, А. Л. Пергамент, А. И. Щербина, А. А. Пикалев

*Экспериментально исследовано изменение поверхности микрочастиц меламина-формальдегида (MF-R) (диаметр  $4,12 \pm 0,09$  мкм) в плазме тлеющего разряда постоянного тока в неоне, аргоне и смеси аргон-кислород (Ar-90%, O<sub>2</sub>-10%) при их экспозиции в плазме в течение 10, 20, 40, 60 минут. Микрочастицы размещались в составе упорядоченных плазменно-пылевых структур с последующим их извлечением. Приведены результаты исследования профиля поверхностного слоя микрочастиц методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Обсуждаются оценочные количественные данные о деструкции поверхностного слоя и характере его модификации. Проведены расчеты реальной площади просканированных с помощью АСМ участков поверхности частиц при помощи фрактального анализа.*

PACS: 52.27.Lw, 82.35.Lr, 68.35.Ct, 68.37.Ps

*Ключевые слова:* комплексная плазма, упорядоченные плазменно-пылевые структуры, модификация поверхности микрочастиц, фрактальный анализ.

**Введение**

Плазма, содержащая макрочастицы, называется пылевой плазмой, комплексной плазмой или плазмой с конденсированной дисперсной фазой. Она активно исследуется с 80-х годов прошлого века [1—2]. Комплексная плазма как объект для научного исследования стимулирует изучение процессов взаимодействия компонентов плазмы с веществом, погруженным в нее, а также плазмо-химических процессов, которые могут оказывать влияние на условия существования упорядоченных плазменно-пылевых структур (УППС). Взаимодействие частиц конденсированной дисперсной фазы (КДФ) с различными компонентами низкотемпературной плазмы может не только изменить морфологию и состав поверхности микрочастицы, но и вызвать структурную модификацию в объеме тела самой частицы.

В настоящее время проводятся исследования, направленные на изучение взаимодействия компонентов низкотемпературной плазмы с различными материалами поверхностей, окружающей плазму [3—5]. Есть работы об образовании и росте пылевых частиц в химически активной плазме [6], осаждении мелких частиц на крупные [7], покрытии частиц металлической пленкой в магнетронном разряде [8] и разрушению частиц в кислородной плазме [9]. Однако исследованию модификации поверхности погруженных в плазму полимерных микро- и наноразмерных частиц в литературе практически не уделено внимания.

Данная работа направлена на экспериментальное исследование поверхностной модификации частиц КДФ (меламин-формальдегида — MF-R) в условиях комплексной плазмы. Используемые частицы меламина-формальдегида в целом обладают свойствами эталонных объектов как в отношении размера, так и в отношении поверхностного рельефа. Кроме того, частицы данного материала широко применяются в экспериментах по исследованию комплексной плазмы, включая эксперименты в условиях невесомости на международной космической станции [10]. 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.

---

Семенов Александр Владимирович, преподаватель, инженер.  
Пергамент Александр Лионович, доцент.  
Щербина Александр Иванович, ведущий инженер.  
Пикалев Александр Александрович, аспирант.  
Петрозаводский государственный университет.  
Россия, 185910, Республика Карелия, г. Петрозаводск,  
пр. Ленина, 33.  
E-mail: alexsem26@gmail.com, aperg@psu.karelia.ru

Статья поступила в редакцию 20 февраля 2016 г.

---

© Семенов А. В., Пергамент А. Л., Щербина А. И., Пикалев А. А., 2016

### Эксперимент

Экспериментальная установка и методика эксперимента подробно описаны ранее в работе [11]. Эксперимент проводился при следующих условиях: газовый разряд — стратифицированный тлеющий разряд постоянного тока; величина тока — 1—2 мА; давление внутри газоразрядной трубки — 30 Па; диаметр разрядной трубки — 30 мм; величина протока газа — 0,03 ссст (см<sup>3</sup>/мин по ГОСТ Р 54807-2011); макрочастицы — меламин-формальдегид MF-R диаметром 4,12±0,09 мкм; рабочие газы — неон, аргон, смесь аргон-кислород (90 % — аргон, 10 % — кислород).

Для определения изменения размера частиц использовался электронный микроскоп. Измерения показали, что после часа экспозиции размеры частиц уменьшились следующим образом: в неоне на 70—90 нм, в аргоне на 190—230 нм, в смеси аргон-кислород на 290—350 нм.

Для исследования поверхностной структуры частиц меламин-формальдегида использовался сканирующий атомно-силовой микроскоп (АСМ). Размер области сканирования для всех образцов был одинаковым и составлял 2×2 и 1×1 мкм. На рис. 1 представлены изображения участков поверхности частиц после 60 минут экспозиции в плазме при различных плазмообразующих газах.

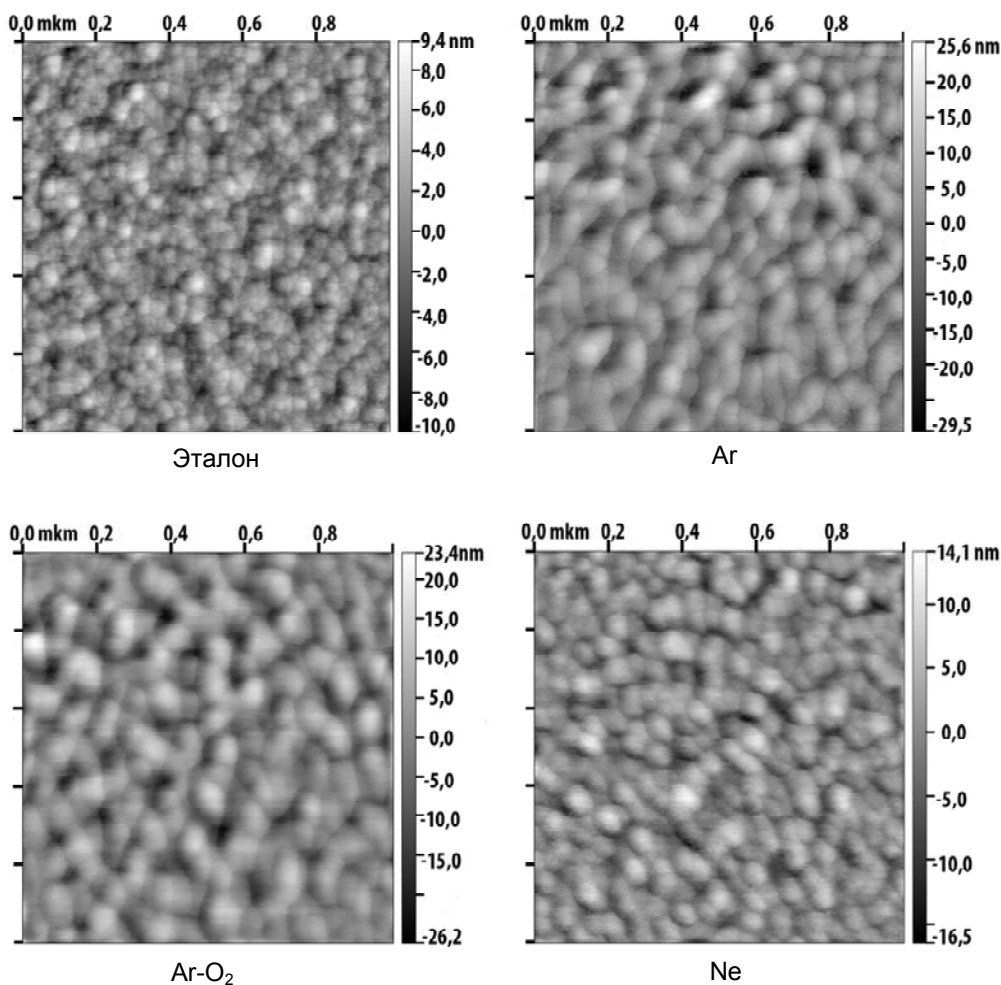


Рис. 1. АСМ-изображения участков поверхности частиц меламин-формальдегида (MF-R) до погружения в плазму (эталон) и после экспозиции в плазме Ar, Ar-O<sub>2</sub> и Ne в течение 60 минут. Размер кадра — 1×1 мкм.

### Результаты

Для анализа и сравнения поверхностной шероховатости частиц, входящих в состав УППС, были выбраны определенные параметры, которые характеризуют отклонения реальных поверхностей от номинально гладких, а именно, средняя шероховатость —  $R_a$ , среднеквадратичная шеро-

ховатость —  $R_q$ , максимальная высота профиля —  $R_t$ , максимальная глубина впадины профиля —  $R_v$ , максимальная высота пика профиля —  $R_p$ , параметр асимметрии —  $R_{sk}$ , параметр эксцесса —  $R_{ku}$ . Все выбранные параметры регламентированы стандартами [12—14].

На рис. 2 показаны зависимости параметра  $R_a$  от времени экспозиции. Другие вышеуказанные

параметры, характеризующие шероховатость поверхности, ведут себя качественно подобным образом. Из представленных на рис. 2 графиков видно, что наблюдается схожесть поведения кривых для газов аргона и смеси аргон-кислород при разном времени экспозиции. Шероховатость поверхности частиц, экспонируемых в смеси газов аргон-кислород, не сильно отличается от параметров шероховатости частиц, экспонируемых в плазме аргона. Из этого следует, что вклад примеси кислорода 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 необходимо учитывать для ускорения процессов модификации поверхностного рельефа частиц в условиях комплексной плазмы в дальнейшем.

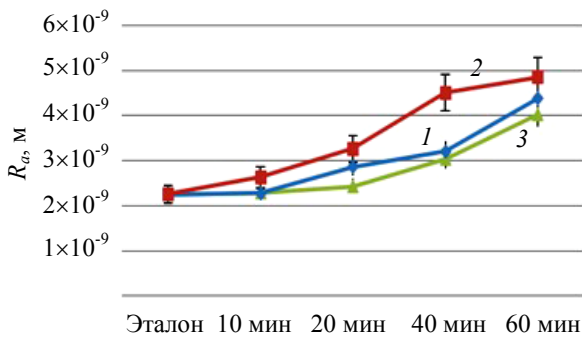


Рис. 2 Зависимость значений абсолютной величины параметра  $R_a$  от времени экспозиции для сочетания плазмообразующий газ — частицы КДФ: Ar — MF-R (кривая 1), Ar-O<sub>2</sub> — MF-R (кривая 2), Ne — MF-R (кривая 3).

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 данная 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 воз-

можны при использовании математических методов фрактального анализа и расчета площади поверхностных неровностей. Заметим, что 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 [15].

Реальная площадь фрактальной поверхности определялась по формуле:

$$S_{real} = S_w \delta^{2-D_f} \quad (1)$$

где  $D_f$  — фрактальная размерность участка поверхности частицы,  $\delta$  — коэффициент, удовлетворяющий условию  $\delta < 1$ . Для измерения с числом шагов сканирования, равным 512,  $\delta = 1/512$ . Выражение (1) является основным для нахождения реальной площади участков поверхности частиц меламин-формальдегида с учетом всех шероховатостей.

С целью определения фрактальной размерности поверхности частиц была проведена компьютерная обработка изображений с использованием программы Gwyddion. Фрактальный анализ поверхности проводился при помощи метода триангуляции поверхности [16, 17]. Вычисление значений фрактальной размерности проводилось путем усреднения по 30 изображениям фиксированного размера для каждого конкретного набора экспериментальных условий.

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. Реальная площадь всей поверхности частицы  $S_{MF-R}$  рассчитывалась путем экстраполяции значений реальной площади просканированных участков поверхности на всю площадь частицы ( $S_{пов} = 53,29 \text{ мкм}^2$  при  $R = 2,06 \pm 0,04 \text{ мкм}$ ).

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

Таблица

Рассчитанные параметры фрактальной размерности  $D_f$ , реальной площади поверхности участков частиц  $S_{real}$  реальной площади всей поверхности частиц меламин-формальдегида (MF-R)  $S_{MF-R}$

Вид плазмообразующего газа	Время экспозиции (мин)	$S_w$ ( $\mu\text{м}^2$ ) ( $\pm 0,05$ )	$D_f$ ( $\pm 0,05$ )	$S_{real}$ ( $\mu\text{м}^2$ ) ( $\pm 7$ )	$S_{MF-R}$ ( $\mu\text{м}^2$ ) ( $\pm 140$ )
Эталон		4,00	2,49	90	1163
Ar	10	4,00	2,5	95	1228
Ar	20	4,00	2,51	102	1301
Ar	40	4,00	2,53	117	1472
Ar	60	4,00	2,58	161	1986
Ne	10	4,00	2,49	92	1190
Ne	20	4,00	2,5	96	1221
Ne	40	4,00	2,51	102	1291
Ne	60	4,00	2,53	119	1453
Ar-O <sub>2</sub>	10	4,00	2,52	108	1391
Ar-O <sub>2</sub>	20	4,00	2,54	124	1557
Ar-O <sub>2</sub>	40	4,00	2,59	170	2114
Ar-O <sub>2</sub>	60	4,00	2,63	226	2713

Параметры, характеризующие рельеф поверхности, определялись у относительно большого набора частиц для конкретных условий экспозиции в плазме. Предполагая, что участки поверхности исследованных частиц отличались своей пространственной ориентацией, находясь в плазме, можно говорить о возможности всестороннего увеличения эффективной площади поверхности частиц при их размещении в составе УППС в условиях комплексной плазмы. Рассчитанные параметры 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.

### Заключение

Проведенные в работе исследования могут служить основой для развития методов всесторонней модификации микро- и наноразмерных объектов в условиях комплексной плазмы. В качестве примера можно указать на перспективу использования данного подхода для обработки органических биополимеров в виде порошков с целью улучшения их физико-химических свойств поверхности и дальнейшего применения в области медицины и фармакологии.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 16-32-00229 «Формирование плазменно-пылевых структур в тлеющем разряде», и Программы стратегического развития ФГБОУ ВПО «Петрозаводский государственный университет» (ПетрГУ) на 2012—2016 годы.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Фортвов В. Е., Храпак А. Г., Храпак С. А., Молотков В. И. // УФН. 2004. Т. 174. № 5. С. 495.
2. Complex and Dusty Plasmas: From Laboratory to Space. Edited by Fortov V. E., Morfill G. E. — CRC Press, Boca Raton, 2009.
3. Svirachev D. M., Tabaliov N. A. // Bulg. J. Phys. 2005. Vol. 32. P. 22.
4. Slepicka P., Trostová S., Slepicková Kasálková N., Kolská Z., Sajdl P., Švorčík V. // Plasma Processes and Polymers. 2012. Vol. 9. No. 2. P. 197
5. Rachel M., Thurston J. D., ClayMichael D. // Journal of Plastic Film and Sheeting. 2007. Vol. 23. No. 1. P. 63.
6. Do H. T., Thieme G., Fröhlich M., Kersten H., and Hippler R. // Contrib. Plasma Phys. 2005. Vol. 45. P. 378.
7. Паль А. Ф., Рябинкин А. Н., Серов А. О. // Исследовано в России. 2007. С. 680. URL: <http://elibrary.lt/resursai/uzsienio%20leidiniai/mfti/2007/065.pdf>
8. Паль А. Ф., Рудавец А. Г., Рябинкин А. Н., Серов А. О. // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. Серия: Естественные и технические науки. 2010. № 8. С. 105.
9. Stoffels W. W., Stoffels E., Swinkels G. H. P. M., Bouf-nichel M., Kroesen G. M. W. // Phys. Rev. E 1999. Vol. 59. P. 2302.
10. Morfill G. E., Thomas H. M., Konopka U., Rothermel H., Zuzic M., Ivlev A., Goree J. // Phys. Rev. Lett. 1999. No. 83. P. 1598.
11. Семенов А. В., Хахаев А. Д., Щербина А. И., Величко А. А. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2012. № 2. С. 44.
12. ASME B46.1-2009 Surface Texture (Surface Roughness, Waviness, and Lay).
13. ISO 4287:1997 Geometrical Product Specifications (GPS) — Surface texture: Profile method — Terms, definitions and surface texture parameters.
14. ГОСТ 25142-82 Шероховатость поверхности. Термины и определения.
15. Торхов Н. А., Божков В. Г., Ивонин И. В., Новиков В. А. // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43. Вып. 1. С. 38.
16. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы. — М.: Институт компьютерных исследований, 2002.
17. Федерер Е. Фракталы. — М.: Мир, 1991.

## Investigation of a surface modification of the melamine formaldehyde (MF-R) microparticles in complex plasma

A. V. Semenov, A. L. Pergament, A. I. Scherbina, and A. A. Pikalev

Petrozavodsk State University  
33 Lenin Str., Petrozavodsk, Republic of Karelia, 185910, Russia  
E-mail: alexsem26@gmail.com, aperg@psu.karelia.ru

Received February 20, 2016

*A surface modification of the melamine formaldehyde (MF-R) microparticles (with a diameter of  $4.12 \pm 0.09$  microns) was studied. The particles were treated in a direct current glow discharge in neon, argon and argon-oxygen mixture (Ar-90%, O<sub>2</sub>-10%) for 10, 20, 40 and 60 minutes. The microparticles were placed in ordered plasma-dusty structures with subsequent extraction. Atomic force microscopy studies of the surface profile are presented. Quantitative data on the surface layer destruction and aspects of its modification are discussed. Amount of substance removed from the particle surface for the exposure time was calculated using the fractal analysis method.*

PACS: 52.27.Lw, 82.35.Lr, 68.35.Ct, 68.37.Ps

*Keywords:* complex plasma, ordered dusty plasma structures, microparticles surface modification, fractal analysis.

### REFERENCES

1. V. E. Fortov, A. G. Khrapak, S. A. Khrapak, and V. I. Molotkov, *Phys. Usp.* **47**, 447 (2004).
2. *Complex and Dusty Plasmas: From Laboratory to Space*. Edited by V. E. Fortov and G. E. Morfill (CRC Press, Boca Raton 2009).
3. D. M. Svirachev and N. A. Tabaliyov, *Bulg. J. Phys.* **32**, 22 (2005).
4. P. Slepíčka, S. Trostová, N. Slepíčková Kasálková, Z. Kolská, P. Sajdl, and V. Švorčík, *Plasma Processes and Polymers*. **9**, 197 (2012).
5. M. Rachel, J. D. Thurston, and D. ClayMichael, *Journal of Plastic Film and Sheeting*. **23**, 63 (2007).
6. H. T. Do, G. Thieme, M. Fröhlich, H. Kersten, and R. Hippler, *Contrib. Plasma Phys.* **45**, 378 (2005).
7. A. F. Pal', A. N. Rabinkin, A. O. Serov, *Issledovano v Rossii*. 680 (2007). URL: <http://elibrary.lt/resursai/uzsienio%20leidiniai/mfti/2007/065.pdf>
8. A. F. Pal', A. G. Rudavets, A. N. Rabinkin, A. O. Serov, *Uchen. Zapiski Petrozavodsk. Gos. Universitet (Natural & Engineering Sciences)* **113**, 105 (2010).
9. W. W. Stoffels, E. Stoffels, G. H. P. M. Swinkels, M. Boufnichel, and G. M. W. Kroesen, *Phys. Rev. E*. **59**, 2302 (1999).
10. G. E. Morfill, H. M. Thomas, U. Konopka, H. Rothermel, M. Zuzic, A. Ivlev, and J. Goree, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1598 (1999).
11. A. V. Semenov, A. D. Khakhaev, A. I. Scherbina, and A. A. Velichko, *Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques* **6**, 137 (2012).
12. ASME B46.1-2009 Surface Texture (Surface Roughness, Waviness, and Lay).
13. ISO 4287:1997 Geometrical Product Specifications (GPS) — Surface texture: Profile method — Terms, definitions and surface texture parameters.
14. GOST 25142-82 Surface roughness. Terms and definitions [in Russian].
15. N. A. Torkhov, V. G. Bozhkov, I. V. Ivonin, and V. A. Novikov, *Semiconductors* **43**, 33 (2009).
16. B. Mandelbrot, *Fractal Geometry of Nature* (Institut Komp'utern. Issledov. Moscow, 2002).
17. E. Federer. *Fractals* (Mir. Moscow, 1991) [in Russian].