

Особенности пробоя газов в узких разрядных промежутках при высоких давлениях

А. А. Книжник⁺, С. В. Коробцев⁺¹⁾, Д. Д. Медведев⁺, Б. В. Потапкин⁺, Н. К. Белов*

⁺Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

*Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, Россия

Поступила в редакцию 1 февраля 2020 г.

После переработки 13 февраля 2020 г.

Принята к публикации 14 февраля 2020 г.

Плазменная обработка пористых полимерных материалов – перспективный метод создания новых материалов, которые могут найти применение в различных прикладных задачах, в том числе в медицине, при разработке новых типов биосовместимых и биоразлагаемых полимерных материалов. Данная работа посвящена исследованию процессов плазменной обработки пористых полимерных материалов для уточнения условий пробоя и оптимизации процесса обработки. В работе были проведены эксперименты по определению пробойного напряжения в разрядном промежутке импульсного барьерного разряда при разных давлениях воздуха и величин зазоров в районе минимума кривой Пашена. Предложена аппроксимация кривой Пашена с переменной γ , обеспечивающая хорошее совпадение с результатами эксперимента. Предложена методика обработки внутренней поверхности пор диэлектрического материала барьерным разрядом за счет оптимизации давления внутри пор, обработка пор с размером порядка микрон требует давления, существенно выше атмосферного. Получены первые результаты, демонстрирующие возможность модификации толщи полимерного материала за счет обработки барьерным разрядом в момент сброса давления газа в разрядной камере.

DOI: 10.31857/S0370274X20050069

Введение. Плазменная обработка полимерных материалов – это известный инструмент для модификации свойств их поверхности – увеличение гидрофильности и адгезии красителей и клеящих материалов. Однако плазменная обработка изменяет только поверхность полимерного материала, и это является существенным ограничением применения технологии. Обработка всего объема пористых полимерных материалов может дать гораздо больший эффект и использоваться для создания новых материалов, которые могут найти применение в различных прикладных задачах, в том числе при разработке новых типов биосовместимых и биоразлагаемых полимерных материалов.

Плазменная обработка пор в полимерных материалах предполагает зажигание плазмы внутри этих пор или, другими словами, электрический пробой газа внутри ограниченного зазора. Условия пробоя газа между двумя электродами описаны законом Пашена в 1889 г. [1], однако до сих пор выполняются многочисленные исследования по ее уточнению, особенно в районе минимума пробойного напряжения, причем разброс экспериментальных данных в этой области

очень велик [2, 3]. Проблема в том, что этот закон имеет комбинированную природу и зависит не только от параметров газа, но и от параметров вторичной электронной эмиссии с поверхности электрода. При этом коэффициенты вторичной электронной эмиссии могут сами зависеть от приложенного поля [4]. Изменения параметров кривой Пашена в микрометровых промежутках между диэлектриками были отмечены в работе [5]. Похожие условия развития пробоя также характерны для электрического разряда микропузырей в диэлектрической жидкости и в проводящей жидкости при наносекундном времени нарастания фронта напряжения. Развитие стримера и дальнейший процесс пробоя в микропузырьках в жидкости экспериментально и теоретически исследовался в работах [6–9], однако результаты, полученные в этих работах, не дают необходимой информации об условиях пробоя в районе минимума кривой Пашена.

Для пробоя в микрозазоре между металлическими электродами при больших полях также могут стать важными процессы полевой эмиссии под действием электрического поля [10, 11].

В качестве достаточно надежного источника, включающего в себя как экспериментальные данные, так и аппроксимацию кривой Пашена, можно

¹⁾e-mail: korobtsev_sv@nrcki.ru

использовать данные, приведенные в отчете [12] Национальной лаборатории им. Лоуренса в Беркли в 2006 г. для воздуха и инертных газов в зазоре между плоскими медными электродами.

Данная работа посвящена исследованию условий и механизмов пробоя в микро- и нанопорах внутри полимерных материалов. Уточнение условий пробоя в малых зазорах и относительно высоких давлениях для геометрии барьерного разряда (когда разрядный зазор ограничен диэлектриком, а не металлом) необходимо для исследования процессов плазменной обработки пористых полимерных материалов.

Экспериментальная установка и методики измерений. Эксперименты проводились в разрядной камере с входом и выходом газа, состоящей из нижней и верхней половин, электрически изолированных друг от друга уплотнителем из силиконовой резины. Нижняя половина представляла собой полированный медный диск, а верхняя – полый цилиндр с крышкой (рис. 1).

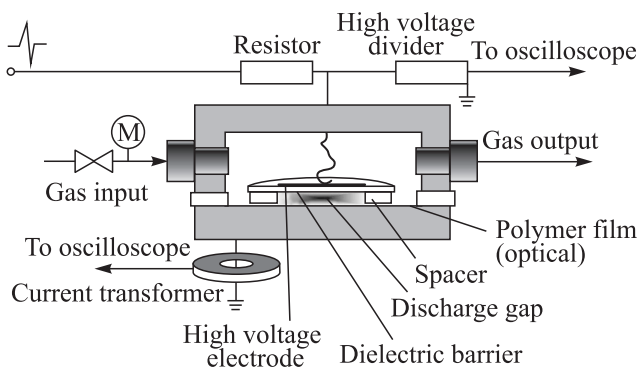


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Вход газа соединялся с системой смешения и подачи газа из баллонов, а выход с насосом с регулируемой скоростью откачки. Регулировочные вентили позволяли устанавливать внутри разрядной камеры необходимый состав газовой смеси, рабочее давление варьировалось в диапазоне от 0.01 до 10 атм, скорость протока до 100 л/ч.

На поверхности полированного нижнего диска размещалась разрядная система, диэлектрик представлял собой высокоточное полированное стекло толщиной 100 мкм. К верхней поверхности стекла плотно прилегал металлический электрод размером 1×1 см, закрытый слоем эпоксидной смолы. Электрод соединялся с верхней частью разрядной камеры гибким проводником. Нижняя поверхность стекла прижималась к нижнему диску через две дистанционирующие вставки, проходящие по краям стекла, не затрагивая область под металлическим

электродом. Разрядный зазор регулировался толщиной дистанционирующих вставок в диапазоне от 5 до 100 мкм. В ряде экспериментов на поверхность нижнего электрода накладывалась диэлектрическая пленка, в других – поверхность нижнего электрода была металлической.

Обработка экспериментальных данных. Для определения пробойного напряжения на разрядном зазоре снимались осциллограммы напряжения и тока системы электродов. Типичные осциллограммы напряжения на электродах без пробоя и при наличии пробоя приведены на рис. 2.

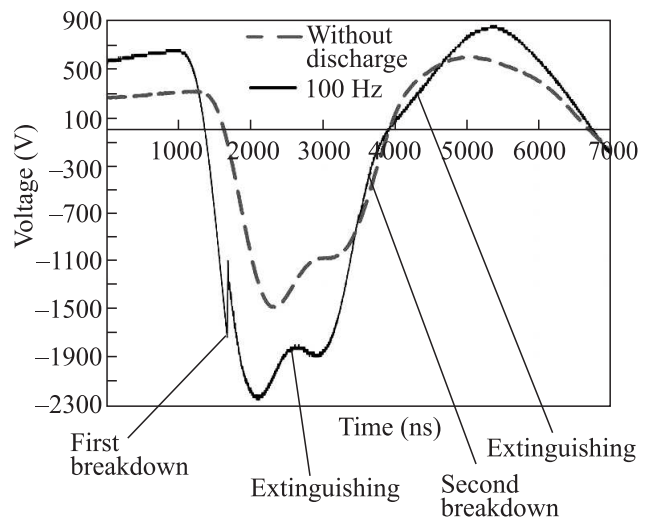


Рис. 2. Осциллограмма напряжения на электродах разрядной системы для воздуха с промежуточком 39 мкм при атмосферном давлении. Осциллограмма без пробоя помечена “without discharge”, с пробоем “100 Hz” (100 Гц)

Сравнение формы напряжения без зажигания разряда и с зажиганием разряда дает возможность приблизительно идентифицировать несколько важных моментов в эволюции разряда в зазоре. Первый пробой (*first breakdown*) после нарастания отрицательного импульса напряжения заметен в момент около 1700 нс как резкое падение напряжения (от величины -1750 В до величины -1100 В). Падение связано с частичной “закороткой” газового разрядного промежутка в процессе пробоя и, тем самым, увеличением полной электрической емкости разрядной системы. Далее рост напряжения продолжается, но с меньшей скоростью, так как емкость разрядной системы увеличилась. В момент времени около 2500 нс разряд погасает (*extinguishing*), что видно по росту отрицательного напряжения на осциллограмме с разрядом по отношению к осциллограмме без разряда, соответствующему уменьшению

электрической емкости электродной системы до первоначальной величины. Повторный пробой (second breakdown) происходит при уменьшении отрицательного напряжения до величины около -200 В (около 3800 нс). В этот момент на осциллограмме с разрядом наблюдается излом в отличие от напряжения без разряда. Падение производной говорит о вторичном увеличении емкости разрядной системы, которая опять падает в момент около 4500 нс после вторичного погасания разряда. Вторичный пробой при уменьшении напряжения обусловлен поверхностным зарядом на поверхности диэлектрика. Наличие этого заряда может существенно влиять и на напряжение первичного пробоя при высокой частоте повторения импульсов высокого напряжения. Для уточнения этого эффекта были проведены эксперименты при разных частотах повторения импульсов. В диапазоне частот от 100 Гц до 2000 Гц зависимости напряжения от частоты следования импульсов отсутствует с точностью естественного разброса напряжения пробоя от импульса к импульсу, т.е. поверхностный заряд на поверхности стеклянного диэлектрика успевает рассосаться до начала следующего импульса за время 500 мкс.

Точный момент начала первого пробоя не совсем точно соответствует точке провала напряжения на осциллограмме. В точке провала напряжения разряд уже достаточно развит и его ток достаточно велик для “закоротки” разрядного зазора. Истинный момент пробоя соответствует моменту начала разрядного тока, который можно определить, анализируя осциллограммы тока и напряжения разряда (рис. 3).

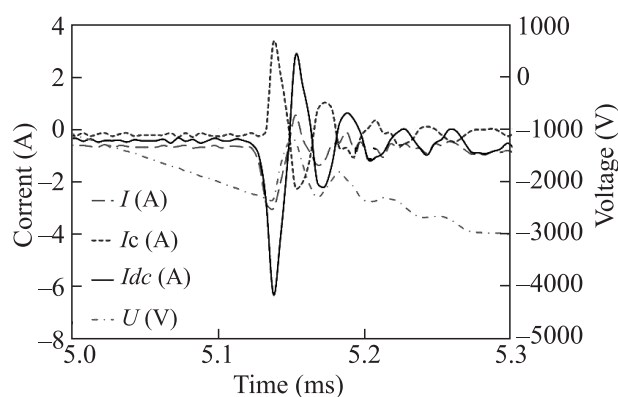


Рис. 3. Осциллограммы измеряемого разрядного тока I и напряжения U , расчетное значение емкостного тока I_c и истинного тока разряда I_{dc} для зазора 10 мкм на воздухе при атмосферном давлении

Истинный ток разряда рассчитывался как разность измеряемого тока разряда и емкостного тока

$I_c = C \cdot \frac{dU}{dt}$, где C – емкость системы электродов. Видно, что скорость нарастания емкостного тока медленнее скорости тока смещения, связанного с распространением стримера [13], т.е. наблюдаемая картина является усредненной по группе стримеров, что даже несколько увеличивает точность эксперимента. Видно, что существует некоторая разница между началом пробоя и моментом падения напряжения, которая приводит к ошибке определения напряжения, соответствующего моменту пробоя порядка 100 В. Эта ошибка может быть легко устранена, что и делалось в дальнейшем.

Определить пробойное напряжение на газовом зазоре толщиной d , используя данные о напряжении на электродах в начале пробоя легко сделать, используя известную емкость диэлектрического барьера Cd при нулевом газовом зазоре. Рассчитанное значение емкости (и подтвержденное непосредственными измерениями) составило 56 пФ.

Точность установки электродной системы и толщина воздушного зазора контролировалась при помощи измерения полной емкости разрядной системы, включающей воздушный и диэлектрический зазоры, которые можно рассматривать как последовательно соединенные плоские конденсаторы. Зная полную емкость разрядной системы и емкость диэлектрического барьера, рассчитывалась электрическая емкость воздушной части разрядной системы и величина зазора, которая сравнивалась с непосредственно измеренной. Для всех зазоров расхождение не превышало 5% , что говорит о достаточной точности изготовления электродной системы. Зная емкость воздушного зазора Cg и полную емкость электродной системы C , можно пересчитать полное напряжение на электродной системе U в напряжение на газовом зазоре Ug как $Ug = U \cdot \frac{C_g}{C}$, что и позволяет определить пробойное напряжение газового зазора.

Результаты эксперимента и их анализ. Для сопоставления экспериментальных данных с массивом данных, полученных ранее, мы будем использовать экстраполяцию для кривой Пашена из работы [12], как одну из наиболее достоверных и современных. Параметры кривой Пашена:

$$U = \frac{Bpd}{\ln(Apd) - \ln(\ln(1 + \frac{1}{\gamma}))}$$

для воздуха, предложенные в этой работе, приведены ниже:

$$A = 14.73 (\text{Torr} \cdot \text{cm})^{-1},$$

$$B = 450 \frac{\text{В}}{\text{Torr} \cdot \text{cm}},$$

$$\gamma = 0.01.$$

Значение γ (определяет выход электронов вторичной эмиссии на один ион) было подобрано для наилучшего соответствия кривой результатам экспериментов, приведенных в [4] для воздуха и медных электродов.

Полученные значения измеренного пробойного напряжения на воздушных зазорах различной толщины в зависимости от Pd приведены на рис. 4. Эксперименты проводились в геометрии одnobарьерного разряда с отрицательной полярностью импульса высокого напряжения на электроде со стеклянным барьером.

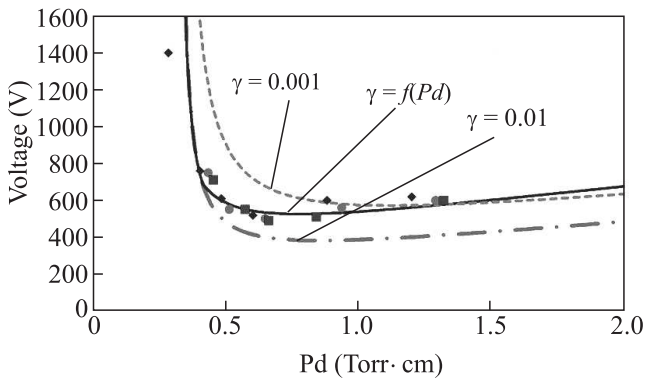


Рис. 4. Пробойные напряжения на воздушных зазорах толщиной 17 мкм (круг), 8 мкм (ромб) и 5 мкм (квадрат) как функция от Pd

Как видно из рисунка, экспериментальные точки расположены несколько выше экстраполированной кривой Пашена при $g = 0.01$, что вполне объяснимо при наличии диэлектрического барьера между электродами, когда эффекты вторичной эмиссии менее существенны, чем в случае медных электродов. В целом, это отклонение не велико по сравнению с имеющимся массивом экспериментальных данных по закону Пашена, но является существенным для наших целей.

Формальное уменьшение выхода электронов при вторичной эмиссии в 10 раз и соответственно величины γ до 0.001 или до любой другой постоянной величины также не дает желаемого соответствия результатов эксперимента с экстраполирующей кривой.

Наилучшее соответствие получается при переменном значении γ , убывающим при увеличении Pd обратно пропорционально его квадрату:

$$\gamma = \frac{1.67 \cdot 10^{-3} (\text{Торр} \cdot \text{см})^2}{(Pd)^2}.$$

Физически это означает падение выхода электронов в процессе вторичной эмиссии при уменьшении

величины E/n (отношения напряженности электрического поля E к концентрации газа n), что представляется вполне физически возможным. Похожая зависимость γ от E/n (или от E/P) описана в [4].

Для наших целей интересно представить полученные результаты в виде отдельных зависимостей пробойного напряжения для разных зазоров как функцию от давления, которые приведены на рис. 5 с наложением аппроксимирующей кривой Пашена с переменной γ .

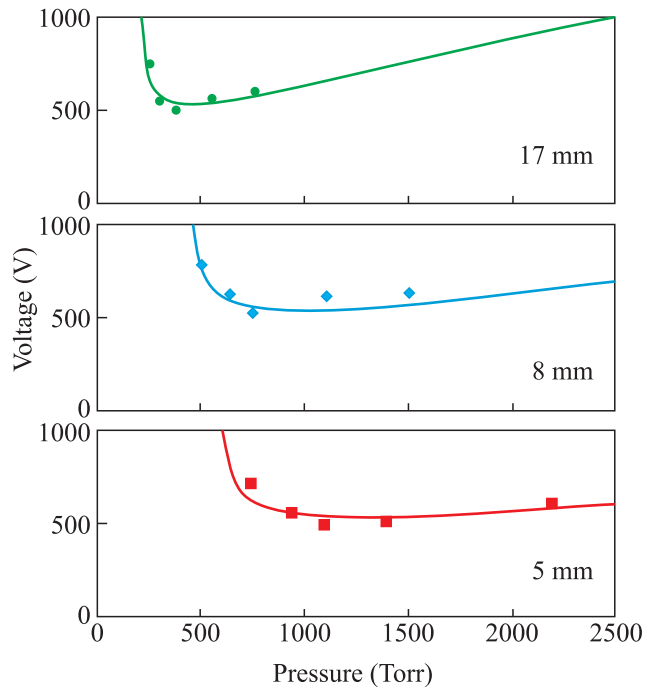


Рис. 5. (Цветной онлайн) Зависимость напряжения пробоя для промежутков 5, 8 и 17 мкм для воздуха от давления

На рисунке 5 для 17 мкм видно, что минимум пробойного напряжения приходится на давление существенно ниже атмосферного, для зазоров 8 мкм минимум приходится на давление около атмосферного, а для 5 мкм – на давление существенно больше атмосферного. Это следствие из закона Пашена очень важно для процесса плазменной обработки пористых диэлектрических материалов и, в частности, пористых полимеров. Даже в случае изолированных пор, необходимое давление внутри них может быть достигнуто за счет диффузии газа. При достаточно маленьких порах, размер которых меньше 5 мкм, когда пробойное напряжение становится большим, для зажигания электрического разряда внутри этих пор необходимо увеличить давление. Чем меньше размер пор, тем выше должно быть давление и, наоборот,

для больших пор давление должно понижаться. Зависимость давления, соответствующего минимальному напряжению от зазора или от размера поры в диэлектрике, приведено на рис. 6. Зависимость полу-

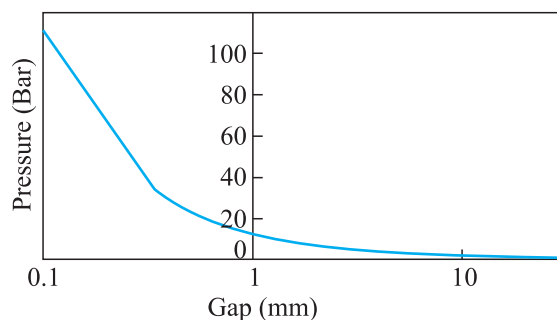


Рис. 6. (Цветной онлайн) Зависимость давления воздуха в зазоре от его размера, соответствующая минимальному значению напряжения пробоя

чена после вычисления минимального значения аппроксимации напряжения от Pd с помощью приравнения к нулю производной этой функции.

Интересно, что зависимость дает вполне разумные значения давлений, при которых можно организовать пробой даже в порах диэлектрика порядка 100 нм. К этому выводу надо отнестись с некоторой осторожностью и для его проверки необходимо рассчитать значение напряженности электрического поля внутри диэлектрика, соответствующее этим условиям.

Вплоть до микронных зазоров напряженность электрического поля в диэлектрике остается достижимой с учетом того, что внутри диэлектрика она в несколько раз ниже. Однако пробой в зазорах порядка сотен нанометров становится возможен только при приближении к напряженности пробоя самой толщи диэлектрика или даже выше ее. Это может привести к некоторым новым следствиям. При приближении к порогу пробоя диэлектрика лавина, развившаяся внутри газового пузыря в толще диэлектрика, не останавливается на его границе, а затухает уже в его толще. В этом случае, обработка пор в материале приводит к обработке самой толщи материала, а жесткое ограничение тока пробоя препятствует необратимому разрушению материала.

В качестве первых шагов для проверки этого подхода к модификации полимерных материалов были проведены следующие эксперименты. Пленка полиэтилена высокого давления толщиной 15 мкм была помещена в разрядную камеру высокого давления в зазор между электродами барьерного разряда. Изначально пленка содержала некоторое количество пор

размером порядка микрона, хорошо различимых на фотографиях, сделанных оптическим микроскопом (наведение на резкость на глубину ~ 10 мкм под поверхность образца).

Затем образец выдерживался в атмосфере водорода при давлении 120 атм в течение 30 мин до насыщения газом толщи полимера. Затем происходил контролируемый сброс давления (в течение 60 с), при этом на электроды барьерного разряда подавались двупольные импульсы высокого напряжения с амплитудой 30 кВ. Частота импульсов варьировалась от нуля (разряд выключен) до 1.5 кГц. Разряд в зазоре зажигался при падении давления в камере ниже пороговой величины около 30 атм и продолжал гореть до конца процесса. Давление и концентрация газа внутри образца в процессе диффузии газа уменьшались, какое-то время оставаясь еще существенно выше внешних. Мощность, вкладываемая в разряд, определялась частотой импульсов. После такой обработки измерялся модуль Юнга образца как функция частоты повторения импульсов и, соответственно, вложенной мощности.

Типичная зависимость модуля Юнга обработанного образца от частоты импульсов приведена на рис. 7.

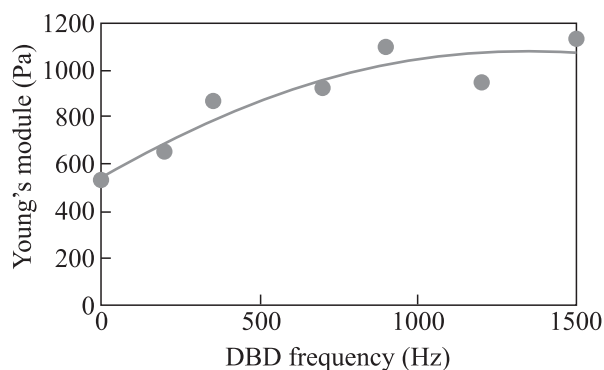


Рис. 7. Зависимость модуля Юнга образца полиэтилена толщиной 15 мкм (после обработки барьерным разрядом в процессе падения давления) от частоты повторения импульсов. Время сброса давления 60 с

Измерения показали существенное (практически двукратное) увеличение модуля Юнга за счет обработки материала по описанной методике.

Выводы.

1. Проведены эксперименты по определению пробойного напряжения в импульсном барьерном разряде в условиях малых зазоров и высоких давлений газа (в районе минимума кривой Пашена).

2. Предложена аппроксимация кривой Пашена с переменной γ , обеспечивающая хорошее совпадение с результатами эксперимента.

3. Предложена методика обработки внутренней поверхности пор диэлектрического материала барьерным разрядом за счет оптимизации давления внутри пор. Обработка пор с размером порядка микрон требует давления существенно выше атмосферного.

4. Получены первые результаты, демонстрирующие возможность модификации толщи полимерного материала и изменения его свойств (модуля Юнга) за счет объемной обработки барьерным разрядом в момент сброса давления газа в разрядной камере.

1. F. Paschen, *Annalen der Physik* **273**(5), 69 (1889); doi:10.1002/andp.18892730505.
2. M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing*, 2nd ed., Wiley-Interscience, Hoboken, N.J. (2005), 546 p.
3. J. D. Cobine, *Gaseous Conductors*, Dover, N.Y. (1958), Ch. 7.
4. E. Husain and R. S. Nema, *IEEE Transactions on Electrical Insulation* **EI-17**(4), August 1982, Department of High Voltage Engineering Indian Institute of Science Bangalore, India (1982).
5. S. M. Harris and A. Mellinger, *J. Appl. Phys.* **115**, 163302 (2014).
6. Н. Ю. Бабаева, R. S. Berry, Г. В. Найдис, Б. М. Смирнов, Э. Е. Сон, Д. В. Терешонок, *ТВТ* **54**(5), 792 (2016) [*High Temperature* **54**(5), 745 (2016)].
7. N. Yu. Babaeva and M. J. Kushner, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 132003 (2009).
8. А. В. Недоспасов, Э. Х. Исакаев, А. С. Тюфтяев, and М. Х. Гаджиев, *ЖТФ* **7**, 142 (2015).
9. В. А. Панов, Л. М. Василяк, С. П. Ветчинин, В. Я. Печеркин, Э. Е. Сон, *Вестник ОИВТ РАН* **1**(1), 7 (2018).
10. A. M. Loveless and A. L. Garner, *Phys. Plasmas* **24**, 113522 (2017).
11. A. Peschot, N. Bonifaci, O. Lesaint, C. Valadares, and C. Poulain, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 123109 (2014); doi:10.1063/1.4895630.
12. L. F. Berzak, S. E. Dorfman, and S. P. Smith, *Paschen's law in air and noble gases*, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA (2006).
13. Д. В. Белоплов, М. И. Ломаев, В. Ф. Тарасенко, Д. А. Сорокин, *Письма в ЖЭТФ* **107**(10), 636 (2018) [*JETP Lett.* **107**(10), 606 (2018)].