

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

На правах рукописи

Мишин Максим Валерьевич

**Физические основы процессов образования наночастиц в ВЧ разряде
атмосферного давления**

01.04.04 физическая электроника

Диссертации на соискание ученой степени доктора
физико-математических наук

Научный консультант: д.х.н., проф. Александров С. Е.

Санкт-Петербург – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ВЫБОР ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ	11
1.1. ИСТОЧНИКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЫ.....	12
1.2. ПРИМЕНЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЫ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ.....	27
1.3. ВЧ – РАЗРЯДЫ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ: ТЕОРИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ.....	52
1.4. ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1.....	74
2. ПАРАМЕТРЫ СИНТЕЗА	76
2.1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ПРИБОР.....	76
2.2. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РАЗРЯДА.....	82
2.3. ТЕМПЕРАТУРА ИОННОЙ КОМПОНЕНТЫ ПЛАЗМЫ.....	92
2.4. КОНЦЕНТРАЦИЯ, ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕМПЕРАТУРА, ПОТЕНЦИАЛ ПЛАЗМЫ.....	96
2.5. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ВНЕ РАЗРЯДНОГО ПРОМЕЖУТКА.....	108
2.6. ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ.....	125
2.7. ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 2.....	129
3. СИНТЕЗИРУЕМЫЕ ЧАСТИЦЫ	131
3.1. СОСТАВ СИНТЕЗИРУЕМЫХ ЧАСТИЦ.....	131
3.2. СИЛЫ, ДЕЙСТВУЮЩИЕ НА ЧАСТИЦЫ.....	135
3.3. ЧАСТИЦЫ В ОБЛАСТИ ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЫ.....	140
3.4. НЕЙТРАЛЬНЫЕ ЧАСТИЦЫ ВНЕ ОБЛАСТИ ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЫ.....	146
3.5. ЗАРЯЖЕННЫЕ ЧАСТИЦЫ ВНЕ ОБЛАСТИ ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЫ.....	156
3.6. ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3.....	161
4. УПРАВЛЕНИЕ РАЗМЕРОМ ФОРМИРУЕМЫХ МИКРОЧАСТИЦ	163
4.1. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ РАЗМЕРА И КОЛИЧЕСТВА МИКРОЧАСТИЦ.....	163
4.2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА В ОБЛАСТИ УПРАВЛЯЮЩЕГО ЭЛЕКТРОДА.....	167
4.3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКРОЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ПРОФИЛЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА.....	174

4.4. ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4.....	181
5. АГЛОМЕРАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ НА ПОВЕРХНОСТИ.	
АГЛОМЕРАЦИЯ ПЕРВОГ ТИПА.....	183
5.1. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА АГЛОМЕРАЦИИ ПЕРВОГО ТИПА.....	184
5.2. ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5.....	197
6. АГЛОМЕРАЦИЯ ЧАСТИЦ НА ПОВЕРХНОСТИ.	
АГЛОМЕРАЦИЯ ВТОРОГО ТИПА.....	199
6.1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФРАКТАЛЬНЫХ СТРУКТУР.....	199
6.2. ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ ФРАКТАЛЬНЫХ СТРУКТУР.....	206
6.3. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ НЕОДНОРОДНОГО ПРОФИЛЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА НА ПОВЕРХНОСТИ ОСАДКА ИЗ НАНОЧАСТИЦ.....	212
6.4. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА АГЛОМЕРАЦИИ ВТОРОГО ТИПА.....	224
6.5. ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 6.....	230
ОБЩЕЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ.....	231
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	234

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы

Процессы химического осаждения из газовой фазы, относятся к универсальным нанотехнологиям, поскольку позволяют синтезировать широкий спектр уникальных наноматериалов, таких как тонкие пленки, нанопорошки, нанотрубки, нановолокна и т.д. Нанопорошки различных материалов находят все более широкое применение в различных областях техники для получения современных композиционных материалов, керамики, катализаторов и т.д. Низкотемпературная плазма, создаваемая с помощью высокочастотных (ВЧ) электрических разрядов в реакционной газовой среде, успешно применяется для активирования процессов химического осаждения наночастиц из газовой фазы.

Большинство плазмохимических процессов, применяемых для синтеза наночастиц, осуществляются при пониженных давлениях, когда удается легко поддерживать однородный ВЧ разряд. Однако, такие процессы требуют использования дорогостоящей вакуумной аппаратуры и характеризуются низкой степенью использования реагентов из-за высоких скоростей газовых потоков. Более эффективным для активации гомогенного синтеза наночастиц представляется использование низкотемпературной плазмы, создаваемой с помощью ВЧ разрядов в реакционной газовой фазе при атмосферном давлении. В этом случае, благодаря значительно большим парциальным давлениям реагентов, можно ожидать более высоких скоростей гомогенных реакций, приводящих к образованию наночастиц. Возможность пространственной локализации разрядной области в объеме реактора позволяет ожидать более узкого распределения наночастиц по размеру.

Самопроизвольно протекающие процессы образования упорядоченных и неупорядоченных ансамблей нанообъектов привлекают пристальное внимание исследователей, так как могут лежать в основе не только новых технологий получения наноструктурированных материалов с уникальным комплексом свойств, но и потому, что достаточно часто проявляются в природе. Стремление

эффективно использовать процессы самоорганизации для синтеза новых наноматериалов и наноструктур делает актуальными исследования природы этих процессов.

Таким образом, выявление механизмов формирования наночастиц в процессе осаждения из газовой фазы, активированного низкотемпературной плазмой, создаваемой с помощью ВЧ разряда при атмосферном давлении, и их взаимодействия между собой, является актуальной научной задачей.

Цели и задачи диссертационной работы

Целью работы являлась разработка физико-математических моделей процессов образования и агломерации нано и микрочастиц модельного вещества в ВЧ разряде при атмосферном давлении и выявление на основе результатов экспериментального исследования параметров плазмы и численных экспериментов закономерностей процессов формирования частиц и механизмов их агломерации.

Для достижения данной цели необходимо решить следующие задачи:

- создание экспериментальной установки, позволяющей исследовать параметры синтеза, размерные и зарядовые характеристики получаемых наночастиц;
- определение параметров газоразрядной плазмы для различных газовых смесей;
- измерение распределения концентрации ионов и электрического потенциала в пространстве транспортировки (в пространстве между разрядным промежутком и подложкой);
- выявление связи между распределением потенциала в пространстве транспортировки и характером потоков взаимодействующих между собой частиц;
- выявление связи между параметрами эксперимента и характером агломерации наночастиц;
- построение физико-математических моделей процессов образования и агломерации нано и микрочастиц;

- проведение численных экспериментов, основанных на разработанных физико-математических моделях.

Научная новизна

1. Экспериментально продемонстрировано, что α -режим ВЧ разряда атмосферного давления в гелии, в системе с плоскопараллельными сеточными электродами, расположенными перпендикулярно потоку газа, может быть использован для синтеза наночастиц при введении реагентов в реакционную среду;
2. Определены основные характеристики газоразрядной плазмы (значения электронной температуры, концентрации носителей заряда и потенциала плазмы), создаваемой с помощью емкостного ВЧ разряда при атмосферном давлении в системе He – Ar – O₂ – тетраэтоксисилан. В зависимости от состава газовой смеси значения электронной температуры, концентрации носителей и потенциала плазмы находились в диапазонах (2,5–6) эВ, (0,6–7) 10^{11} см⁻³ и (7,5–22) В, соответственно;
3. Разработана методика измерения и определены распределения концентрации ионов и электрического потенциала в пространстве транспортировки с использованием зонда оригинальной конструкции. Показано, что в пространстве транспортировки электрический потенциал стремится к значению, равному потенциалу плазмы, максимальные значения концентрации ионов в диапазоне расстояний 1–8 см от разрядного промежутка составляли (0,5–2,5) 10^7 см⁻³;
4. Экспериментально установлено гомогенное образование наночастицами сферических частиц микронных размеров.
5. Разработана методика регистрации размера и количества частиц диаметром 0,2–3 мкм в газовом потоке, формируемых в условиях заданного распределения электрического потенциала в пространстве транспортировки. Экспериментально показана возможность изменять, примерно на порядок,

количество микронных и субмикронных частиц, задавая распределение электрического потенциала в пространстве транспортировки.

6. Впервые обнаружены два типа агломерации наночастиц на подложке. Агломераты первого типа представляли собой цепочки, состоящие из отдельных наночастиц. Произвольный объем сформированного на поверхности подложек осадка представлял собой совокупность таких спонтанно пересекающихся цепочек различной длины. Агломерация второго типа проявлялась в формировании наночастицами двумерных структур случайной конфигурации, имеющих характерные размеры в микрометровом диапазоне;

7. Разработаны физико-математические модели агломерации наночастиц в пространстве реактора и на поверхности подложки. Показано, что:

- дисперсия размеров частиц в нанометровом диапазоне может быть описана моделью, основанной на решении уравнения движения электрически нейтральных наночастиц в области сильной пространственной неоднородности электрического поля в пространстве транспортировки;

- формирование сферических частиц микрометрового размера может быть описано моделью, основанной на решении уравнения движения электрически заряженных наночастиц в области сильной пространственной неоднородности электрического поля в пространстве транспортировки;

- формирование массива осадка из цепочек наночастиц может быть описано моделью, основанной на решении уравнения движения заряженных и нейтральных наночастиц в потенциальном поле с использованием эмпирических потенциалов взаимодействия;

- формирование неоднородной поверхности осадка из наночастиц, может быть описано моделью, включающей в себя три основных этапа:

- 1) накопление на поверхности осадка электрического заряда, переносимого наночастицами из области разряда;

- 2) электрический пробой массива осадка и формирование геометрически развитой сети областей с неоднородным электрическим потенциалом – зарядовых пятен;
- 3) перестройку поверхности осадка под действием электростатических сил возникающих вблизи электрических зарядовых пятен.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. α -режим ВЧ разряда атмосферного давления в гелии в системе с плоскопараллельными сеточными электродами, расположенными перпендикулярно потоку газа, может быть использован для синтеза наночастиц при введении реагентов в реакционную среду;

2. В пространстве транспортировки в диапазоне расстояний 1–8 см от разрядного промежутка присутствуют положительные и отрицательные ионы с максимальным значением концентрации $(0,5–2,5) \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$;

3. Характер распределений электрического потенциала и концентрации ионов в пространстве транспортировки обусловлен наличием пространственного заряда положительных ионов вблизи заземленного сеточного электрода вне области газового разряда;

4. Распределение формируемых в результате коагуляции нано- и микрочастиц по размеру обусловлено влиянием неоднородного электрического поля на скорость и концентрацию в пространстве первично синтезированных наночастиц;

5. Массив осадка формируется из цепочек наночастиц, связанных силами Ван-дер-Ваальса. Зарядовое состояние наночастиц не является ответственным за образование структуры, состоящей из пересекающихся цепочек наночастиц;

6. Рельеф поверхности осадка, образованного наночастицами на подложке, формируется в результате перемещения заряженных наночастиц под действием электростатических сил, возникающих из-за неоднородностей формируемого поверхностного электрического потенциала.

Научная и практическая значимость

На основе результатов экспериментальных исследований и численного моделирования выявлены физические закономерности процессов формирования в емкостном ВЧ разряде атмосферного давления нано- и микрочастиц, объяснена природа наблюдаемых процессов их самоорганизации. Подходы, использованные при разработке физических моделей наблюдаемых явлений, позволяют распространить полученные результаты на широкий спектр материалов и процессов синтеза.

Получены новые данные о характеристиках разряда и параметрах газоразрядной плазмы, являющейся технологической средой, используемой в обширном классе плазмохимического оборудования, применяемого для синтеза наноматериалов, плазмохимического травления, нанесения покрытий. Разработанные физические модели могут успешно использоваться для решения технических задач, возникающих при проектировании нового плазмохимического оборудования.

Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов, полученных в диссертационной работе, определяется комплексным использованием различных экспериментальных методов и современных средств анализа данных, воспроизводимостью и согласованностью результатов. Обоснованность предложенных физических моделей подтверждается высокой степенью совпадения результатов расчетов и экспериментальных наблюдений.

Апробация работы

Результаты работы были представлены на международных, всероссийских и региональных конференциях: XIII Международная выставка-конгресс «Высокие технологии, инновации, инвестиции» (Санкт-Петербург, Россия 2008, (серебряная медаль)); CVD XVII & EuroCVD 17 (Vienna, Austria, 2009); «Химия поверхности и нанотехнологии» (Хилово, Россия, 2010); «Нанотехнологии функциональных наноматериалов» (Санкт-Петербург, Россия, 2010); 10th

International Conference on modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows (Томск, Россия, 2010); Петербургская техническая ярмарка (Санкт-Петербург, Россия, 2010, (серебряная медаль)); Advances in Applied Physics and Materials Science Congress (Antalya, Turkey, 2011); EuroCVD 18 (Kinsale, Ireland 2011); The 2nd Finnish-Russian Innovation University, Scientific-Practical Conference (Лаппеенранта, Финляндия, 2011); «Химия поверхности и нанотехнологии» (Хилово, Россия, 2012); 12th High-Tech Plasma Processes conference (НТПП-12) (Bologna, Italy, 2012); Clusters and nanostructured materials (CNM – 3, Uzhgorod, Ukraine, 2012); EuroCVD 19 (Varna, Bulgaria 2013).

Публикации. Материалы диссертации изложены в 13 статьях [223, 301 - 312] рецензируемых отечественных и зарубежных научных журналов.

Личный вклад автора

Автору принадлежит определяющая роль в выборе объектов и направления исследований, в формулировании целей и задач, в выборе методов и подходов к их решению, в получении, обработке и анализе результатов. Большая часть экспериментов инициирована автором, а сами исследования проводились лично автором или совместно с соавторами. Часть экспериментальных работ выполнена автором совместно со студентами, аспирантами и сотрудниками Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 270 страницах и состоит из введения, 6-ти основных глав, выводов, списка публикаций автора и списка используемой литературы. Работа содержит 129 рисунков, 11 таблиц и список литературы из 312 наименований (включая публикации автора).

1. ВЫБОР ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ

Отличительной чертой неравновесной низкотемпературной плазмы являются существенно более высокие энергии электронов по сравнению с энергиями «тяжелых» частиц: ионов, нейтральных атомов и молекул. Высокоэнергетичные электроны, сталкиваясь с атомами и молекулами, приводят к диссоциации, возбуждению и ионизации атомов и молекул, причем эти процессы происходят без существенного увеличения температуры тяжелых частиц плазмы. Поскольку ионы и представители нейтральной компоненты плазмы остаются относительно «холодными», плазма оказывает минимальное тепловое воздействие на контактирующие с ней поверхности.

Получение неравновесной низкотемпературной плазмы легко реализуется путем создания электрических разрядов в газах, находящихся при пониженных давлениях. Однако такой вариант осуществления процесса обладает серьезным недостатком, состоящим в высокой стоимости необходимого вакуумного оборудования, что существенно ограничивает области применения плазмохимических процессов.

В этой связи, во многих странах, начиная с середины девяностых годов, для реализации разнообразных плазмохимических процессов начали активно исследоваться и разрабатываться источники низкотемпературной плазмы, основанные на различных электрических разрядах в газовых смесях, устойчиво работающие при атмосферном давлении. Именно с этого периода времени наблюдается экспоненциальный рост публикаций, посвященных низкотемпературной плазме атмосферного давления. Большинство таких источников плазмы отличаются простотой и сравнительно низкими эксплуатационными затратами. Однако приблизительно на три порядка большие парциальные давления реагентов в плазме атмосферного давления по сравнению с плазмой, создаваемой при пониженных давлениях, обеспечивают не только существенное преимущество плазмохимических процессов, основанных на

протекании гомогенных химических реакций (например, плазмохимический синтез нанопорошков или удаление высокотоксичных органических соединений из воздуха), но и определенные проблемы при реализации плазмохимических процессов, основанных на протекании гетерогенных химических реакций (осаждение пленок или травление материалов) из-за необходимости принятия специальных мер, предотвращающих или снижающих интенсивность протекания гомогенных реакций, сопровождающихся обеднением реакционной среды или образованием побочных продуктов. Тем не менее, результаты исследований, выполненных за последние годы, указывают на высокую перспективность плазмохимических процессов, основанных на использовании низкотемпературной плазмы, создаваемой с помощью электрических разрядов в газовых смесях при атмосферном давлении, и возможность их использования для решения разнообразных прикладных задач: осаждения пленок различного назначения, синтеза новых веществ, модификации поверхности, очистки воздуха, процессов травления поверхностей, получения нанопорошков и т.д.

Значительное количество источников плазмы, работающих при атмосферном давлении, основаны на дуговых разрядах, характеризующихся выделением в окружающую среду большого количества тепла. Такая плазма широко используется для реализации спектра процессов: сварка, резка, напыление и высокотемпературный химический синтез. Однако, для многих технологических приложений такие тепловые нагрузки слишком высоки, так как температура обрабатываемой поверхности может достигать 2 000 °С. В связи с этим, в последние два десятилетия активно разрабатываются источники, основанные на использовании различных типов электрических разрядов в газовых средах (коронный, барьерный, высокочастотный или сверхвысокочастотный разряд), характеризующихся значительно более низкими температурами нейтральных компонент (до 100-800 °С).

1.1 ИСТОЧНИКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЫ

Получение неравновесной низкотемпературной плазмы легко реализуется при пониженном давлении, однако, такой вариант осуществления процесса характеризуется существенным недостатком, обусловленным высокой стоимостью требующегося для его осуществления вакуумного оборудования. В дополнение к простоте конструкции источников и низкой стоимости их эксплуатации, использование атмосферной плазмы для получения продуктов, образующихся в результате гомогенно протекающих химических реакций имеет потенциальное преимущество по сравнению с осуществляемыми в условиях вакуума. Это обусловлено, очевидно, более высокими парциальными давлениями реагентов, что увеличивает вероятность гомогенного взаимодействия. Указанные особенности плазмохимических процессов, основанных на гомогенном взаимодействии газообразных высокорекреационных частиц (радикалов, атомов, ионов), осуществляемом при атмосферном давлении, свидетельствуют о высокой потенциальной перспективности их использования для получения различных материалов в виде наночастиц и тонких пленок.

Разряд при пониженном давлении может существовать практически неограниченное время. Это происходит по той причине, что характерные времена развития неустойчивостей, которые приводят к переходу от тлеющего к дуговому типу разряда, могут считаться бесконечно большими. С увеличением рабочего давления при неизменной плотности тока характерные времена развития неустойчивостей снижаются и при атмосферном давлении могут составлять единицы наносекунд [1].

К настоящему времени опубликовано большое количество работ, в которых описываются причины смены типа разряда от тлеющего к дуговому, а также приводятся данные о характерных временах приводящих к этому процессов [2-26].

Показано, что любые процессы, которые приводят к нарушению баланса между генерацией и гибелью носителей заряда могут являться причиной

неустойчивостей и вызывать переход разряда в канальную стадию. В связи с тем, что наличие неустойчивостей горения разряда является одним из основных препятствий для создания источников объемной низкотемпературной неравновесной плазмы, интенсивно исследуются причины их появления и механизмы развития [4,5,7].

Причиной нестабильности плазмы атмосферного давления является накопление различных продуктов, имеющих более низкие потенциалы ионизации, и, следовательно, более высокие скорости ионизации. Таким образом, основная цель любого способа создания разряда - стабилизация плазменного разряда. Общим способом достижения этой цели является введение отрицательной обратной связи между током и напряжением в разряде.

Большинство современных источников плазмы используют самостоятельный разряд. Поскольку наибольшее по амплитуде значение электрического поля в самостоятельном разряде приложено в прикатодной области плазмы, неустойчивости, вызванные флуктуациями поля, инициируются именно в этой зоне. В литературе приводятся данные об использовании различных методов подавления флуктуаций электрического поля. В простейшем случае [27] использовался сегментированный катод, каждый сегмент которого подключался к источнику питания через балластный резистор.

Флуктуации разрядного тока (например, повышение), возникающие в результате развития неустойчивостей, приводили к флуктуациям падающего на балластном резисторе напряжения (к увеличению), и, следовательно, к изменению (снижению) разрядного напряжения.

Неустойчивости, развивающиеся в катодной области, также могут быть подавлены за счет создания разрядных условий, исключающих формирование плазмы этой зоне. Для этого были созданы дополнительные разрядные области, плазма в которых выступала в роли катода второго разряда [59-65]. Плазменные катоды эффективны с точки зрения подавления катодного падения потенциала и способны обеспечить надежный контакт с плазмой, поскольку они не

подвержены разрушению вследствие протекания вторичных процессов на их поверхности. Однако, процессы, протекающие в двойном слое на границе плазмы также могут привести к развитию неустойчивостей [27].

Альтернативным способом противостояния развитию неустойчивостей является ограничение длительности разряда временами меньшими, чем время перехода разряда в канальную стадию [7, 27-51, 56-58]. Стоит отметить, что это же ограничение продолжительности достигается путем контроля скорости потока газов через область разряда [47-49]. Для стабилизации разряда, газ через разрядный промежуток продувался со скоростями $\sim 10^2$ м/с. В этом случае время пребывания молекул газа в разряде играет ту же роль, что и длительность импульса. Когда существуют критические зоны в разряде, которые содержат источник возмущения, поток газа может также благоприятно повлиять на эти зоны и тем самым стабилизировать разряд [29-39]. Другой способ - генерация однородной плазмы с использованием переменного электрического поля - приводится в работах [43-48].

Рассмотрим типичные конструкции источников низкотемпературной плазмы. Наиболее простой в реализации является источник с использованием коронного разряда. Коронный разряд возникает в условиях, когда, по крайней мере, вблизи одного из электродов имеется сильное, резко спадающее, электрическое поле. Это отвечает условиям, когда на электроде имеются участки с малым радиусом кривизны. Ток в коронном разряде ограничивается пространственным зарядом носителей в зоне сильного поля. Движение зарядов ко второму электроду (в идеальном случае бесконечно удаленному) обусловлено дрейфом в газе под действием электрического поля. Такой разряд может быть реализован, как при постоянном напряжении на электроде, так и при переменном напряжении в широком диапазоне частот. Однако коронный разряд постоянного тока не может рассматриваться в качестве источника неравновесной плазмы, который позволял бы получать потоки заряженных частиц [52]. Для этих целей используют импульсные коронные разряды, неравновесная плазма в

которых образуется за счет стримеров, распространяющихся от точечного электрода.

Проблема использования такого разряда в технологии связана с резкой пространственной неоднородностью плазмы. Пространство, где наиболее интенсивно происходят процессы ионизации и возбуждения газа, локализовано вблизи острейшего электрода. Размещение подложки в области, расположенной вблизи коронирующего высоковольтного электрода, требует принятия дополнительных мер для предотвращения замыкания разрядного тока на подложку и перехода разряда в искровую либо дуговую (в зависимости от типа источника питания) стадию.

В работе [53] создан источник устойчивой плазмы атмосферного давления для синтеза фторопластовых и тонких углеродных пленок из CF_4 и CH_4 . В обоих случаях в качестве газа-носителя использовался гелий. Как показано на рис. 1.1, плазма генерировалась в результате коронного разряда на электроде из 25 тонких вольфрамовых проволок. На электрод подавалось переменное напряжение частотой 3 кГц и 13,56 МГц.

Управление параметрами синтеза осуществлялось изменением концентраций подаваемых газов, потенциала и температуры пьедестала, на котором располагалась подложка. Во избежание перехода разряда в канальную стадию подложка была изолирована от пьедестала диэлектрической прокладкой. При использовании частоты 13,56 МГц получали углеродные пленки, фторопластовое покрытие получали при частоте 3 кГц.

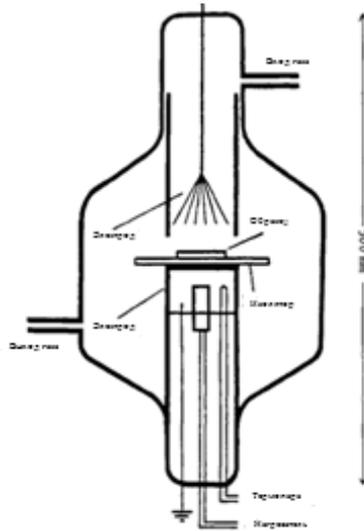


Рис. 1.1 –Схема источника плазмы коронного разряда атмосферного давления с использованием нескольких игольчатых электродов [53]

Это было связано с ростом температуры газа при увеличении частоты. При использовании частоты 50 Гц разряд был нестабилен. Кроме того, стабильность разряда снижалась по мере загрязнения поверхности острых электродов продуктами синтеза.

В работах [53-55] в качестве диэлектрического слоя, предотвращающего переход разряда в канальную стадию, использовался шаблон из анодированного алюминия, на котором и реализовывался рост ориентированных нанотрубок из метан-водородной смеси в соответствии с рис. 1.2.

К острейшему электроду из вольфрама подводилось импульсное напряжение амплитудой 2,8 кВ и частотой 50кГц. Мощность в разряде составляла 10 Вт, при этом температура газового объема во время синтеза не превышала 300 °С.

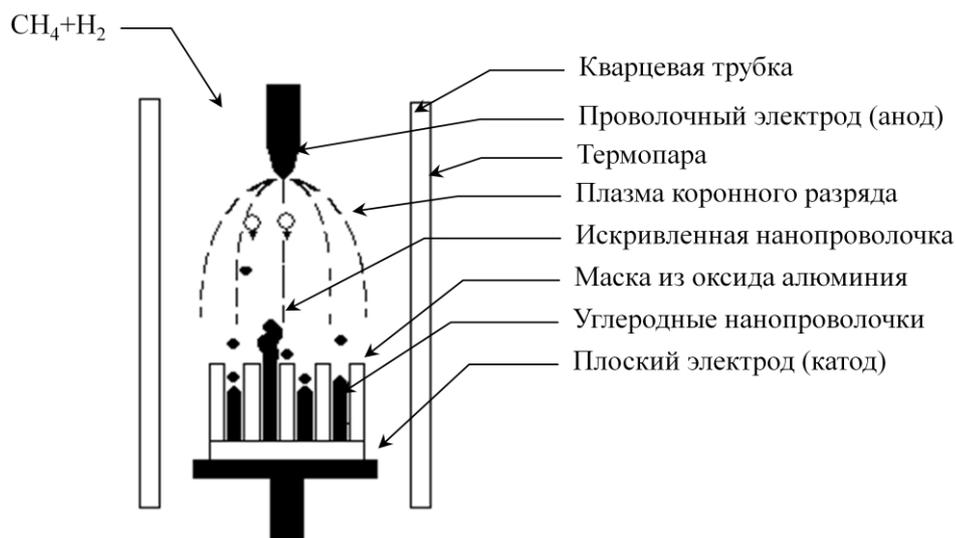


Рис. 1.2 – Схема источника плазмы коронного разряда с диэлектрическим слоем из анодированного алюминия для синтеза углеродных нанотрубок [53-55]

Одним из возможных способов стабилизации плазмы тлеющего разряда при атмосферном давлении, и, соответственно, увеличения объема активной области, является использование потоков газов с высокими скоростями. В работах [49-51] приводятся результаты исследований, свидетельствующих о возможности генерации однородной плазмы в объеме порядка 5 см^3 . Стабильность горения тлеющего разряда достигалась за счет продувки газа через разрядную область в поперечном направлении со скоростями $70\text{--}200 \text{ м/с}$ и использования многоострийного электрода, каждое острие которого подключалось к источнику питания через балластный резистор (конфигурация, аналогичная приведенной на рис. 1.3).

Таким образом, разряд представлял собой набор включенных параллельно тлеющих микрозарядов. Расстояние между остриями составляло 1 мм , расстояние катод–анод было равно 1 см . Исследованная конфигурация принципиально допускала масштабирование. Электрическое поле в разрядном промежутке составляло около 30 кВ/см , т.е. лежало вблизи пробойного напряжения на постоянном токе.

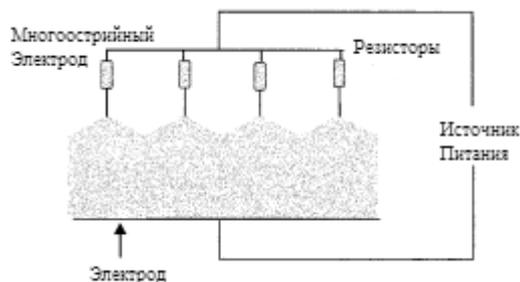


Рис. 1.3 – Схема источника плазмы параллельно тлеющих микроразрядов с многоострийным электродом [49-51]

Во избежание перехода тлеющего разряда в дуговую стадию плотность разрядного тока не превышала 10 мА/см^2 . Средняя по объему расчетная плотность плазмы составляла 10^{10} см^{-3} при плотности электрической мощности $3 \cdot 10^5 \text{ Вт/см}^3$.

Очень важной областью применения плазм высокого давления является возбуждение газовых смесей для создания лазерного излучения. Лазеры, работающие на оптических переходах в CO_2 , эксимерных молекулах, Ar/Xe , CO и могут эффективно функционировать при атмосферном и более высоком давлении, и они имеют широкий спектр применения. Высокая плотность мощности разряда, необходимая для их эффективного возбуждения, как правило, достигается в импульсных тлеющих разрядах [27-42]. Для достижения указанной цели использовались импульсные разряды, характеризующиеся плотностями тока, которые превышали значения перехода разряда в дуговую стадию. Длительность импульсов приложенного напряжения выбиралась меньшей, чем характерное время развития основных типов неустойчивостей, и, как правило, не превышала микросекунды.

Стабилизация разряда достигалась за счет использования диэлектрического барьера на поверхности электрода. Именно использование барьера не позволяло использовать такую конфигурацию при работе на постоянном токе. Барьерный разряд [56] характеризуется присутствием по крайней мере одного слоя изолятора в разрядном промежутке между двумя

плоскими или цилиндрическими электродами, на которые подается переменное напряжение как показано на рис. 1.4.

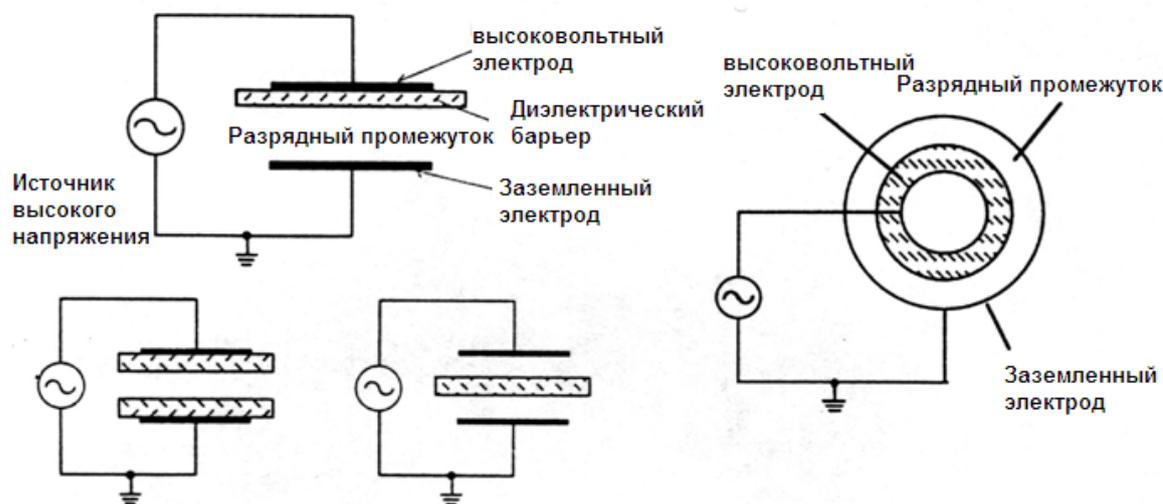


Рис. 1.4 – Различные схемы реализации диэлектрического барьера для стабилизации плазмы [58]

Ширина разрядного промежутка может варьироваться примерно от 0.1 мм до 100 мм, а частота прикладываемого напряжения от сотен герц до гигагерц в зависимости от применения. Типичными материалами, используемыми для изоляционного слоя (диэлектрического барьера), являются стекло, кварц, керамика, и также тонкая эмаль или полимерные покрытия на металлических электродах. Барьерные разряды такого типа исторически принято называть работающими в «микроразрядном» режиме [57, 58]. В этом случае разряд представляет собой большое количество стримерных разрядов, формируемых за счет полей вследствие зарядки диэлектрика [57]. Распространение стримера от одного электрода до другого заканчивается зарядкой поверхности диэлектрика, что вызывает изменение полярности приложенного поля и обрыв тока стримера.

В источниках плазмы с барьерным разрядом может быть реализован и другой режим горения разряда, т.н. «диффузный» режим [43-48]. Внешний вид плазмы в данном случае существенно отличается от режима стримерного горения – плазма равномерно заполняет весь разрядный промежуток.

Исследования показали, что разряд поддерживается серией импульсов тока длительностью несколько микросекунд. Причины, по которым не происходит контракция разряда, и сущность механизмов, приводящих к получению высокой пространственной однородности горения разряда к настоящему времени до конца не выявлены.

Стабильность горения разряда в «диффузном» режиме не зависит от скорости газового потока, однако определяется частотой приложенного напряжения (в килгерцовом диапазоне), родом газа и величиной подводимой электрической мощности. Разряд демонстрирует наибольшую стабильность при использовании в качестве рабочего газа гелия, однако и ряд других газов был успешно применен (аргон, азот, воздух) [58-63].

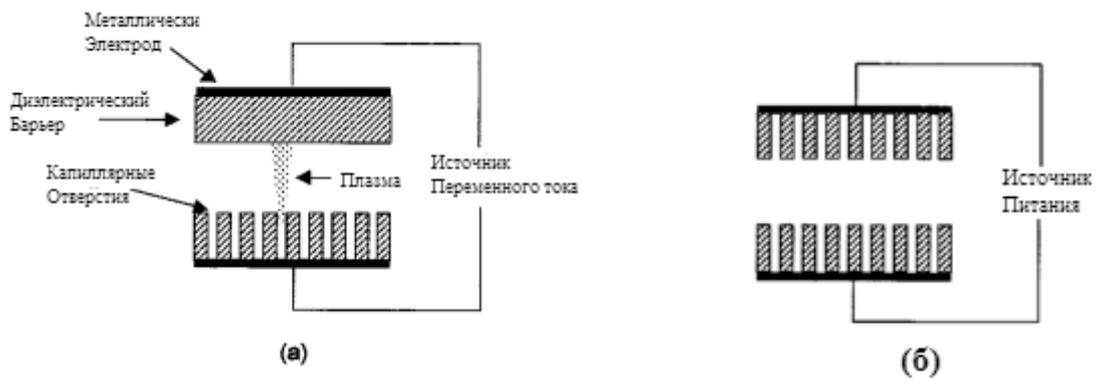


Рис. 1.5 – Схема источника плазмы с барьерным разрядом для реализации горения разряда в «диффузном» режиме [64,65]

Расстояние между электродами в таких источниках плазмы составляет несколько миллиметров. Типично достигаемые плотности плазмы составляют 10^{10} см^{-3} , однако в ряде случаев могут достигать 10^{12} см^{-3} [64, 65].

Конфигурация плазмогенератора, использованного в последнем случае, приведена на рис. 1.5.

Одна из разновидностей конструкции источника однородной неравновесной плазмы с полыми микрокатодами представлена на рис. 1.6 [66].

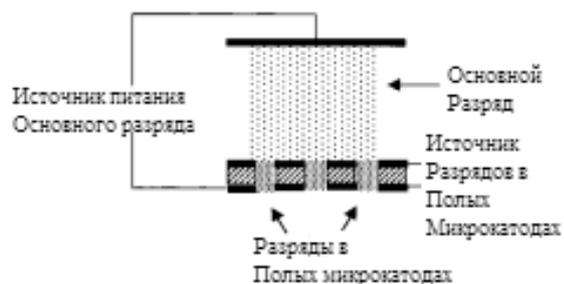


Рис. 1.6 – Триодная схема источника плазмы с полыми микроатодами [66]

Данная конфигурация представляет собой «триод» и, допускает работу в режимах вплоть до перехода разряда в дуговую стадию вследствие развития неустойчивостей. Достоинством такого типа источников плазмы является возможность их простого масштабирования.

Созданы источники неравновесной низкотемпературной плазмы с использованием высокочастотного емкостного разряда с металлическими электродами.

Было обнаружено [67-70], что стабильный емкостной тлеющий разряд может быть получен при атмосферном давлении путем подачи чистого гелия или химически активных газов, сильно разбавленных гелием, между двумя металлическими электродами на которые подавалось напряжение на частоте 13,56 МГц.

В самом простом случае, конструкция такого источника плазмы представляет собой два концентрических цилиндрических электрода. ВЧ мощность подводится к центральному электроду, а внешний электрод - заземлен [67-72]. Такие источники плазмы получили название факельных. Разновидность коаксиальной конструкции источника плазмы данных авторов представлена на рис. 1.7.

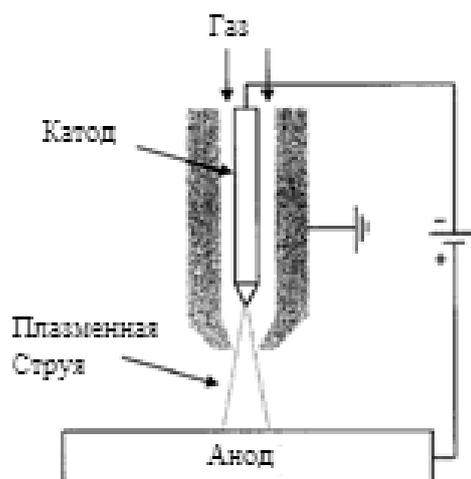


Рис. 1.7 – Схема коаксиального источника плазмы емкостного тлеющего разряда при атмосферном давлении [68]

Газ входит в устройство с высокой скоростью, проходит через разряд в кольцевой области между электродами и выходит в виде плазменной струи. Из-за высокого давления, рекомбинация заряженных частиц вне активной зоны разряда протекает эффективно, и выходящий газ не содержит ионов. Однако долгоживущие метастабильные компоненты и радикалы, температура которых ниже нескольких сотен градусов Цельсия, присутствуют в выходящей струе. Из-за довольно узкого круглого поперечного сечения выходящей струи, такое устройство можно рассматривать как точечный источник плазмы.

Технически более сложная конструкция [72-77, 166] основана на использовании двух параллельных твердых плоских электродов, как показано на рис. 1.8.

Поскольку электроды расположены близко друг к другу, оставляя лишь узкую щель, поток газа имеет прямоугольное сечение. Таким образом, эту конструкцию можно рассматривать как одномерный источник плазмы (линейный источник). Подобный источник плазмы особенно хорошо подходит для базовых исследований, так как обеспечивает оптический доступ к области разряда и помогает изучать пространственную структуру разряда.

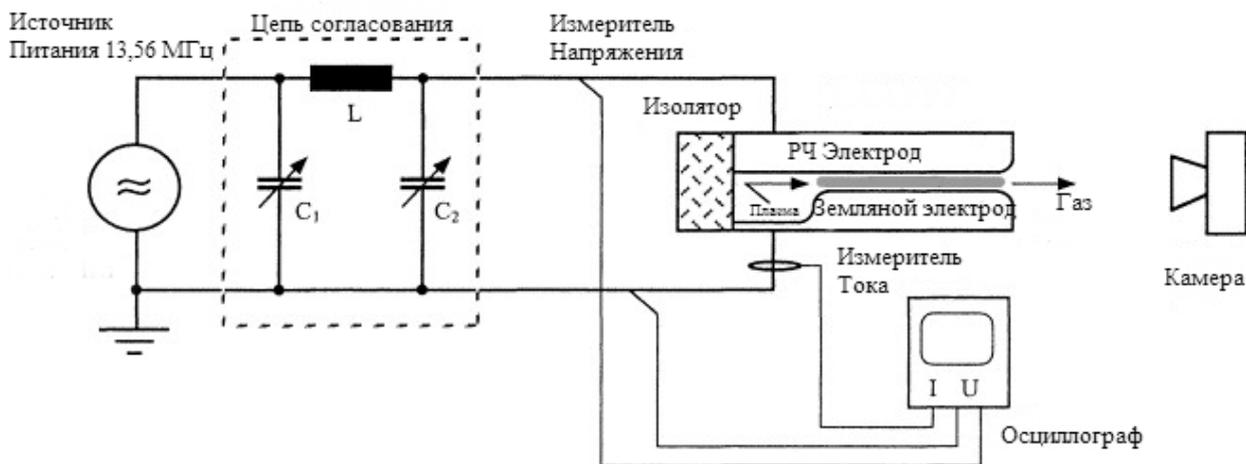


Рис. 1.8 – Схема линейного источника плазмы с использованием твердых плоских электродов [72]

Была разработана конструкция, предназначенная для реализации двумерного источника плазмы. Это было достигнуто с помощью двух параллельных ориентированных и перфорированных металлических электродов [78-80].

Исследовались также способы поддержания разряда напряжением более высоких частот (вплоть до СВЧ). В основном, такие источники плазмы применялись в области спектроскопии, размеры области горения разряда не превосходили сантиметра [81-87]. В связи с этим актуальной задачей является увеличение размеров разрядной области хотя бы на порядок.

Для иницирования разряда на СВЧ в основном применялись источники плазмы на поверхностных волнах [88, 89]. Был создан источник плазмы с устойчивым разрядом в трубке в соответствии с рис. 1.9 (микроволновый плазмотрон) [29, 30].

Разряд зажигался на частоте 2,45 ГГц в аргоне. Аргон с расходом 0,5-1,0 л/мин пропускался через кварцевый капилляр диаметром 1 мм, помещенный в волновод. Температура нейтральной компоненты составляла ~ 1300 °С, а температура электронов 0,4-0,7 эВ.

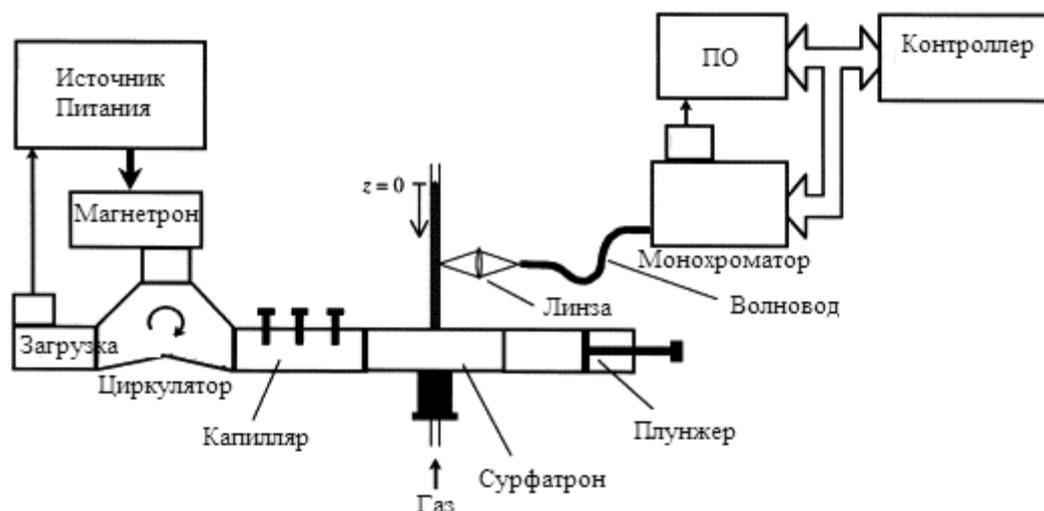


Рис. 1.9 – Схема микроволнового плазмотрона [29, 30]

В работе [52] представлена сравнительная таблица 1.1 параметров различных источников низкотемпературной неравновесной плазмы атмосферного давления, где приведены два вида барьерных разрядов. ДБР (I) обозначает обычный вид разряда, состоящий из множества микро-разрядов (стримеров), которые хаотически распределяются по поверхности электрода. Второй вид ДБР (II) относят к однородному типу барьерного разряда.

Судя по таблице 1.1, разряды могут быть объединены в различные группы с учетом их характерных свойств. Хотя барьерные разряды реализуются в импульсном режиме, для большинства приложений важными являются только усредненные за время цикла характеристики.

Причиной является низкая энергия, содержащаяся в отдельных микро-импульсах и их нерегулярное пространственное распределение в разрядном объеме. Для импульсных коронных разрядов ситуация очень похожа (стримеры в этом случае аналогичны микро-разрядам) за исключением гораздо большей длины разрядного промежутка. Более того, чем выше частота, тем более равномерным становится разряд, отдельные стримеры имеют более низкий ток, их количество растет.

Таблица 1.1

Параметры источников низкотемпературной неравновесной плазмы

Тип разряда	Плотность мощности, Вт/см ³	Температура, T _{max} , К	Скорость газа, м/с	Разрядный промежуток, мм	Частота, кГц
Коронный разряд	1-50	Комнатная	≤50	≤350	1-1000
Тлеющий импульсный разряд	10-500	≤600	10-200	10-50	0,05-5
Тлеющий разряд	50-500	Комнатная	10-150	5-20	СВЧ
Разряд в полом микрокатоде	≤10 ⁴	≈2000	медленный	1-2	СВЧ, ВЧ
Факельный разряд	≈10 ⁴	≈3000	100	20	СВЧ, ВЧ
ДБР (I)	1-50	Комнатная	медленный	1-3	0,05-100
ДБР (II)	1-50	Комнатная	медленный	1-5	1-5
ВЧ разряд	3-30		5-10	1-2	13560
СВЧ разряд			≈10		2,45*10 ⁶

Однако такое поведение импульсного коронного разряда действительно только для достаточно высокой частоты напряжения, приложенного к разрядному промежутку. Это означает наличие очень жестких требований к источнику питания, в частности, в отношении модуляции мощности. Кроме того, возникает проблема электромагнитной совместимости источника высокого напряжения с окружающим оборудованием, а также становится проблемой эмиссия электромагнитного излучения в окружающую среду. Будучи похожими в отношении плотности мощности, передаваемой в газ, барьерный и импульсный коронный разряд имеют совершенно разные размеры разрядного промежутка.

Среди всех рассматриваемых методов, четыре (коронный разряд, тлеющий разряд, тлеющий импульсный разряд, факельный разряд) характеризуются размерами промежутков порядка сантиметра. Три (тлеющий разряд, тлеющий

импульсный разряд, факельный разряд) из них работают на достаточно высокой плотности мощности. Чтобы избежать перегрева газа, необходим сравнительно высокий поток газа через разрядный промежуток. Импульсный тлеющий разряд также характеризуется большим количеством энергии, запасенной в отдельном импульсе, что продиктовано необходимостью обеспечить достаточно сильное возбуждение газовой среды. Импульсный режим создает дополнительные проблемы, связанные с устойчивостью разряда: газодинамические возмущения от предшествующего импульса искажают однородность потока газа, что приводит к преждевременному развитию неустойчивости в виде дуги или микро-дуги (также называемой токовой нитью). Это, в свою очередь, ограничивает частоту импульсов и приводит к неэффективному использованию газовой смеси, что является серьезным препятствием для использования такого рода разряда в промышленности.

Для разрядов в узком зазоре типичной является низкая средняя плотность мощности, за исключением случая разряда в микрополном катоде. При пониженной плотности мощности, скорость нагрева газа низка, и избыточное тепло может быть легко удалено за счет теплопроводности стенок реактора или за счет малого потока газа. Тем не менее, для разряда в микрополном катоде высокая плотность мощности приводит к тому, что температура газа ≈ 2000 К, что, безусловно, ограничивает применения этого типа разряда. Не так много существует информации об источниках СВЧ неравновесной плазмы. Таким образом, трудно сравнивать возможности этого источника плазмы с другими, изученными более детально. Вероятно, что в этом методе перегрев газа является проблемой.

Сравнительный анализ характеристик разрядов, представленных в таблице 1.1, показывает, что для реализации гомогенного синтеза наночастиц из газовой фазы в реакторе с удаленной плазмой наиболее подходят источники плазмы на основе высокочастотного газового разряда. Как в случае аксиальной, так и в случае плоскопараллельной конфигурации электродов, возможно создание

распределенной пространственно однородной плазменной области. Это позволяет пропускать через плазму слабо возмущенные, близкие к ламинарным, газовые потоки большого поперечного сечения, что необходимо для однородного осаждения получаемого материала. Низкие варьируемые скорости протекания газа через плазму повышают эффективность химических процессов. Небольшие выделяемые мощности в разряде и низкая температура нейтральной компоненты снижает тепловую нагрузку на электроды, что исключает протекания гетерогенных процессов на их поверхности.

1.2 ПРИМЕНЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЫ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Диэлектрический барьерный разряд (ДБР) один из самых распространенных методов генерации неравновесной плазмы при атмосферном давлении. Простота и надежность конструкций для реализации ДБР во многом определяет широкое применение источников плазмы, создаваемой с его помощью, в промышленности и технологии для получения озона, модификации поверхности и осаждения слоев различных материалов, полимеризации мономеров, создания CO_2 лазеров, эксимерных ламп и плазменных панелей большой площади [58, 93, 94].

Конструктивно реакторы для создания ДБР могут быть выполнены как с плоскопараллельной системой электродов, так и с коаксиальной, характерной особенностью которой является наличие изолирующего слоя у одного или обоих электродов и узкий зазор между электродами (до 5 мм). Типичные диапазоны частот, используемых для создания ДБР, лежат в области низких частот от 50 Гц до 300 кГц. Подаваемое на электроды переменное напряжение может варьироваться в диапазоне 5-15 кВ.

В настоящее время для генерации озона, используемого для очистки воды, а также в технологии получения различных органических соединений (витаминов, антибиотиков и т.д.), применяют промышленные установки с

большим количеством (до нескольких тысяч) коаксиальных электродов [95]. Как правило, это могут быть разрядные трубы диаметром 20-50 мм и длиной 1-3 м, состоящие из стального электрода, внутрь которого помещена стеклянная или керамическая трубка. Рабочая частота таких генераторов может быть от 0,5 до 5 кГц, подаваемая мощность менее 5 кВт. На рис. 1.10 показаны фотографии промышленных генераторов озона, вырабатывающих до 60 кг озона в час, применяемых для очистки воды.



Рис. 1.10 – Фотография промышленного генератора озона (Ozonía Ltd.) [95]

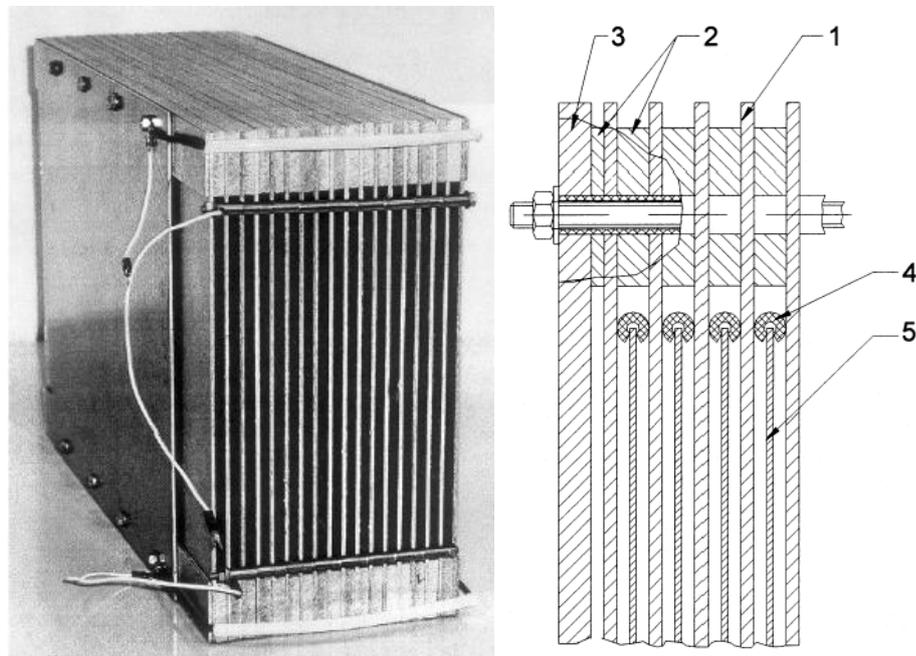


Рис. 1.11 – Фотография и устройство генератора озона: 1 – барьерный диэлектрик, 2 – распорка-разделитель, 3 – заземленная металлическая пластина, 4 – тефлоновые трубки, 5 – стальная пластина-электрод [96]

Также широко используются установки с плоскопараллельной конструкцией электродов [96]. Фотография одного собранного модуля промышленной установки и схема его устройства показана на рис. 1.11. Эффективность данной установки при получении озона из кислорода воздуха составляла 60 г/кВт·ч.

ДБР разряд атмосферного давления может быть использован для синтеза массива углеродных нанотрубок (УНТ), являющихся перспективным материалом для создания автоэмиссионных катодов электронов.

Авторы [97] использовали ДБР атмосферного давления, создаваемый в установке с двумя плоскопараллельными электродами, один из которых был изолированным. Схема реактора и изображение разрядного промежутка показаны на рис. 1.12 (а) и (б) соответственно. Следует отметить, что на основе данной схемы возможно создание не только ДБР низкой частоты (35-125 кГц), но и высокочастотного (13,56 МГц), причем как при пониженном, так и при атмосферном давлениях. Разряд инициировался и существовал между двумя плоскопараллельными электродами.

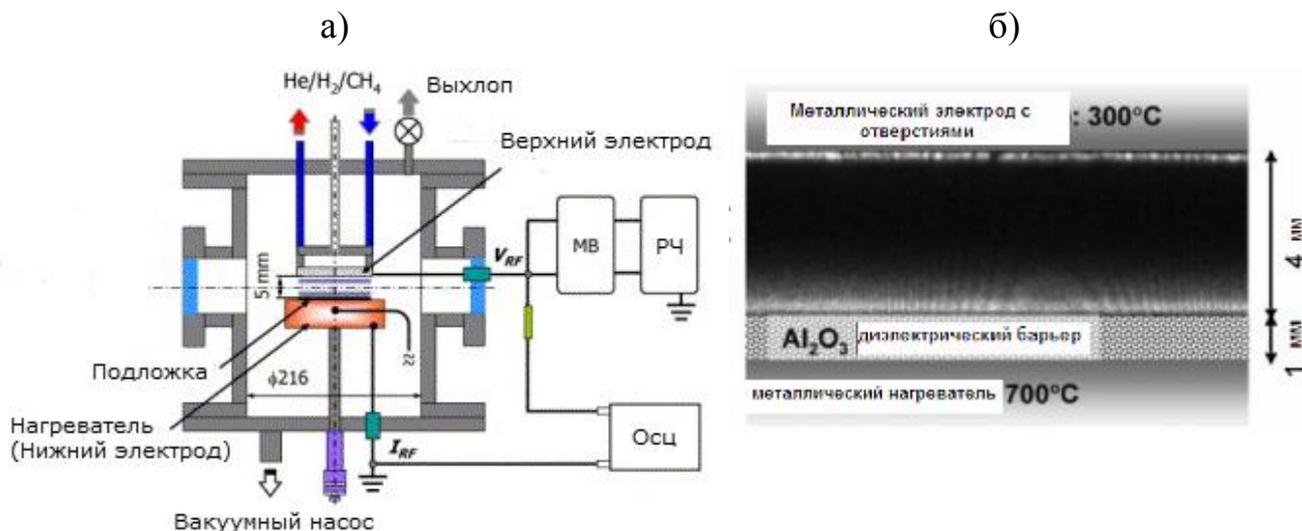


Рис. 1.12 – Схема технологической установки для получения углеродных нанотрубок в плазме ДБР с одним изолированным электродом [98]

Под нижним электродом, изолированным пластиной оксида алюминия толщиной 1 мм, располагался нагреватель, максимальная температура которого составляла 700 °С. В качестве рабочих газов использовались гелий (с общим расходом 900 мл/мин), водород (100 мл/мин) и метан (10 мл/мин).

Изображения морфологии поверхности углеродных нанотрубок, осаждаемых на никелевом катализаторе толщиной 20 нм, полученные при помощи растрового электронного микроскопа, показаны на рис. 1.13. Рис. 1.13 (а) соответствует случаю, когда прикладывались положительные импульсы, а рис. 1.13 (б) – когда отрицательные.

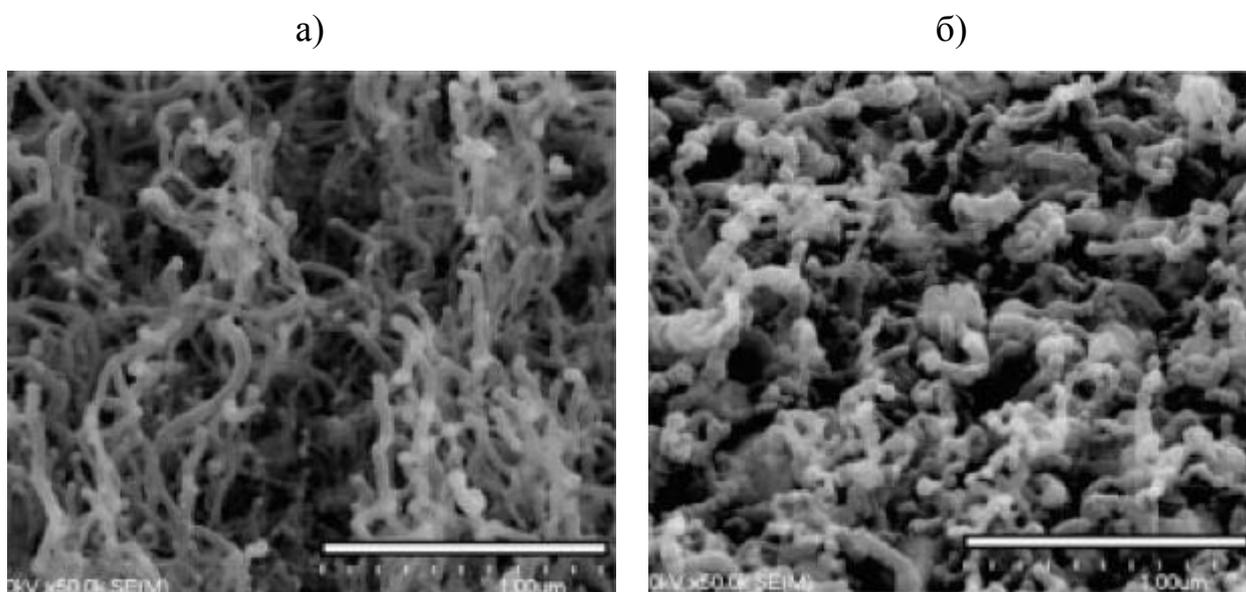


Рис. 1.13 – Изображения морфологии поверхности осаждаемых углеродных нанотрубок, полученные при помощи РЭМ. Масштабная метка равна 1 мкм [97]

Во втором случае образовывалось меньшее количество углеродных нанотрубок с меньшими размерами. Вероятно, их рост стимулируется только в случае приложения положительного тока заряженных частиц. Данная конструкция электродов не позволяла получать массивы выпрямленных УНТ.

Использование усложненной конструкции электродной системы, предложенной в [99, 100], позволяло получать массивы выпрямленных УНТ при атмосферном давлении. Схема установки, разработанной в [99], показана на рис.

1.14. Два плоскопараллельных электрода были выполнены из нержавеющей стали, к верхнему электроду подавалось переменное напряжение с частотой от 20 до 100 кГц и входной мощностью 3 кВт, нижний электрод был заземлен. В отличие от электродной системы, показанной на рис. 1.12, верхний электрод был покрыт пластиной перфорированного оксида алюминия толщиной 10 мм с отверстиями, имеющими отношение длины к диаметру 10:1.

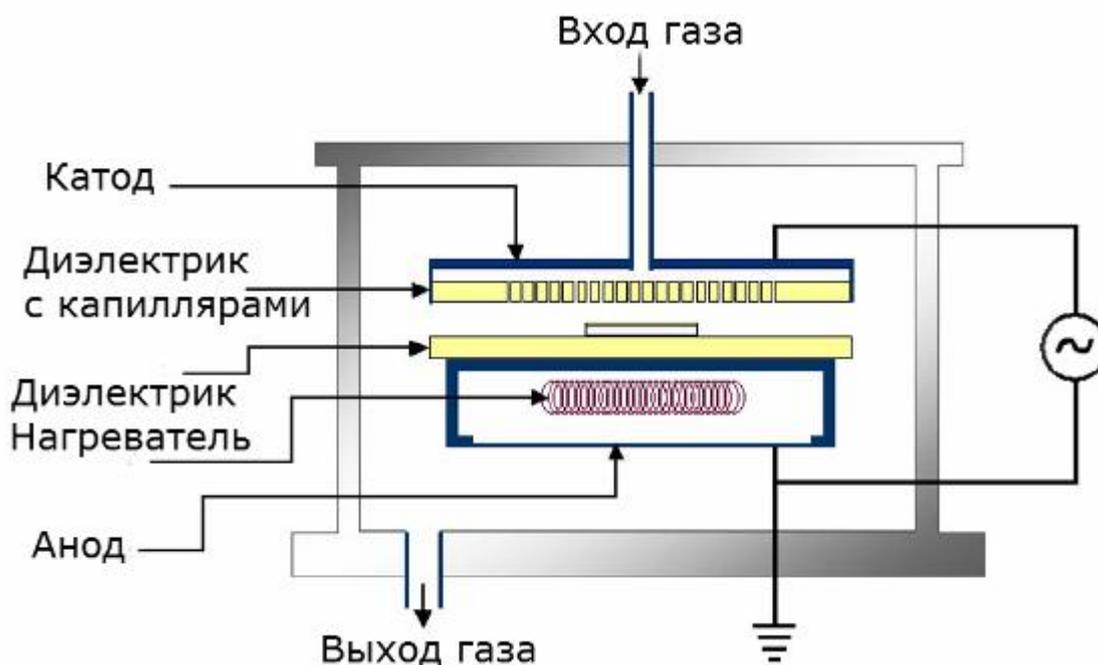


Рис. 1.14 – Схема технологической установки для получения углеродных нанотрубок в плазме ДБР с перфорированным электродом [99]

Такая конструкция позволяла формировать пучки высокоплотной плазмы в отверстиях, через которые подавались рабочие газы. Нижний электрод был покрыт пластиной кварцевого стекла толщиной 3 мм. Температура осаждения поддерживалась на уровне 400 °С. Осаждение проводилось на стеклянные образцы с каталитическим слоем Ni толщиной 10 нм, нанесенным на буферный слой Cr толщиной 170 нм. Перед осаждением проводили предварительную обработку катализатора при 400 °С при подаче гелия расходом 200 мл/мин и аммиака 3 мл/мин. В качестве рабочих газов использовались гелий (200 мл/мин), ацетилен (3 мл/мин) и аммиак (2 мл/мин), либо азот (2 л/мин).

Результаты исследования морфологии массивов УНТ, полученных в разных реакционных системах, при помощи РЭМ, показаны на рис. 1.15. На рис. 1.15 (а) приведено изображение материала, осажденного без плазмы, на рис. 1.15 (б) – в смеси гелия и ацетилена, на рис. 1.15 (в) – гелия, ацетилена и азота, на рис. 1.15 (г) – гелия, ацетилена и аммиака с плазмой.

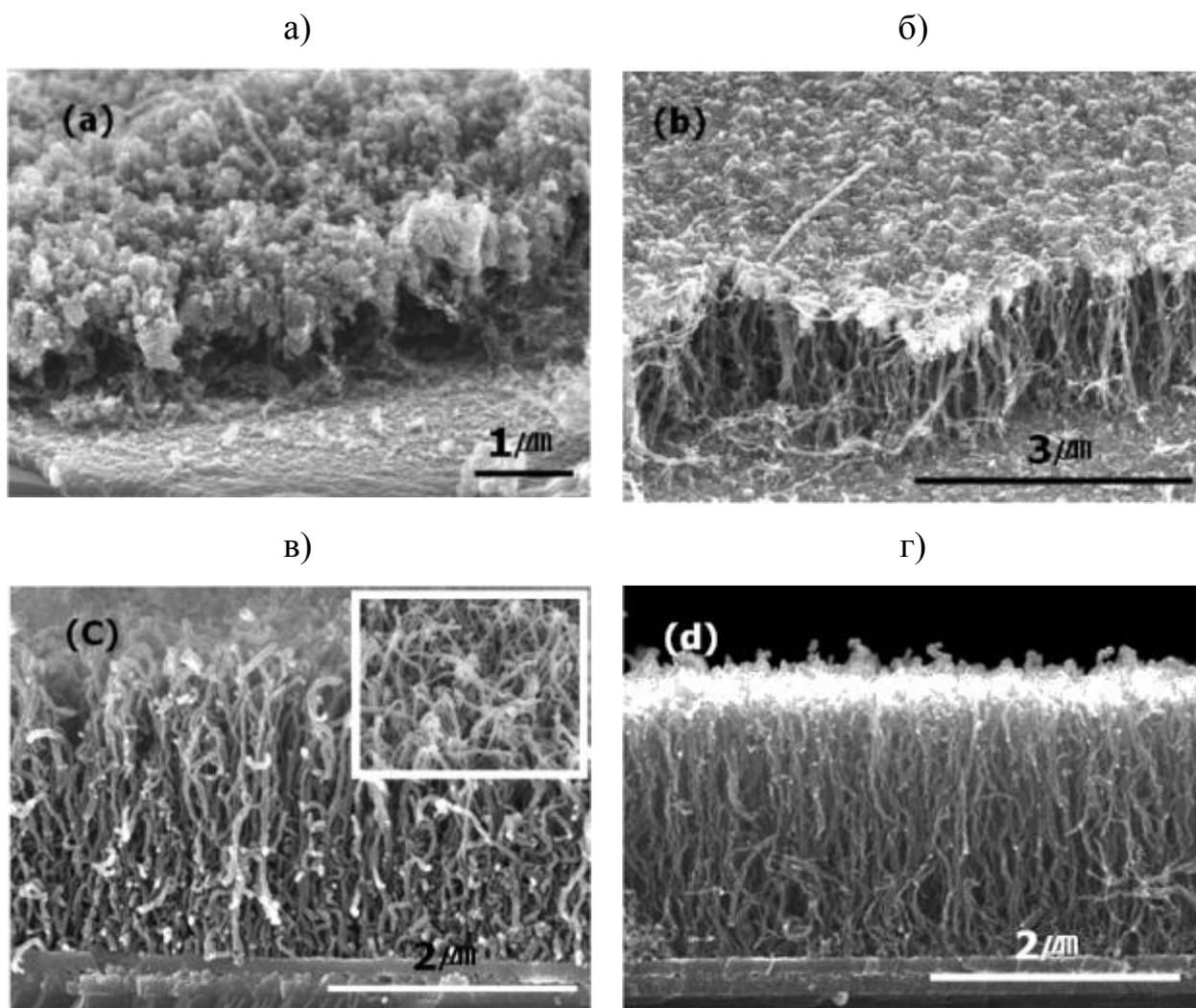


Рис. 1.15 – Изображения массивов осажденных УНТ, полученные при помощи РЭМ в условиях: (а) – $Q(\text{He}) = 200$ мл/мин, $Q(\text{C}_2\text{H}_2) = 3$ мл/мин без плазмы; (б) – $Q(\text{He}) = 200$ мл/мин, $Q(\text{C}_2\text{H}_2) = 3$ мл/мин с плазмой; (в) – $Q(\text{He}) = 200$ мл/мин, $Q(\text{C}_2\text{H}_2) = 3$ мл/мин, $Q(\text{N}_2) = 2$ мл/мин; (г) – $Q(\text{He}) = 200$ мл/мин, $Q(\text{C}_2\text{H}_2) = 3$ мл/мин, $Q(\text{NH}_3) = 2$ мл/мин [100]

Из сравнения всех изображений видно, что при отсутствии плазменной активации роста УНТ практически не происходит, а при ее использовании наиболее выровненные трубки осаждались при добавлении аммиака в гелиево-ацетиленовую смесь. Кроме того, при отсутствии газа-добавки азота или аммиака, даже при использовании плазменной активации, рост УНТ останавливался, и массив УНТ закрывался слоем углеродного материала, как показано на рис. 1.15 (б).

ДБР разряд может быть использован для полимеризации различных мономеров, подаваемых в газовую фазу, и осаждения полимерных покрытий на разнообразные подложки при комнатной температуре.

В работе [101] использовалась нетрадиционная схема технологической установки с ДБР атмосферного давления для полимеризации тетрафторэтилена и гексафторпропилена в плазме и для осаждения фторуглеродного полимера на стеклянную трубу. Схема технологической установки показана на рис. 1.16.

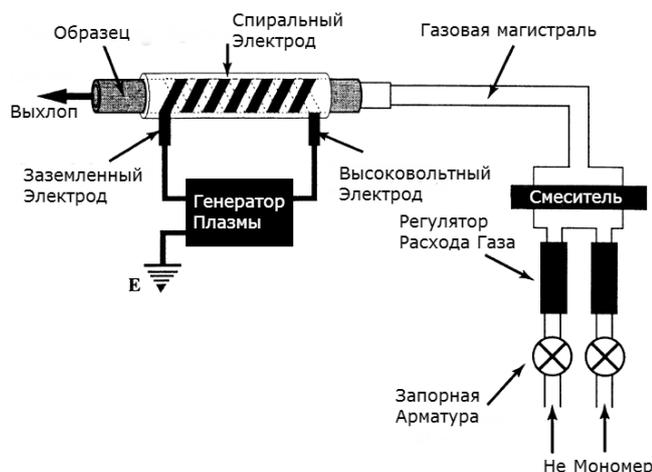


Рис. 1.16 – Схема технологической установки для нанесения фторуглеродных покрытий на цилиндрические стеклянные образцы в плазме ДБР атмосферного давления [101]

В качестве электродов использовались две медные ленты, намотанные на стеклянный цилиндр, который помещался в пластиковый бокс. На один из электродов подавалось высокое напряжение 5 кВ с частотой 20 кГц, другой

электрод был заземлен. Стекло́нная труба, на которую проводилось осаждение, помещалась внутрь цилиндра, на котором были намотаны электроды. Расход гелия составлял 10 л/мин, расходы C_2F_4 или CF_2CFH – 2 мл/мин.

Результаты исследования химического состава полученных полимеров при помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), показанные в таблице 1.2, свидетельствуют об образовании слоев подобных политетрафторэтилену (ПТФЭ). Толщина осаждаемых слоев составила около 1 мкм. Следует отметить, что для получения ПТФЭ-подобных полимеров с одинаковой степенью успешности могут применяться оба реагента.

Таблица 1.2

Результаты исследования состава полимеров

Мономер	F/C	$-CF_3$ (%) 293,80 эВ	$-CF_2$ (%) 291,75 эВ	$-CF$ (%) 289,45 эВ	C–CF (%) 287,05 эВ	CH (%) 285,00 эВ
ТФЭ	1,46	26,0	25,6	22,7	26,6	-
ГФП	1,70	11,3	57,1	18,7	13,0	-

Схема установки для изучения процесса полимеризации мономеров в плазме ДБР атмосферного давления представлена на рис. 1.17 [102].

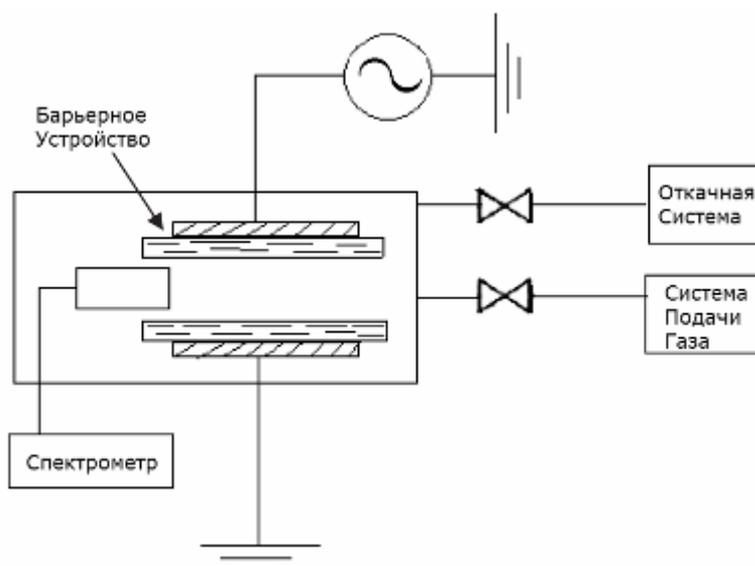


Рис. 1.17 – Схема для изучения плазмы ДБР атмосферного давления [102]

Разряд инициировался между двумя дисковыми алюминиевыми электродами, покрытыми слоем оксида алюминия. Для создания ДБР использовали переменное напряжение 20 кВ с частотами 1 и 4 кГц. В качестве подложек использовали кремниевые пластинки, стекло или нержавеющей сталь, помещаемые на заземленный электрод. Было обнаружено, что этилен, полимеризуясь в гелии, образовывал липкий, непрозрачный полимер с низкой плотностью, тогда как в аргоновой плазме образовывались прозрачные и более твердые полимеры с хорошей адгезией ко всем подложкам. Полимеры, полученные в гелиевой плазме, легко растворялись в хлороформе, а полученные в аргоновой плазме были практически не растворимы. Эти наблюдения указывают на различную структуру полученных полимеров.

В сходной технологической установке, авторами [103] были получены полиэтиленовые слои в ДБР атмосферного давления. Разряд создавался на частоте 60 Гц в газовой смеси гелия с этиленом, подаваемой в зазор между двумя плоскими электродами, покрытыми изолирующим слоем. Были получены однородные пленки на стеклянной подложке расположенной параллельно электродам. Позднее разряды нитевидного типа с успехом были использованы для осаждения полимерных пленок на стеклянные подложки со скоростями до 40 мкм/мин [104].

В работе [105] использовали ДБР атмосферного давления для получения фторуглеродных полимеров, при полимеризации гексафторпропана и трифторэтилена. Схема технологической установки показана на рис. 1.18. Мощность, подаваемая в разряд, составляла 100 Вт при частоте приложенного напряжения 100 кГц. Расход гелия составлял 1 л/мин, расходы мономеров – 1-60 мл/мин.

Другие применения ДБР для получения полимерных материалов описаны в работах [106, 107].

Помимо синтеза полимерных покрытий с использованием плазмы ДБР атмосферного давления, возможно осаждение и других материалов, получение которых основано на разложении исходных реагентов.

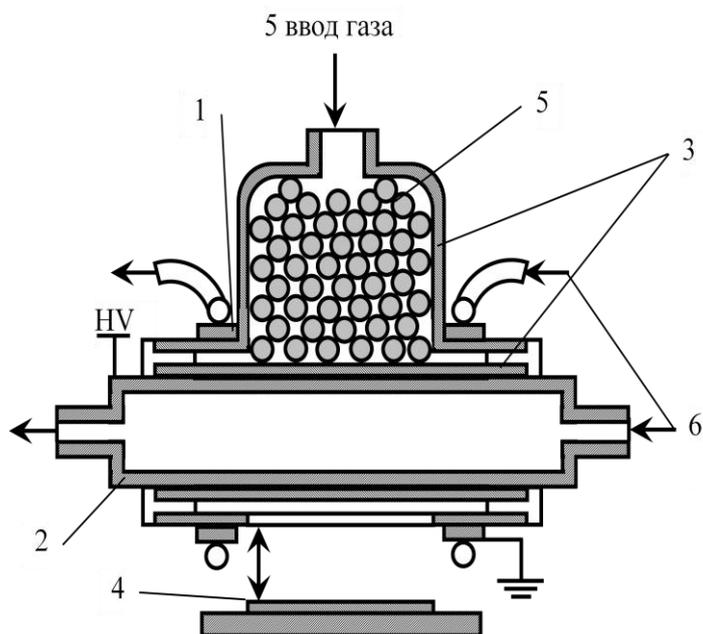


Рис. 1.18 – Схема технологической установки для осаждения полимерных покрытий в плазме ДБР атмосферного давления: 1 – внешний электрод; 2 – внутренний электрод; 3 – стекло Пирекс; 4 – образец; 5 – стеклянные шарики; 6 – водоохлаждение [105]

В работе [108] использовалась планарная конфигурация реакторной камеры с двумя плоскопараллельными электродами и ламинарной подачей рабочих газов. Разность приложенных между электродами потенциалов составляла 10 кВ, частота напряжения 33 кГц. В качестве рабочего газа использовался гелий, подаваемый с расходом 2 л/мин на разбавление и 0,5 л/мин - в испаритель с жидким реагентом, термостатируемый при 40 °С. В качестве реагента использовался тетрахлорид титана. Кроме того, на вход реактора подавался небольшой поток кислорода - 5 мл/мин. Диоксид титана осаждался на подложках из натриево-кальцево-силикатного стекла. Время осаждения составляло от 3 до 30 мин. Особенностью технологической аппаратуры было

отсутствие нагревателя у подложкодержателя. Схема технологической установки показана на рис. 1.19.

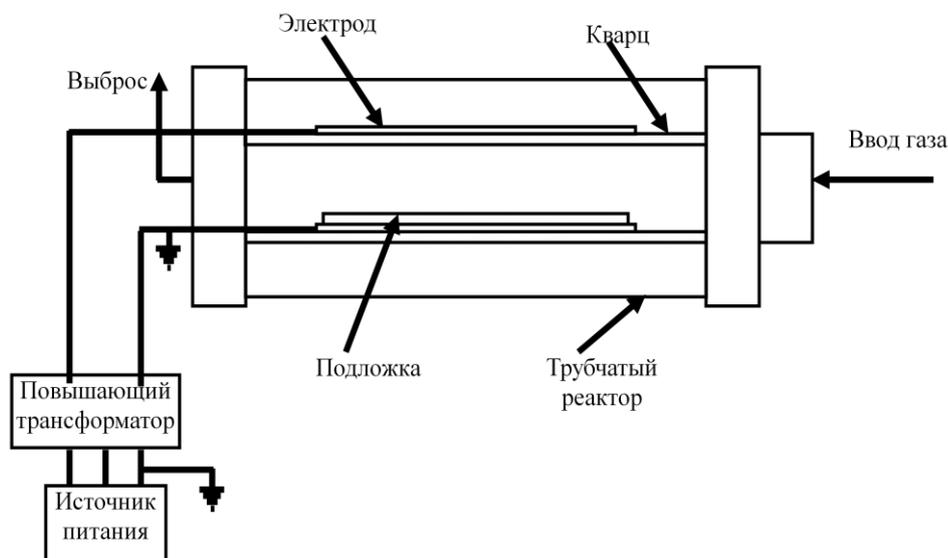


Рис. 1.19 – Схема технологической установки для получения слоев диоксида титана в плазме ДБР атмосферного давления [108]

Изображения морфологии поверхности осаждаемых слоев диоксида титана, синтезируемых в одинаковых условиях, полученные при помощи РЭМ, показаны на рис. 1.20. Из сравнения изображений, представленных на рис. 1.20 (а) и (б), видно, что оба слоя имеют схожую микроструктуру с характерным размером частиц 50-300 нм. Однако слой, показанный на рис. 1.20 (б), имеет трещины. Авторами было сделано предположение, что слои имеют разную толщину, поэтому вторая, более толстая пленка, потрескалась из-за разности температурных коэффициентов расширения материалов подложки и осадка. Скорости осаждения в выбранных условиях достигали 70 нм/мин.

Авторы работы [109] для синтеза слоев диоксида и оксинитрида кремния использовали технологическую установку с внешним высоковольтным электродом, показанную на рис. 1.21.

В данной схеме только один (верхний) электрод был изолируемым. На верхний электрод подавалось высокое напряжение 12,5-15 кВ с частотой 5 кГц. Зазор между электродами составлял 1-2 мм. В качестве подложек

использовались кремниевые пластины с кристаллографической ориентацией (100). Температура осаждения составляла 300-400 °С.

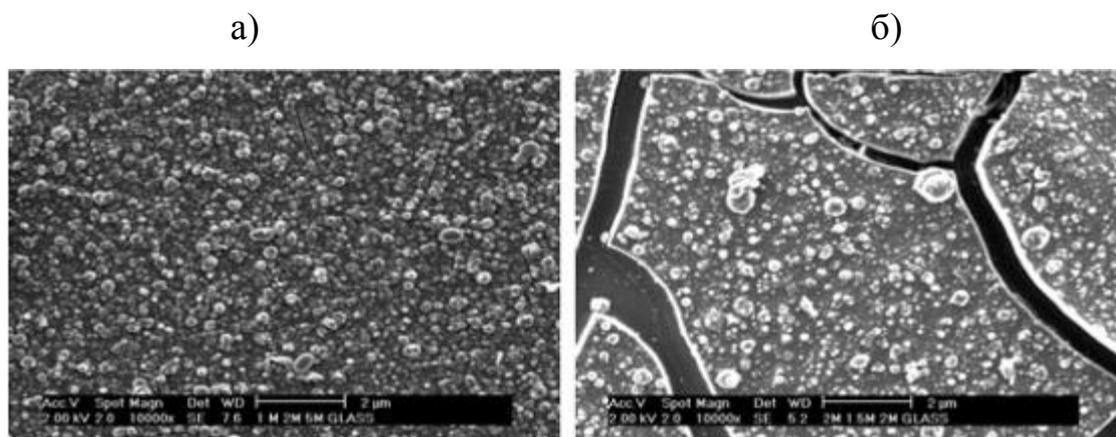


Рис. 1.20 – Изображения морфологии поверхности осаждаемых слоев диоксида титана (увеличение 10 000), полученные при помощи РЭМ [108]

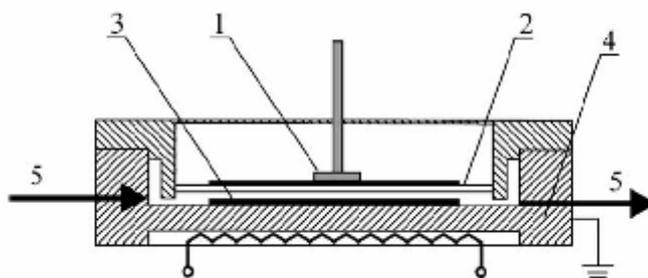


Рис. 1.21 – Схема технологической установки для получения слоев диоксида кремния в плазме ДБР атмосферного давления. 1 – высоковольтный электрод; 2 – диэлектрический барьер (стекло); 3 – подложка; 4 – заземленный электрод со встроенным нагревателем; 5 – поток газа [109]

В качестве реагента применялся гексаметилдисилоксан, пары которого подавались из внешнего испарителя газом-носителем азотом. Общий расход газовой смеси составлял 9 л/ч.

Изображение морфологии осаждаемых покрытий, полученное при помощи атомно-силовой микроскопии (АСМ), показано на рис. 1.22. Из рис. 1.22 видно, что осаждались гладкие слои. Исследование состава слоя при помощи инфракрасной Фурье спектроскопии показало наличие в нем связей Si-N, Si-C, Si-CH₃, SiH. Результаты РФЭС показали, что слой содержал 54 ат.% кремния, 22

ат.% кислорода, 20 ат.% азота и 4 ат.% углерода. Твердость полученных слоев составляла 10 ГПа, модуль упругости – 150 ГПа.

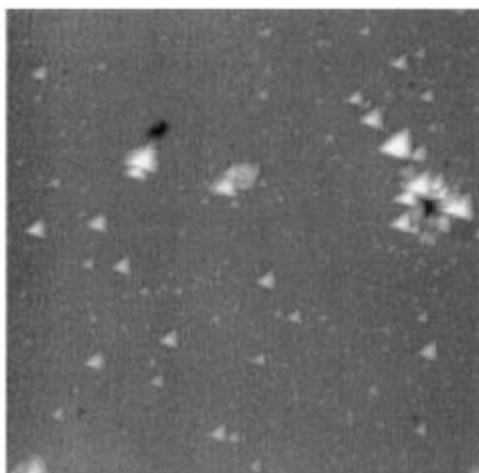


Рис. 1.22 – Изображение морфологии осаждаемых покрытий, полученное при помощи АСМ [109]

Авторы [33] получали слои нестехиометрического диоксида кремния с использованием плоскопараллельной конструкции электродов. В качестве реагента использовали тетраэтоксисилан (ТЭОС). Характерные условия эксперимента: напряжение 15 кВ на частоте 6,6 кГц, расход газа 1 л/мин. В перспективе данный метод может быть использован в процессе промышленного получения диоксида кремния, где требуется непрерывное осаждение с высокой скоростью, например, на движущуюся ленту. Возможность осаждения слоев SiO_x на подложки, перемещающиеся со скоростью 4 м/мин, была продемонстрирована в работе [106].

Результаты исследования возможности осаждения углеродных нанотрубок и оксидных, нитридных и оксинитридных материалов в плазме ДБР атмосферного давления показали, что данный тип разряда позволяет существенно снизить температуру осаждения УНТ по сравнению с методами термоактивированного химического осаждения из газовой фазы с 650 – 1050 °С [111] до 400 – 700 °С.

Температуры осаждения оксидных и оксинитридных материалов также были значительно ниже в случае использования плазмы ДБР атмосферного давления и составляли 300 – 400 °С для оксинитрида кремния, а осаждение диоксида титана осуществлялось при комнатной температуре. Немаловажно, что данный метод может быть перспективен для нанесения полимерных покрытий при комнатной температуре. Использование комнатной температуры позволит применять практически любой вид подложек, в том числе нетермостабильные. Кроме того, в некоторых процессах были достигнуты достаточно высокие скорости роста слоев, что указывает на возможность масштабирования таких процессов до промышленных.

Основным недостатком ДБР атмосферного давления является то, что не всегда удается инициировать и поддерживать существование однородного разряда, что может привести к неравномерности по толщине осаждаемых слоев. Кроме того, существование области плазмы вблизи подложки, что, как правило, наблюдается на практике из-за необходимости узкого плазменного зазора, может приводить к появлению дефектов в растущем слое. С этим же может быть связана сложность получения стехиометрических покрытий.

Использование **коронного разряда** атмосферного давления для плазмохимического осаждения из газовой фазы (ПХОГФ) различных материалов находит также достаточно широкое распространение [52, 112-115].

В работах [52,112,114] использовалась простая конструкция электродной системы с одним игольчатым электродом. Схема реакционной камеры и газораспределительной системы показана на рис. 1.23. Реактор для ПХОГФ представлял собой вертикальную кварцевую трубу, обогреваемую внешней осесимметричной печью. Верхний игольчатый электрод располагался соосно главной оси реактора и был выполнен из вольфрама, нижний плоский электрод из нержавеющей стали помещался нормально оси. На верхний электрод подавалось высокое напряжение от 2,8 до 8 кВ с частотой от 25 до 50 кГц, нижний электрод был заземлен. В данной конструкции реактора без нагрева

печи (при комнатной температуре) были синтезированы углеродные нанотрубки с использованием водорода и метана, вводимых с соотношением 1:10 общим потоком $22 \text{ см}^3/\text{мин}$ [112]. Измерение газовой температуры внутри реакционного объема является нетривиальной задачей, однако путем введения термопары, авторы оценили значение температуры по верхней границе $200 \text{ }^\circ\text{C}$.

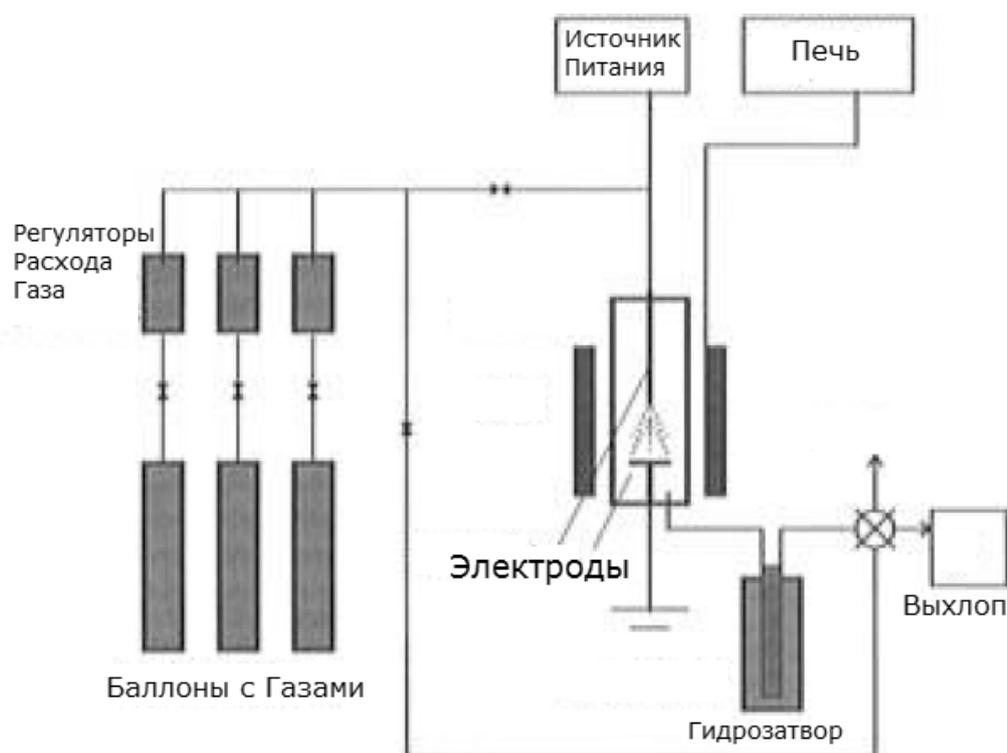


Рис. 1.23 – Схема газораспределительной системы технологической установки для осаждения углеродных нанотрубок с использованием коронного разряда при атмосферном давлении [113]

В качестве подложек использовались образцы пористого анодированного алюминия, пример поперечного сечения которых показан на рис. 1.24 (а), с электрохимически осажденным слоем катализатора – кобальта. Время осаждения составляло 10 минут.

Аналогичный реактор использовался при исследовании каталитического разложения метана в присутствии кислорода на катализаторе сложного состава $\text{Sr/La}_2\text{O}_3$ [113]. Однако в данном случае использовался разряд постоянного тока.

Изображение морфологии поверхности синтезируемого на подложке из пористого алюминия массива углеродных нанотрубок, полученное при помощи растрового электронного микроскопа, показано на рис. 1.24 (б). Изображение отдельных нанотрубок, полученное при помощи просвечивающего электронного микроскопа, приведено на рис. 1.24 (в). Спектр комбинационного рассеяния образца с углеродными нанотрубками показан на рис. 1.24 (г).

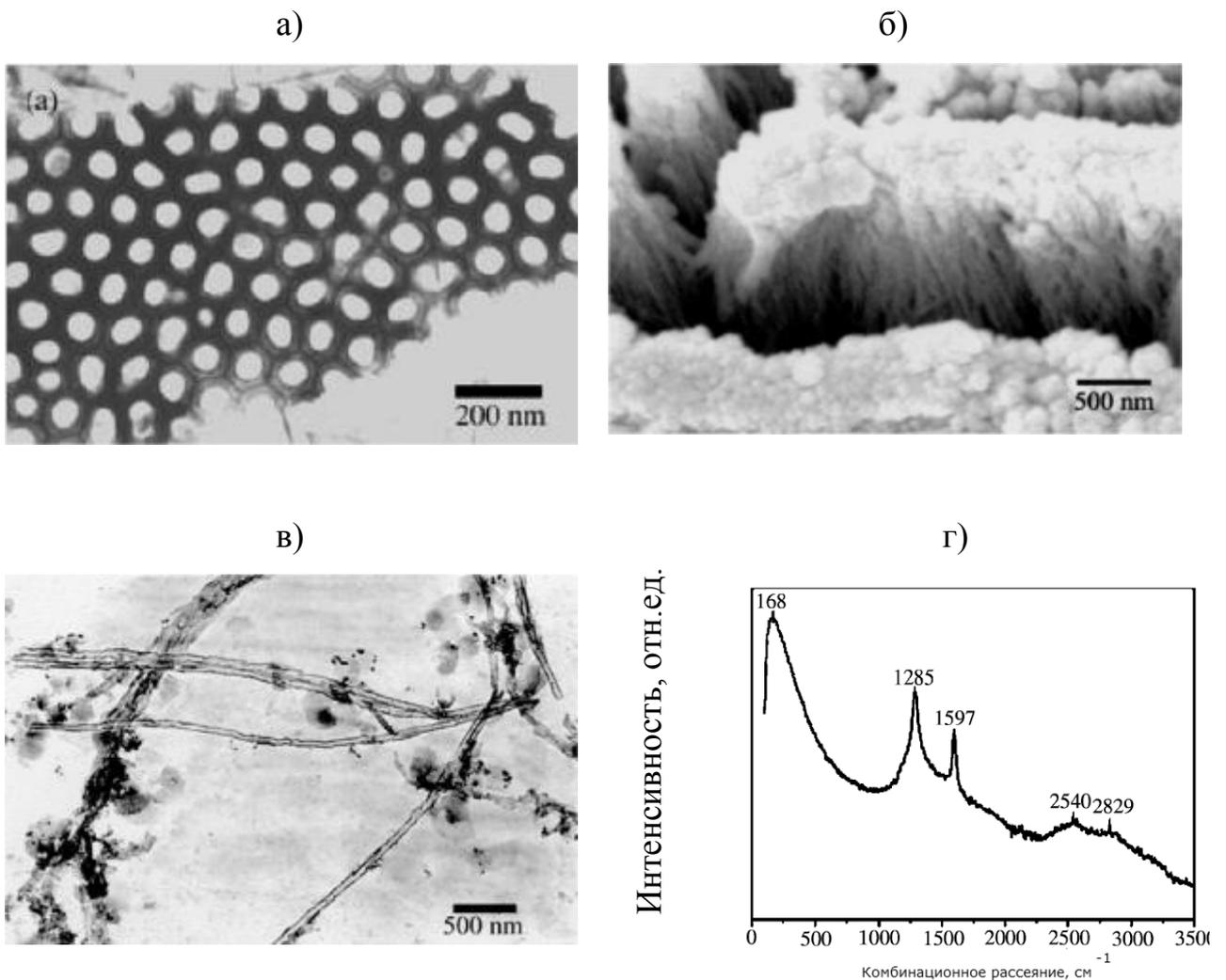


Рис. 1.24 Изображения, полученные при помощи ПЭМ: поперечного сечения пористого анодированного алюминия [52] (а); изображение, полученное при помощи РЭМ морфологии поверхности массива УНТ [112] (б); отдельных УНТ [112] (в); спектр комбинационного рассеяния образца с УНТ [54] (г)

Для улучшения равномерности и однородности осаждаемых слоев используют модернизированную электродную схему, содержащую несколько игольчатых электродов, с некоторой периодичностью расположенных в пространстве.

Авторы [115] использовали реакционную камеру, оснащенную четырьмя металлическими игольчатыми электродами, каждый из которых помещался в керамическую трубку, играющую роль диэлектрического барьера. Нижний электрод был выполнен из алюминия, покрытого ПТФЭ. На игольчатые электроды подавалось высокое напряжение 10-20 кВ с частотой 20-50 кГц, нижний электрод был заземлен и мог перемещаться в зону разряда и обратно. Газообразные реагенты подавались в реактор при помощи устройств ввода, располагающихся между каждыми двумя электродами. С использованием данной техники авторы получали слои нестехиометрического оксида кремния из тетраметилсилана (ТМС) или ТЭОС и кислорода. В качестве газа-разбавителя использовались Ar и N₂. Максимальная наблюдаемая эффективная скорость осаждения составляла 500 нм/мин.

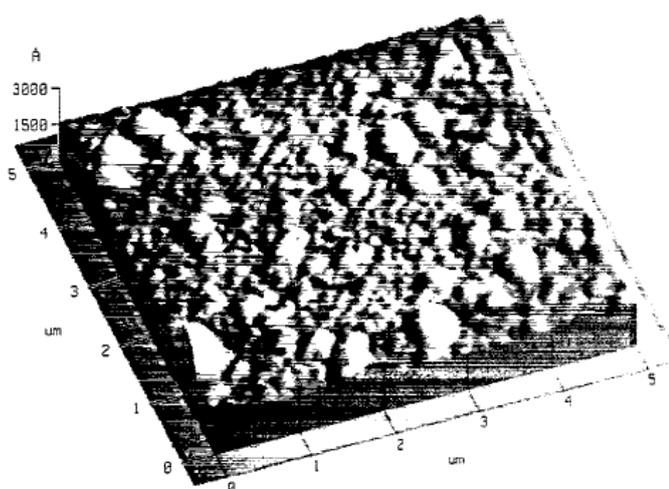


Рис. 1.25 – Изображение морфологии поверхности слоя SiO_x, полученное при помощи АСМ [115]

Однако при таких скоростях происходило гомогенное образование порошков, что приводило к образованию мягких слоев с плохими механическими свойствами. Гладкие слои с высокой твердостью получались при скоростях не больше 100 нм/мин. Изображение морфологии поверхности слоя SiO_x , полученное при помощи АСМ, показано на рис. 1.25. Видно, что частицы слоя имеют не сферическую форму, а приплюснуты, аспектное отношение высоты частиц к их диаметру примерно равно 1:10. Твердость такого слоя толщиной 1,5 мкм составляла 3-4 ГПа, что сравнимо со значениями твердостей SiO_x слоев, полученных при помощи молекулярно-пучковой эпитаксии.

Результаты исследования химического состава получаемых слоев при помощи электронно-зондового микроанализа показаны в таблице 1.3.

Таблица 1.3

Результаты исследования химического состава получаемых слоев [115]

	Прекурсор	Газ	Толщина пленки, нм	Состав слоя, ат. %					
				Si	O	C	F	N	H
SiO_x	TMC	Ar+O ₂	1500	24	55	<1	<1	<1	20
	TMC	N ₂ +O ₂	600	23	51	<1	<1	<1	26
	TMC	O ₂	200	20	50	<1	<1	<1	29
	TEOC	N ₂ +O ₂	250	24	52	<1	<1	<1	24
SiC:H	TMC	N ₂	200	26	27	18	-	5	24
$\alpha\text{-C:H}$	CH ₄	Ar	20	-	1.4	98	<1	0	?
	CH ₄	N ₂	20	-	2.5	82	1	15	?
	C ₂ H ₂	Ar+N ₂	200	-	3.7	92	<1	5	?
	CH ₄ +C ₂ H ₂	N ₂	150	1	2	70	<1	8	20
	C ₃ H ₃ OH	Ar+N ₂	200	7	4	57	1	6	25
$\alpha\text{-C:F}$	C ₂ F ₄	Ar+N ₂	200	1	<1	36	57	2	4

Видно, что состав всех осаждаемых слоев нестехиометрический и соотношение кислород/кремний варьируется от 2,2 до 2,5. Слои полученные при соотношениях концентраций реагентов в газовой фазе TMC:O₂ и TЭОС:O₂

равных 1:1000 об.%, содержали менее 1 ат.% углерода и от 20 до 29 ат.% водорода. Причем максимальное содержание водорода наблюдалось в слоях, полученных в системе с чистым кислородом, без добавления Ar или N₂. В отсутствие кислорода в газовой фазе были получены слои SiC:H из ТМС. При использовании CH₄, C₂H₂ и C₃H₃OH были получены слои гидрогенизированного углерода (α -C:H), C₂F₄ – слои полимероподобного фторсодержащего углерода (α -C:F), близкого по составу к ПТФЭ.

Разряды постоянного тока достаточно редко используются при атмосферном давлении. В работах [116] и [117] описывается технологическая установка с электродной системой, аналогичной используемой при создании коронного разряда – один электрод игольчатый (2 мм в диаметре), второй электрод плоский (20 мм в диаметре), оба осесимметричны реактору. Схема реактора показана на рис. 1.26.

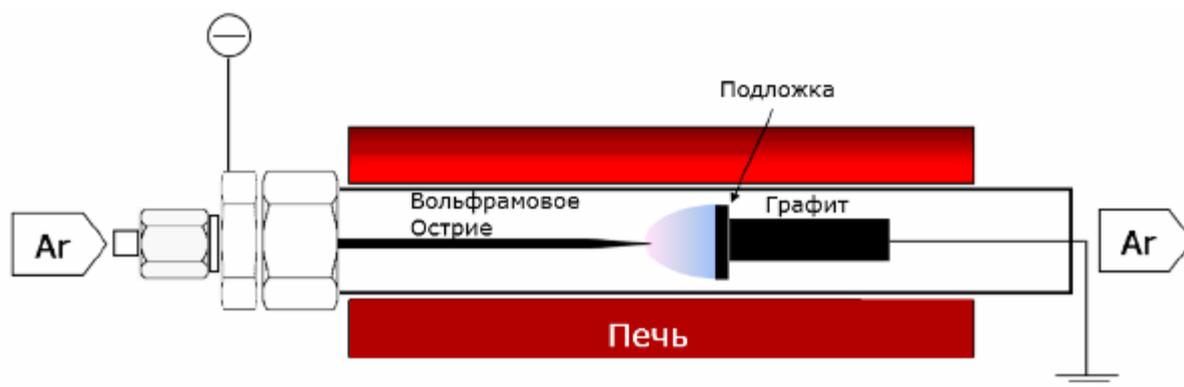


Рис. 1.26 – Схема реактора для получения углеродных наноматериалов в плазме постоянного тока при атмосферном давлении [117]

На игольчатый электрод подавалось высокое отрицательное напряжение (до 10 кВ), второй плоский электрод был заземлен. Расстояние между электродами составляло 10 мм. Авторами было показано, что инициация разряда происходила только при 3,3 кВ. Реакторная камера имела горизонтальную ориентацию, ввод и вывод рабочих газов осуществлялся по торцам реактора. Нагрев реактора осуществлялся при помощи печи, максимальная температура

которой была 800 °С. В качестве реагентов использовались этанол либо гексан, транспортируемые из испарителя газом-носителем азотом или аргоном, и газообразный водород. Время осаждения составляло 10 мин.

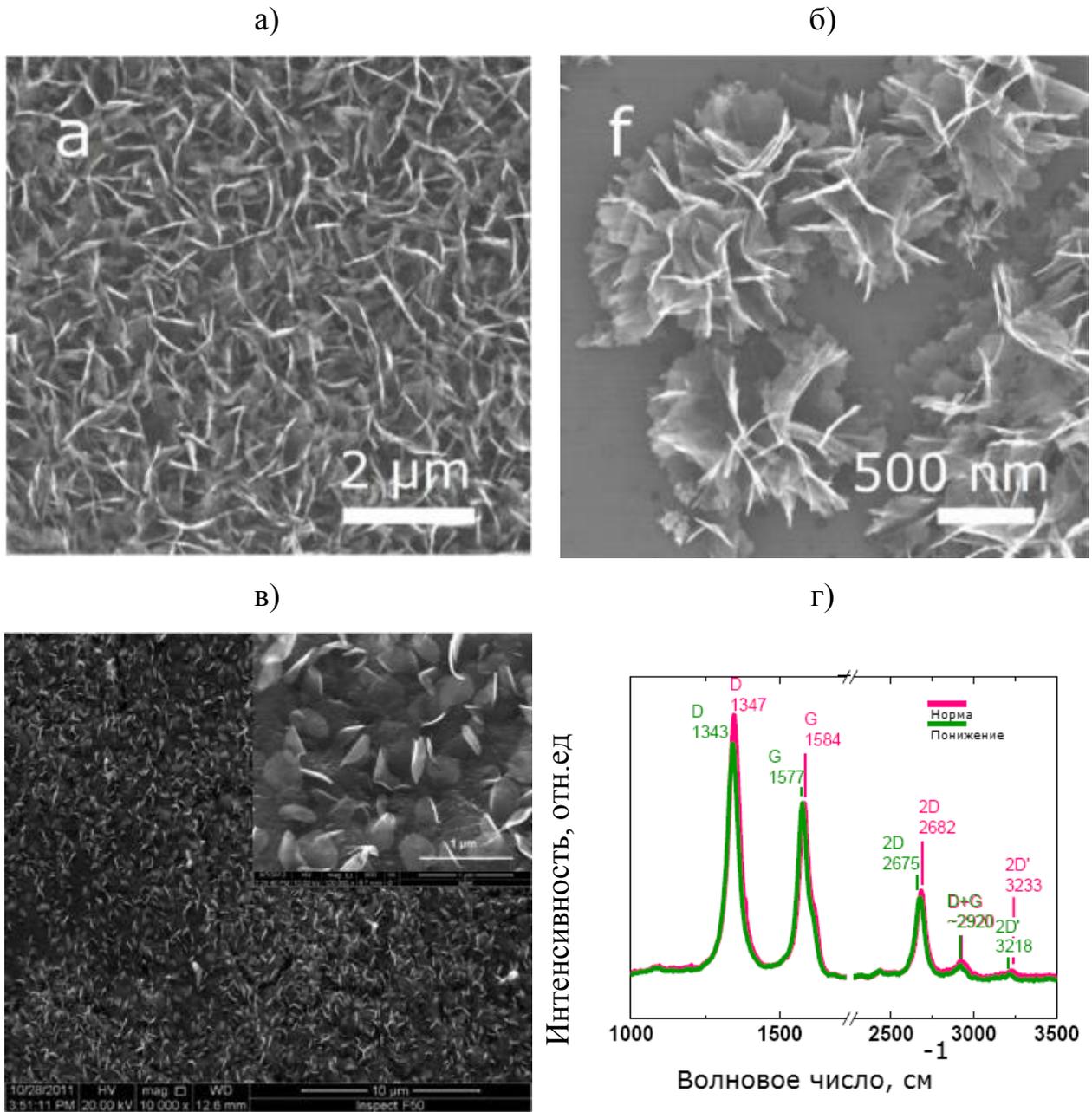


Рис. 1.27 – Изображения поверхности синтезированных углеродных слоев, полученные при помощи РЭМ (а-в) и спектр комбинационного рассеяния (г) слоя, приведенного на рисунке (а) [117]

Изображения морфологии поверхности синтезируемых углеродных слоев при температуре 700 °С на Si и Ni подложках, показаны на рис. 1.27 (а), (б), (в), соответственно. Несмотря на то, что все слои представляли собой структуры, состоящие из «чешуйчатого» либо «складчатого» углерода, результаты исследования спектров комбинационного рассеяния, приведенные на рис. 1.27 (г), показали наличие в них как углеродных нанотрубок, так и графеновых слоев.

Преимуществом использования коронного разряда является возможность получения нанобъектов (углеродных нанотрубок, слоев диоксида кремния и др.) при комнатных температурах. Кроме того, при использовании коронного разряда возможно получение нанобъектов с уникальной структурой, например «складчатый углерод». К недостаткам метода можно отнести неоднородность разряда в пространстве, что может приводить к неравномерному осаждению формируемых покрытий, нестехиометричность получаемых покрытий. Воспроизводимость свойств осаждаемых слоев (состава, морфологии) мала из-за плохой управляемости горения коронного разряда. Так, в случае синтеза углеродных нанотрубок могли образовываться как прямые, так и изогнутые УНТ, а в случае синтеза слоев SiO_x – порошок.

В последнее десятилетие наиболее широкое распространение в плазмохимической технологии осаждения различных материалов получили разнообразные **высокочастотные (ВЧ) разряды**. Наиболее часто используются схемы с плоскопараллельными электродами, причем в зависимости от расположения области существования разряда различают схемы с плазмой вблизи подложки [97, 118] и удаленной плазмой [119-123].

В работе [118] использовали установку с плоскопараллельными электродами, приведенную на рисунке 1.1.2.3, для синтеза углеродных нанотрубок в плазме ВЧ-разряда на частоте 13,56 МГц при атмосферном давлении. Область разряда располагалась непосредственно вблизи подложки, как показано на рис. 1.28.



Рис. 1.28 – Фотография ВЧ-разряда при атмосферном давлении [97]

Температура осаждения составляла $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Во время нагрева пьедестала в реактор подавался гелий с расходом $1000\text{ см}^3/\text{мин}$ и водород с расходом $10\text{ см}^3/\text{мин}$. После выхода печи на режим 10 минут производилась плазменная активация поверхности катализатора (мощность, подаваемая в разрядный промежуток, составляла 40 Вт). Расходы гелия и водорода в процессе плазменной обработки поддерживались постоянными – $1000\text{ см}^3/\text{мин}$ и $4\text{ см}^3/\text{мин}$. Осаждение нанотрубок проводилось 5 минут при этом расходы гелия, водорода и метана составляли $1000\text{ см}^3/\text{мин}$, $4\text{--}8\text{ см}^3/\text{мин}$ и $3\text{ см}^3/\text{мин}$, соответственно. В качестве подложки и катализатора использовались кремниевые образцы с бинарным слоем Cr/Ni толщиной 20/20 нм. Мощность, подаваемая в разрядный промежуток во время осаждения, составляла 45–60 Вт.

На рис. 1.29 показаны результаты исследования морфологии синтезируемых УНТ при помощи РЭМ и ПЭМ. Из сравнения рис. 1.29 и рис. 1.13 видно, что использование ВЧ-разряда в отличие от ДБР способствует образованию массивов выпрямленных углеродных нанотрубок. Кроме того, авторами было показано, что при этой же температуре ($700\text{ }^{\circ}\text{C}$) без использования плазменной активации роста УНТ не происходило.

Авторами [118] было показано, что при атмосферном давлении ВЧ-разряд имел симметрично расположенные области катодного свечения и темного пространства. При приложении ВЧ-мощности, α -тип разряда изменялся на γ -тип,

и около нижнего диапазона наблюдались яркие пятна более интенсивной плазмы.

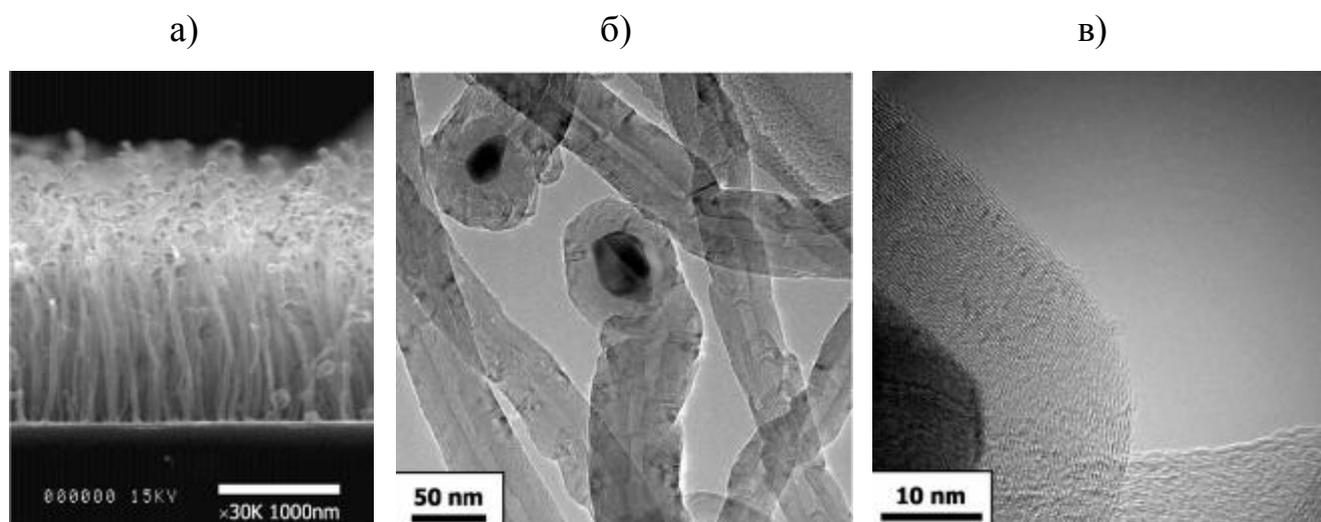


Рис. 1.29 – Изображения синтезируемых УНТ, полученные при помощи РЭМ (а) и ПЭМ (б), (в) [118]

В большинстве технологических задач использование плазмы в непосредственной близости от подложки нежелательно из-за бомбардировки поверхности образца и растущей пленки заряженными ионами, что приводит к появлению дефектов в образующемся слое. Поэтому наибольшее развитие получили системы с удаленной плазмой. ВЧ-разряд – это единственный тип разряда, позволяющий создавать удаленную плазму при атмосферном давлении, поскольку, как было показано выше, в случае ДБР или коронного разрядов – инициировать разряд на удалении от заземленного электрода проблематично.

На рис. 1.30 показаны два варианта подачи реагентов и рабочих газов в технологическую установку с удаленной плазмой с емкостным типом возбуждения разряда. Авторами [119] и [120] была предусмотрена возможность отдельной подачи газов и реагентов. То есть часть реагентов могла подаваться непосредственно в область плазмы, а другая часть – в область послесвечения разряда, как показано на рис. 1.30.

При подаче реагентов непосредственно в область плазмы, как показано на рис. 1.30 (а), авторами [119] были получены алмазоподобные пленки из ацетилена и водорода.

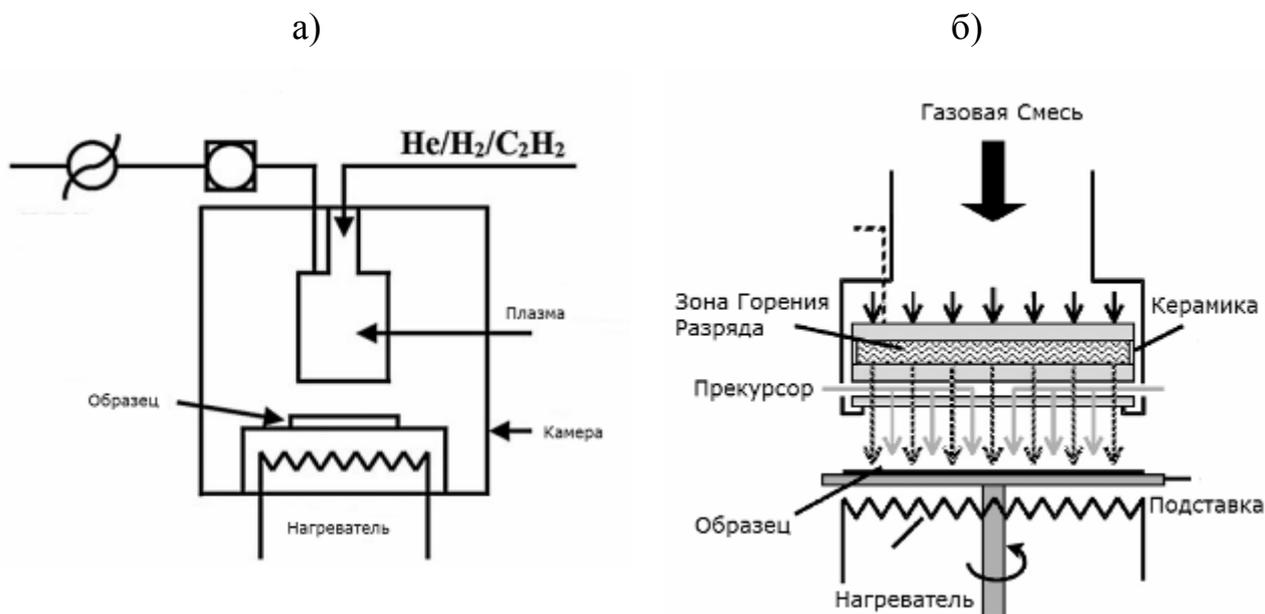


Рис. 1.30 – Схема технологической установки для плазмохимического синтеза различных материалов, позволяющего подавать реагенты непосредственно в область плазмы [119] (а); отдельно (часть – непосредственно в область разряда, а другую часть – в область послесвечения разряда) (б) [120]

Однако наибольшее распространение получил отдельный способ подачи реагентов и рабочих газов, как показано на рис. 1.30 (б), когда в область плазмы подавалась смесь газов гелия (либо аргона) и азота, кислорода, а в область послесвечения разряда подавался реагент – кремнийорганическое или металлоорганическое соединение, в зависимости от типа получаемого материала. В работе [121] использовали силан и азот в качестве реагентов для получения слоев нитрида кремния; в работе [122] – гексаметилдисилазан (ГМДСА), гексаметилдисилоксан (ГМДСО), тетраметилдисилоксан (ТМДСО), тетраметилциклотетрасилоксан (ТМЦТСО), тетраэтоксисилан (ТЭОС) и кислород для получения слоев диоксида кремния; в работе [120] – диэтилцинк и кислород либо диоксид углерода для получения оксида цинка ZnO; в работе

[123] – силан и водород для получения слоев аморфного кремния. Во всех перечисленных работах температуры осаждения находились в диапазоне 100-400 °С.

Другие применения ВЧ-разряда для получения слоев различных материалов описаны в работах [124-128].

Более подробно особенности ВЧ-разряда атмосферного давления и области применения будут рассмотрены в параграфе 1.3. Однако из вышеперечисленного можно сделать вывод, что использование плазменной активации процесса при помощи ВЧ-разряда позволяет существенно снизить температуры осаждения процесса вплоть до 100 °С. Кроме того, с применением ВЧ-разряда можно создавать плазму в удалении от области расположения подложек и проводить выборочную активацию реагентов.

Другой вид разряда, используемый для плазменной активации процессов осаждения различных материалов при атмосферном давлении – это **микроволновый разряд**.

Авторы [129] использовали технологическую установку с устройством подачи микроволнового излучения в плазму от генератора, имеющего мощность 2 кВт и рабочую частоту 2,45 ГГц. Схема технологической установки показана на рис. 1.31.

Кварцевый реактор имел Т-образную форму, через верхний рукав непрерывно пропусклось углеродное волокно, через перпендикулярный рукав подавался азот с расходом от 1 до 10 л/мин. В качестве реагента использовался ГМДСО.

Результаты исследования морфологии осаждаемых покрытий при помощи ПЭМ и РЭМ показаны на рис. 1.32. Толщина получаемых слоев составляла от 50 до 400 нм. Результаты исследования механических свойств углеродного волокна показали, что плазменная обработка не приводит к деградации свойств. Так, значение прочности на разрыв непокрытого волокна составило 223 МПа, покрытого слоем аморфного кремния – 251 МПа.

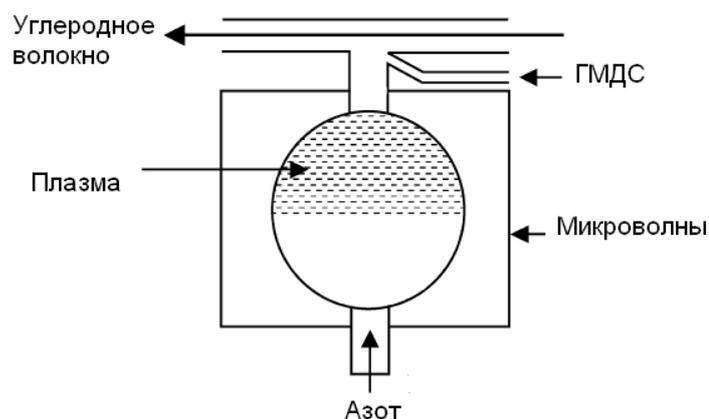


Рис. 1.31 – Схема технологической установки для плазмохимического нанесения слоев кремния на углеродное волокно в плазме микроволнового разряда [129]

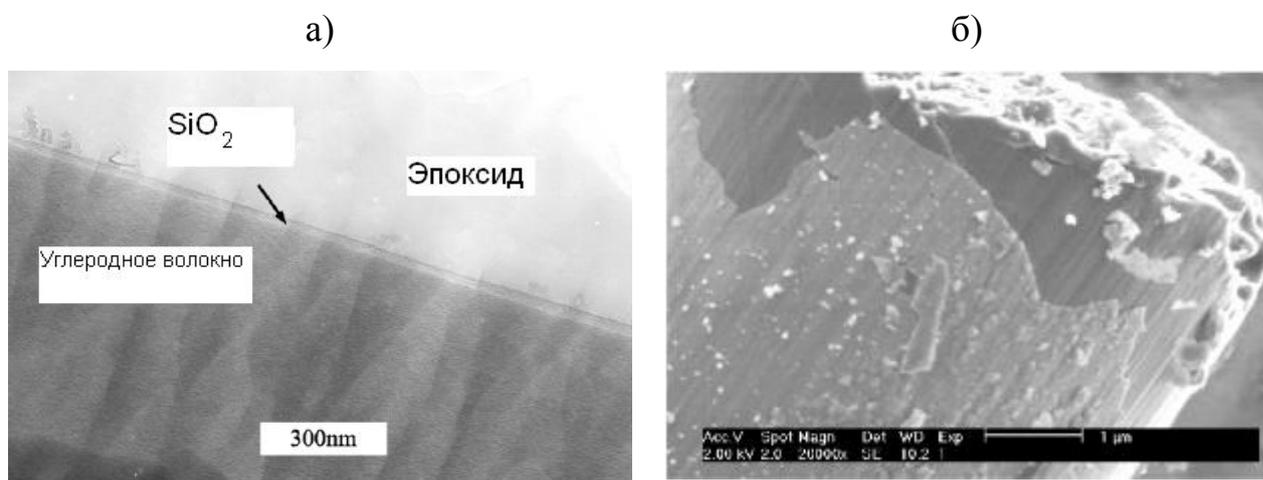


Рис. 1.32 – Изображение скола волокна, полученной при помощи ПЭМ (а) и РЭМ (б) [129]

Другие применения микроволнового разряда для получения слоев различных материалов описаны в работах [129-131]. Таким образом, было показано, что разряды атмосферного давления используются для плазменной активации процессов химического осаждения из газовой фазы. Однако наиболее перспективным представляется применение ВЧ-разряда благодаря его лучшей управляемости и возможности использования различных конструкций электродов.

1.3 ВЧ – РАЗРЯДЫ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ: ТЕОРИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ

Экспериментально было установлено [132, 133], что высокочастотные емкостные разряды существуют в одной из двух сильно различающихся форм: α и γ . Внешне они отличаются характером распределения интенсивности свечения по длине промежутка, по существу — процессами в приэлектродных слоях и механизмами замыкания тока на электроды.

Свойства двух форм ВЧ разрядов и закономерности перехода из одной в другую подверглись детальному исследованию. Основное внимание было сосредоточено на средних давлениях 10–200 Торр [132, 133–141]. Экспериментально доказано [136–140], что приэлектродные слои γ -разряда обладают высокой проводимостью. Поскольку, как было установлено, плотность тока в γ -разряде более чем на порядок превышает такую в α -разряде. α -разряд был назван слаботочным, а γ — сильноточным. Измерения проводились в сосуде большого объема (60 л), в середине которого помещалась пара дисковых водоохлаждаемых латунных электродов диаметром 10 см. Расстояние L между ними можно было увеличивать до 10 см. Иногда электроды изолировались от плазмы слоями стекла, тефлона и других материалов, толщиной 1-3 мм. Разряд возбуждался от 3-киловаттного генератора на частоте 13.56 МГц.

На рис. 1.33 представлены статические ВАХ разряда: зависимость ВЧ напряжения V на электродах от ВЧ тока i в цепи в стационарном режиме (среднеквадратичные величины). При самых малых напряжениях и токах напряжение в ходе наращивания тока почти не менялось. Разряд в этих условиях не заполнял всей площади электродов.

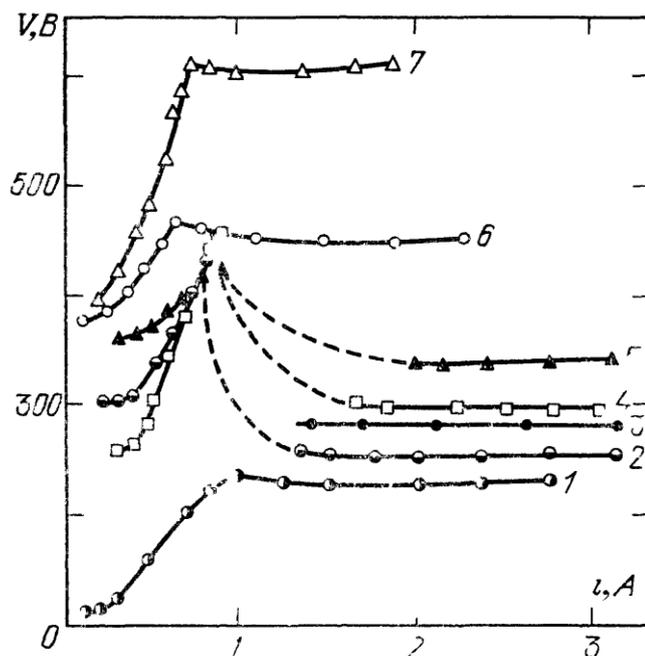


Рис. 1.33 – ВАХ ВЧ разряда на частоте 13,0 МГц (среднеквадратичные величины). (1) – гелий, $p = 30$ Торр, $L = 0,9$ см; (2) – воздух, 30 Торр, 0,9 см; (3) – воздух, 30 Торр, 3 см; (4) – CO_2 , 30 Торр, 0,9 см; (5) – CO_2 , 15 Торр, 3 см; (6) – воздух, 7,5 Торр, 1 см, электроды изолированы стеклом; (7) – воздух, 7,5 Торр, 1 см, электроды изолированы тефлоном [132]

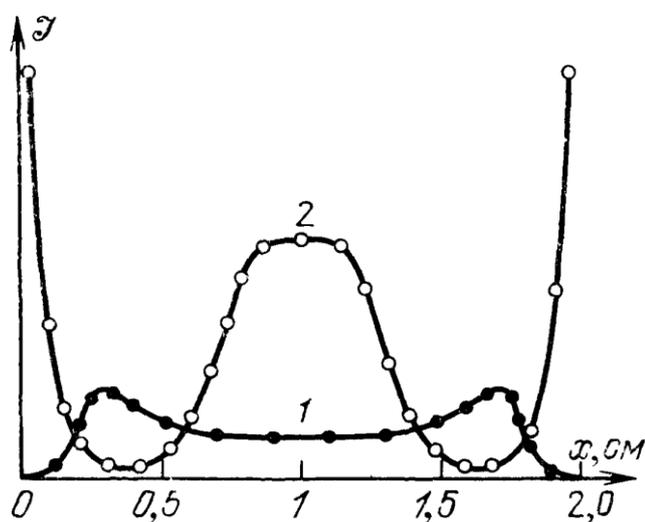


Рис. 1.34 – Распределение интенсивности свечения по длине промежутка в установке (воздух, $p = 10$ Торр, расстояние между электродами 2 см, электроды латунные). Среднеквадратичные напряжения на электродах в обоих случаях близки к 300 В. (1) – слаботочный режим; (2) – сильноточный режим [132]

Диаметр разряда в межэлектродном промежутке был близок к диаметру пятна на электродах — светилась средняя часть промежутка. Из кривой 1, изображенной на рис. 1.34, видно, что около электродов в слоях пространственного заряда интенсивность свечения уменьшалась.

Такой разряд - типичный слаботочный α -разряд с непроводящими приэлектродными слоями. Покрытие электродов диэлектриками не приводило к изменению характера разряда. При наращивании тока в этой стадии разряд расширялся в поперечном направлении, заполняя площадь электрода. Плотность тока на электроде при этом оставалась неизменной, т.е. в слаботочном разряде при неполном заполнении электрода существовал эффект типа нормальной плотности тока.

Когда электрод полностью заполнялся током и диаметр разряда вырастал до диаметра электродов, для дальнейшего увеличения тока требовалось большее напряжение (как в аномальном тлеющем разряде). Толщины их в «нормальном» режиме $d \approx 0,2-0,6$ см. С точностью до небольшого ионного тока насыщения (как на отрицательный зонд) ток замыкается на электрод током смещения.

По достижении на электродах некоторого достаточно большого напряжения происходила резкая перестройка α -разряда и его превращение в сильноточную γ -форму. На ВАХ этому процессу соответствовал скачок или излом. Свечение в промежутке перераспределялось, около каждого электрода появлялись слои, похожие на слои тлеющего разряда. Отчетливо наблюдалось отрицательное свечение, «темное» Фарадеево пространство, в середине — положительный столб. Распределение интенсивности свечения показано на кривой 2 рис.1.34. При $p = 15$ Торр суммарная толщина «прикатодных» областей вплоть до положительного столба составляла 1,2 см. Резко увеличивалась плотность тока на электроде (при $p = 30$ Торр воздуха — от $1,2 \cdot 10^{-2}$ до $0,24$ А/см²). При переходе разряд сжимался в поперечном направлении, при этом резко увеличивалась проводимость. Сопротивление вспомогательному постоянному или низкочастотному току падало на два порядка. Постоянный

потенциал пространства V_0 в сильноточном режиме составлял 100-200 В, практически не зависел от давления и примерно соответствовал нормальному катодному падению в тлеющем разряде. Толщина приэлектродного слоя пространственного заряда d становилась гораздо меньше (при $p = 15$ Торр воздуха — в слаботочном режиме $d \approx 0,4$ см, а в сильноточном $d \approx 0,03$ см). Толщина слоя в сильноточном режиме была сравнима с толщиной катодного слоя обычного тлеющего разряда.

Для сильноточного режима также характерно существование нормальной плотности тока, подобно такому же эффекту в обычном тлеющем разряде, однако значение плотности тока в ВЧ разряде может быть существенно больше из-за добавления тока смещения в «катодном» слое. При наращивании тока электроды заполняются тлеющим свечением, диаметры токовых пятен на электродах и диаметр плазменного столба возрастают. Этому отвечает последний участок постоянного напряжения на ВАХ, показанной на рис. 1.33, который соответствует нормальному режиму горения тлеющего разряда. Впрочем, не всегда диаметр плазменного столба беспредельно растет с увеличением тока. При некотором значении тока может наступить контракция, разряд стягивается в тонкий токовый шнур, подобно тлеющему разряду постоянного тока [140].

Было доказано [134-136], что наиболее ярко выраженные особенности двух форм горения ВЧ разрядов определяются тем, является ли процесс размножения электронов в результате вторичной эмиссии с электрода самоподдерживающимся, удовлетворяется ли в слое условие воспроизводства заряженных частиц типа таунсендовского.

В сильноточном режиме это условие выполняется, самостоятельный ток проводимости в слое развивается до сравнительно большого значения, примерно такого же, как в нормальном тлеющем разряде. Электрон, эмитированный с электрода (или диэлектрика), и каждый ион, гибнущий на электродах,

воспроизводятся за счет лавинного размножения непосредственно в приэлектродном слое.

В слаботочном режиме условие воспроизводства заряженных частиц типа таунсендовского не выполняется. Ионный ток на электрод мал, и связан, в основном, с тепловым движением (диффузией) ионов. Восполняются эти небольшие потери ионов, скорее всего, за счет ионизации атомов электронами в ту часть периода, когда электроны со стороны плазмы подступают к электроду, частично — в результате потока ионов из положительного столба. В балансе рождения и гибели зарядов участвует весь разряд, а размножение в слое через вторичную эмиссию не сбалансировано.

В сильноточном разряде у обоих электродов формируются слои, очень похожие на катодный слой нормального тлеющего разряда. Появляются характерные области отрицательного свечения и «темного» Фарадеева пространства. В слаботочном же разряде никакого самостоятельного тока проводимости в слое быть не может, ибо толщина слоя столь велика, что напряжения не хватает для выполнения таунсендовского условия размножения зарядов.

Существования разных форм высокочастотных емкостных разрядов было выявлено и при реализации разряда при атмосферном давлении. Емкостной ВЧ разряд на частоте 13,56 МГц в гелии при атмосферном давлении изучался в [72-75, 141, 142].

Разряд был реализован в плоскопараллельной геометрии электродов, как показано на рис. 1.35 (а). Было выявлено, что минимум кривой Пашена смещался в сторону значительно более высоких напряжений при добавлении в газовую смесь аргона, кислорода или азота, несмотря на их более низкий потенциал ионизации. При превышении плотности тока 38 мА/см^2 наблюдался переход из α -режима сразу в канальную стадию разряда с образованием тонкого токового шнура. Показано, что ВЧ разряд мог быть пространственно однородным при добавлении 1% кислорода в газовую смесь, а также производит большое

количество атомов кислорода ($5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$) при температуре газа ниже $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Стабильный объемный разряд обеспечивает концентрация электронов приблизительно $0,2\text{-}2 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$ с характерной энергией $2\text{-}4 \text{ эВ}$.

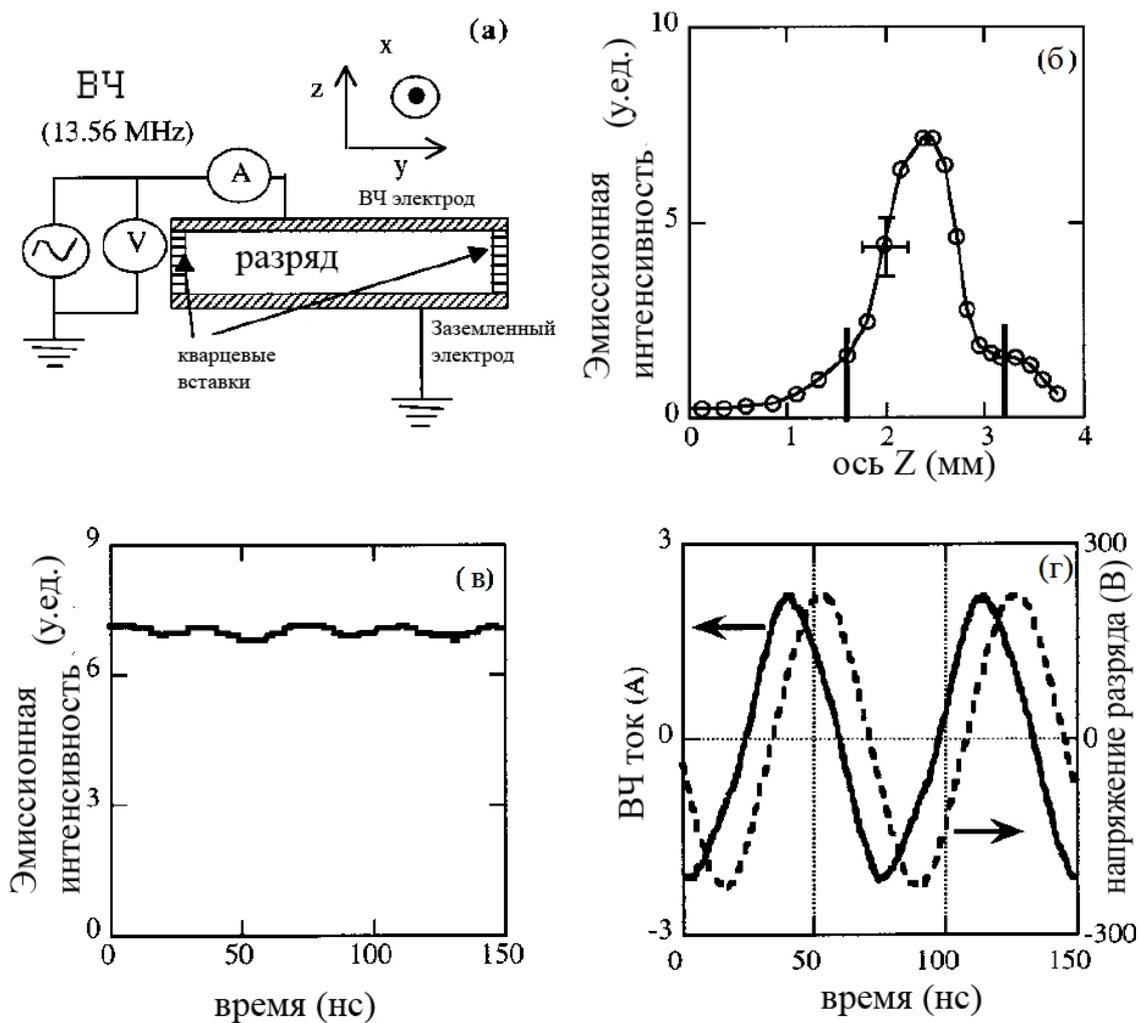


Рис. 1.35 – Схема экспериментального прибора и результаты. Схема экспериментального прибора (а); интенсивность эмиссионного излучения He ($706,5 \text{ нм}$) в зависимости от положения в направлении z (б). Сплошные линии ограничивают область, вне которой сигнал рассматривался как переотраженный от электродов; интенсивность эмиссионного излучения He ($706,5 \text{ нм}$) в зависимости от времени (в); сигнал ВЧ тока (сплошная линия) и напряжение (пунктир) разряда (г). Данные взяты для разряда в гелии с входной мощности 125

W , межэлектродное расстояние 0,16 см, размер электродов 10 см × 10 см, расход газа на 50 л/мин [73]

В серии экспериментальных и теоретических работ [143-148] показана возможность существования при атмосферном давлении нескольких форм ВЧ емкостного разряда. Авторы назвали их «нормальным режимом свечения», «аномальным режимом свечения» и «режимом восстановления». Продемонстрировано, что диапазон существования объемного однородного ВЧ разряда при атмосферном давлении реализовывался при плотностях тока от 5 мА/см² вплоть до 110 мА/см². Эксперименты проводились в камере заполняемой гелием высокой чистоты (99,9995%), фотография которой показана на рис. 1.36.

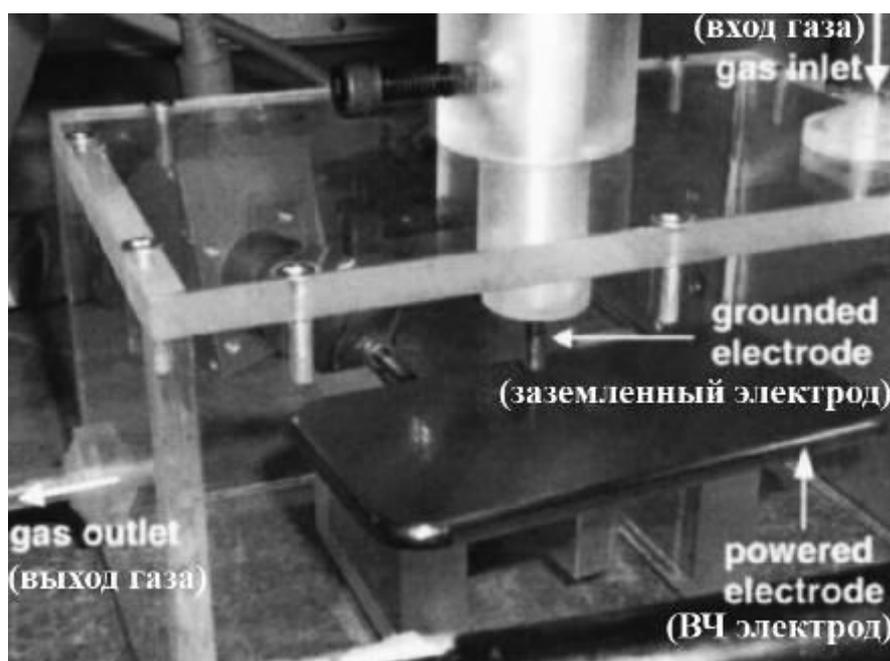


Рис. 1.36 – Фотография камеры с разрядными электродами [148]

Разряд зажигался между электродами из нержавеющей стали, выполненными в виде пластины площадью 5 × 10 см² и стержня диаметром 4 мм. Расстояние между электродами варьировалось от 1 до 5 мм. ВЧ источник, работающий на частоте 13,56 МГц мощностью 3 кВт, был подключен через

согласующее устройство к плоскому электроду. Второй электрод был заземлен. Мощность, подводимая к разряду, регулировалась согласованием источника и плазменной нагрузки. При минимальной подаваемой мощности (0,2 Вт, что соответствовало объемной плотности мощности 4 Вт/см^3) первоначально устанавливалось бледно-фиолетовое свечение, его внешний вид был очень похож, по мнению авторов, на нормальный тлеющий разряд, генерируемый при низких давлениях. Он заполнял все пространство межэлектродного промежутка, принимая форму цилиндра, как показано на рис. 1.37 (а). Разряд имел слоистую структуру с ярким свечением вблизи электродов и сравнительно темным пространством в середине межэлектродного зазора («нормальный режим свечения»).

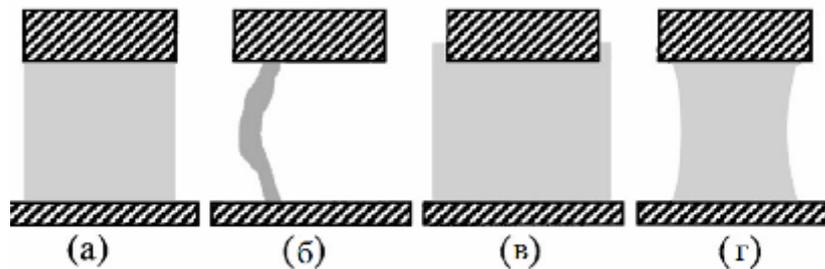


Рис. 1.37 – Типичные пространственные появления ВЧ разряда атмосферного давления между верхним электродом - стержнем и нижним – пластиной в нормальный режим свечения (а); при фазовом переходе между нормальным и аномальным режимом свечения (б); в аномальном режиме свечения, когда плазма охватывает часть стержневого электрода (в); в режиме восстановления (г) [148]

С увеличением ВЧ мощности, разряд переходил в форму узкого, ярко светящегося плазменного канала, быстро перемещающегося по поверхности нижнего электрода, что проиллюстрировано на рис. 1.37 (б). Это соответствует переходу нормального режима свечения в другой, который потребляет заметно больше ВЧ мощности.

При дальнейшем увеличении мощности разряд распространялся на всю поверхность стержневого электрода и снова принимал форму цилиндра. На данном этапе бело-фиолетовая плазма однородно светилась по всему объему. Слоистые структуры нормального режима свечения теперь стали размытыми, хотя наблюдались очень тонкие темные слои вблизи поверхности электродов.

С увеличением области существования плазма стала охватывать боковые поверхности торцевого электрода, как показано на рис. 1.37 (в). Диаметр плазмы вырос с 4 до 8 мм, что примерно в два раза больше диаметра стержня. Фазу от начального тонкого плазменного канала до радиально расширенного свечения авторы называют режимом «аномального свечения», и трактуют как α режим.

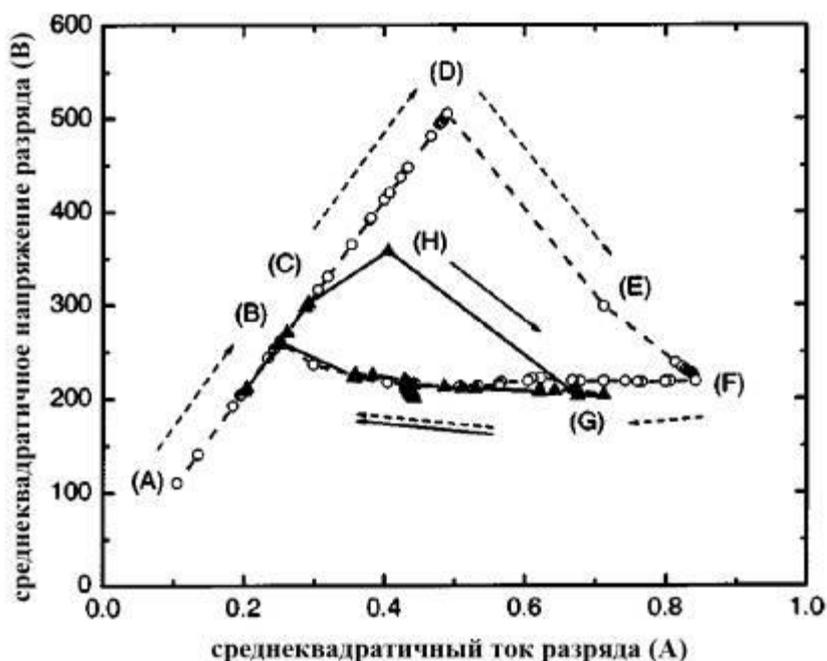


Рис. 1.38 – Вольтамперная характеристика разряда. Стрелки указывают направление эволюции плазмы. Пунктирная кривая показывает события, которые предшествующие значениям, приведенным на непрерывной кривой [148]

Когда ВЧ мощность была поднята выше некоторого критического уровня, режим аномального свечения подвергся резкой смене и превратился в ярко бело-оранжевый более узкий плазменный шнур, как показано на рис. 1.37 (г). Иногда

это резкое изменение режима приводило к исчезновению плазмы («режим восстановления»). Предполагается, что температура газа в режиме восстановления составляла не более 150°C .

Вольтамперная характеристика разряда приведена на рис. 1.38. Рост тока на участке AD, соответствует аномальному свечению. Точка D соответствует переходу от аномального свечения в режим восстановления.

В численной модели, которую авторы построили, используя экспериментальные данные, переходы между различными фазами разряда связывают с пробоем приэлектродных слоев. Несмотря на некоторую путаницу, связанную с наименованием режимов разряда, спорную трактовку полученных экспериментальных данных и малообоснованное утверждение, что ВЧ емкостной разряд при атмосферном давлении, соответствующий фазе на рис. 1.37 (а), ранее не описывался, предложенная модель позволяет оценить такие параметры разряда, как критическая концентрация электронов и плотность тока при переходе разряда в γ -режим.

В серии работ [76-80, 149, 165] подробно изучался емкостной ВЧ разряд атмосферного давления для источников плазмы различного технологического применения. В [78-80, 149, 165] показана возможность реализации α -режима и совместного α - γ -режима в разряде с плоскопараллельными электродами. Соответствующие схема экспериментальной установки и изображение разрядного блока приведены на рис. 1.39.

Разряд поджигался между двумя плоскими электродами из меди, на один из которых подавалось ВЧ напряжение, а другой был заземлен. Электроды имели водяное охлаждение. Края электродов были закруглены, чтобы избежать краевых эффектов. Эффективная площадь поверхности электродов составляла 38 см^2 . Конструкция позволяла менять межэлектродное расстояние от 0,5 мм до 2,5 мм с помощью изоляционной прокладки из фторопласта. Работа велась в гелии (неизвестной чистоты) или аргоне (чистота 99,999%) при расходе газа от 2 л/мин. Газ подавался через боковые стенки устройства. Разряд поддерживается

на частоте 13,56 МГц с помощью генератора мощностью до 1,1 кВт, подключенного через согласующее устройство.

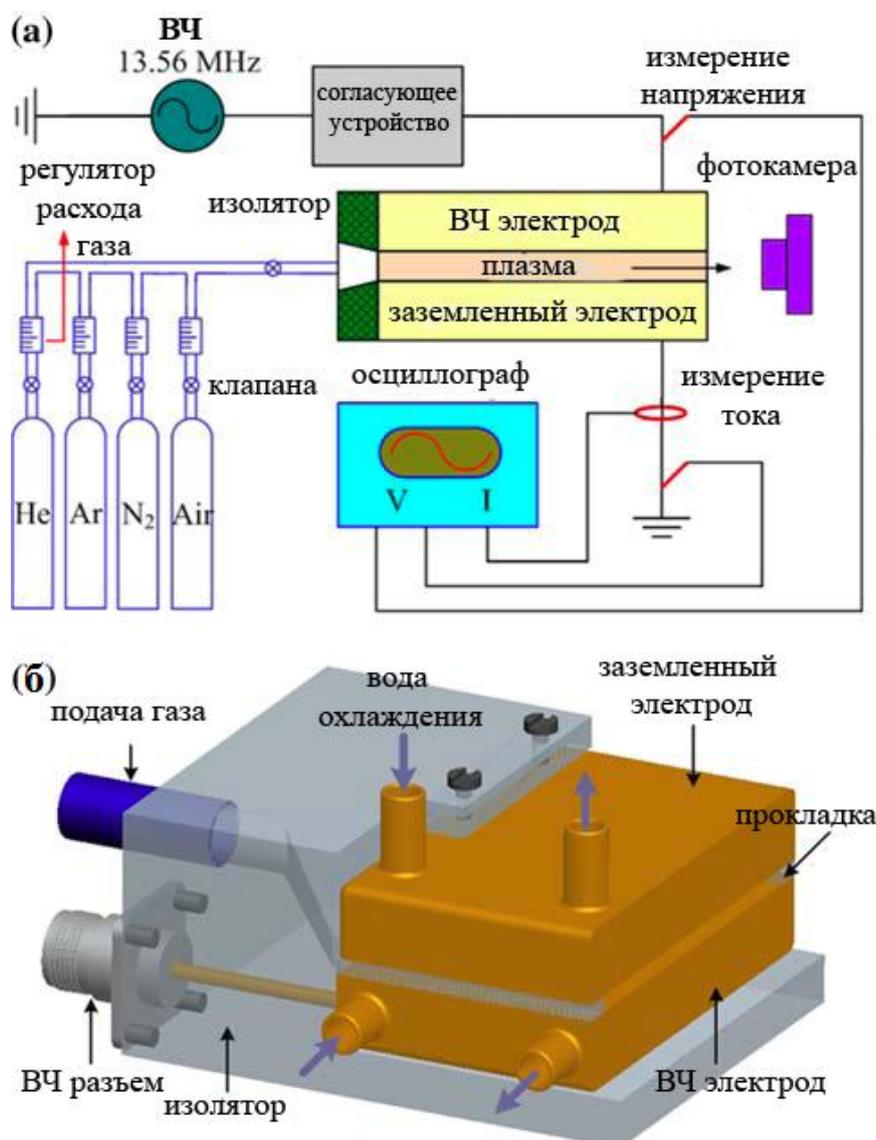


Рис. 1.39 – Схема экспериментальной установки и разрядного блока [165]

Были созданы условия, позволяющие реализовывать в гелии и аргоне α или γ -режим, либо переходный режим, в котором существовали и α и γ типы разряда одновременно.

На рис. 1.40 приведены ВАХ с указанием областей существования различных типов разряда.

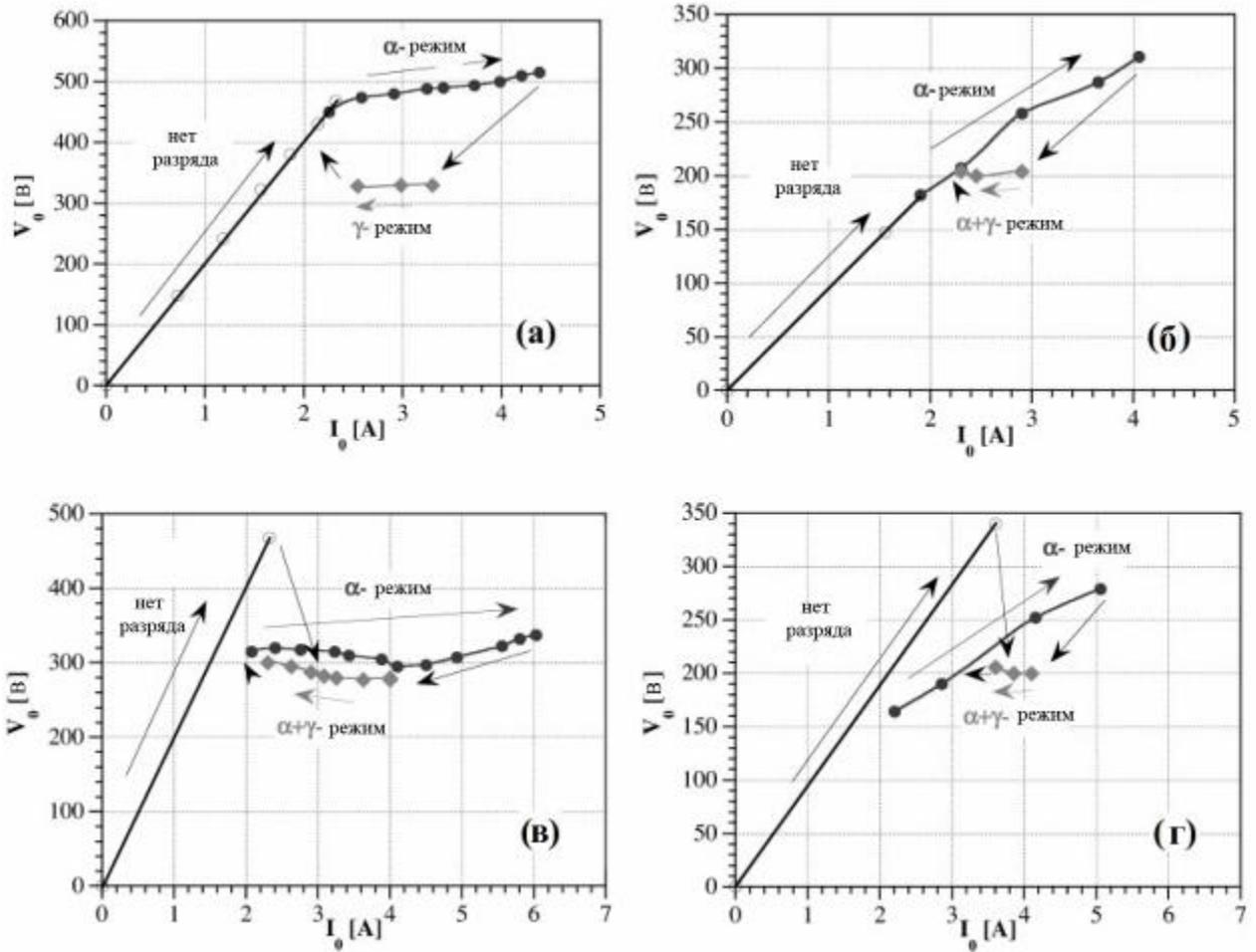


Рис. 1.40 – ВАХ емкостного ВЧ разряда атмосферного давления. На графиках обозначены различные режимы разряда: (а) – межэлектродный зазор 2,5 мм, разряд в гелии; (б) – межэлектродный зазор 0,5 мм, разряд в гелии; (в) – межэлектродный зазор 2,5 мм, разряд в аргоне; (г) – межэлектродный зазор 0,5 мм, разряд в аргоне [77]

На рис. 1.41 приведены изображение разряда в гелии для различных режимов работы. В результате сделан вывод, что стабильное равномерное существование подобных разрядов может быть устойчивым при использовании межэлектродного зазора от 0,5 до 2,5 мм в гелии и аргоне.

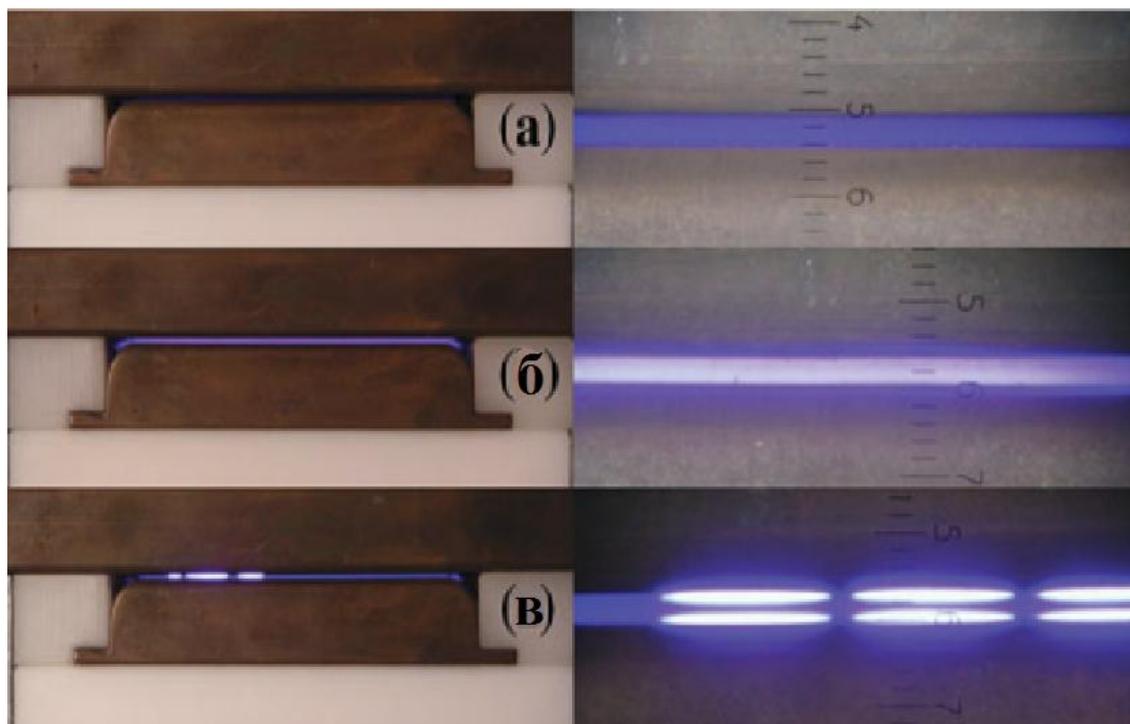


Рис. 1.41 – Вид разряда в гелии в зависимости от ВЧ мощности, при межэлектродном расстоянии 0,5 мм (правая часть изображения увеличена): (а) – 10 Вт, α – режим; (б) – 140Вт, α – режим; (в) – 240 Вт, сосуществующие α и γ режимы [77]

В гелии α -разряд может быть зажжен с низкими перенапряжениями. Довольно высокие перенапряжения, необходимые, чтобы зажечь разряд в атмосфере аргона, приводят к тому, что разряд зажигается в режиме сосуществования α и γ форм. Однако при значительном снижении напряжения возможен переход к «чистому» α -режиму.

В отличие от ряда предыдущих публикаций, авторами [77] показано, что верхний предел существования α разряда ограничен переходом не в дуговую стадию, а в γ либо совместный α и γ режим.

Применение простой эквивалентной модели, использующей подходы, описанные в работах [143-148], позволило оценить плотность тока, необходимую для перехода из одной формы разряда в другую, концентрацию электронов, толщину приэлектродных слоев и падение напряжения на них.

Большинство полученных оценочных значений находились в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

Как было показано в ПП. 1.2, спектр применения ВЧ-разрядов очень широк. С использованием технологической установки для плазмохимического осаждения различных материалов с активацией удаленной плазмой реагентов в ВЧ-разряде, показанной на рис. 1.30 (ПП. 1.2), авторами [119] были получены алмазоподобные слои. В качестве реагентов использовался водород и ацетилен, которые подавались непосредственно в область плазмы. Исследование характера связей (гибридизации) в получаемых покрытиях при помощи C^{13} спектроскопии ядерного магнитного резонанса показали наличие 43 % sp^2 углерода и 57 % sp^3 углерода. Скорости роста составляли от 0,22 мкм/мин при мощности, подаваемой в разрядный промежуток, равной 160 Вт, температуре осаждения – 200 °С, удалении области плазмы от подложкодержателя – 10 мм, расходах ацетилена – 0,15 л/мин, водорода 0,5 л/мин, гелия – 30 л/мин. Адгезия получаемых слоев находилась в пределах от 3650 до 5370 фунт/дюйм² для подложек из нержавеющей стали.

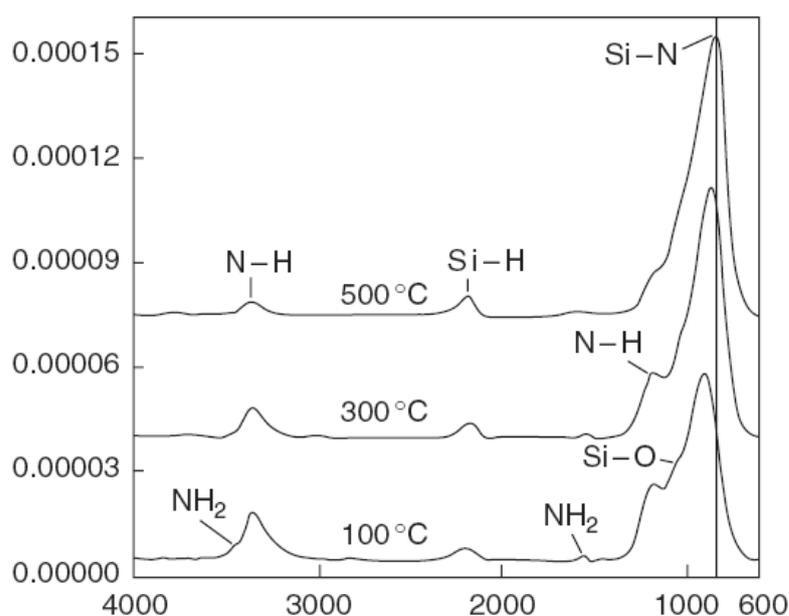


Рис. 1.42 – Инфракрасные спектры поглощения осажденных слоев нитрида кремния [121]

В работе [121] в технологической установке, аналогичной приведенной на рис. 1.30 (ПП. 1.2), использовали реагенты силан (подаваемый в область послесвечения) и азот (подаваемый непосредственно в плазму) для получения слоев нитрида кремния. В данной работе авторами была продемонстрирована возможность получения слоев гидрогенизированного нитрида кремния. Инфракрасные спектры поглощения синтезированных слоев показаны на рис. 1.42. Видно, что с увеличением температуры осаждения от 100 до 500 °С интенсивность пиков, соответствующих связям N–H и N–H₂ уменьшается, а Si–N увеличивается. Вероятно, это связано с меньшим содержанием водорода в слоях. Однако синтез нитрида кремния был возможен уже при 100 °С, тогда как в случае термоактивированного химического осаждения из газовой фазы осаждение слоев нитрида кремния из силана проводят при 725 – 775 °С [150].

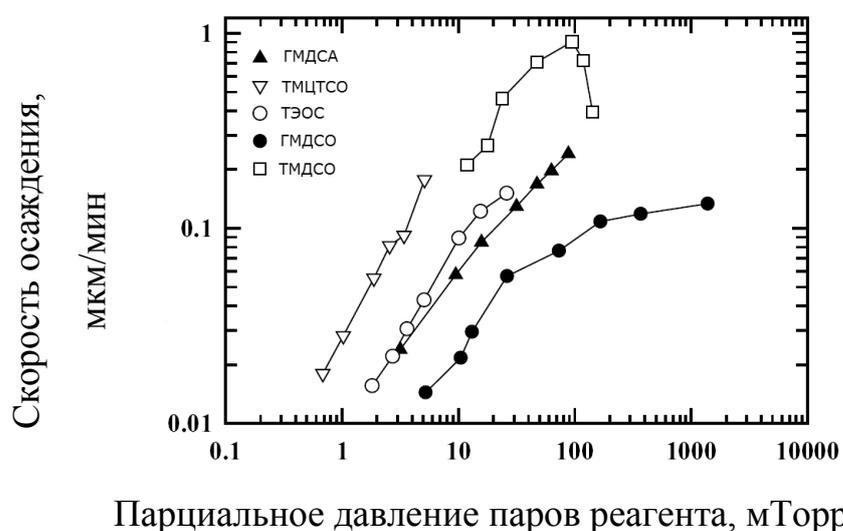


Рис. 1.43 – График зависимости скорости осаждения слоев диоксида кремния от парциального давления кремнийорганического реагента [122]

В работе [122] реагент подавался в область послесвечения плазмы, а газы гелий и кислород – непосредственно в область плазмы. На рис. 1.43 показаны график зависимости скорости осаждения слоев диоксида кремния от

парциального давления кремнийорганического реагента. Максимальная скорость осаждения около 1 мкм/мин наблюдалась в случае использования ТМДСО. Микрофотографии морфологии поверхности слоя диоксида кремния толщиной 650 нм, осажденной из ТМДСО со скоростью 0,21 мкм/мин, и слоя толщиной 650 нм, осажденной из ТМДСА со скоростью 0,24 мкм/мин показаны на рис. 1.44 (а, б) .

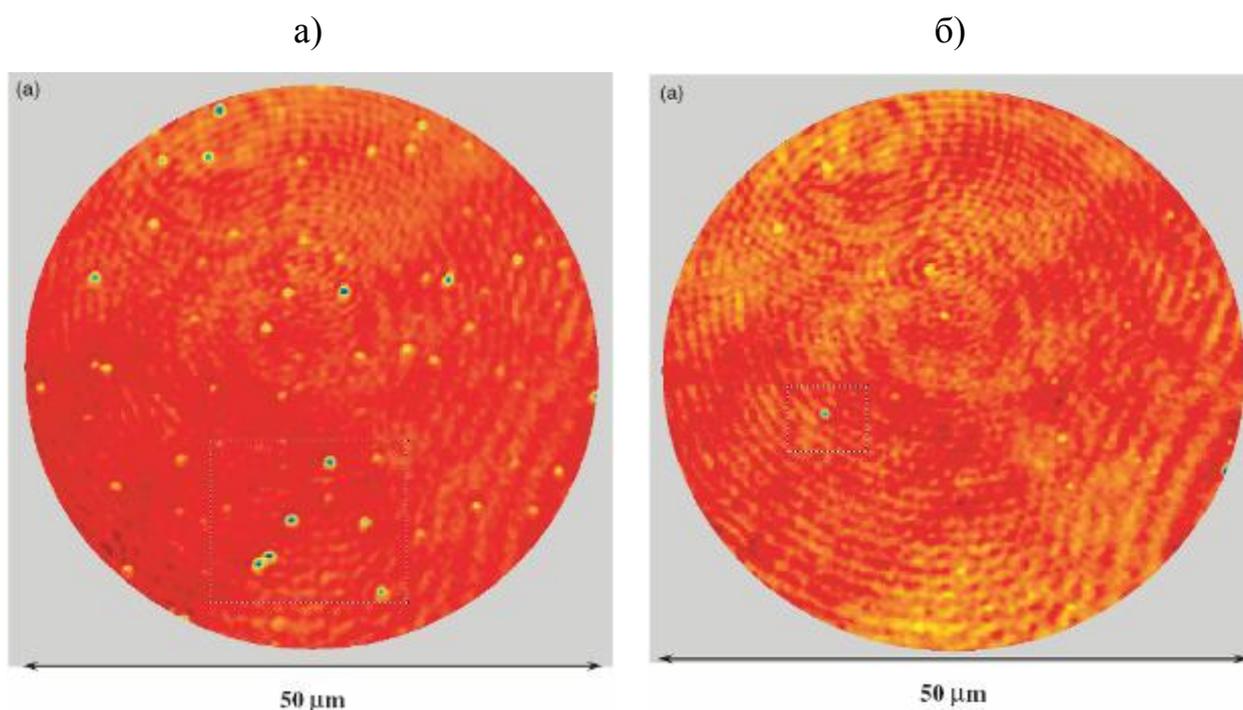


Рис. 1.44 – Микрофотография морфологии поверхности слоя, осажденного из ТМДСО (а) и слоя, осажденного из ТМДСА (б) [122]

Из сравнения рис. 1.44 (а) и (б) видно, что слой, полученный с использованием ТМДСА, имел значительно меньшее количество пор, чем слой, полученный из ТМДСО. Исследованию процесса плазмохимического осаждения диоксида кремния из ТМДСО посвящена работа [151].

В работе [120] реагент подавался в область послесвечения плазмы, а газы гелий и кислород – непосредственно в область плазмы. Морфология слоя оксида цинка, осажденного при 224 °С, показана на рис. 1.45. Для слоя характерна столбчатая структура зерен.

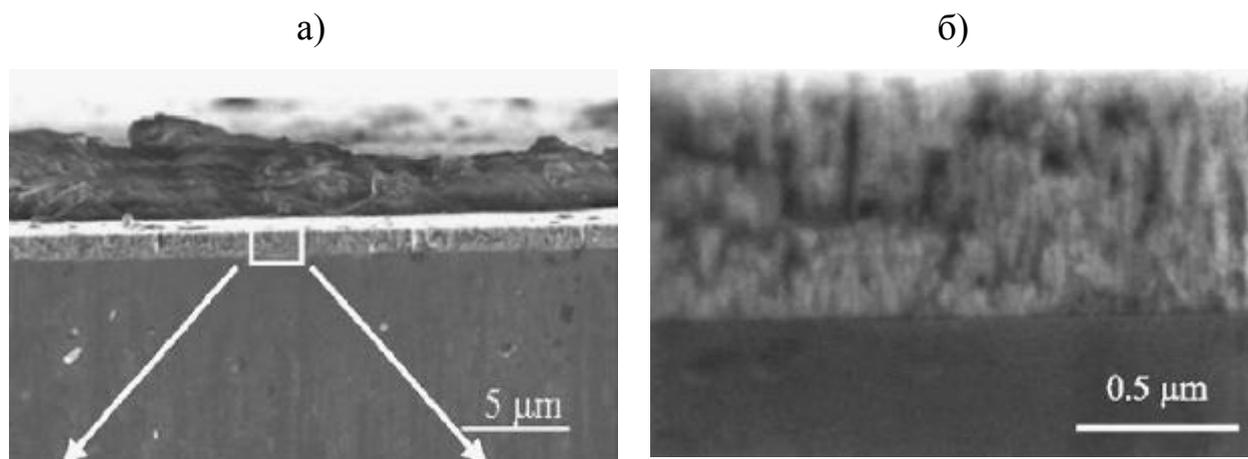


Рис. 1.45 – Изображение скола слоя ZnO, полученное при помощи РЭМ (а) и (б) [120]

В работе [123] использовали силан и водород для получения слоев аморфного кремния. Авторами были найдены зависимости скорости осаждения слоев от температуры осаждения, расстояния между подложкодержателем и разрядной областью, парциальных давлений водорода и силана. Кроме того, на основе наблюдения концентрации радикалов на разном удалении от области плазмы, была предложена модельная схема реакций, происходящих в плазме, приведенная в таблице 1.4.

Таблица 1.4. – Модельная схема реакций в плазме [123]

	Реакция	Константа скорости при 373 К ($\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$)	Ссылка
1 ^a	$\text{H}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{e}^-$	$5.7 \times 10^{-9} (\text{T}_e^{0.069}) \cdot \exp(-8.5 \times 10^4 / \text{T}_e)$	[153–155]
2	$\text{H} + \text{H} + \text{He} \rightarrow \text{H}_2 + \text{He}$	1.4×10^{-13}	[156]
3	$\text{H} + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}_2$	2.0×10^{-12}	[157]
4	$\text{H} + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{H}_2$	1.0×10^{-10}	[154]
5	$\text{H} + \text{SiH}_2 \rightarrow \text{SiH} + \text{H}_2$	3.3×10^{-10}	[159]
6	$\text{SiH}_3 + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{SiH}_4$	7.0×10^{-12}	[158]
7	$\text{SiH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiH}_4$	3.0×10^{-12}	[159]
8	$\text{SiH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_3$	2.3×10^{-11}	[158]
9	$\text{SiH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiH}_3$	2.0×10^{-12}	[158]

10	$\text{SiH}_2 + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6$	1.0×10^{-11}	[158]
11	$\text{SiH}_3 + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6$	1.0×10^{-11}	[158]
12	$\text{SiH}_2 + \text{Si}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{Si}_3\text{H}_8$	3.9×10^{-10}	[159]
13	$\text{H} + \text{Si}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{SiH}_4$	2.9×10^{-13}	[159]
14	$\text{H} + \text{Si}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	5.5×10^{-12}	[159]
15	$\text{H} + \text{Si}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_5 + \text{SiH}_4$	8.4×10^{-12}	[159]
16	$\text{SiH} + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \text{Si}_2\text{H}_3$	4.4×10^{-10}	[159]
17	$\text{SiH}_3 + \text{Si}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_5 + \text{SiH}_4$	5.0×10^{-13}	[159]
18	$\text{SiH}_3 + \text{Si}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_4 + \text{SiH}_4$	1.0×10^{-10}	[160]
19	$\text{H} + \text{Si}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	1.0×10^{-10}	[160]
20	$\text{SiH}_3 + \text{Si}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{Si}_4\text{H}_9 + \text{H}_2$	1.0×10^{-11}	[159]
*T _e в К.			

В сходной технологической установке авторы получали гидрогенизированный аморфный карбонитрид кремния [160] с использованием силана и азота. Силан подавался в область послесвечения плазмы, азот и гелий – в область плазмы. На рис. 1.46 показана морфология поверхности слоев, осажденных при комнатной температуре и 425 °С.

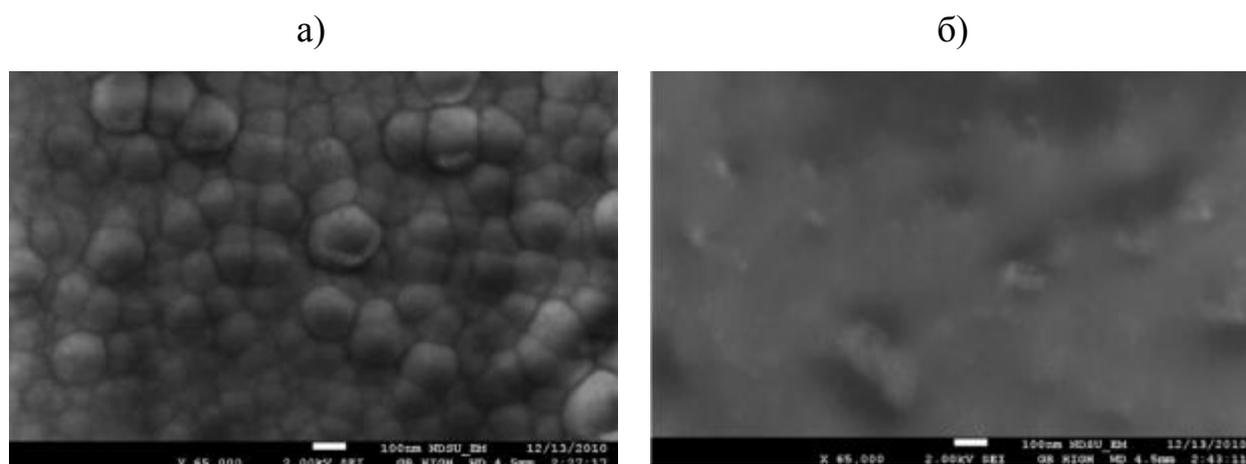


Рис. 1.46 – Изображения морфологии слоев, осажденных при комнатной температуре (а) и 425 °С (б) [160]

Простота создания ВЧ-разряда атмосферного давления позволяет реализовывать существование разряда не только в плоскопараллельной, но и в более сложной системе электродов.

С помощью похожих технологических приемов помимо пленок удается синтезировать и порошкообразные материалы. В [118] описываются результаты исследования процесса синтеза железосодержащих наночастиц в низкотемпературной плазме атмосферного давления. Рабочая частота источника питания составляла 13,56 МГц. Подаваемая мощность варьировалась в диапазоне 0-100 Вт. Расход плазмообразующего газа, в качестве которого использовался гелий, составлял 2-2,4 л/мин.

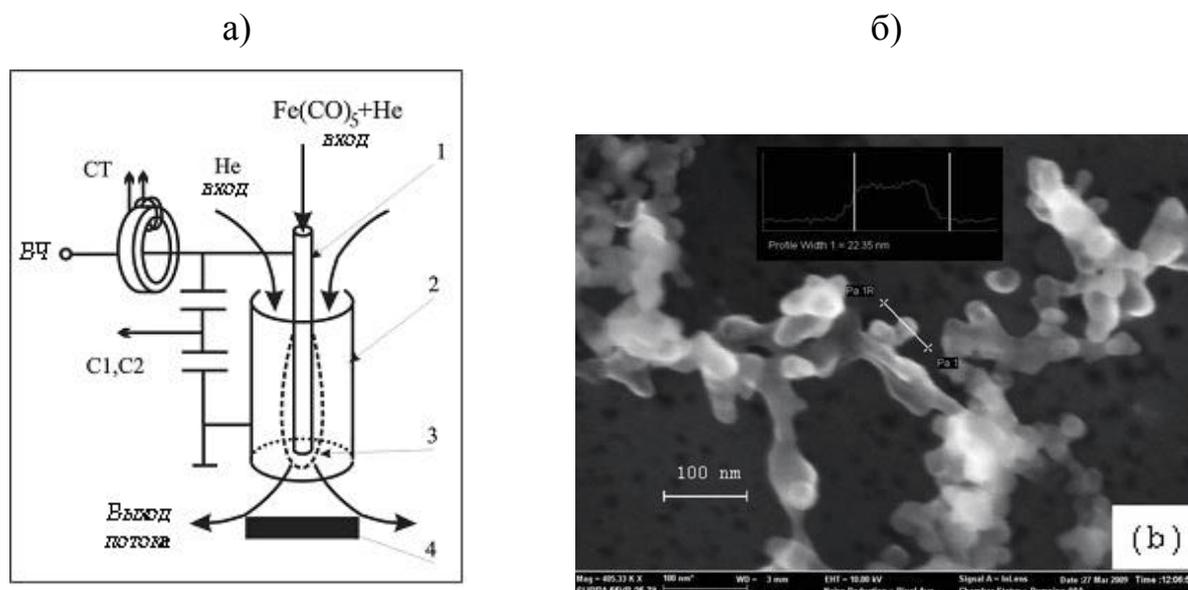


Рис. 1.47 – Схематическое изображение реактора (а), СЭМ изображение получаемого порошка (б). 1 – внутренний полый электрод; 2 – внешний электрод; 3 – область горения разряда; 4 – охлаждаемая подложка; СТ – токовый трансформатор; C1,C2 – емкостной делитель. б) Изображения синтезированных частиц полученные посредством СЭМ. Расход пентакарбонила $1 \cdot 10^{-6}$ г/см³. Значение мощности поглощаемой в плазме 32 Вт (α - режим) [226]

Для получения разряда использовалась коаксиальная конструкция электродов, показанная на рис. 1.47 (а). В качестве исходного реагента для

получения наночастиц был использован пентакарбонил железа. Через испаритель с реагентом по отдельной магистрали пропускался гелий, расход которого варьировался от 0 до 33,4 мл/мин. В работе детально исследованы условия перехода α в γ режим горения ВЧ разряда. Синтезированные железосодержащие наночастицы, изображение которых представлено на рис. 1.47 (б), имели размеры в диапазоне 5-20 нм.

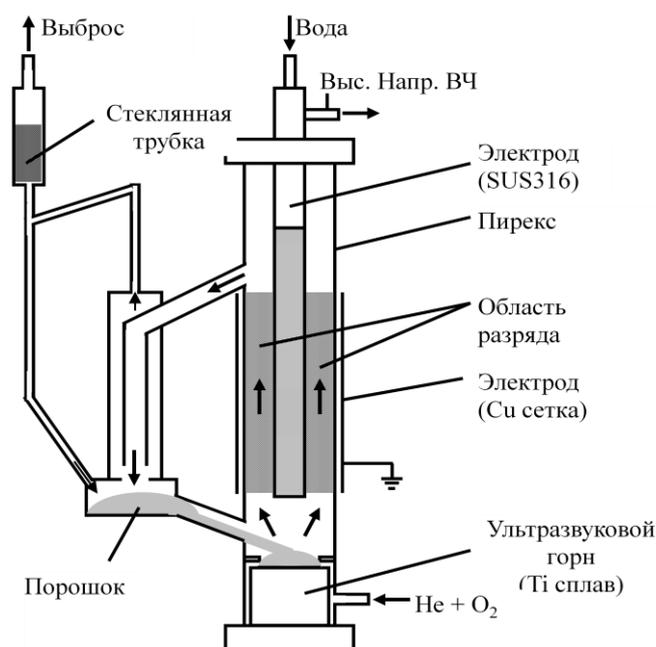


Рис. 1.48 – Схема технологической установки для нанесения покрытия циркония на порошки с коаксиальной системой электродов [127]

В работе [127] использовали разрядную камеру с коаксиальной конструкцией электродов (рис. 1.48) с циркуляцией магнитного порошка $\text{Co}_{70,3}\text{Fe}_{4,7}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$, на который наносилось покрытие оксида циркония. Длина области разряда составляла 260 мм, расход гелия – 6,5 л/мин, кислорода – 15 мл/мин. В качестве реагента использовали тетрацирконат $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$. Температура осаждения составляла от 400 до 500 °С. Мощность, подаваемая в плазму, составляла 400 Вт на частоте 13,56 МГц. Время обработки порошка 20 мин.

В работе [161] коаксиальную конструкцию электродов реакторной камеры использовали для селективного травления кремния, нанесения тонких пленок диоксида кремния, диоксид титана, углерода, синтеза фуллеренов. Схема технологической установки показана на рис. 1.49.

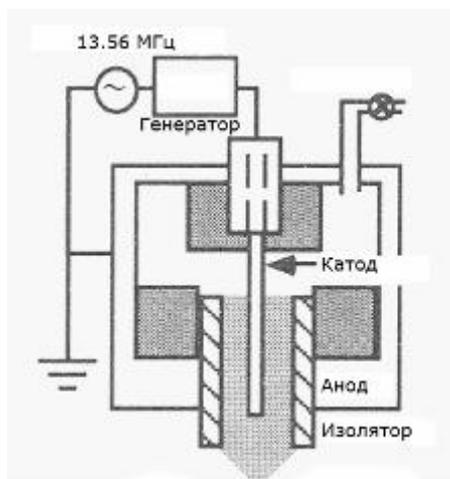


Рис. 1.49 – Схема технологической установки с коаксиальным расположением электродами [161]

В работе [162] описывается устройство технологической установки для непрерывного нанесения функциональных материалов в реакционной камере с вращающимся электродом и двигающейся подложкой. Принципиальная схема процесса показана на рис. 1.50. В качестве рабочих газов использовали гелий, водород (1 %) и силан (0,1; 1 и 5 %). Скорость вращения электродов составляла 5000 об/мин. Мощность, подаваемая в плазму, могла варьироваться от 300 до 1000 Вт. Используемые рабочие частоты составляли 13,56; 100; 150 и 300 МГц.

Морфология получаемых слоев аморфного гидrogenизированного кремния, осажденного при комнатной температуре и 200 °С показана на рис. 1.51. Видно, что даже небольшой нагрев приводит к образованию качественной плотных и гладких слоев.

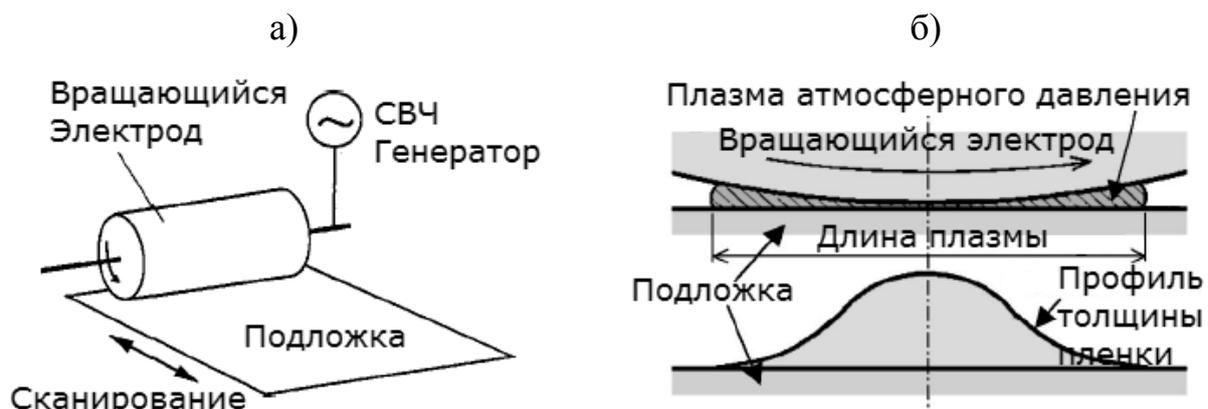


Рис. 1.50 – Схема технологической установки для непрерывного нанесения покрытия в плазме атмосферного давления в системе с вращающимся электродом (а); схема разрядного промежутка (б) [162]

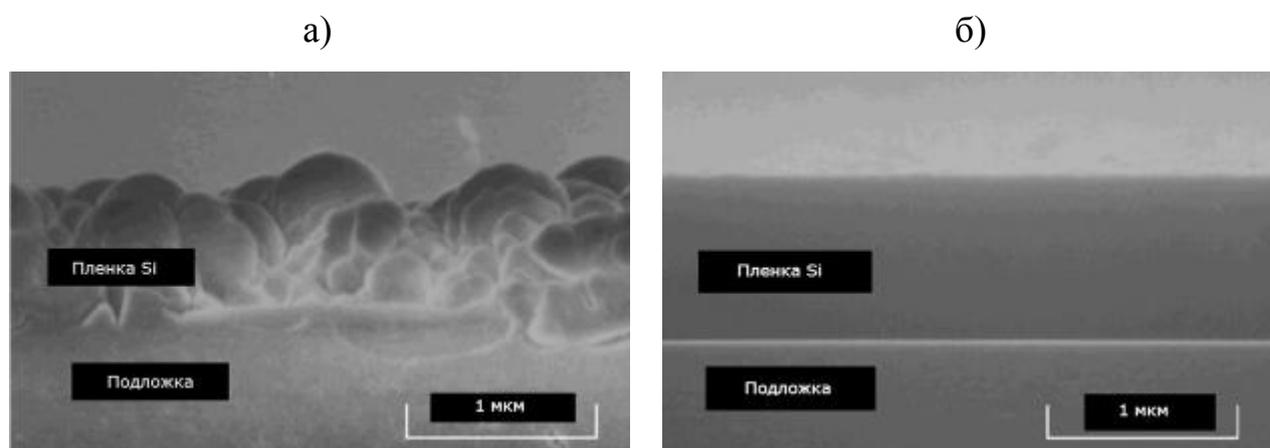


Рис. 1.51 – Вид профиля слоя кремния, осажденного при комнатной температуре (а) и 200 °С (б) [162]

В работе [163] описывается система с микроатомами для создания плазмы, показанная на рис. 1.51. В качестве газов использовались Ne, He, Ar, N₂. Плазма инициировалась и существовала на частоте 13,56 МГц, разность потенциалов, подаваемая в плазму, составляла от 80 до 390 В. В перспективе, такие источники плазмы могут использоваться для осаждения полимерных материалов, диоксида кремния и стерилизации пищевых емкостей.

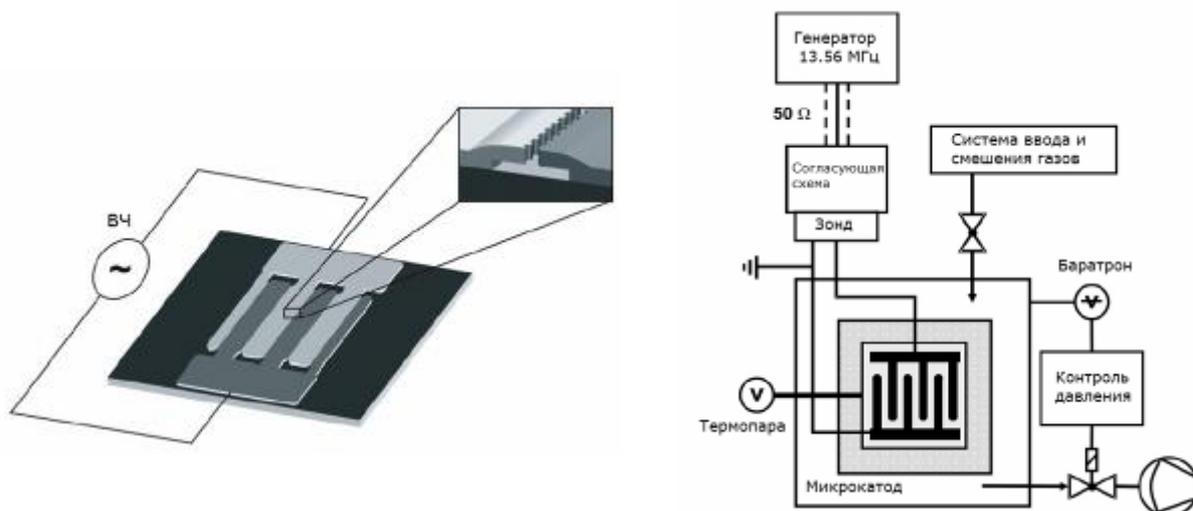


Рис. 1.51 – Схема технологической установки с микрокатодами [163]

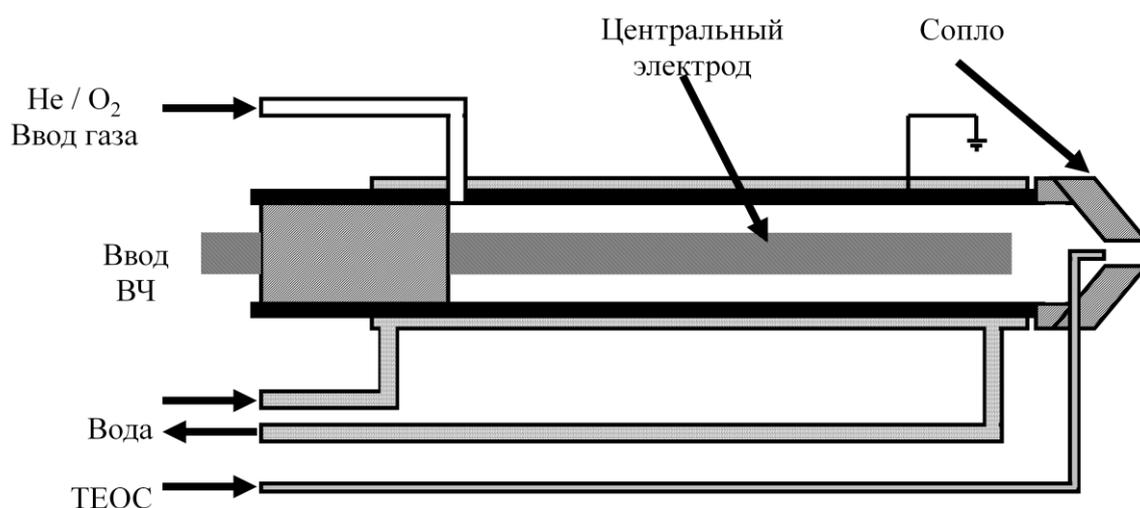


Рис. 1.52 – Схема установки для создания плазменной струи при атмосферном давлении [70]

Кроме того, с использованием плазмы ВЧ-разряда возможно создание источников плазмы с плазменными струями [164, 70]. В работе [70] было показано, что слои диоксида кремния могут быть получены при температурах 115 и 350 °С с использованием ТЭОС в плазменной струе. Мощность, подаваемая в плазму, составляла 280 Вт при частоте 13,56 МГц. Схема установки показана на рис. 1.52.

Таким образом, существует большое разнообразие конфигураций электродов, с использованием которых возможно инициирование и стабильное существование ВЧ-разрядов атмосферного давления. Кроме того, хорошая стабильность ВЧ-разрядов позволяет масштабировать технологии до промышленных и создавать технологические установки, например, с движущимися электродами. Другой тенденцией развития является создание микро-ВЧ-разрядов.

1.4 ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1

Низкотемпературная плазма, создаваемая с помощью электрических разрядов в газах при атмосферном давлении, широко используется для активации различных процессов синтеза. Такие плазмохимические технологии имеют значительную перспективность, в том числе и для применения в промышленных масштабах. Основное преимущество таких процессов заключается в сравнительно низкой стоимости применяемого технологического оборудования. Более высокие парциальные давления реагентов по сравнению с процессами, реализуемыми при пониженных давлениях, обеспечивают высокую эффективность технологий, основанных на протекании гомогенных реакций (например, синтез нанопорошков), но могут вызывать трудности при реализации технологий, основанных на протекании гетерогенных реакций.

Проведенный сравнительный анализ различных типов разрядов, которые могут быть использованы для решения широкого круга задач плазмохимии [301], показал, что для синтеза наночастиц и нанопорошков, несомненный интерес представляет применение низкотемпературной плазмы, генерируемой в ВЧ разряде атмосферного давления. Однако, недостаток экспериментальных данных о параметрах процессов, отсутствие представлений о физических закономерностях синтеза наночастиц, формирования их потоков и взаимодействия потоков таких частиц с различными средами, ограничивает широкое применение этих методов в технологии.

По-этому представляется актуальной разработка физико-математических моделей процессов образования и агломерации нано и микрочастиц модельного вещества в ВЧ разряде при атмосферном давлении и выявление на основе результатов экспериментального исследования параметров плазмы и численных экспериментов закономерностей процессов формирования частиц и механизмов их агломерации.

2. ПАРАМЕТРЫ СИНТЕЗА

2.1 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ПРИБОР

Реактор

Синтез проводился в цилиндрическом реакторе, оснащенном системой плоскопараллельных газоразрядных электродов, расположенных перпендикулярно оси прибора. Схематическое изображение конструкции реактора и его фотография приведены на рис. 2.1 (а), (б).

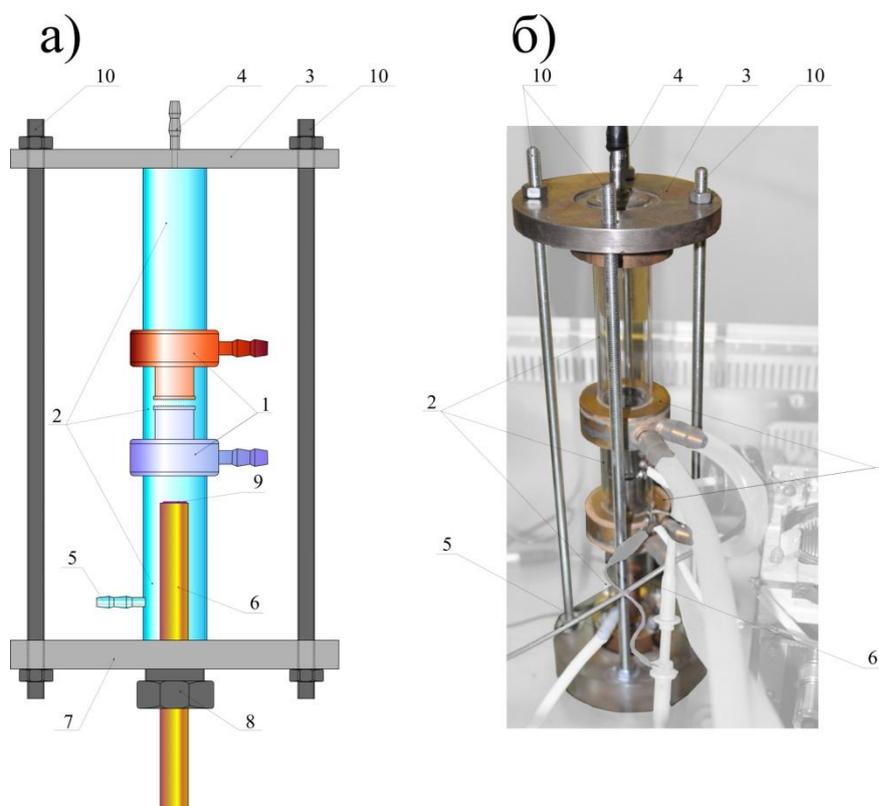


Рис. 2.1 – Схематическое изображение реактора (а), фотография реактора (б).

- 1 – электродные блоки (верхний электрод высоковольтный, нижний - заземленный);
- 2 – цилиндрические секции корпуса реактора (материал - кварцевое стекло);
- 3 – верхний фланец, (материал - нержавеющая сталь 08X18H10.);
- 4 – газовый штуцер (ввод газа) (материал - нержавеющая сталь 08X18H10);
- 5 – газовый штуцер (материал - кварцевое стекло);
- 6 – столик (материал - медь);
- 7 – – нижний фланец (материал - нержавеющая сталь 08X18H10);

8 – уплотнение Вильсона;

9 – образец;

10 – крепежные шпильки с болтами (материал - нержавеющая сталь 08X18H10)

Реактор имел вертикальную ориентацию в пространстве. Корпус реактора состоял из двух электродных блоков (1), трех цилиндров из оптического кварцевого стекла (2) (внутренний диаметр 30 мм, внешний - 34 мм), и торцевых металлических фланцев (3,7) образующих герметичный объем. Герметизация осуществлялась при помощи резиновых прокладок, деформирующихся в результате фиксации элементов реактора шпильками (10).

Газовая смесь поступала в реактор через штуцер (4), расположенный в верхнем торцевом фланце (3). Вывод газовой смеси осуществлялся через штуцер (5) располагавшийся в нижней четверти цилиндра из кварцевого стекла (3). В качестве столика, на котором располагались образцы, использовался торец медного полированного стержня (6), диаметром 16 мм, расположенного вдоль оси реактора. Расстояние между торцом стержня и нижним электродом могло регулироваться в пределах от 0 до 120 мм. Герметизация стержня осуществлялась с помощью уплотнения Вильсона (8), расположенного в центре торцевого фланца (8). При необходимости, могло осуществляться охлаждение образцов до криогенных температур путем погружения части стержня, находящегося снаружи реактора, в резервуар с жидким азотом. В зависимости от типа проводимых экспериментов, стержень мог быть заменен элементом (зонд, трубка отбора газовой пробы) диагностического оборудования.

Электродный блок

Схематическое изображение конструкции электродных блоков и их фотографии приведены на рис. 2.2 (а), (б), (с).

Электродный блок состоял из электрода (1) и рубашки водяного охлаждения. Электроды представляли собой полые цилиндры (1) из

нержавеющей стали, один из торцов которых был закрыт прокатанной металлической сеткой (2) (0,7 x 0,7 мм).

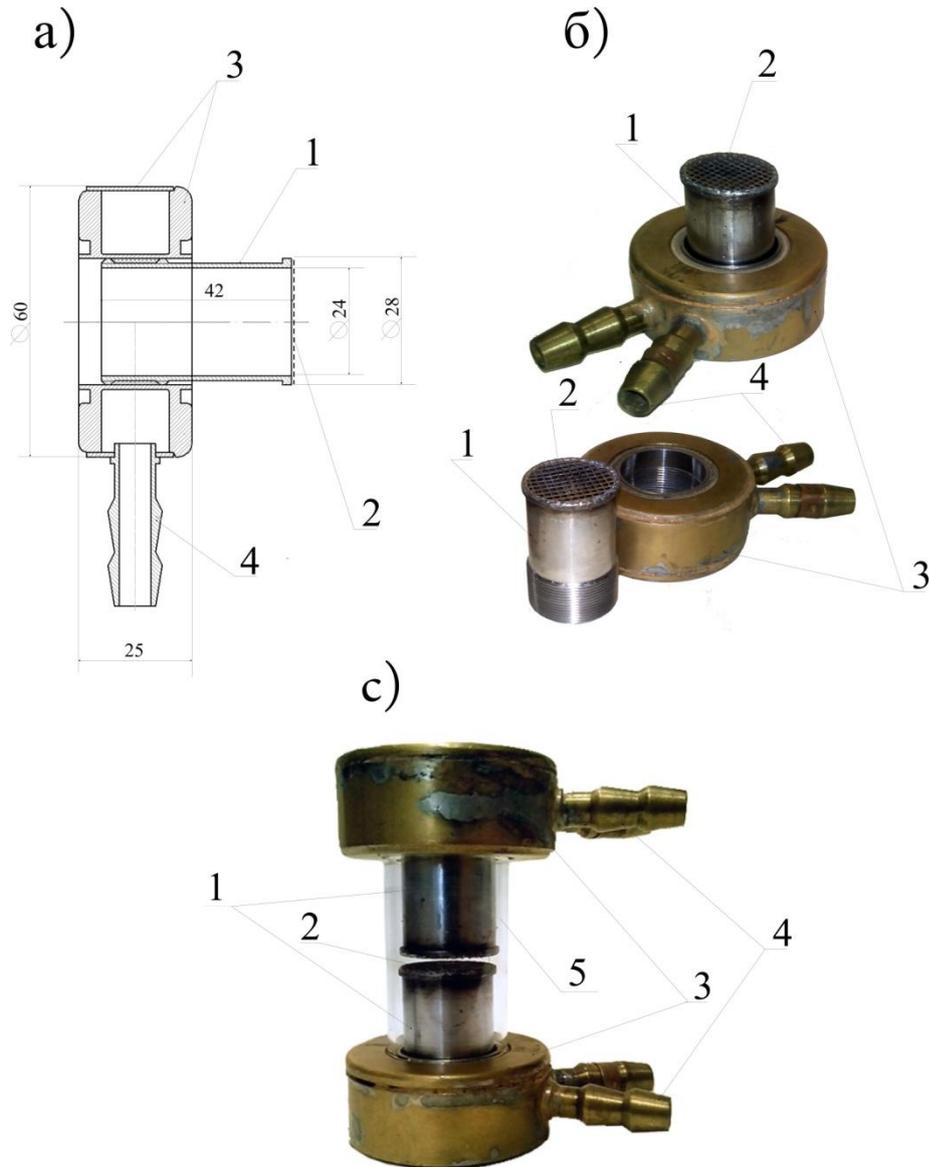


Рис. 2.2 – Схематическое изображение электродного блока с основными размерами (а), фотография электродного блока (б), фотография электродных блоков в сборе с средней секцией корпуса реактора (с). 1 – цилиндр (материал - нержавеющая сталь; 2 – элементы рубашки охлаждения (материал - медь); 3 – сетка, приваренная к торцу цилиндра (1) (материал - нержавеющая сталь); 4 – штуцер для ввода/вывода воды (материал - медь); 5 - средняя секция корпуса реактора

Посредством микрометрической резьбы на внешней поверхности цилиндров, они были вкручены в рубашку охлаждения (3). Торцевые, закрытые сеткой поверхности электродов располагались перпендикулярно оси реактора и плоскопараллельно друг другу. Плоскопараллельность электродов определялась качеством изготовления средней секции корпуса реактора (5). Расстояние между электродами могло плавно меняться в пределах $(0,5 - 4) \pm 0,2$ мм.

Газораспределительная система

Газораспределительная система (рис. 2.3) предназначалась для формирования рабочей газовой смеси, ввода ее в реактор и удаления из реактора газообразных продуктов реакции.

Система включала в себя четыре магистрали:

№1 – магистраль подачи паров реагента с использованием в качестве газоносителя гелия. Расход составлял 50-250 мл/мин;

№2 магистраль подачи плазмообразующего гелия, как газа-разбавителя. Расход составлял 100-850 мл/мин;

№3 магистраль подачи газов-разбавителей Ar или O₂. Расход составлял 5-25 мл/мин;

№4 магистраль подачи N₂, используемого в аналитических целях. Расход составлял 5-25 мл/мин.

Использовались газы высокой чистоты марки «А» (ГОСТ ТУ0271-135-31323949-2005).

Магистраль №1 подачи паров реагента была оснащена термостатированным испарителем реагента зеркального типа (2). Термостат, сконструированный на базе элементов Пельтье, позволял поддерживать заданную температуру испарителя в диапазоне 20 - 60° С.

Газы из всех магистралей смешивались в смесителе (3), затем газовая смесь вводилась в реактор (1). Газообразные продукты реакции выводились из

реактора через гидрозатвор (4). Байпасная линия использовалась для продувки системы.

Задание расходов газов осуществлялась регуляторами расхода газа (5). Коммутация газов осуществлялась с помощью пневматических клапанов (6), в полуавтоматическом режиме.

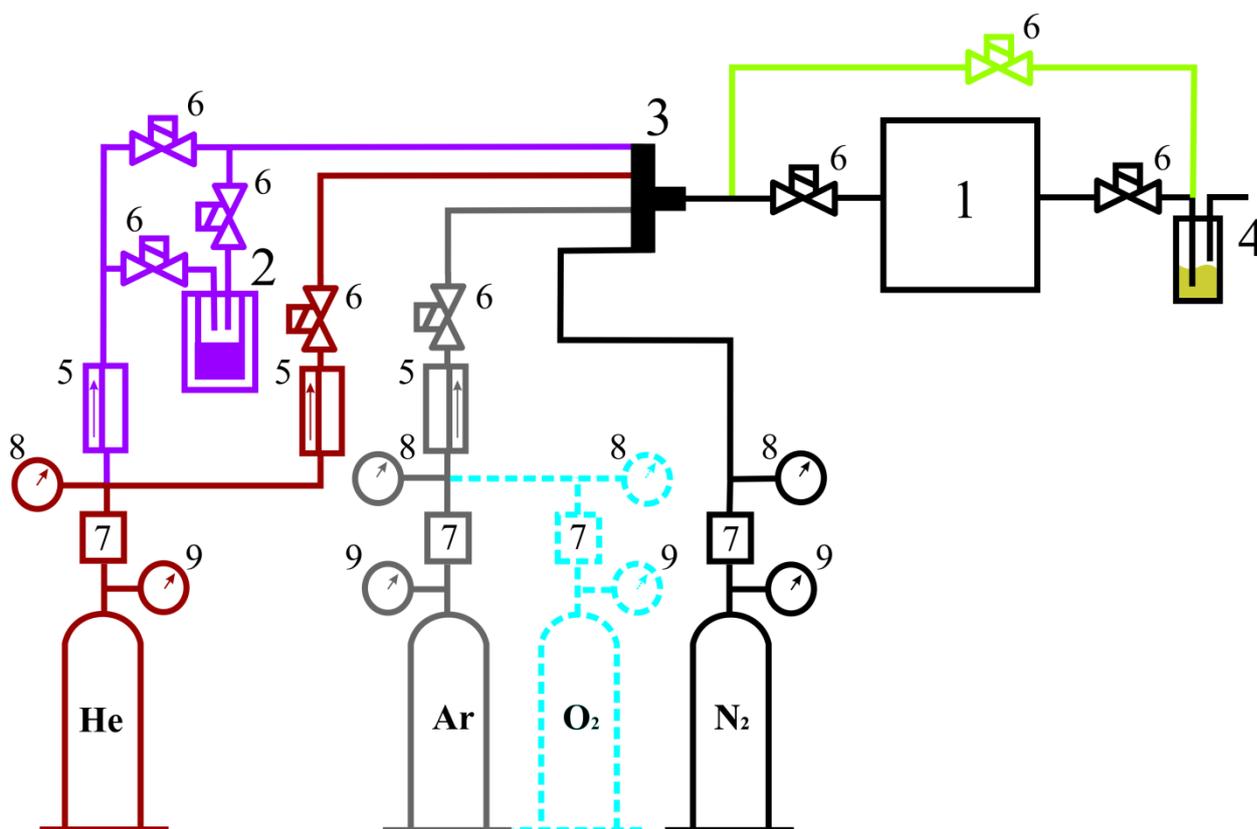


Рис. 2.3 – Схема газораспределительной системы. 1 – реактор; 2 – испаритель реагента; 3 – смеситель; 4 – гидрозатвор; 5 – регуляторы расхода газа; 6 – клапана; 7 – редукторы; 8 – манометры низкого давления; 9 – манометры высокого давления.

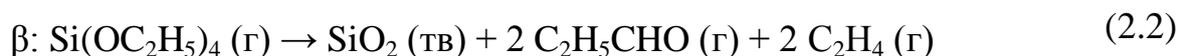
- цвет линии ____ - магистраль №1 подачи паров реагента;
- цвет линии ____ - магистраль №2 подачи плазмообразующего гелия;
- цвет линии ____ - магистраль №3 подачи газов разбавителей Ar или O₂;
- цвет линии ____ - магистраль №1 подачи N₂;
- цвет линии ____ - байпасная линия.

Реагент

В работе в качестве реагента использовался тетраэтоксисилан - хорошо изученное соединение, широко используемое в промышленности (марка ОП-1 ОСЧ 14-5, ТУ 6-09-5230–85).

Тетраэтоксисилан $[(C_2H_5O)_4Si]$ (ТЭОС) – бесцветная жидкость с температурой плавления $-82\text{ }^\circ\text{C}$ и температурой кипения $169\text{ }^\circ\text{C}$, растворимая в инертных органических растворителях, обладает химическими свойствами, характерными для алкоксисиланов.

По совокупности результатов термодинамических расчетов [175, 225-228] и экспериментальных данных механизм термического разложения ТЭОС может быть описан при помощи реакций α - и β -элеминации (ур. 2.1, 2.2):



Обобщенная схема превращений, происходящих с тетраэтоксисиланом, описывается уравнениями 2.3-2.6:



Подложки

В качестве подложек использовались:

- пластины монокристаллического кремния с односторонней полировкой, относящиеся к группе С марок КЭФ-4,5 (100) толщиной (380 ± 15) мкм (БПКЖ.90.01.000 ТУ);
- фольга Nb толщиной 250 мкм;

- фольга аморфного металлического сплава АМАГ 172 (Co-58%, Fe-5%, Ni-9%, Cr-2%, Si-12%, B-12%) толщиной 100 мкм.

Использование кремния обусловлено высоким качеством поверхности, прозрачностью в ИК-диапазоне и возможностью проводить исследования с помощью СЭМ. Использование металлических фольг позволяло проводить рентгенофлуоресцентный анализ, получать СЭМ изображения с высоким разрешением.

Подложки перед нанесением слоев подвергались химической обработке с целью удаления с их поверхности органических загрязнений, оксидных пленок и механических частиц.

Для подготовки поверхности кремниевых пластин использовалась стандартная методика, заключающаяся в последовательном выполнении следующих операций: кипячение в ацетоне марки 2 ОСЧ 9-5 ТУ 2633-039-44493179-00 (5 мин.), просушивание на воздухе, снятие оксидного слоя в растворе 1HF:10 H₂O (1-2 мин), промывание в дистиллированной воде (2-3 мин), просушивание на воздухе, повторное кипячение в ацетоне (5 мин) и окончательное просушивание на воздухе.

Обработка металлических подложек проводилась промыванием их в ацетоне с последующим просушиванием на воздухе.

2.2 ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РАЗРЯДА

Разряд поддерживался с помощью высокочастотного (ВЧ) генератора, работающего на частоте $f = 13,56$ МГц, с выходной мощностью до $P = 300$ Вт (рис. 2.4).

Для согласования генератора с нагрузкой использовался П-образный фильтр. Емкость конденсаторов регулировалась вручную. Значение падающей и отраженной мощностей оценивалось при помощи двунаправленного ответвителя. Отраженная мощность была сведена к минимуму путем регулировки емкостей П-образного фильтра. Напряжение на разрядном

промежутке и ток разряда одновременно измерялись с использованием зонда высокого напряжения (Agilent N2862B с полосой пропускания 150MHz), токового и цифрового осциллографа (Agilent DSO1012A с полосой пропускания 100 МГц). Определялись формы сигналов, амплитуда тока и напряжения, а также фазовый сдвиг между ними. Морфология разряда фиксировалась с помощью цифровой фотокамеры KONICA MINOLTA DIMAGE Z3.

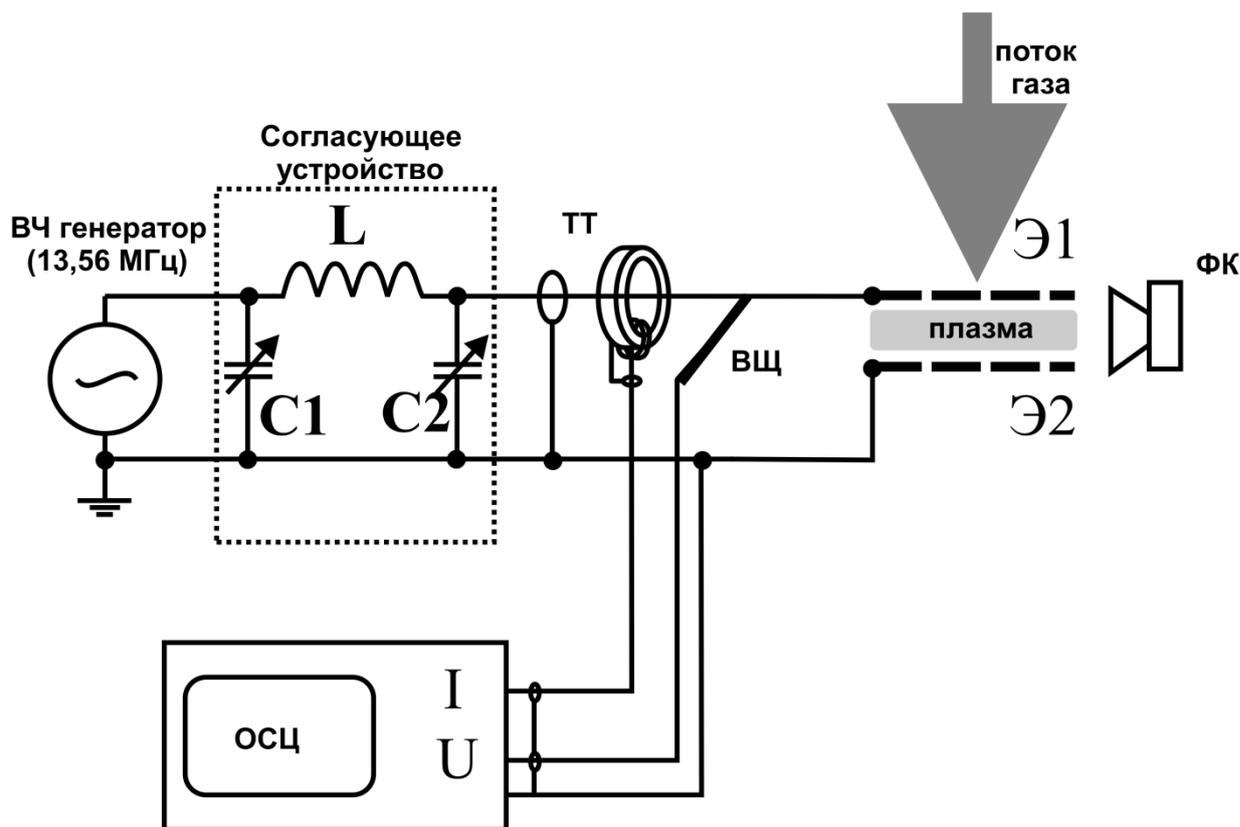


Рис. 2.4 – Схема измерений. L – индуктивность согласующего устройства; C1, C2 – переменные конденсаторы согласующего устройства; ТТ – токовый трансформатор; ВЩ – высоковольтный щуп; ОСЦ – осциллограф; ФК – фотокамера; Э1, Э2 – разрядные электроды

Градуировка измерительной цепи производилась с использованием в качестве нагрузки малоиндуктивного конденсатора К15У-1 емкостью 100 пФ. При подаче мощности до 100 Вт (вся подаваемая мощность отражалась) были зарегистрированы синусоидальные сигналы тока и напряжения со сдвигом фазы φ между ними 90° . Значение емкости, вычисленное по отношению амплитуды

напряжения U_0 к амплитуде тока I_0 , составляло 111 пФ. С учетом паразитной емкости соединений, такая точность может считаться удовлетворительной.

Для анализа емкостного ВЧ разряда при атмосферном давлении могут быть использованы [149, 229] различные простые эквивалентные схемы газоразрядной нагрузки, в которых паразитная емкость параллельна сопротивлению плазмы (рис. 2.5).

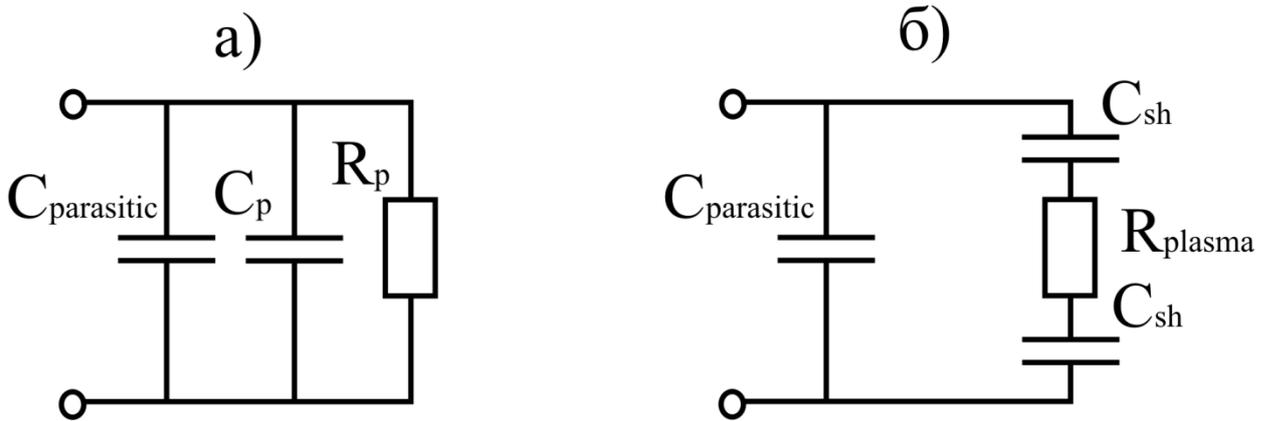


Рис. 2.5 – Эквивалентные схемы представления плазменной нагрузки в емкостном ВЧ разряде атмосферного давления

Сама плазма может быть представлена как активное сопротивление основного R_{plasma} объема плазмы, включенное последовательно с емкостями приэлектродных слоев C_{sh} . (рис. 2.5 (б)). Для эквивалентной схемы рис. 2.5 (а), в которой плазма представлена параллельно включенными сопротивлением R_p и емкостью C_p , значение параметров может быть рассчитано с использованием уравнений 2.7-2.8:

$$R_p = \frac{U_0}{I_0 \cos \varphi} \quad (2.7)$$

$$C_p = \frac{I_0 \sin \varphi}{2\pi f U_0} - C_{\text{parasitic}} \quad (2.8)$$

)

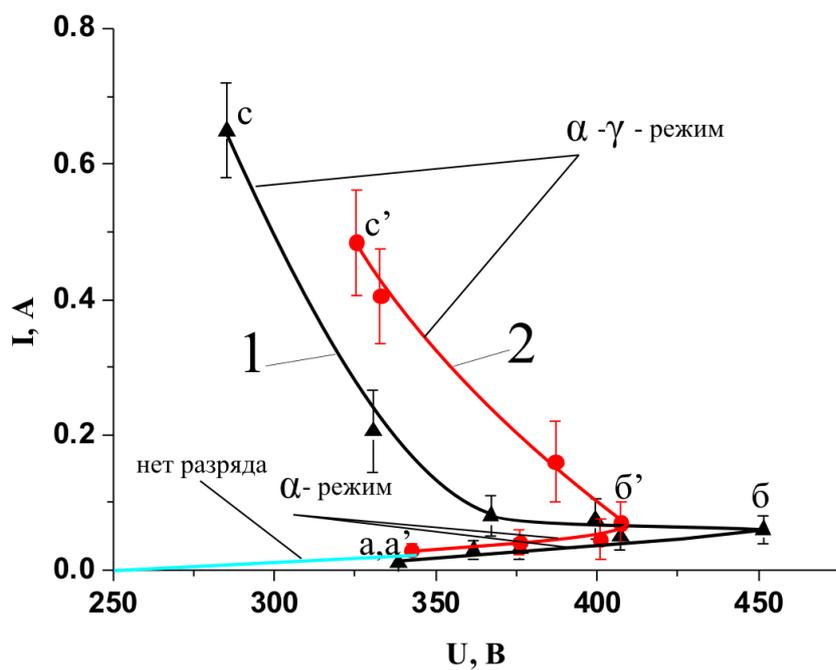


Рис. 2.6 – ВАХ разряда в Ne (кривая 1), и смеси Ne – Ar (1%) (кривая 2)

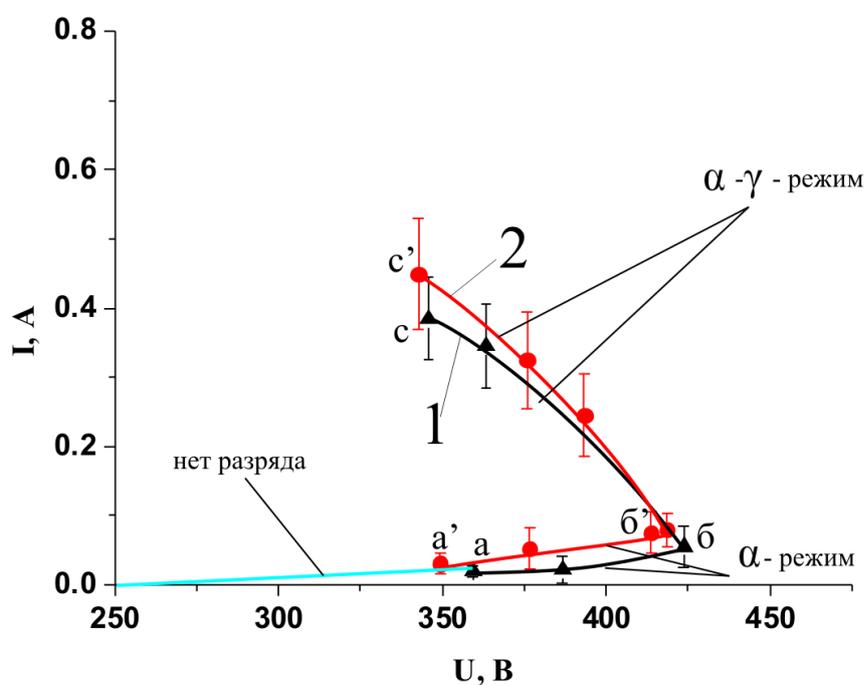


Рис. 2.7 – ВАХ разряда в смеси Ne – ТЭОС ($4,7 \cdot 10^{-5}$ г/см³) (кривая 1), и смеси Ne - O₂ (1 %) (кривая 2)

В режиме подачи малой мощности на разрядный промежуток до момента зажигания разряда сдвиг фазы между током и напряжением составлял 90° (рис. 2.6, 2.7). Активное сопротивление зазора (2.7) в этом случае стремится к бесконечности, нагрузка является чисто реактивной (2.8). Значения паразитной емкости $C_{\text{parasitic}}$ и емкости C_p были оценены путем измерения емкости разрядного зазора по отношению амплитуд тока и напряжения (2.8) и сравнения ее со значением емкости, определенной с помощью измерительного моста E12-1A. Они составили $C_p = 6,4$ пФ и $C_{\text{parasitic}} = 23,1$ пФ, соответственно.

Сопротивление объемно однородной плазмы R_{plasma} и емкость приэлектродных слоев C_{sh} могут быть найдены по ур. 2.9, 2.10 [77]:

$$R_{\text{plasma}} = \frac{R_p}{1 + (2\pi f C_p R_p)^2} \quad (2.9)$$

$$C_{\text{sh}} = 2 \frac{1 + (2\pi f C_p R_p)^2}{C_p (2\pi f R_p)^2} \quad (2.10)$$

В случае однородного разряда, средняя толщина приэлектродного слоя связана с C_{sh} по ур. 2.11:

$$d_s = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r S}{C_{\text{sh}}} \quad (2.11)$$

где ε_0 - диэлектрическая постоянная вакуума, ε_r - диэлектрическая постоянная приэлектродного слоя (в [224] для случая высокого давления приведено значение $\varepsilon_r=1,52$), S - площадь электрода.

Для определения интегральных характеристик разряда необходимо перейти от амплитудных значений тока и напряжения к среднеквадратичным. Для синусоидального сигнала, среднеквадратичное напряжение разряда V_{rms} связано с амплитудой напряжения V_0 по ур.2.12:

$$U_{\text{rms}} = \frac{U_0}{\sqrt{2}} \quad (2.12)$$

Среднеквадратичный ток будет равен (2.13):

$$I_{rms} = \frac{U_{rms}}{\sqrt{R_{plasma}^2 + \left(\frac{2}{2\pi f C_{sh}}\right)^2}} \quad (2.13)$$

Соответственно плотность тока будет равна (2.14):

$$J = \frac{I_{rms}}{S_c}, \quad (2.14)$$

где S_c - площадь электрода, покрытая плазмой. В случае полного покрытия электрода плазмой $S_c = S$.

Падение напряжения на приэлектродном слое, V_{sh} , будет равно (2.15):

$$U_{sh} = \frac{I_{rms}}{2\pi f C_{sh}} \quad (2.15)$$

Если предположить, что основная часть объема плазмы однородна в пространстве, напряженность электрического поля в приповерхностном слое E_{sh} может быть вычислена как (2.16):

$$E_{sh} = \frac{U_{rms}}{(d - 2d_{sh})} \frac{R_{plasma}}{\sqrt{R_{plasma}^2 + \left(\frac{2}{2\pi f C_{sh}}\right)^2}}, \quad (2.16)$$

где d расстояние между электродами, d_{sh} толщина приповерхностного слоя, μ_e – подвижность электронов в гелии при атмосферном давлении ($0,1194 \text{ м}^2/\text{В}$ [224]). Зная величину E_{sh} электрического поля в приповерхностном слое, можно оценить плотность электронов n_e в объеме плазмы (2.17):

$$n_e = \frac{J}{e\mu_e E_{sh}} \quad (2.17)$$

Эксперименты проводились при фиксированном значении расстояния между электродами $d = 2$ мм. Такое расстояние было выбрано экспериментальным путем, и позволяло при содержании 1 % кислорода или аргона в газовой смеси, поддерживать разряд в наиболее широком диапазоне мощности. Это позволило сравнивать полученные данные для разных газовых

смесей. Значение параметров приведено в таблице 2.1. Значения были близки к полученным в работе [77] для α – режима горения ВЧ разряда в гелии.

Таблица 2.1

Параметры плазмы для различных газовых смесей

Газовая смесь	P, Вт	R _{plasma} , Ом	C _{sh} , пФ	d _{sh} , мм	n _e , см ⁻³
He	20	82	135,5	0,18	1,7*10 ¹¹
He – Ar	20	53	187,6	0,13	6,8*10 ¹¹
He – O ₂	20	124	76,3	0,32	0,6*10 ¹¹
He – ТЭОС	20	94	221,7	0,11	2,2*10 ¹¹

ВАХ и морфология разряда

Разряд в чистом гелии зажигался при превышении амплитудного значения ВЧ напряжения $U_0 = 340$ В (рис. 2.6, (кривая 1, точка а)), соответствующее значение подаваемой ВЧ мощности составляло 3,3 Вт (рис. 2.6).

Значения напряжения было примерно на 100 В меньше, чем в экспериментах [77]. При зажигании разряда, плазма покрывала сразу всю поверхность электродов (рис. 2.8 (а)), а не увеличивала площадь покрытия с увеличением мощности [75, 77, 79, 230–231]. Это можно связать с тем, что, в отличие от экспериментов приведенных в литературе, нами были использованы не сплошные плоские металлические электроды, а электроды изготовленные из сеток. Инициация разряда происходит в локальной области электрода, характеризующейся флуктуационно повышенной напряженностью поля (дефект поверхности, микровыступ, загрязнение и т.д.). В случае использования сетки в качестве электрода, можно предположить наличие большого количества центров усиления поля. Это предположение может объяснять так же более низкие напряжения инициации разряда, чем в экспериментах со сплошными электродами.

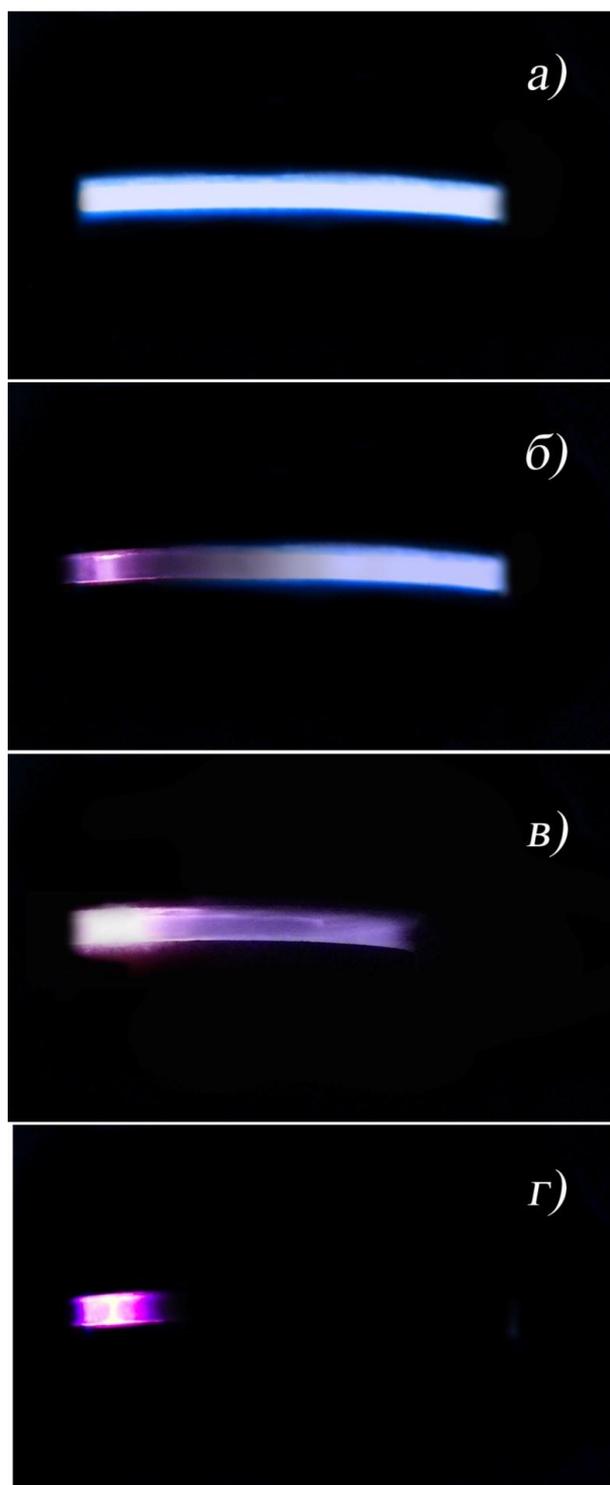


Рис. 2.8 – Фотографии разряда в гелии, при различной вводимой мощности:
(а) – 20,4 Вт, (б) – 30 Вт, (в) – 67,8 Вт, (г) – 260 Вт

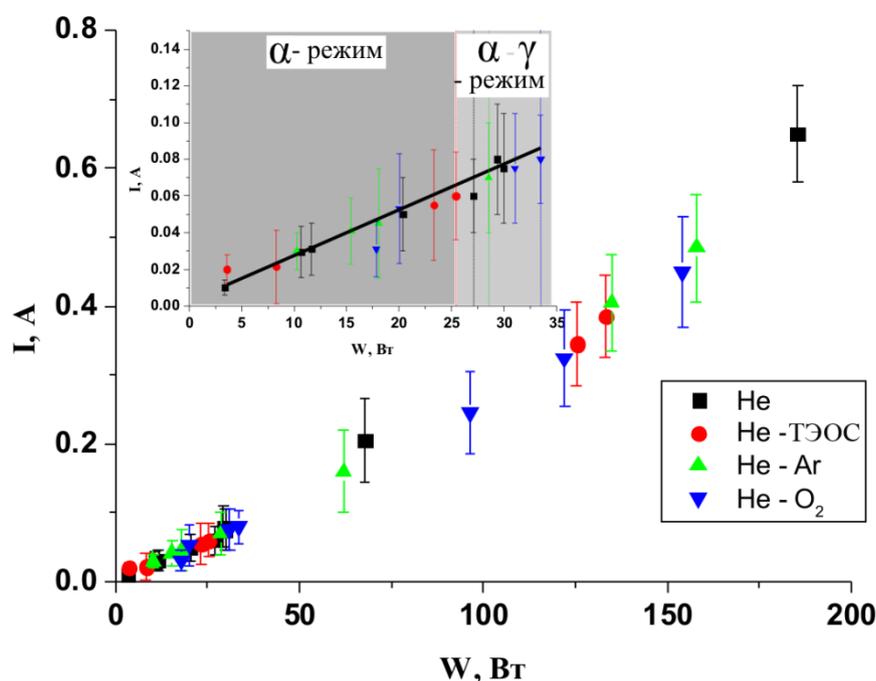


Рис. 2.9 – Зависимость тока разряда от вводимой мощности для разных газовых смесей (примесные газы Ar – 1 % , O₂ – 1 %, реагент ТЭОС - $4,7 \cdot 10^{-5}$ г/см³); пунктирными линиями показана граница перехода из α в α - γ режим, цвет пунктирной линии соответствует типу газовой смеси

Внешний вид поджигаемого разряда (рис. 2.8) в сравнении с приводимыми в литературе данными для разрядов среднего и атмосферного давления [77, 79, 146, 229–231], позволил идентифицировать, его как ВЧ разряд в α - режиме.

Установлено, что вид разряда не менялся при повышении напряжения (рис. 2.6, кривая 1, отрезок [а:б]) до значения 451,4 В (рис. 2.6, кривая 1, точка б), что соответствовало мощности в разряде 27 Вт (рис. 2.9). При превышении этого напряжения структура разряда менялась (рис. 2.8 (б)). В случайном месте разрядного промежутка появлялась хорошо различимая локальная область диффузного свечения, в которой различались более яркие слои вблизи электродов и менее яркая центральная часть.

Как показано в литературе [78-80, 149, 165], такой вид разряда характерен для совмещенного α - γ режима ВЧ разряда. При росте мощности и плотности тока разряда, растет величина напряжения падающего на приэлектродном слое и, соответственно, напряженность электрического поля в слое. В результате этого растет количество и энергия бомбардирующих электроды ионов. Интенсивная ионная бомбардировка приводит к росту количества вторичных электронов, эмитируемых с электродов. С увеличением напряженности электрического поля в приэлектродном слое, увеличивается энергия инжектированных электронов и их ионизационная эффективность. При достижении некоторого напряжения происходит пробой приповерхностной области пространственного заряда, и формируются слои, подобные катодным слоям нормального тлеющего разряда постоянного напряжения. В таком режиме преобладающим механизмом размножения носителей заряда становятся вторичная ионно-электронная эмиссия. Согласно модели [229], переход в γ - режим происходит при достижении критической концентрации электронов. Модель описывает пробой области пространственного заряда как пробой газового промежутка при разряде постоянного напряжения. Пробой происходит в минимуме кривой Пашена [141], когда максимальное напряжение на границах области пространственного заряда, изменение которого происходит из-за колебаний границ плазмы, превышает пробойное значение.

Критическая плотность тока, при котором разряд переходит в γ – режим для экспериментов, описанных в [75, 77, 147], лежала в пределах 500 – 650 А/см², однако в работе [79] авторы утверждают, что критическая плотность тока составляет 7100 А/см². С учетом того, что в нашем случае электроды были выполнены из сетки, примерное значение критической плотности тока было ближе к значениям, полученным в работах [75, 77, 147], и составляло \approx 600 А/см². Отличие, полученное авторами в [79], можно связать с использованием ими аномально высоких расходов гелия (12,8 л/мин).

Формулы (2.8) – (2.15) применимы только для случая однородной плазмы. При переходе разряда в совмещенный α - γ режим, однородность нарушалась. В этом случае параметры для пространственной области, охваченной α -режимом, отличаются от соответствующих параметров для областей, где реализуется γ режим. Приведенные выше расчеты становятся не правомерными.

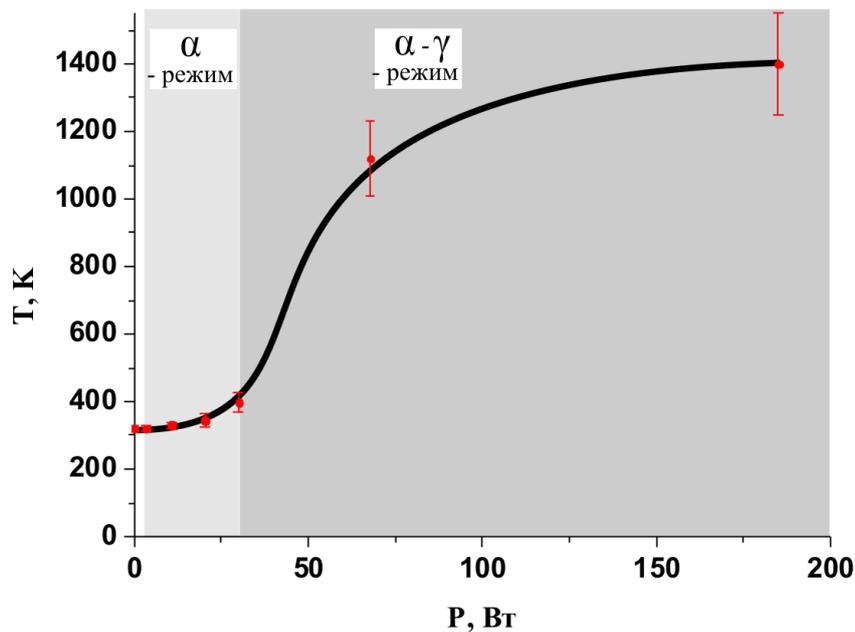


Рис. 2.10 – Зависимость температуры электродов от вводимой разряд в чистом гелии мощности

Увеличение вводимой в разряд мощности приводило к возрастанию размера области занятой разрядом в γ – режиме и сокращению области занятой разрядом в α – режиме (рис. 2.8 (в)), что сопровождалось ростом тока разряда (рис. 2.6, кривая 1, отрезок [б;в]). Дальнейшее увеличение мощности приводило к переходу разряда в канальную (дуговую) стадию (рис. 2.8 (с)), сопровождающуюся термическим разрушением электродных сеток.

Кроме того, наблюдался спонтанный переход разряда в канальную стадию при поддержании разряда в γ – режиме более 5 – 10 мин. Это, по видимому, связано со значительным увеличением температуры электродов (рис. 2.10) в

результате ионной бомбардировки в γ – режиме и плохим отводом тепла от электродов. Резкое повышение температуры электродов могло приводить к возрастанию эмиссии электронов с поверхности электродов и способствовать переходу разряда в канальную стадию.

Добавление в газовую смесь реагента и примесных газов (Ar , O_2) производилось после зажигания разряда в чистом гелии. При вводимой в разряд мощности 20 Вт предельное количество примесных газов (при превышении этого количества разряд прекращался) для аргона составляло 15 %, а для кислорода - 3 %. Поддержание разряда в максимально широком диапазоне вводимой мощности (рис. 2.9) было реализовано при 1 % примесных газов. Характер ВАХ, полученных в газовых смесях с аргоном, кислородом и ТЭОС (рис. 2.6 (кривая 2), рис. 2.7), был подобен характеру ВАХ разряда в чистом гелии. Переход разряда в другой режим наблюдался при более низких значениях напряжений (рис. 2.6, рис. 2.7) и мощности (рис. 2.9). Переход в канальную стадию разряда, также, происходил при меньшей мощности.

2.3 ТЕМПЕРАТУРА ИОННОЙ КОМПОНЕНТЫ ПЛАЗМЫ

Температура ионной компоненты T_i является одним из важных параметров неравновесной плазмы. Она определяет концентрации и пространственные распределения частиц и эффективность протекания кинетических процессов, приведенную напряженность электрического поля, т.е. прямо либо косвенно влияет практически на все процессы, протекающие в плазме и определяющие характер разряда. В плазмохимических процессах ионная температура влияет не только на протекание химических реакций, но и на температурный режим при котором происходит осаждение синтезируемого материала на подложку.

Температура ионной компоненты определялась по эмиссионным спектрам разряда при введении в используемую газовую смесь 0,5 % азота. Оптический сигнал из области существования разряда через кварцевый световод выводился

на вход монохроматора МДР-12. На выходе монохроматора устанавливался фотоэлектронный умножитель (ФЭУ), преобразующий оптический сигнал в электрический, который записывался в память компьютера в виде зависимости интенсивности излучения от длины волны. Аппаратная функция (ширина регистрируемого пика на половине его высоты) монохроматора определялась по спектр аргонового лазера на длине волны 632,816 нм. Размер щелей монохроматора был выставлен так, чтобы получаемые спектры плазмы имели достаточную интенсивность, несмотря на то, что это привело к снижению разрешающей способности прибора. Измеренная приборная погрешность (различие между регистрируемой длиной волны и истинной), составляла 17,4 нм. Эмиссионные спектры регистрировались при следующих параметрах:

- напряжение на ФЭУ 1900 В;
- шаг дискретизации 0,1 нм;
- скорость снятия спектра 100 нм/мин;
- ширина входной и выходной щелей 200 мкм.

На рисунках рис. 2.11 представлен эмиссионный спектр разряда в гелии в α – режиме. Расчет температуры ионной компоненты производился с помощью программного обеспечения и по методике, любезно предоставленной профессором А.П. Головицким. Определения ионной температуры производилось по алгоритму, основанному на методе [204, 205, 207, 232] изучения неразрешенной вращательной структуры электронно-колебательно-вращательных переходов молекул в предположении равенства вращательной T_{rot} и газовой T_g температур.

Метод широко применяется для диагностики плазмы при использовании спектральных приборов малой и средней разрешающей способности.

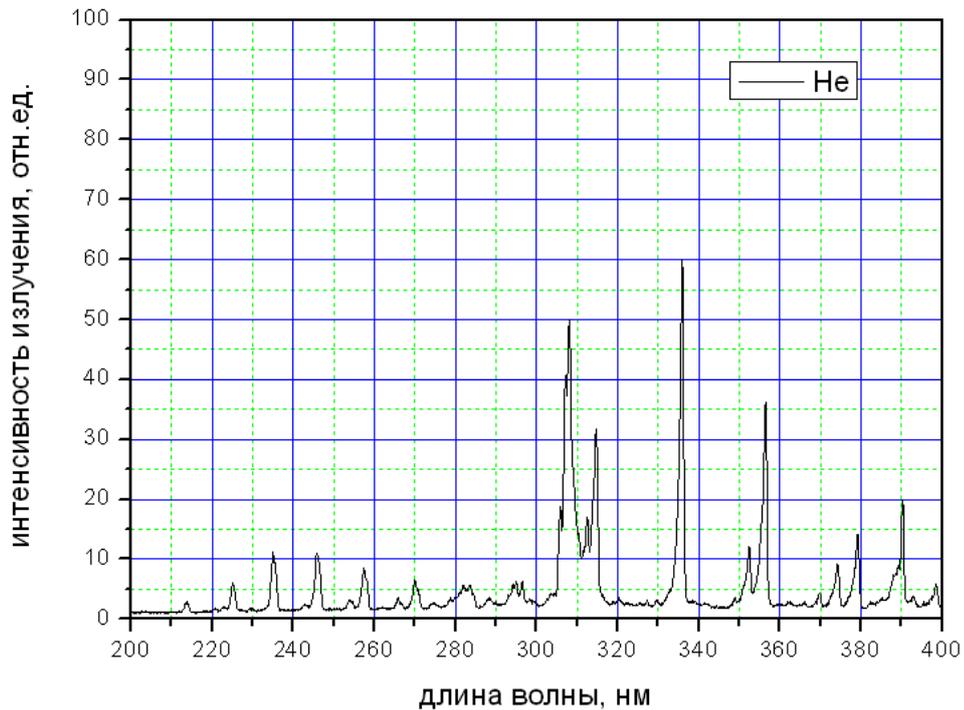


Рис. 2.11 – Эмиссионный спектр разряда в α – режиме в гелии с примесью азота 0,5 %, мощность 15 Вт, расход гелия 350 мл/мин

Определение вращательной температуры плазмы основано на сопоставлении спектра излучения второй положительной системы азота, полученного в результате численного моделирования, с зарегистрированным спектром. Численное моделирование спектров излучения проводится в диапазоне длин волн 330-490 нм на основе соотношения 2.18:

$$I(\lambda) = \sum_{V^2}^{V \max^2} \sum_{V^{22}}^{V \max^{22}} \sum_{J^2=J^{22}-1}^{J^{22}+1} \sum_{J^{22}=J^{22}}^{J \max^{22}} \epsilon_{J^2 J^{22}} A(\lambda_{J^2 J^{22}} - \lambda), \quad (2.18)$$

где V', V'' – колебательные квантовые числа верхнего и нижнего электронных состояний; J', J'' – соответствующие квантовые числа полного момента вращения; $\lambda_{J^2 J^{22}}$ – длина волны электронно-колебательно-вращательной линии спектра; $\epsilon_{J^2 J^{22}}$ – интегральный коэффициент, соответствующий излучению плазмы в единицу телесного угла из единичного объема перехода $J' \rightarrow J''$.

Подставляя произвольную величину температуры ионной компоненты плазмы в расчетные формулы, получали спектр определённой формы. Затем

полученный спектр накладывали на полученный экспериментально. Если контуры спектров совпадали, то можно было сделать вывод о температуре ионной компоненты.

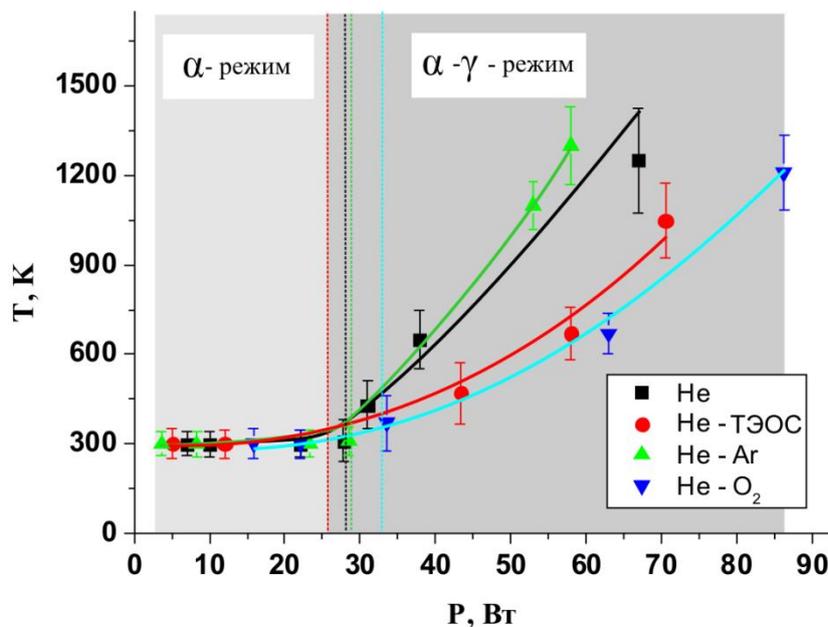


Рис. 2.12 – Зависимость температуры ионной компоненты от мощности в разряде для различных газовых смесей; пунктирными линиями показана граница перехода из α , в α - γ режим, цвет пунктирной линии соответствует типу газовой смеси

Зависимости температуры ионной компоненты от мощности в разряде для различных газовых смесей приведены на рис. 2.12. Резкий рост температуры ионной компоненты наблюдался при переходе режима горения разряда из α , в α - γ режим. В α режиме температура ионной компоненты была близка к комнатной ($30 \pm 10^\circ \text{C}$).

Определение электронной температуры и концентрации по эмиссионным спектрам разряда путем сравнения интенсивностей линий гелия представлялось невозможным из-за сильной зашумленности спектра линиями, соответствовавшими молекулам N_2 , NO и OH радикалам (309 и 315,5 нм).

Появление этих соединений в системе связано с наличием азота и кислорода в газовой фазе даже без специального добавления азота. Это могло быть связано, как с тем, что продувка системы гелием не обеспечивала полного удаления атмосферных газов (предварительная откачка не проводилась), так и с тем, что используемый гелий содержал эти газы в качестве примеси.

Определение электронной температуры по переходам из различных колебательных состояний электронных переходов $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ в молекуле N_2 (315-380 нм), часто используемое на практике [208, 209], не представляется корректным [233]. Это связано с тем, что заселение данных уровней может осуществляться не только за счет электронного удара, но и при каскадной релаксации возбужденной молекулы азота в состояние $C^3\Pi_u$ из более высоких электронных состояний.

2.4 КОНЦЕНТРАЦИЯ, ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕМПЕРАТУРА, ПОТЕНЦИАЛ ПЛАЗМЫ

В ходе исследования с помощью ленгмюровского зонда были определены концентрация и электронная температура плазмы ВЧ-разряда, поддерживаемого в различных газовых смесях. Зонд представлял собой вольфрамовую нить, вставленную в керамическую трубку, размещенную в межэлектродном зазоре. Конструкция зонда схематически изображена на рис. 2.13 (а).

Схема измерений с ленгмюровским зондом представлена на рис. 2.13 (б). Потенциал зонда U_{Lp} формировался из двух составляющих U_1 и U_2 . Потенциал U_1 представлял периодически изменяющийся с частотой 10 Гц сигнал пилообразной формы амплитудой до ± 50 В. Этот сигнал формировался посредством генератора сигналов специальной формы ГССФ и усилителя У1. С помощью дополнительного блока питания БП, напряжение на выходе которого U_2 плавно регулировалось в диапазоне $\pm 0-300$ В, можно было смещать «ноль» пилообразного напряжения U_1 .

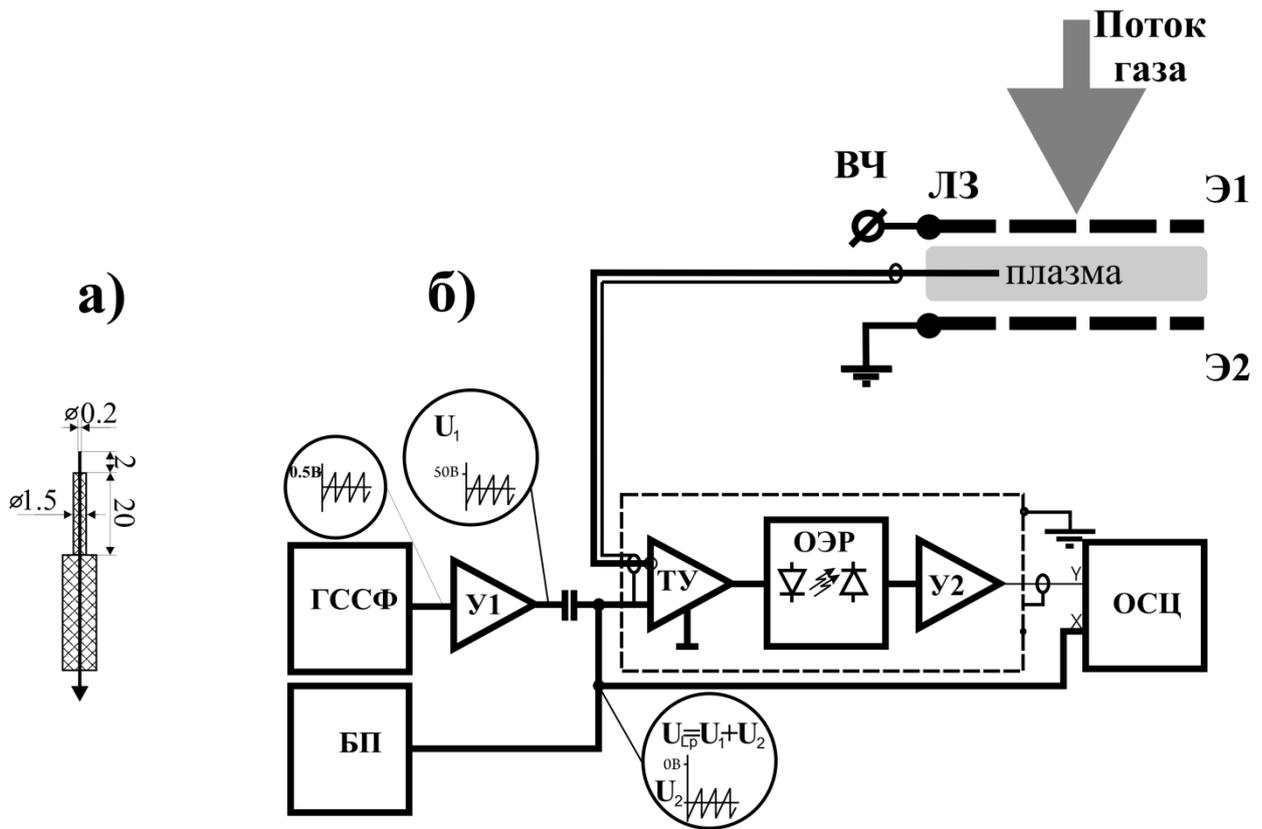


Рис. 2.13 – Конструкция ленгмюровского зонда (а) и схема измерений параметров плазмы с помощью ленгмюровского зонда (б); Э1, Э2 – плоскопараллельные электроды; ЛЗ – ленгмюровский зонд; ТУ – трансимпедансный усилитель; ОЭР – оптоэлектронная развязка; ГССФ – генератор сигналов; У1, У2 – усилители; ОСЦ – осциллограф; БП – дополнительный блок питания

Ток зонда поступал на вход трансимпедансного усилителя ТУ. Локальная «земля» и вход трансимпедансного усилителя смещался относительно «измерительной земли» на потенциал зонда $U_{Lp} = U_1 + U_2$, и мог варьироваться в пределах от -350 до +350 В. Сигнал с выхода трансимпедансного усилителя, соответствующий собираемому зондом току, поступал на канал «У» осциллографа через гальваническую оптоэлектронную развязку ОЭР и усилитель У2 и регистрировался относительно «измерительной земли». Моментальное значение потенциала U_{Lp} измерялось с помощью осциллографа ОСЦ так же относительно «измерительной земли» (канал «Х»).

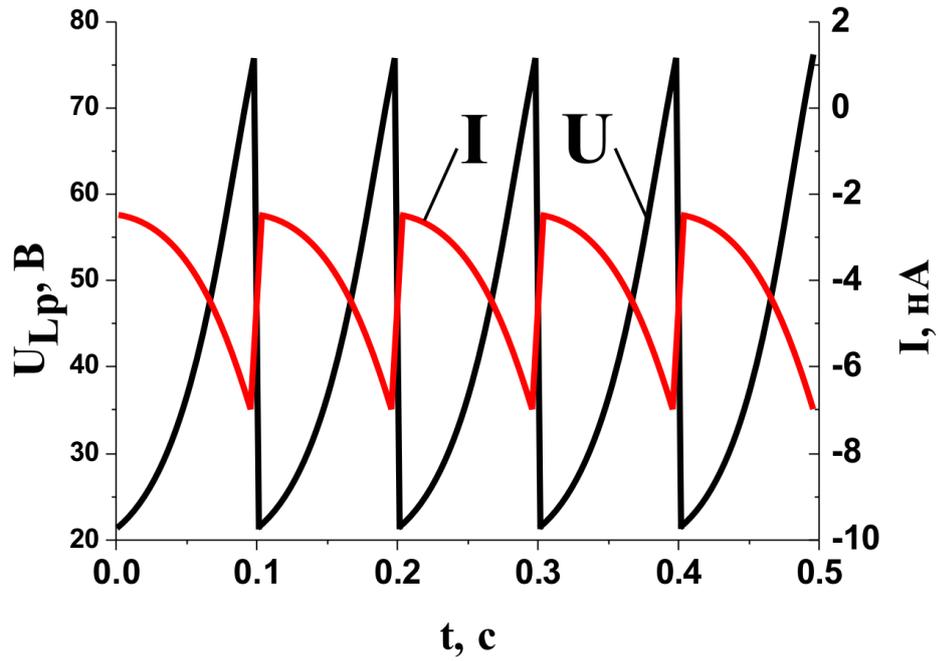


Рис. 2.14 – Пример осциллограммы тока и напряжения смещения Ленгмюровского зонда

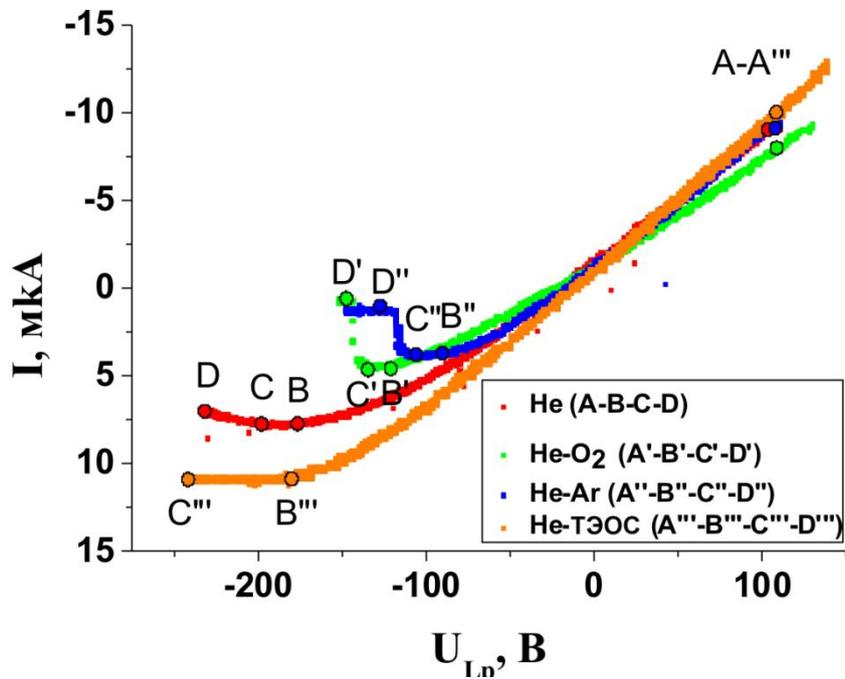


Рис. 2.15 – Вольтамперные характеристики Ленгмюровского зонда для разных газовых смесей.

Таким образом, осциллограф записывал вольтамперную характеристику (ВАХ) ленгмюровского зонда, регистрируемую прибором с частотой, задаваемой генератором сигналов (рис. 2.14). Это позволяло в ходе одного измерения получать сразу серию (порядка сотен) зондовых характеристик.

Из осциллограмм регистрируемого тока и напряжения были получены зависимости тока I от приложенного напряжения смещения U_{Lp} для He, газовых смесей He–Ar, He–O₂ и реакционной системы He–ТЭОС. ВАХ ленгмюровского зонда представлены на рис. 2.15.

В общем случае полученные зависимости можно условно разбить на три участка: участок [AB] – возрастающую, [BC] – горизонтальную и [CD] – ниспадающую часть зависимости. Ниже приведен оценочный анализ полученных результатов.

Ионная часть зондовой характеристики

Зондовые характеристики были получены с помощью цилиндрического зонда. Длина которого l была много больше его радиуса a . Пренебрегая малой добавкой ионного тока попадающего на торец зонда, полный ионный ток через цилиндрическую поверхность, согласно [181], есть (2.19):

$$i_+ = se \left(D_+ + \mu_+ \frac{kT_e}{e} \right) \frac{dn}{dr}, \quad (2.19)$$

где s – площадь боковой поверхности цилиндрического слоя, l – длина цилиндрического слоя, μ_+ – подвижность ионов, e – заряд электрона, k – постоянная Больцмана, T_e – температура электронов, n – концентрация носителей заряда, r – радиус, D_+ – коэффициент диффузии ионов.

Измерения проводились в неравновесной плазме, где $T_e \gg T_i$, дрейфовая составляющая ионного потока, пропорциональная второму слагаемому в (2.19), в $T_e/T_i \gg 1$ раз больше диффузионной составляющей. Соответственно, опуская малое слагаемое D_+ , получим (2.20):

$$i_+ \approx se\mu_+ \frac{kT_e}{e} \frac{dn}{dr} = \pi r^2 l e \mu_+ \frac{kT_e}{e} \frac{dn}{dr}, \quad (2.20)$$

В стационарных условиях в области плазмы, возмущенной зондом, $i_+ \approx const$. Проинтегрировав (2.20), получим распределение зарядов в слое (2.21), который при $r \rightarrow \infty$ переходит в невозмущенную плазму, где концентрация зарядов $n \rightarrow n_0$:

$$n = n_0 \left(1 - \frac{R}{r} \right), \quad R = \frac{i_+}{\pi e l \mu_+ n_0 \left(\frac{kT_e}{e} \right)} \quad (2.21)$$

Радиус R , соответствует границе слоя пространственного заряда, которым зонд отделен от квазинейтральной плазмы.

При росте отрицательного потенциала зонда $|U_{Lp}|$ увеличивается слой положительного пространственного заряда $h=R-a$ (a – радиус зонда), и, согласно (2.21), возрастает ионный ток i_+ . Однако при высоком давлении толщина слоя h , которая характеризуется радиусом Дебая λ_D , мала по сравнению с радиусом зонда a . В этом случае $R \approx a$, ионный ток не зависит от радиуса, и величина i_+ представляет собой ионный ток насыщения i_{s+} (участок [BC] рис. 2.15) (2.22):

$$i_{s+} = e\mu_+ n_0 s_{Lp} \left(\frac{kT_e}{e} \right) \frac{1}{a}, \quad (2.22)$$

где $s_{Lp} = \pi a^2 l_{Lp}$ – площадь, a – радиус, l_{Lp} – длина ленгмюровского зонда.

Ниспадающая часть ВАХ ленгмюровского зонда (рис. 2.15 участок [CD]) может быть связана с вторичными процессами на поверхности зонда. В общем случае, эмиссия электронов с поверхности зонда может быть вызвана ионным ударом, фотоэмиссией или эмиссией, обусловленной высвечиванием (девозбуждением) метастабильных атомов [234]. В инертных газах наиболее существенен ток эмиссии электронов под действием метастабильных атомов, обладающих высоким потенциалом возбуждения [235, 236]. В [202, 237, 238] подробно рассмотрены механизмы возможных реакций при разряде в гелии при атмосферном давлении с температурой электронов $T_e=4,5$ эВ. Приведенные

экспериментальные данные и результаты численного анализа показывают, что ниспадающие участки ионной части ВАХ, подобные изображенным на рис. 2.15, обусловлены девозбуждением метастабильных атомов гелия.

Электронная часть зондовой характеристики

Получить полную электронную часть зондовой характеристики, вплоть до электронного тока насыщения, в ходе измерений не удалось. Это могло быть связано с искажением потенциала плазмы в результате перераспределения токов. Кроме того, исходя из условий проводимого эксперимента, нельзя сделать предположение о максвеловском распределении электронов по энергиям. Соответственно, при обработке результатов, использование формулы Ленгмюра для электронного тока в виде: $i_e = i_{e0} \exp\left(\frac{e\varphi}{kT_e}\right)$, где i_{e0} – тепловой ток электронов, не позволяет правильно определить электронную температуру.

В [202] для интерпретации данных, полученных для плазмы атмосферного давления с помощью ленгмюровского зонда, предложено использовать аппроксимационную формулу 2.23 для произвольного отношения радиуса зонда к Дебаевскому радиусу:

$$i = \frac{i_{e0}}{0.87 + 0.13 \exp\left(-\frac{e}{kT_e B} \varphi\right)} \cdot \exp\left(\frac{e}{kT_e A} \varphi\right), \quad (2.23)$$

i_{e0} - тепловой ток электронов, А и В – некоторые параметры, φ - потенциал зонда относительно невозмущенной плазмы: $\varphi = U_{Lp} - U_0$, где, U_{Lp} – потенциал зонда относительно опорного электрода, U_0 потенциал невозмущенной плазмой относительно опорного электрода.

Тепловой электронный ток i_{e0} определяется по ур. 2.24:

$$i_{e0} = es_{Lp} \frac{n_e v_{e,th}}{4} \left(\frac{4\lambda_D}{3a} \right), \quad (2.24)$$

где тепловая скорость электронов дана в виде: $v_{t,th} = \sqrt{\frac{8kT_e}{\pi m_e}}$, m_e – масса электрона. Радиус Дебая (2.25):

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k T_e}{n_0 e^2}} \quad (2.25)$$

Параметры А и В в формуле (2.23) связывают радиус зонда и Дебаевский радиус следующим образом (2.26) [202]:

$$A = 23.65 - 5.78 \log\left(\frac{a}{\lambda_D}\right) \text{ и } B = 2.19 - 0.154 \log\left(\frac{a}{\lambda_D}\right), \quad (2.26)$$

ε_0 - электрическая постоянная.

Измеряемая на опыте разность потенциалов между зондом и опорным (в нашем случае «земляным») электродом (2.27):

$$U_{Lp} = \varphi + U_0, \quad (2.27)$$

В области положительных потенциалов зонда больших плавающего $U_{Lp} > U_f$ выражение в знаменателе первого множителя (2.23) близко к единице и значительные изменение электронного тока определяются в основном экспонентой второго множителя. Равенство (2.23) можно записать следующим образом (2.28):

$$i_e \approx i_{e0} \exp\left(\frac{\varphi}{AT_e}\right), \quad (2.28)$$

Полный ток, собираемый зондом, включает в себя как электронную, так и ионную компоненты: $I = i_+ + i_-$. Для уменьшения влияния ионного тока на этом участке при расчете величины электронной температуры можно воспользоваться методом первой производной зондового тока по потенциалу [239].

Идея метода состоит в том, что в области, где электронный ток изменяется гораздо быстрее, чем ионный, $\frac{\partial i_+}{\partial U_{Lp}} \ll \frac{\partial i_e}{\partial U_{Lp}}$. Следовательно, для определения

температуры электронов имеет смысл рассматривать зависимость логарифма первой производной зондового тока, а не самого тока, от напряжения.

Эксперимент дает непосредственно зависимость полного тока i от разности потенциалов U_{Lp} между опорным электродом и зондом. С учетом (2.27), следует, что $\frac{di}{dU_{Lp}} = \frac{di}{d\phi}$. Тогда, полагая, $\frac{\partial i}{\partial U_{Lp}} \approx \frac{\partial i_e}{\partial U_{Lp}}$, и используя выражение (2.28) получаем (2.29):

$$\ln \frac{\partial i}{\partial U_{Lp}} = const + \frac{e}{kT_e A} U_{Lp} = const + \frac{1}{Z} U_{Lp} \quad (2.29)$$

где $Z = \frac{kT_e}{e} A$.

Таким образом, из наклона прямолинейного участка зависимости $\ln \frac{\partial i}{\partial U_{Lp}}$ от U_{Lp} можно определить электронную температуру с точностью до параметра A .

Вычисление концентрации носителей и электронной температуры

Вычисления концентрации носителей и электронной температуры производились с помощью итерационной процедуры, алгоритм которой представлен на рис. 2.16.

Шаг 1. Задавались начальные номера шагов итераций i и j . В процессе счета их значения менялись в пределах $i = 0, 1, 2, \dots, n$, $j = 0, 1, 2, \dots, m$. Предполагаемая начальная ошибка σ задавалась равной 1. Задавалась электронная температура начального шага итерации. Выбиралось произвольное значение температуры, заведомо меньшее ожидаемой (например, 0,5 эВ).

Шаг 2. Последовательно вычислялись концентрация носителей, радиус Дебая и значение коэффициента A .

Для вычисления концентрации носителей использовалась формула (2.22). Ионный ток насыщения определялся по горизонтальной [BC] части ВАХ (рис. 2.15).

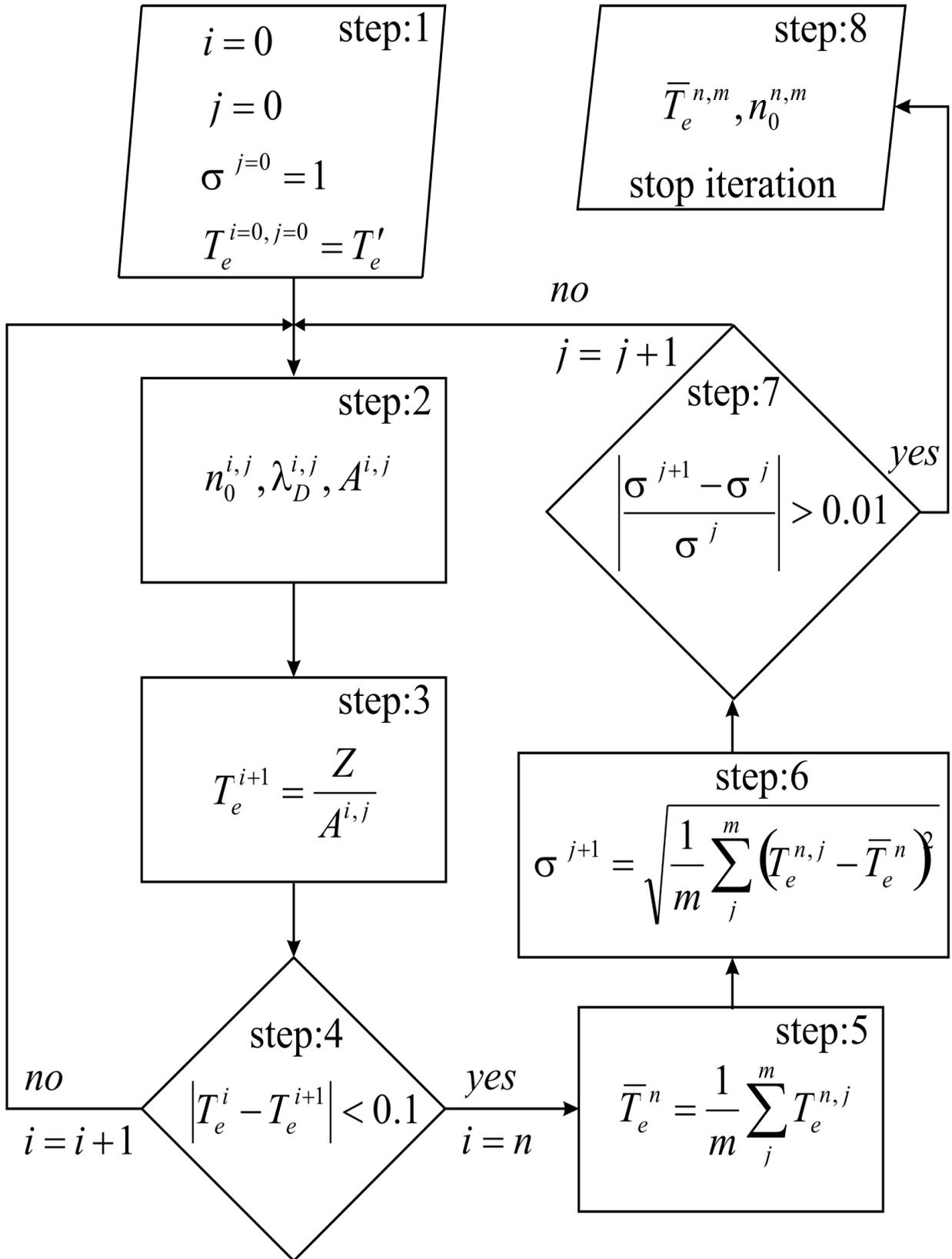


Рис. 2.16 – Алгоритм итерационной процедуры вычисления концентрации носителей и электронной температуры

Входящие в выражение (2.22) значение подвижности для положительных ионов были получены в первом приближении Чепмена – Энского, согласно которому [211] можно получить выражение 2.30 для подвижности ионов в собственном газе с учетом эффекта перезарядки:

$$\mu_+ = \frac{3\sqrt{\pi} \cdot e}{16 \lambda_+ \sqrt{2kTm}}, \quad (2.30)$$

где T , m – температура и масса гелия.

Длина пробега иона гелия в собственном газе λ_+ определяемая эффектом перезарядки (2.31):

$$\lambda_+ = \frac{1}{N\sigma_{res}}, \quad (2.31)$$

где N – концентрация газа, σ_{res} – сечение резонансной перезарядки.

Сечение резонансной перезарядки для гелия в условии малого поля с высокой точностью описывается аппроксимацией 2.32, предложенной в [240]:

$$\sigma_{res}(\varepsilon) = \sigma_{res}(\varepsilon_1) [1 + a \ln(\varepsilon_1/\varepsilon)]^2, \quad (2.32)$$

где $\sigma_{res}(\varepsilon)$ – сечения резонансной перезарядки для энергии иона ε , a – константа. При $\varepsilon_1 = 1 \text{ ЭВ}$, $\sigma_{res}(\varepsilon_1) = 27,9 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$, $a = 0,0557$.

Тогда для гелия при комнатной температуре: $\sigma_{res} \approx 4 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$, подвижность ионов гелия в гелии составляла: $\mu_{\text{He}^+ - \text{He}} = 5,7 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

Радиус Дебая определялся по формуле (2.25), коэффициент A - как показано в (2.26).

Шаг 3. Из наклона прямолинейного участка зависимости $\ln \frac{\partial i}{\partial U_{Lp}}$ от U_{Lp} электронной части [АВ] ВАХ (рис. 2.15) определялось значение параметра Z . Посредством полученного Z и вычисленного на шаге 2 значения коэффициента A определялось новое значение электронной температуры.

Шаг 4. Определялась область сходимости решения. Сравнивалось полученное значение электронной температуры со значением температуры

предыдущей итерации. Точность сравнения была задана 0,1. Это было необходимо, т.к. электронная температура первой иницирующей итерации задавалась произвольно и, в общем случае, лежала вне области сходимости решения. При невыполнении этого условия итерации повторялись. В случае выполнения происходил переход к шагу 5.

Шаг 5. Вычислялось среднее значение электронной температуры в области схождения решения.

Шаг 6. Вычислялась среднее квадратичное отклонение.

Шаг 7. Сравнивалось среднее квадратичное отклонение двух последовательных итераций. В случае выполнения условия $\left| \frac{\sigma^{j+1} - \sigma^j}{\sigma^j} \right| \leq 0.01$ счет прекращался (переход к шагу 8). При невыполнении условия, итерация повторялась.

Для используемых условий были получены значения электронной температуры T_e и концентрации электронов n_e (таблица 2.2). Полученные значения электронной температуры близки к данным, полученным в [202, 237, 238]. Значения концентраций электронов оказались завышенными, как относительно данных, приведенных в [202, 237, 238], так и относительно значений, полученных нами в ПП. 2.2. Это может быть связано с неучтенной эмиссионной компонентой отрицательной ветви ВАХ ленгмюровского зонда, обусловленной девозбуждением метастабильных атомов гелия [239]. Как показано в [237, 238], такой ток может быть на два порядка выше, чем собираемый ионный ток. Кроме того, не учитывались рекомбинационные явления, связанные с наличием отрицательных ионов, которые считались маловероятными [210].

Однако для дальнейшего рассмотрения возможная ошибка в определении концентрации плазмы вносит не значительную погрешность, т.к. искомые величины имеют слабую функциональную зависимость от концентрации. Тем не менее, для увеличения точности оценок, в дальнейшем использовались значения концентрации, полученные в ПП. 2.2, таблице 2.1

Таблица 2.2

Параметры газоразрядной плазмы для разных газовых смесей

Газовая смесь	T_e , эВ	n_e , см ⁻³	U_0 , В
He	4,78	$1,4 \cdot 10^{13}$	21,95
He-O ₂	6,09	$6,4 \cdot 10^{12}$	27,16
He-Ar	2,66	$1,31 \cdot 10^{13}$	7,45
He-ТЭОС	2,49	$3,84 \cdot 10^{13}$	10,03

Потенциал плазмы

Определение абсолютного значения потенциала плотной плазмы - задача не простая, но оценку можно сделать, предполагая, что выражение (2.28) верно вплоть до значения плавающего потенциала. Это выражение описывает электронный ток при отрицательном потенциале зонда относительно невозмущенной плазмы. Ионный ток определяется формулой (2.22). Приравнявая эти выражения, найдем отрицательный потенциал зонда относительно невозмущенной плазмы 2.33, который соответствует отсутствию тока на зонд [181].

$$\varphi_f = -\frac{AkT_e}{e} \ln \left[\frac{8}{3\pi} \left(\frac{m_+}{m_e} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{T}{T_e} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\lambda_D}{\lambda_+} \right], \quad (2.33)$$

где, подвижность μ_+ выражена через длину пробега [141] $\mu_+ = \frac{e\lambda_+}{m_+\bar{v}_+}$, и

$\bar{v}_+ = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_+}}$ – средняя тепловая скорость иона.

Разность потенциалов между невозмущенной плазмой и зондом будет (2.34):

$$U_0 = U_{Lp} - \varphi = U_{Lp}|_{I=0} - \varphi_f = U_{Lp}|_{I=0} + \frac{AkT_e}{e} \ln \left[\frac{8}{3\pi} \left(\frac{m_+}{m_e} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{T}{T_e} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\lambda_D}{\lambda_+} \right] \quad (2.34)$$

Полученные для рассматриваемых условий эксперимента значения потенциала плазмы U_0 , для используемых газовых смесей, приведены в таблице 2.2.

2.5 РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ВНЕ РАЗРЯДНОГО ПРОМЕЖУТКА

Для определения концентрации ионов и распределения потенциала вне области разряда (в пространстве между нижним (заземленным) электродом и подложкой) было проведено измерение электрического тока I , переносимого ионами из разрядного промежутка. Оно осуществлялось с помощью специального выносного зонда (рис. 2.17), располагающегося вдоль оси реактора, радиусом 3 мм, помещенного в полусферический сетчатый экран с ячейкой 0,7x0,7 мм (прозрачность сетки 90 %), выполненный из нержавеющей стали. Радиус полусферы составлял 7 мм. Зонд, расположенный на торцевой поверхности металлической трубки, вводился в реактор вместо столика через уплотнение Вильсона (рис. 2.1 ПП 2.1). Расстояние от заземленного электрода до зонда варьировалась от 5 до 80 мм.

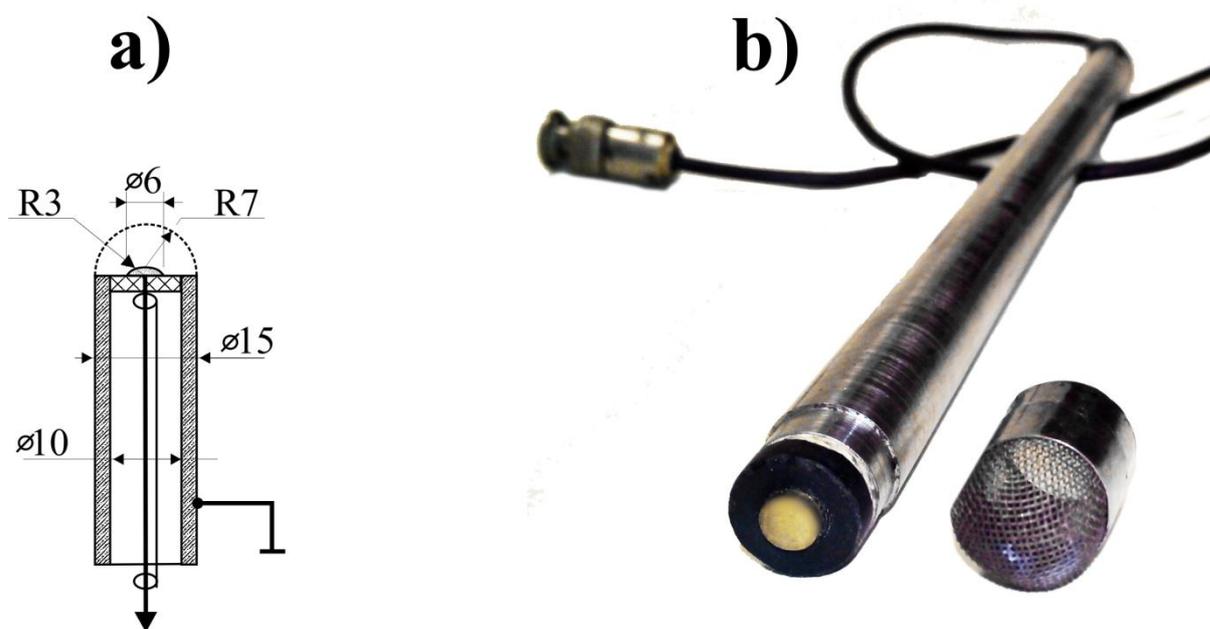


Рис. 2.17 – Схематическое изображение конструкции выносного зонда (а), фотография выносного зонда со снятым сетчатым экраном (б)

Схема измерений с выносным зондом ВЗ представлена на рис. 2.18. Потенциал выносного зонда U_{ext} представлял собой изменяющийся с частотой 10 Гц сигнал пилообразной формы, амплитудой до ± 50 В. Этот сигнал формировался посредством генератора сигналов специальной формы ГССФ и усилителя У1. Ток зонда поступал на вход трансимпедансного усилителя ТУ.

Локальная «земля» и вход трансимпедансного усилителя смещались относительно «измерительной земли» на потенциал выносного зонда U_{ext} .

Сигнал с выхода трансимпедансного усилителя, соответствующий собираемому зондом току I , поступал на канал «Y» осциллографа через гальваническую оптоэлектронную развязку ОЭР и усилитель У2 и регистрировался относительно «измерительной земли».

Моментальное значение потенциала U_{ext} измерялось с помощью осциллографа ОСЦ относительно «измерительной земли» (канал «X»). Таким образом, осциллограф записывал вольтамперную характеристику зонда, регистрируемую прибором с частотой, задаваемой генератором сигналов.

Примеры осциллограммы тока I , напряжения смещения U_{ext} и вольтамперной характеристики выносного зонда приведены на рис.2.19.

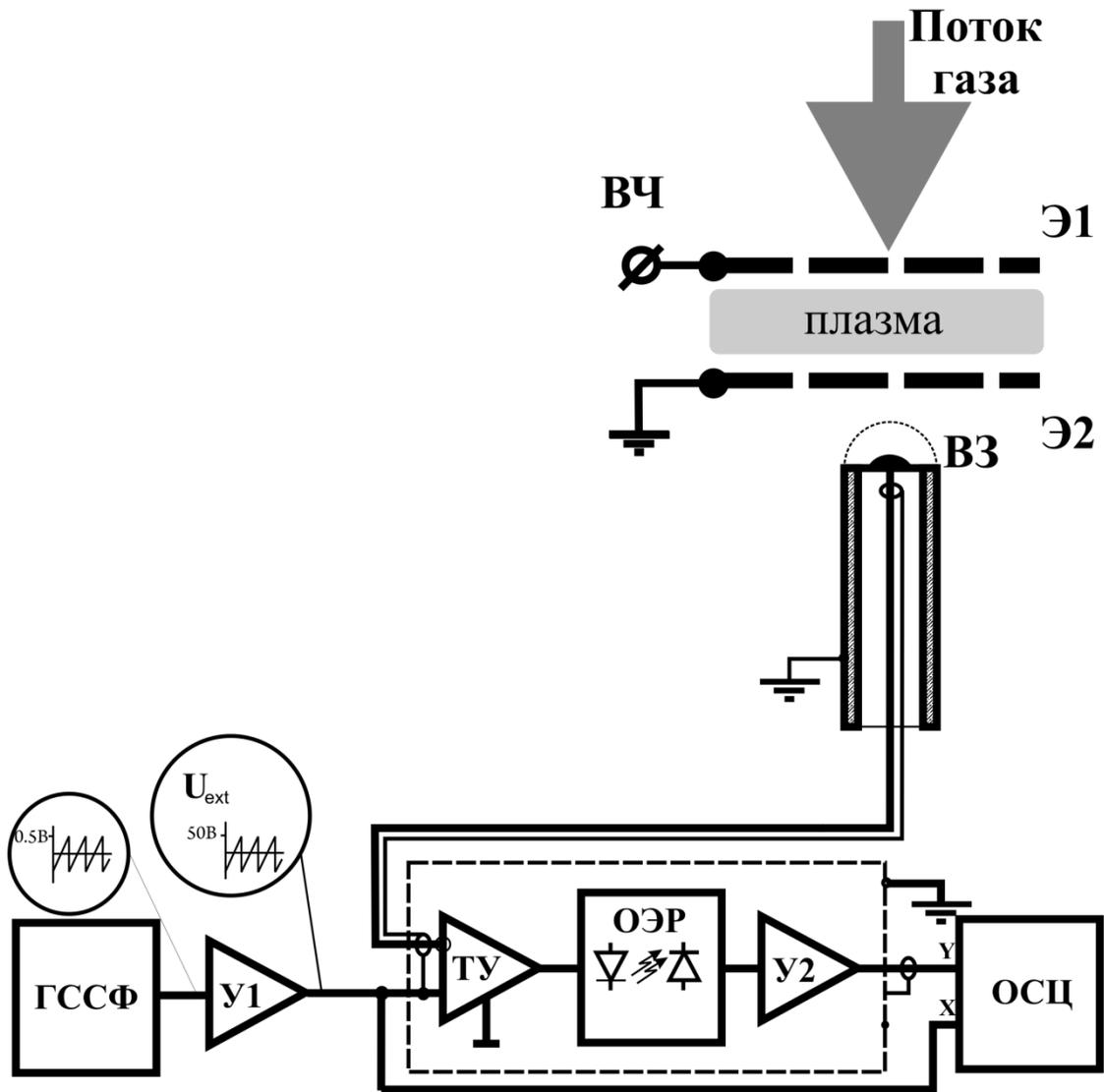


Рис. 2.18 – Схема измерения электрического тока I с помощью выносного зонда: Э1, Э2 – плоскопараллельные электроды; ВЗ – выносной зонд; ТУ – трансимпедансный усилитель; ОЭР – оптоэлектронная развязка; У1 и У2 – усилители; ГССФ – генератор сигналов специальной формы; ОСЦ – осциллограф

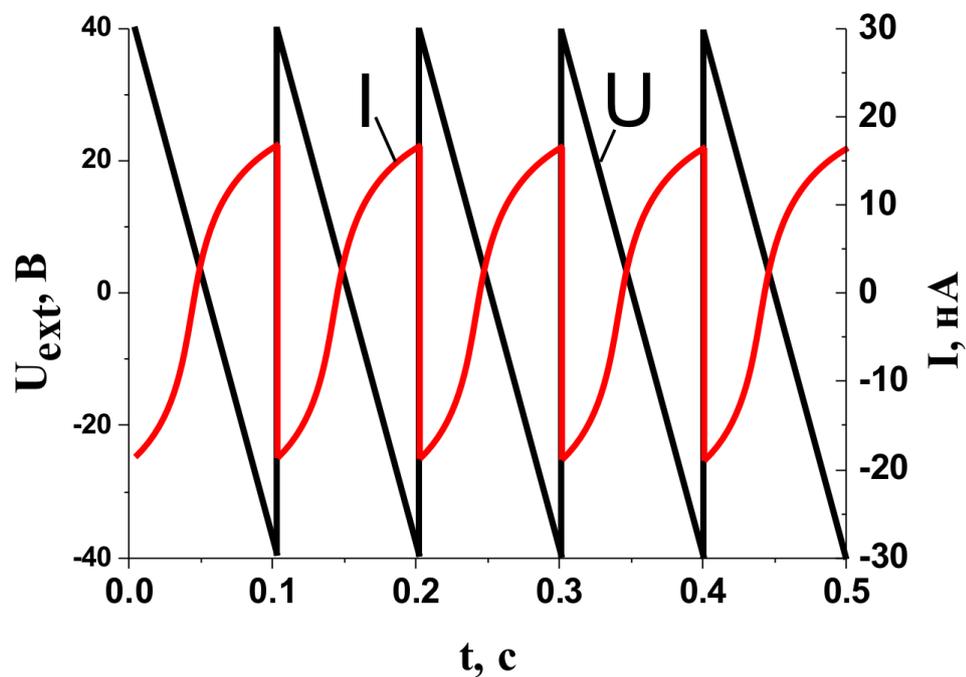


Рис. 2.19 – Пример осциллограммы тока I и напряжения смещения выносного зонда U_{ext}

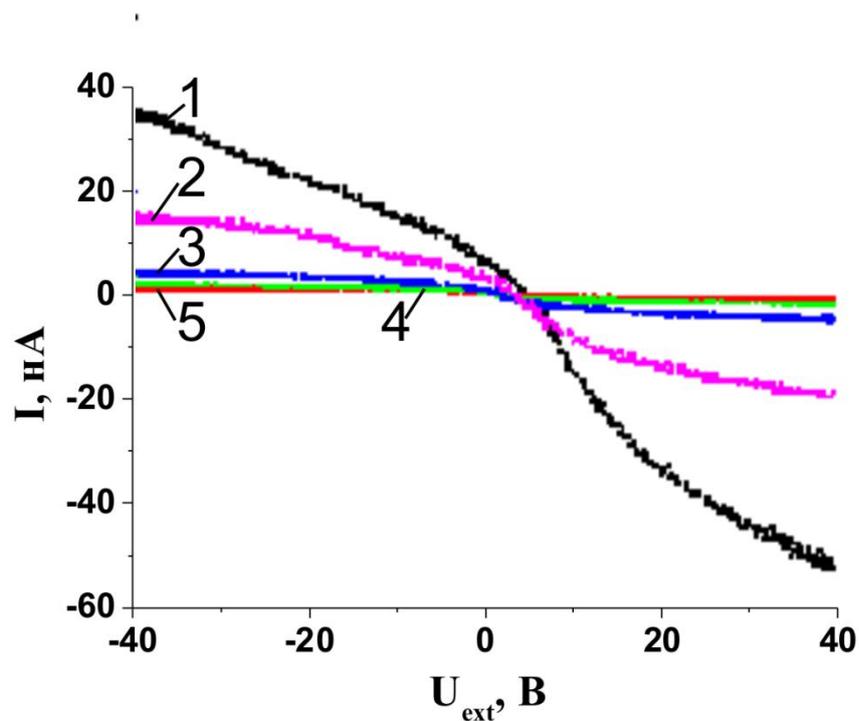


Рис. 2.20 – ВАХ, полученные с помощью выносного зонда на разных расстояниях d в случае использования чистого гелия: 1– расстояние между зондом и заземленным электродом 1 см; 2 – 2 см; 3 – 4 см; 4 – 6 см; 5 – 8 см

С помощью выносного зонда были получены зависимости ионного тока I от приложенного напряжения смещения U_{ext} для He, газовых смесей He–Ar, He–O₂ и реакционной системы He–ТЭОС на разных расстояниях d от разрядного промежутка. Примеры полученных характеристик при использовании чистого гелия представлены на рис. 2.20. Для других газовых смесей вид характеристик был сходным.

Концентрация ионов вне разрядного промежутка

Рассмотрим баланс основных токов, схематически изображенных на рис. 2.21, вносящих вклад в измеряемый зондом ток I . В область, ограниченную полусферическим экраном, ионы могут переноситься потоком газа Q и диффузией сквозь экран. Ионы из области, ограниченной экраном, удаляются за счет дрейфа в электрическом поле, созданном разностью потенциалов между зондом и экраном.

Рассмотрение ведется в предположении, что положительный ток обусловлен ионами гелия He^+ , а отрицательный – ионами кислорода O_2^- , образующимися в результате присоединения низкоэнергетичных электронов к молекулам примесного кислорода [210].

На предварительном этапе исследований было доказано, что отрицательный ток на зонд был обусловлен именно ионами, а не электронами. Оценка подвижности отрицательно заряженных частиц проводилась по времени отклика отрицательного тока на импульс положительного напряжения с коротким фронтом. Подвижность, оцененная таким образом, составляла единицы $см^2/Вс$, что примерно на три порядка меньше подвижности электронов в этих условиях [241].

Удаление ионов из объема, ограниченного полусферическим экраном радиуса R_l (рис. 2.21), обусловлено дрейфовым током ионов j_{dr} на зонд (2.35):

$$j_{dr} = \pm q n_{\pm} \mu_{\pm} E, \quad (2.35)$$

где q – заряд переносимый ионами, n – концентрация положительных или отрицательных ионов, μ – подвижность положительных или отрицательных ионов, E – напряженность электрического поля в объеме, ограниченном экраном, описываемая как напряженность поля полусферического конденсатора (2.36):

$$E = \frac{\pm U_{ext}}{R_1 - R_2} \frac{R_1 R_2}{r^2}, \quad (2.36)$$

где U_{ext} – разность потенциалов между экраном и зондом, R_1 – радиус внешней полусферы (экрана), R_2 – радиус внутренней полусферы (зонда), $r \in [R_2, R_1]$.

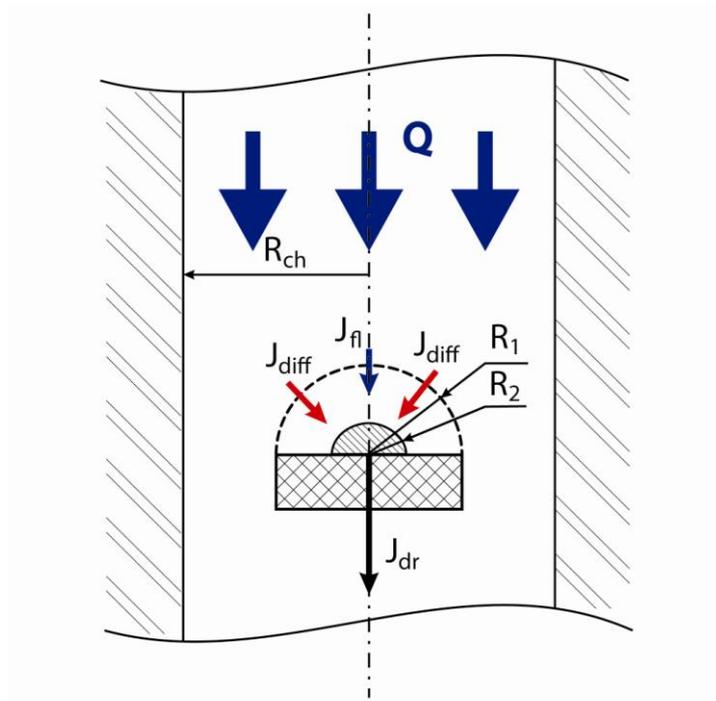


Рис. 2.21 – Схематическое представление токов вблизи зонда: Q – объемный расход газа, j_{dr} – дрейфовый ток ионов, j_{diff} – диффузионный ток, j_{fl} – тока определяемый переносом ионов потоком газа, R_1 – радиус сетчатого экрана, R_2 – радиус зонда, R_{ch} – радиус реактора

Таким образом, выражение для дрейфового тока на зонд будет выглядеть следующим образом (2.37):

$$j_{dr} \approx \pm q \mu_{\pm} n_{\pm} \frac{U_{ext}}{R_1 - R_2} \frac{R_1}{R_2}. \quad (2.37)$$

Рассмотрим возможные механизмы поступления ионов в область, ограниченную полусферическим экраном. Первый канал переноса ионов в данную область – диффузией сквозь экран. В предположении малой концентрации носителей заряда можно пренебречь амбиполярной диффузией, тогда диффузионный ток j_{diff} будет равен (2.38):

$$j_{diff} = \pm q D_{\pm} \frac{dn_{\pm}}{dx}, \quad (2.38)$$

где D_{\pm} – коэффициент диффузии положительных и отрицательных ионов, описываемый выражением (2.39) с учетом (2.40):

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda_{\pm} = \frac{1}{q} \mu_{\pm} (kT), \quad (2.39)$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}, \quad (2.40)$$

где \bar{v} – средняя тепловая скорость, λ_{\pm} – длина свободного пробега положительных или отрицательных ионов, k – постоянная Больцмана, T – температура газа, m – масса молекулы.

Подставив выражения (2.39) и (2.40) в (2.38), получим (2.41):

$$j_{diff} \approx \pm \mu_{\pm} (kT) \frac{n_{\pm}}{R_1 - R_2}. \quad (2.41)$$

Рассмотрим следующий канал поступления ионов в область, ограниченную полусферическим экраном – перенос потоком газа. Плотность тока j_{fl} , определяемая переносом частиц потоком газа, может быть описана следующим образом (2.42):

$$j_{fl} = \pm q n_{\pm} v_{fl} \frac{S_{scr\perp}}{S_{ch}}, \quad (2.42)$$

$$v_{fl} = \frac{Q}{S_{ch}}, \quad (2.43)$$

где v_{fl} – скорость потока, $S_{scr\perp}$ – площадь поперечного (к направлению потока) сечения экрана, S_{ch} – площадь поперечного сечения внутреннего объема реактора.

Совместив выражения (2.42) и (2.43), получим (2.44):

$$j_{fl} = \pm q n_{\pm} Q \frac{S_{scr\perp}}{S_{ch}^2} \quad (2.44)$$

Оценим вклад различных компонент ионного тока. Рассмотрим соотношение диффузионного тока и тока, определяемого переносом ионов потоком газа (2.45):

$$\frac{j_{fl}}{j_{diff}} = \frac{\pm q n_{\pm} Q \frac{S_{scr\perp}}{S_{ch}^2}}{\pm \mu_{\pm}(kT) \frac{n_{\pm}}{R_1 - R_2}} = \frac{\pm q Q}{\mu_{\pm}(kT)} \frac{R_1 - R_2}{S_{ch}} \frac{S_{scr\perp}}{S_{ch}}. \quad (2.45)$$

Значение подвижности ионов гелия, входящее в приведенные выше выражения, согласно расчетам приведенным в ПП. 2.4, составляло $\mu_{He^+ - He} = 5,7$ см²/(В·с).

Для оценки подвижности ионов кислорода O_2^- было использовано выражение (2.46) с чисто поляризационным сечением [210]:

$$\mu_i = \frac{36\sqrt{1 + m/m_i}}{\sqrt{(b/a_0^3)Ap}}, \quad (2.46)$$

где A – молярная масса газа, p – давление газа, m/m_i – соотношение масс атома и иона, α/a_0 – поляризуемость молекул в основном состоянии α , отнесенная к борновскому радиусу a_0 .

Рассчитанное по этому уравнению значение подвижности ионов кислорода O_2^- в атмосфере гелия составляло $\mu_{O_2^- - He} = 5,86$ см²/(В·с).

Для найденных подвижностей соотношение токов будет равно (2.47):

$$\frac{j_{fl}}{j_{diff}} \approx 10^{-1}. \quad (2.47)$$

Таким образом, ток ионов в объеме пространства, ограниченный экраном и связанный с переносом частиц потоком газа, является незначительным по сравнению с диффузионным.

Рассмотрим соотношение дрейфового и диффузионных токов (2.48):

$$\frac{i_{dr}}{i_{diff}} = \frac{\pm q\mu_{\pm}n_{\pm} \frac{U_{ext}}{R_1 - R_2} \frac{R_1}{R_2}}{\pm \mu_{\pm}(kT) \frac{n_{\pm}}{R_1 - R_2}} \approx \frac{q}{kT} \frac{R_1}{R_2} U \approx 10^2 \cdot U_{ext}. \quad (2.48)$$

Выполненные оценки показывают, что дрейфовый ионный ток должен ограничиваться диффузией и переходить в насыщение при малых напряжениях смещения. Однако участок насыщения на полученных вольтамперных характеристиках не наблюдался Рис. 2.20. Такой характер зависимостей однозначно указывает на то, что концентрация ионов в объеме велика, и необходимо учитывать коллективные явления. В области выносного зонда существует термализованная плазма, положительные и отрицательные заряды в которой обусловлены ионами. Тогда вблизи зонда должна формироваться область пространственного заряда, ограничивающая ток в соответствии с законом Чайлда – Ленгмюра для заряженных частиц в газе [243, 244]. Максимальная плотность инжектированного ионного тока из области разряда сквозь сетку будет равна (2.49):

$$j = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \mu_{+} \frac{U_0^2}{Z^3}, \quad (2.49)$$

где ε_0 – диэлектрическая постоянная, U_0 – потенциал плазмы, Z – расстояние, к которому приложено напряжение смещения.

Считая, что толщина приэлектродного слоя много меньше радиуса зонда, можно считать пространственный заряд квазиплоским. Тогда ионный ток на зонд будет описан выражением (2.50):

$$i_{\pm} = \pm js = \pm \frac{9}{8} \varepsilon_0 \mu_{\pm} \frac{U_{ext}^2}{Z^3} s, \quad (2.50)$$

где s – площадь зонда.

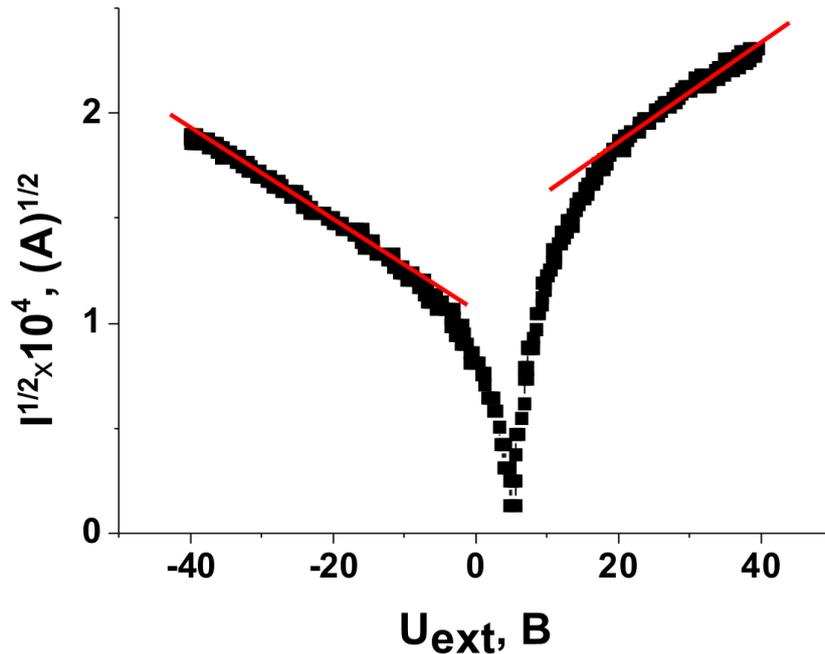


Рис. 2.22 – График зависимости тока зонда I в степени $\frac{1}{2}$ от напряжения смещения U_{ext}

Перепишем в виде (2.51):

$$i_{\pm}^{\frac{1}{2}} = \pm \frac{3\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{\varepsilon_0 \mu_{\pm} R_2^2}{Z^3} \right)^{\frac{1}{2}} U_{ext}. \quad (2.51)$$

Множитель перед напряжением смещения определяет наклон прямой на графике зависимости, построенной в координатах $i^{1/2} = f(U_{ext})$ (рис. 2.22).

Из рис. 2.22 видно, что в области десятков вольт положительного и отрицательного напряжения график модуля тока в степени $\frac{1}{2}$ имеет линейные участки. Можно предположить, что в диапазоне напряжений смещения $|U_{ext}| = 20 - 40$ В толщина слоя пространственного заряда изменяется слабо. Из наклона прямых участков графика, представленного на рис. 2.22, можно также оценить размер слоя пространственного заряда Z (2.52):

$$Z = \sqrt[3]{\frac{9}{8} \pi \frac{\varepsilon_0 \mu R_1^2}{\left(\frac{d(i^{1/2})}{dU_{ext}} \right)^2}} \approx 3.42 \text{ mm} \quad (2.52)$$

Полученное значение с приемлемой точностью совпадает с расстоянием $(R_1 - R_2)$, к которому приложено напряжение U_{ext} . Это означает, что сделанные предположения об ограничении тока дрейфа пространственным зарядом ионов и малой толщине слоя пространственного заряда являются верными.

Характерным масштабом толщины слоя пространственного заряда является длина Дебая, однако поле проникает значительно дальше. Как показано в работе [242], длина Дебая и толщина слоя пространственного заряда соотносятся как (2.53, 2.54):

$$Z = \lambda_{Di} \left(\frac{eU_{ext}}{kT_i} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.53)$$

$$\lambda_{Di} = \left(\frac{\varepsilon_0 kT_i}{4\pi e^2 n_{\pm}} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.54)$$

где λ_{Di} – длина Дебая ионной плазмы, T_i – температура ионов.

На участках графика (рис. 2.22), близких к прямолинейным, напряжение зонда изменялось примерно в два раза, следовательно, толщина слоя пространственного заряда варьировалась не более, чем в $\sqrt{2}$ раз.

Из наклона прямолинейных участков вольтамперных характеристик выносного зонда, построенных в координатах $i^{1/2} = f(U_{ext})$ была получена приблизительная оценка концентрации ионов с использованием выражения (2.53). Результаты определения концентраций положительных и отрицательных ионов вдоль оси экспериментального реактора в области позади разрядного промежутка, в случае использования различных газовых смесей, приведены на рис. 2.23.

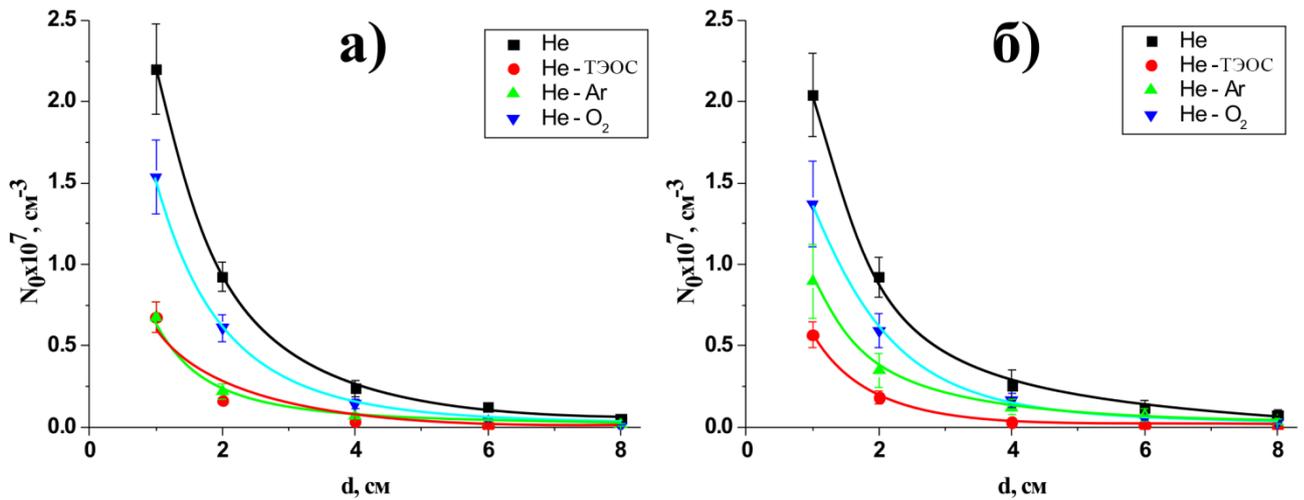


Рис. 2.23 – Распределения концентраций положительных (а) и отрицательных (б) ионов вдоль оси экспериментального прибора в области вне разрядного промежутка в случае использования He, газовых смесей He–Ar, He–O₂ и реакционной системы He–ТЭОС

Электрическое поле вне разрядного промежутка

ВАХ выносного зонда были получены при атмосферном давлении, что позволяет предположить равенство температур отрицательной, положительной и нейтральной компоненты газового потока. В таких условиях смещение положения максимума производной от величины ионного тока по напряжению dI/dU_{ext} относительно нуля, составлявшее несколько вольт (рис. 2.24), соответствует потенциалу пространства в области зонда с точностью порядка $kT_i/e \sim 10^{-2}$ В. Результаты нахождения зависимостей потенциала пространства от расстояния до разрядного промежутка приведены на рис. 2.25 (кривые 1).

Формирование распределения электрического поля вне разрядного промежутка вдоль оси реактора в направлении потока газа в значительной степени определяется пространственной неоднородностью сеточного заземленного электрода. В целях упрощения анализа рассмотрим три крайних модельных случая, проиллюстрированных на рис. 2.26:

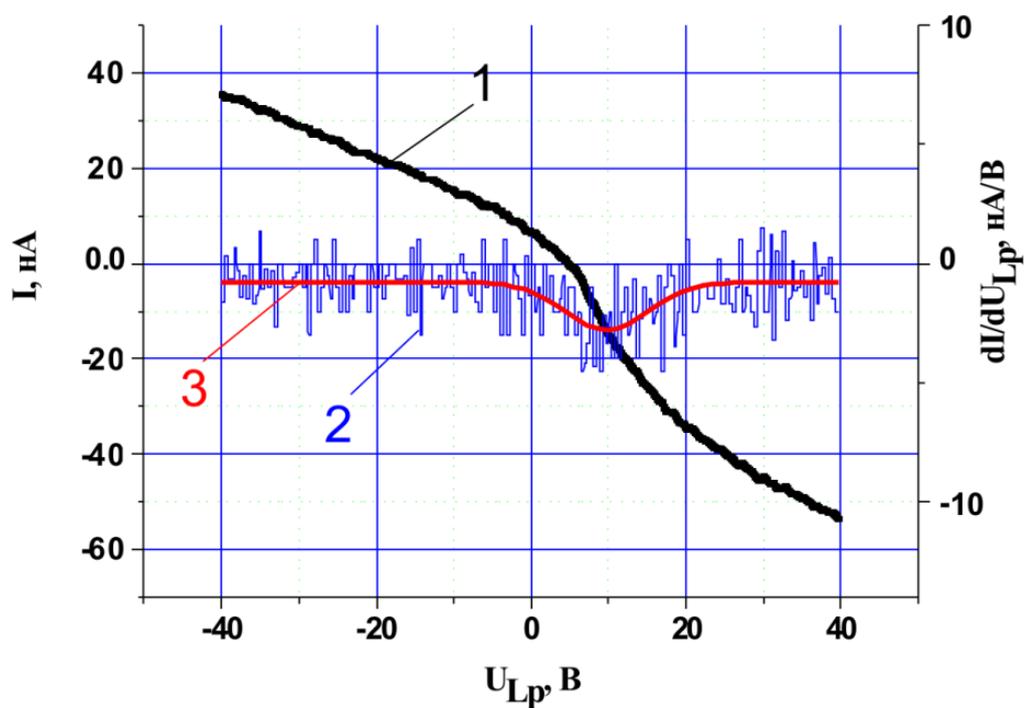


Рис. 2.24 – Экспериментальные зависимости ионного тока I (1) и его производной dI/dU_{ext} (2) с аппроксимацией функцией Гаусса (3) от потенциала зонда U_{ext}

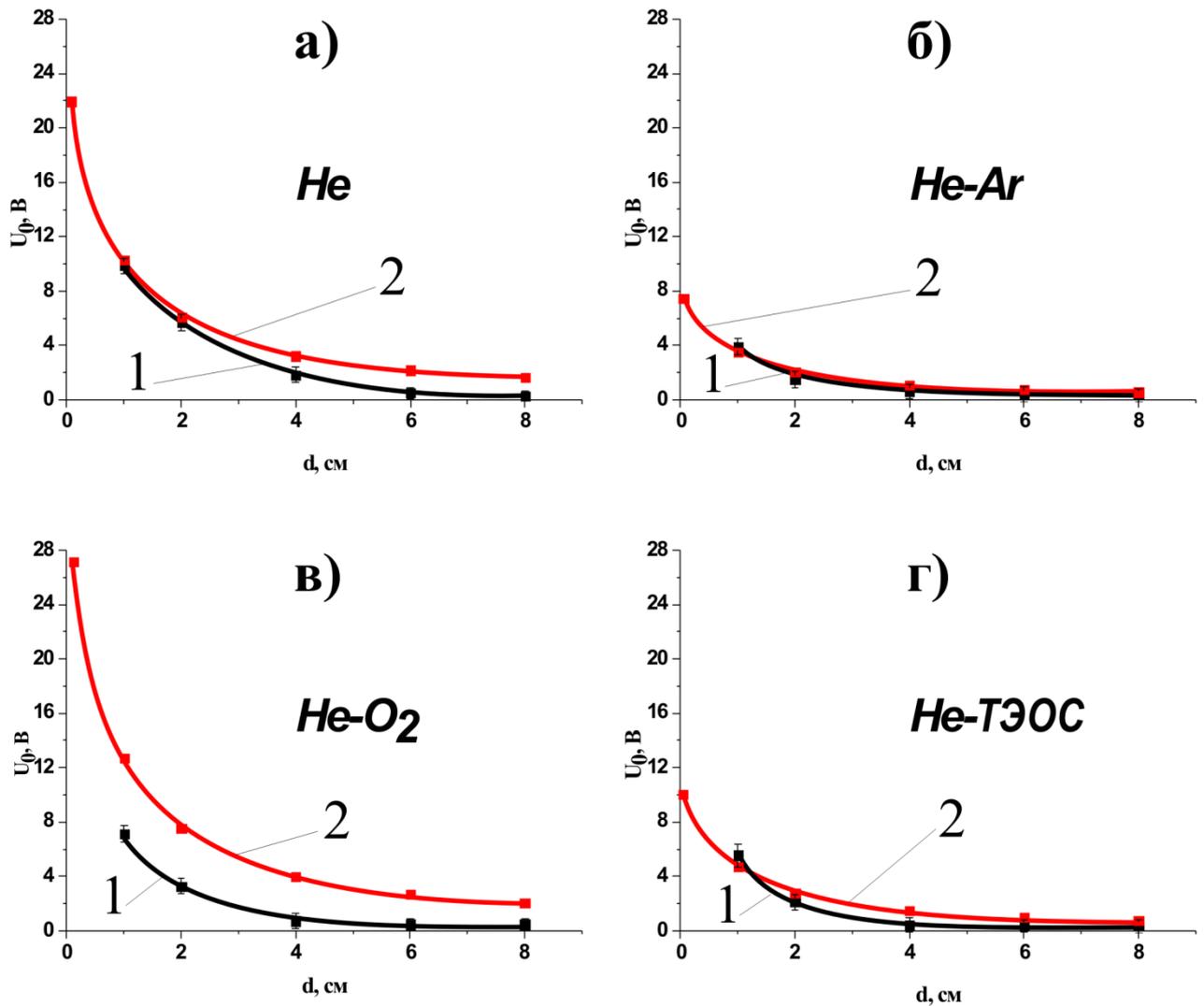


Рис. 2.25 – Экспериментально полученные (кривые 1) и рассчитанные по формуле (2.57) (кривые 2) распределения потенциала вдоль оси реактора позади разрядного промежутка для чистого гелия (а), газовой смеси He–Ar (б), газовой смеси He–O₂ (в) и реакционной системы He–ТЭОС (г)

1. Опорный электрод, находящийся под нулевым потенциалом, располагается перпендикулярно оси x и пересекает ее в точке x_0 . В случае, когда электрод – сплошная эквипотенциальная поверхность, поле за ним отсутствует (рис. 2.26 (а)). Он отделен от нейтральной плазмы разряда слоем пространственного заряда с характерной толщиной порядка λ_D .

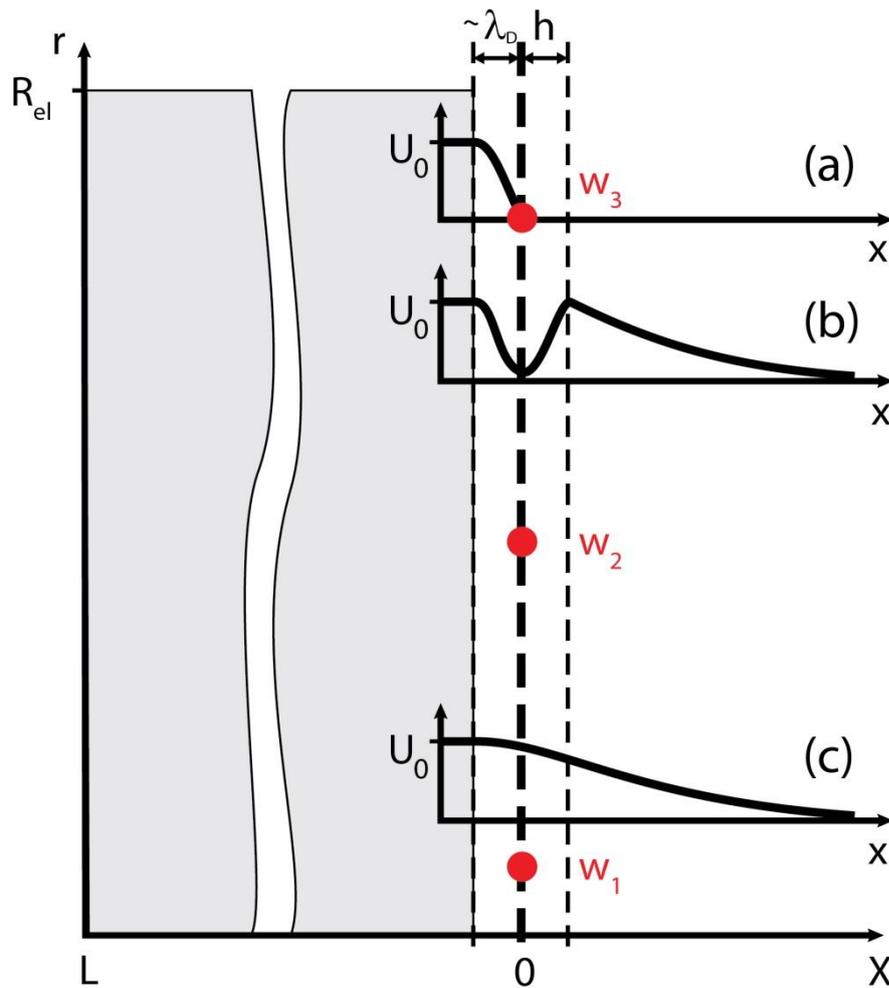


Рис. 2.26 – Схематическое изображение пространственного распределения потенциала вблизи заземленного электрода разрядного промежутка: R_{el} – радиус электрода, L – толщина нейтральной плазмы, λ_D – длина Дебая, w_1 , w_2 and w_3 – прутья сетки

2. В случае, когда ионный ток не перехватывается опорным электродом в плоскости, на некотором расстоянии h за заземленным электродом должна наблюдаться максимальная плотность положительного объемного заряда. В идеальном случае, если сетка не перехватывает ионный ток, без учета диффузии и рекомбинации, потенциал в плоскости h будет равен потенциалу плазмы U_0 (рис. 2.26 (б)).

Приведем грубую оценку расстояния h , полагая, что ионы ускоряются в направлении заземленной сетки электрическим полем, обусловленным падением

потенциала плазмы на расстоянии порядка радиуса Дебая. Тогда плотность ионного тока (2.55):

$$j_+ = en_0\mu_+E \approx en_0\mu_+\frac{U_0}{\lambda_D}, \quad (2.55)$$

Используя закон Чайлдла-Ленгмюра, с учетом движения заряженных частиц в газе (2.49), найдем:

$$h = \left(\frac{9}{8} \frac{\varepsilon_0 \lambda_D U_0}{en_0} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.56)$$

Полученные значения (оценка сверху) расстояния h для используемых нами газовых смесей приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3

Расстояние между заземленным электродом и максимумом плотности пространственного заряда ионов

	He	He-O ₂	He-Ar	He-ТЭОС
U_0 , В (значения взяты из ПП 2.4)	21,95	27,16	7,45	10,03
h , мм	0,14	0,24	0,09	0,06

Т.о., оценка показывает, что на расстоянии порядка десятых долей миллиметра за заземленным электродом потенциал пространства может быть выше нуля на несколько десятков вольт и стремиться к потенциалу плазмы U_0 . С учетом, по всей видимости, полученного завешенного значения концентрации носителей в плазме, это расстояния может быть на порядок больше.

Предположим, что положительный пространственный заряд сгруппирован в бесконечно тонком цилиндре с радиусом R , равным радиусу электрода. Тогда распределение потенциала по оси прибора будет описываться уравнением (2.57):

$$U(x) = \frac{Q'}{2\pi\varepsilon_0 R^2} \int_0^R \frac{rdr}{(x^2 + r^2)^{\frac{1}{2}}} = \frac{U_0}{R} \left[(x^2 + R^2)^{\frac{1}{2}} - x \right] \quad (2.57)$$

3. Опорный электрод полностью перехватывает заряды, но не экранирует поле положительно заряженной объемной плазмы. Такая ситуация может реализоваться при длине Дебая, превосходящей расстояние шага сетки. В нашем случае, такая ситуация может реализовываться вблизи прутьев сетки (рис. 2.26 (в)). Можно показать, что осевое распределение потенциала от слоя плазмы толщиной L и радиусом R будет (2.58):

$$U(x) = \frac{Q}{2\pi\epsilon_0 R^2 L} \int_0^R r dr \int_0^{-L} \frac{dy}{\sqrt{(x+y)^2 + r^2}} =$$

$$= \frac{U_0}{R} \left\{ \frac{\left[x\sqrt{x^2 + R^2} - (x-L)\sqrt{(x-L)^2 + R^2} + (2xL - L^2) + R^2 \ln \frac{x\sqrt{x^2 + R^2}}{(x-L)\sqrt{(x-L)^2 + R^2}} \right]}{\left[R \ln \left(\frac{R}{\sqrt{R^2 + L^2} - L} \right) + \frac{L^2}{R} + L \sqrt{\left(\frac{L}{R} \right)^2 + 1} \right]} \right\} \quad (2.58)$$

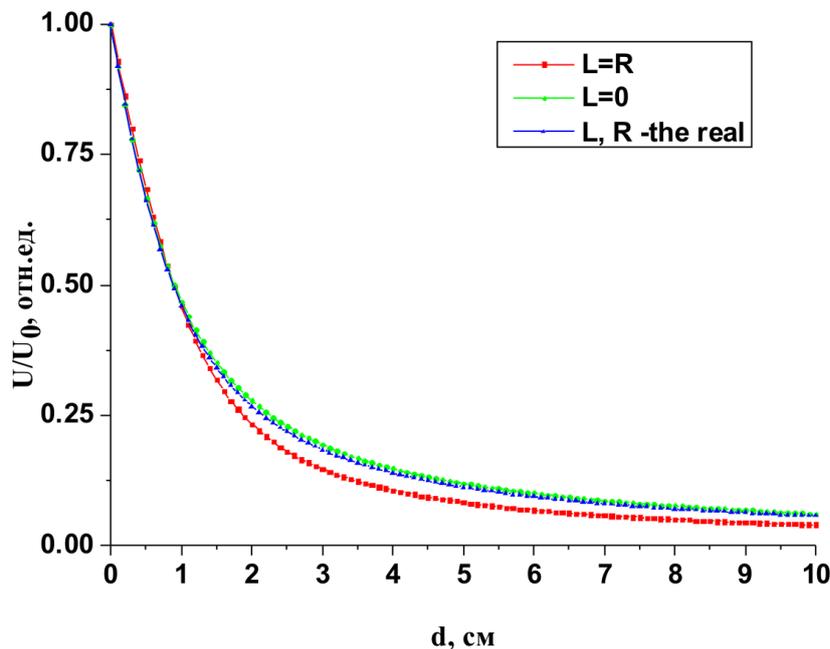


Рис. 2.27 – Пространственное распределение электрического потенциала: кривая (1) – от бесконечно тонкого заряженного диска $L = 0$, (2) – от цилиндрического слоя пространственного заряда, радиус которого равен его толщине $L = R$, (3) – от цилиндрического слоя пространственного заряда, соотношение радиуса и толщины, которого соответствовали реальным параметрам эксперимента

Несмотря на громоздкость выражения (2.58), распределение потенциала для этого случая в интервале интересующих значений L и R , близко к полученному по формуле (2.57).

На рис. 2.27 представлено распределение потенциала от бесконечно тонкого заряженного диска $L=0$ и от слоя пространственного заряда конечной толщины. Результаты, соответствующие слою конечной толщины, представлены для двух случаев: толстый слой $L=R$, и слой, соответствующий используемым в эксперименте значениям L и R . Показано, что решения для бесконечно тонкого диска и слоя реальных размеров близки. Максимальное расхождение на дистанции до десяти сантиметрах составляет менее 5%. Можно утверждать, что спад потенциала по оси прибора в области вне разрядного промежутка, с высокой достоверностью, описывается выражением (2.57).

Реальная картина распределения потенциала за пределами плазменного зазора может рассматриваться как суперпозиция трех рассмотренных случаев, осложненных процессами диффузии, электростатическим расталкиванием, краевыми эффектами и т.д. Вблизи заземленного электрода, в плоскости параллельно ему, находятся множественные неоднородности поля, стремящиеся в максимуме к потенциалу плазмы, в минимуме – к нулевому потенциалу. В области вне разрядного промежутка, на расстоянии $d=[0;h]$, в плоскости, перпендикулярной оси прибора, находится множество потенциальных ям различной глубины.

С использованием выражения (2.57) и полученных значений U_0 и h для различных условий эксперимента (таблица 2.3), были построены расчетные кривые распределения потенциала вдоль оси реактора вне разрядного промежутка (рис. 2.25, кривые 2).

Удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных кривых наблюдается для всех используемых газовых смесей кроме случая смеси гелий – 1% кислород. Вероятнее всего, это обусловлено усилением роли процессов

рекомбинации положительных и отрицательных зарядов при относительно высоком содержании кислорода в газовой смеси. Отсутствие учета процессов рекомбинации, по всей видимости, приводит к завышенной оценке потенциала плазмы и максимума потенциала пространственного заряда в области вне разрядного промежутка.

2.6 ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Модель, описывающая происходящие явления, может быть представлена следующим образом. Положительные ионы (преимущественно ионы гелия) в приэлектродной области (II) (рис. 2.28), ускоряясь разностью потенциалов между областью невозмущенной плазмы (I) и сеткой заземленного электрода, инжектируются в область (III), располагающуюся за пределами разрядного промежутка. Отрицательные ионы образуются в результате присоединения электронов к молекулам примесного кислорода. Этот процесс происходит непосредственно у заземленной сетки, где появление электронов обусловлено девозбуждением метастабильных атомов гелия.

В плоскости на расстоянии h от заземленного электрода формируется максимум плотности положительного пространственного заряда. Значение максимума потенциала пространственного заряда стремится к значению потенциала плазмы U_0 . Потенциал электрического поля спадает в области (IV) с увеличением расстояния x от максимального значения в плоскости h .

Таким образом, вблизи заземленного электрода формируется потенциальная яма глубиной $U_0 - U'$, где не равный нулю U' представляет собой потенциал пространства в плоскости расположения заземленного электрода, обусловленный проходящими сквозь ячейки сетки положительными ионами. В области этой потенциальной ямы генерируются отрицательные ионы, которые затем могут поступать в область положительного пространственного заряда. В области спада положительного потенциала (IV) наблюдается дрейф

положительных и отрицательных ионов. Инжекция отрицательных ионов в область (IV) может быть обусловлена амбиполярным дрейфом.

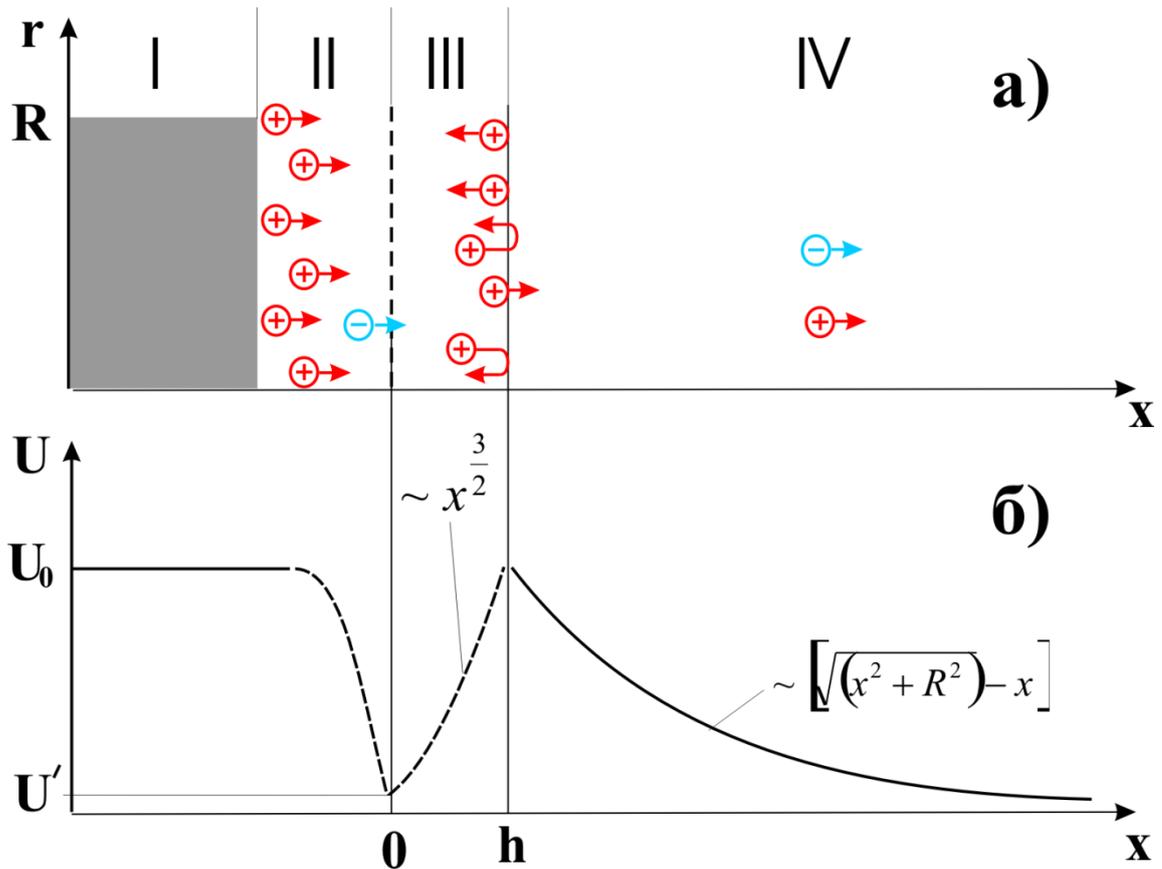


Рис. 2.28 – Схематическое изображение экспериментального прибора (а) и распределение потенциала вдоль оси прибора (б)

Концентрация ионов меняется примерно на порядок на характерных расстояниях x порядка сантиметра (рис.2.23 ПП 2.5). Радиус Дебая для рассматриваемых условий (концентрация $\sim 10^7 \text{ см}^{-3}$) составляет $\lambda_{Di} \approx 10^{-4} \text{ м}$. В этих условиях $(\lambda_D / x) \ll 1$, и при распространении ионного потока играет роль амбиполярный дрейф, то есть уходящие из области пространственного заряда под действием электрического поля положительные ионы «подтягивают» за собой отрицательные. Концентрация отрицательных ионов в области вне разрядного промежутка слабо зависит от концентрации отрицательных ионов в плазме и сравнима с концентрацией положительных ионов.

Максимальная концентрация ионов в области вне разрядного промежутка, на несколько порядков меньше, чем в плазме, и находится в интервале $10^6 - 10^7$ см⁻³. На расстоянии порядка h от заземленной сетки формируется виртуальный эмиттер в пространстве, за которым происходит дрейф скомпенсированного ионного пучка в пространстве с положительным потенциалом. Именно наличие виртуального эмиттера ограничивает поступление ионов из разрядного промежутка в пространство дрейфа и определяет низкие значения их концентраций в этой области. Ниже приведена оценка ослабления потока ионов в пространстве дрейфа, обусловленное наличием виртуального эмиттера.

Рассмотрим поведение заряженных частиц в области транспортировки за заземленной сеткой разрядного промежутка. Упрощенная ситуация представляется следующим образом. Широкий пучок ионов He^+ , ускоренный разностью потенциалов 10 В с плотностью тока J_0 , проходит сквозь тонкую прозрачную сетку, находящуюся под нулевым потенциалом, в пространство дрейфа. Другой границей пространства дрейфа является плоский электрод, находящийся так же под нулевым потенциалом (рис. 2.28 (б)). Расстояние d , на котором находится этот электрод, соответствует в нашем случае расстоянию между заземленной сеткой разрядного промежутка и зондом. Рассмотрим случай $d=1$ см.

Решение такой задачи [244] включает в себя два сопряженных уравнения Чайлда-Ленгмюра для ионов в газе (2.59) [242]:

$$j = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \mu_+ \frac{U^2}{x^3} = \chi \frac{U^2}{x^3}, \quad (2.59)$$

где $\chi = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \mu_+$, J – плотность тока, ε_0 – электрическая постоянная, μ_+ – подвижность ионов в газе, U – потенциал, ускоряющий ионы.

Значение, соответствующее плотности тока J_0 и кинетической энергии ионов W , будет (2.60):

$$x_0 = \left(\chi \frac{U_0^2}{J_0} \right)^{\frac{1}{3}}, \text{ где } U_0 = \frac{W}{e} \quad (2.60)$$

Это расстояние много меньше расстояния d , поэтому фактически весь ток вернется на эмитирующую плоскость. На этом расстоянии формируется пространственный заряд, сгруппированный в плоскости параллельной сетки, такой, что в его поле ионы полностью тормозятся. Потенциал пространства в этой плоскости определяется начальной энергией ионов. Соответственно в нашем случае потенциал в этой плоскости будет $U_0=10$ В. Т.е., как было отмечено выше, существует виртуальный эмиттер. Ток, идущий на коллектор с виртуального эмиттера, определяется из уравнения (2.61):

$$j_1 = \chi \frac{U_0^2}{(d - x_1)^3} \quad (2.61)$$

Отношение токов, инжектируемого сквозь сетку и тока проходящего сквозь виртуальный катод на коллектор, будет (2.62):

$$\frac{J_1}{J_0} = \frac{\chi \frac{U^2}{(d - x_0)^3}}{\chi \frac{U^2}{x_0^3}} \approx \left(\frac{x_0}{d} \right)^3, \quad (2.62)$$

в нашем случае:
$$\frac{J_1}{J_0} = \left(\frac{0.14 \text{ mm}}{10 \text{ mm}} \right)^3 = 2.74 \cdot 10^{-6}.$$

Плотность заряда имеет скачок в плоскости виртуального катода примерно на шесть порядков. Отсутствие сшивки решения является следствием того, что решение приводится для моноэнергетического пучка. В плоскости виртуального катода, где скорость ионов v становится равной нулю, плотность заряда, определяемая как $\rho = \frac{J}{v}$, стремится к бесконечности [244].

В реальной ситуации разрыва нет, так как существует разброс ионов по скоростям [245, 246]. Решение этой задачи весьма трудоемко, однако, можно приближенно оценить характерное расстояние, на котором будет происходить

основное падение концентрации. Для максвелловского распределения частиц по скоростям, толщина виртуального катода Δx , т.е. слоя от которого происходит отражения ионов, и соответственно, характерной длины, на которой происходит сшивка распределения плотности зарядов, до и после виртуального катода, будет определяться величиной kT_i (2.63).

$$\Delta x = \left(\chi \frac{\left(\frac{W - kT_i}{e} \right)^2}{J_0} \right)^{\frac{1}{3}} - \left(\chi \frac{\left(\frac{W + kT_i}{e} \right)^2}{J_0} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.63)$$

Температура ионного газа в наших условиях мала – много меньше кинетической энергии ускоренных электронов $\frac{kT_i}{e} \ll W$. Соответственно, толщина слоя, на котором происходит перепад концентрации, много меньше расстояния, на котором устанавливается виртуальный катод $\Delta x \ll x_0 \ll 0.14 \text{ mm}$.

На расстояниях (сантиметры), на которых находился зонд от области виртуального катода, точность его позиционирования $\pm 0,5$ мм вполне оправдывает полученный разброс значений концентрации $< 25\%$.

2.7. ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 2

В результате выполнения работ, описанных в данной главе, создана экспериментальная установка. Выявлены режимы, позволяющие поддерживать α -режим ВЧ разряда атмосферного давления в смесях в системе He – Ar – O₂ – тетраэтоксисилан, в системе с плоскопараллельными сеточными электродами, расположенными перпендикулярно потоку газа [302, 303].

Определены [304, 305] основные характеристики газоразрядной плазмы (значения электронной температуры, температуры тяжелой компоненты, концентрации носителей заряда и потенциала плазмы), создаваемой с помощью емкостного ВЧ разряда при атмосферном давлении в системе He – Ar – O₂ –

тетраэтоксисилан. В зависимости от состава газовой смеси значения электронной температуры, концентрации носителей и потенциала плазмы находились в диапазонах (2,5–6) эВ, (0,6–7) 10^{11} см^{-3} и (7,5–22,0) В, соответственно. Температура тяжелой компоненты была близка к комнатной.

В пространстве транспортировки обнаружены положительные и отрицательные ионы. Разработана методика измерения и определены распределения концентрации ионов и электрического потенциала в пространстве транспортировки с использованием зонда оригинальной конструкции. Показано, что в пространстве транспортировки электрический потенциал стремится к значению, равному потенциалу плазмы, максимальные значения концентрации ионов в диапазоне расстояний 1–8 см от разрядного промежутка составляли (0,5–2,5) 10^7 см^{-3} .

Показано, что характер распределений электрического потенциала и концентрации ионов в пространстве транспортировки определяется параметрами разряда и обусловлен наличием пространственного заряда положительных ионов вблизи заземленного сеточного электрода вне области газового разряда.

3. СИНТЕЗИРУЕМЫЕ ЧАСТИЦЫ

3.1 СОСТАВ СИНТЕЗИРУЕМЫХ ЧАСТИЦ

Анализ СЭМ изображений поверхности подложки с осажденными частицами показал, что получаемый продукт синтеза состоял из преимущественно наночастиц с размером 20 – 40 нм (рис. 3.1) и отдельных крупных частиц микрометрового размера (рис.3.2). Размер наименьших обнаруженных частиц был 10 нм. Минимальный размер обнаруженных частиц мог определяться как химико-физическими процессами синтеза наночастиц Si_xO_y из ТЭОС, так и сложностями, связанными с получением СЭМ изображений (ограничением разрешения микроскопа электрической зарядкой диэлектрических частиц, невозможностью получения изображений в глубине сформированного осадка) (рис. 3.1 б). Однако можно утверждать, что во всем диапазоне изменения параметров эксперимента размер получаемых наночастиц лежал в диапазоне от 10 до 60 нм (без учета крупных частиц микрометрового размера). Наиболее вероятный размер составлял 20 – 40 нм.

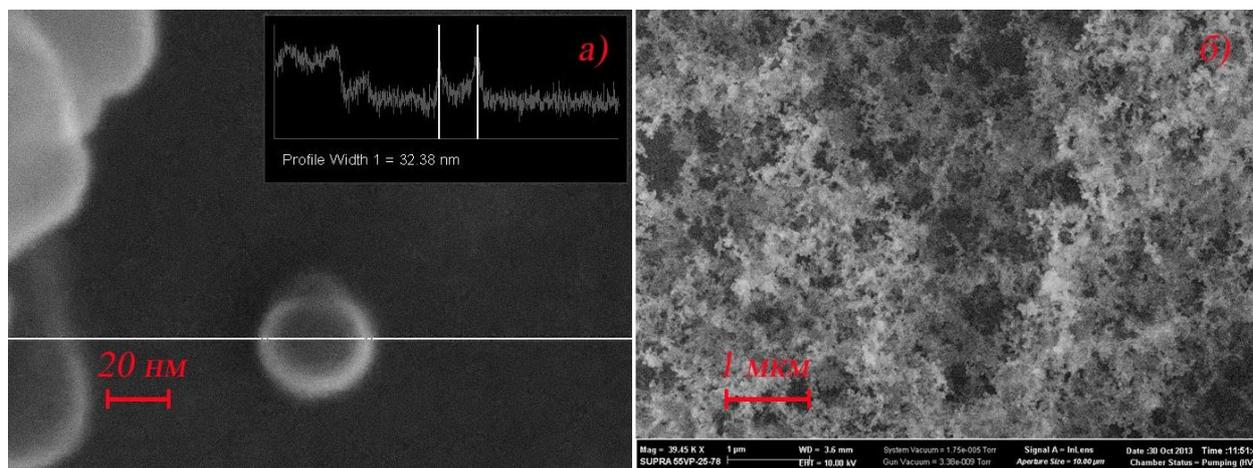


Рис. 3.1 – Пример СЭМ изображения отдельной наносатицы (а), СЭМ изображение массива осадка наночастиц (б)

Наночастицы имели форму, близкую к сферической. Такую форму имели частицы, наблюдавшиеся как непосредственно на поверхности подложки (рис.

3.1 (а)), так и в составе массива осадка (рис. 3.1 (б)). Зависимости формы и размеров частиц от расстояния между разрядным промежутком и подложкой и от типа подложки выявлено не было. Эти наблюдения позволяют сделать вывод, что частицы формировались не на подложке, а в объеме реактора.

Помимо частиц нанометрового размера и результатов их агломерации, на подложках были обнаружены частицы с размерами, составляющими единицы микрометров. Такие частицы, с размерами $\sim 1-3$ мкм, были выявлены в сформированном на подложке осадке во всех проводимых экспериментах, в широком диапазоне параметров процесса. Их количество было несоизмеримо меньше – 10^0-10^2 при каждом осаждении – чем частиц нанометрового размера, но в силу своего размера, они легко идентифицировались на СЭМ-изображениях (рис. 3.2).

Частицы микрометрового размера были обнаружены как в толще (рис. 3.2 (а)), так и на поверхности (рис. 3.2 (б)) осадка, формируемого из синтезируемых наночастиц. Форма обнаруженных частиц была близка к сферической (рис. 3.2 (а), (б), (в)).

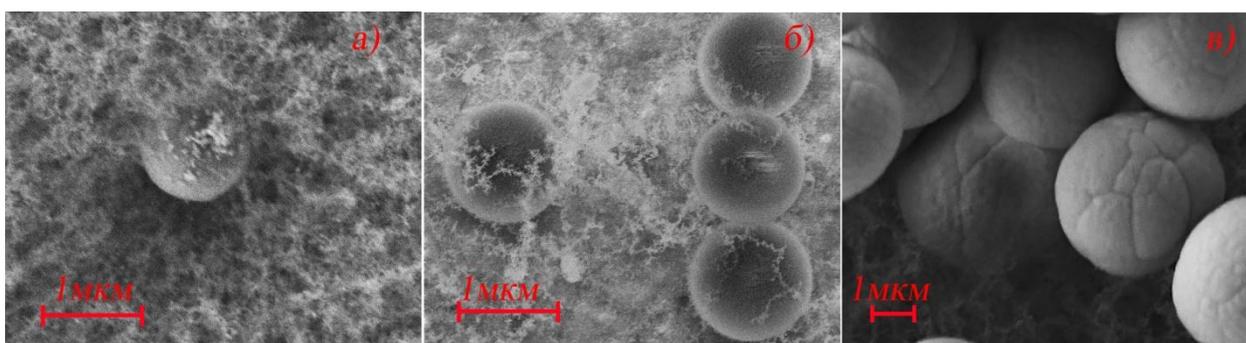


Рис.3.2 – Примеры СЭМ изображений частиц микрометровых размеров.

Параметры эксперимента: – скорость потока газа 1,05 см/с, расход реагента $8,34 \cdot 10^{-5}$ г/с (а); – скорость потока газа 10,5 см/с, расход реагента $12,5 \cdot 10^{-5}$ г/с (б); – скорость потока газа 0,83 см/с, расход реагента $8,34 \cdot 10^{-5}$ г/с (в).

Химический состав получаемого материала, состоящего из наночастиц и собранного на подложке из поликристаллического ниобия, анализировался при помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Обзорный спектр показан на рис. 3.3 (а). Видно, что полученный осадок состоял в основном из кремния, кислорода, углерода и азота, тогда как материал подложки практически не виден.

При расшифровке спектра стоит принимать во внимание факт наличия адсорбированных газов, таких как азот и азотсодержащие газы, СО и СО₂ из-за неплотной рыхлой морфологии осадка. Кроме того, необходимо учитывать зарядку непроводящей поверхности при фотоэмиссии, которая определялась по сдвигу С 1s компоненты линии углерода, соответствующей адсорбированным газам с С-Н связями (285 эВ). В данном случае, величина сдвига составляла 1,8 эВ, на которую были смещены все спектры, кроме обзорного и спектра ниобия. Линия углерода раскладывалась на три компоненты (рис.3.3 (г)), которые соответствовали -С-О (286,92 эВ) и -С=О (288,68 эВ) связям помимо упомянутой С-Н (285 эВ) связи. Линия кислорода раскладывалась на две компоненты (рис. 3.3 (б)), соответствующие связям с Si-O (532,72 эВ) и С-О (531,87 эВ). Причем процентное соотношение углерода, связанного с кислородом, и кислорода, связанного с углеродом, было примерно одинаковым и составляло порядка 12 ат. %. Линия Si 2p обычно описывается как дублет с малым расстоянием между Si 2p 3/2 (102,98 эВ) и Si 2p 1/2 (104,01 эВ) линиями, которые на спектре не разрешаются (рис. 3.3 (е)). Линия азота хорошо описывалась одной гаусс-лоренцевой кривой, что указывает на то, что азот находится в одном химическом состоянии, соответствующем С-N связям (рис. 3.3 (в)). Сигнал ниобия, присутствующий в форме оксида, на спектре виден очень слабо (рис. 3.3 (д)), поэтому связанный с ним кислород не учитывался при расшифровке линии кислорода.

Результаты расшифровки спектров каждой линии представлены на рис. 3.3 (б-е) и в таблице 3.1. Соотношение процентного содержания кремния,

связанного с кислородом, к кислороду, связанному с кремнием, свидетельствует, что состав получаемых наночастиц нестехиометрический и в среднем близок к $\text{SiO}_{1,25}$.

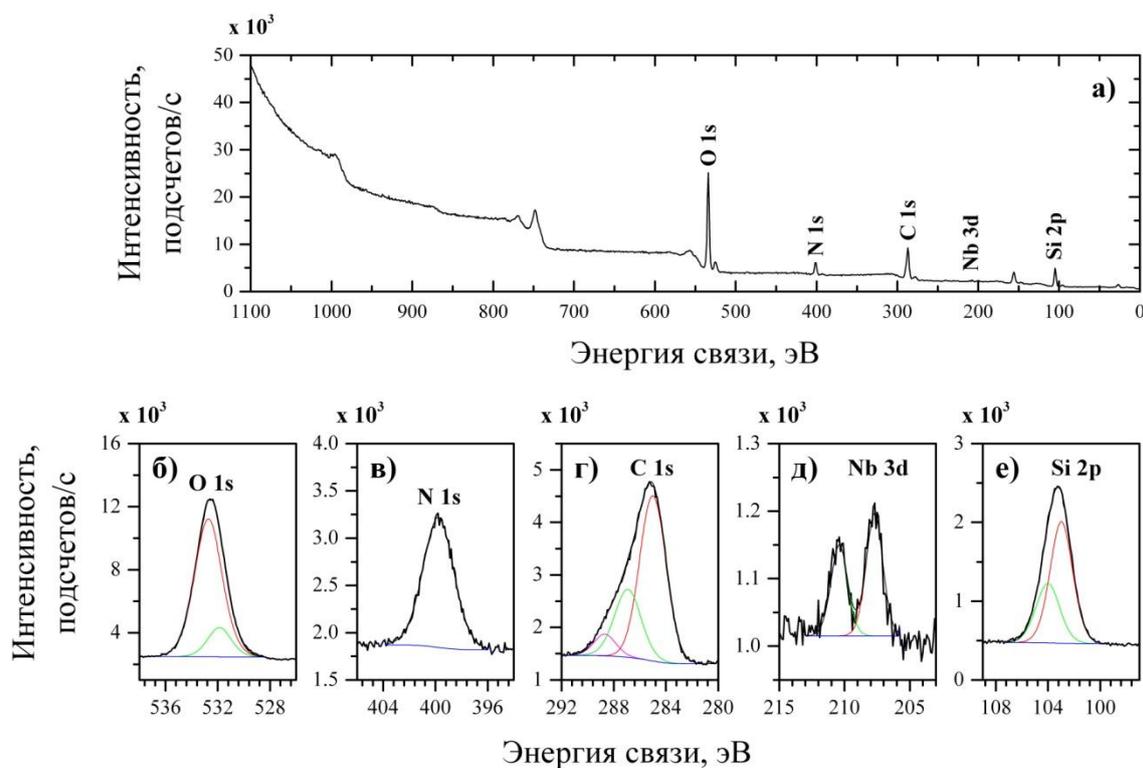


Рис. 3.3 – (а) Обзорный РФЭС спектр; (б) разложение линии кислорода 1s; (в) разложение линии азота 1s; (г) разложение линии углерода 1s; (д) разложение линии ниобия 3d; (е) разложение линии кремния

Таблица 3.1

Расшифровка линий РФЭС спектра, показанного на рис. 3.3

Линия	Тип связи	Энергия связи, эВ	Химический состав, ат. %
O 1s	O-Si	532,72	23,44
O 1s 2	O-C- и O=C	531,87	12,08
C 1s	C-H	285,00	24,70
C 1s	-C-O	286,92	10,21
C 1s	C=O	288,68	2,81
N 1s	C-N	399,77	7,89

Si 2p 3/2	SiO ₂	102,98	12,38
Si 2p 1/2	SiO ₂	104,01	6,32
Nb 3d 5/2	Nb ₂ O ₅	207,70	0,10
Nb 3d 3/2	NbO _x /Nb и Nb ₂ O ₅	210,40	0,07

Описание, и тем более, экспериментальное подтверждение, механизма синтеза частиц, от момента разложения реагента в плазме до момента регистрации частиц определенного размера, представляет значительные трудности. Однако, можно упростить задачу, условно разбив процесс формирования частиц на два этапа. Первый этап – разложение реагента в плазме, химическое взаимодействие радикалов, формирование частиц минимального размера из газовой фазы. Второй этап – изменение размера частиц в результате взаимодействия их между собой – коагуляции [247]. Считая при этом, что на этом этапе изменение размера частиц за счет поверхностного химического осаждения из газовой фазы значительно менее эффективно, и им можно пренебречь. Такой подход не только позволяет упростить рассмотрение, но и обобщает полученные результаты на широкий класс материалов, т.к. для рассмотрения этих процессов химический состав синтезированного материала не играет роли.

Как показали результаты экспериментов, минимальный размер зарегистрированных частиц составлял ≈ 10 нм, поэтому при дальнейшем рассмотрении этот размер, для определенности, принимался в качестве минимального размера синтезированной частицы. Было выдвинуто предположение, что в некоторой локальной области реактора возникают условия, при которых там скапливаются синтезируемые наночастицы минимального размера. В таких локальных областях реактора, отличающихся повышенной пространственной плотностью синтезированного материала, происходит рост их размера в результате коагуляции, т.е. физико-химический процесса слипания мелких нанометровых частиц приводящий к формированию

частиц большего размера. Подобные процессы наблюдались при использовании других типов разрядов [248-251].

3.2 СИЛЫ, ДЕЙСТВУЮЩИЕ НА ЧАСТИЦЫ

В реакторе можно выделить две пространственные области, принципиально различающиеся своими физическими параметрами (рис. 3.4), где возможно коагуляция частиц. Первая область – пространство между сетчатыми электродами – область газоразрядной плазмы (рис. 3.4 (а), отрезок $[a;d]$ на координатной оси, расположенной вдоль оси реактора). Вторая область – пространство между заземленным (нижним) сетчатым электродом и подложкой (рис. 3.4 (а) отрезок $[d;f]$).

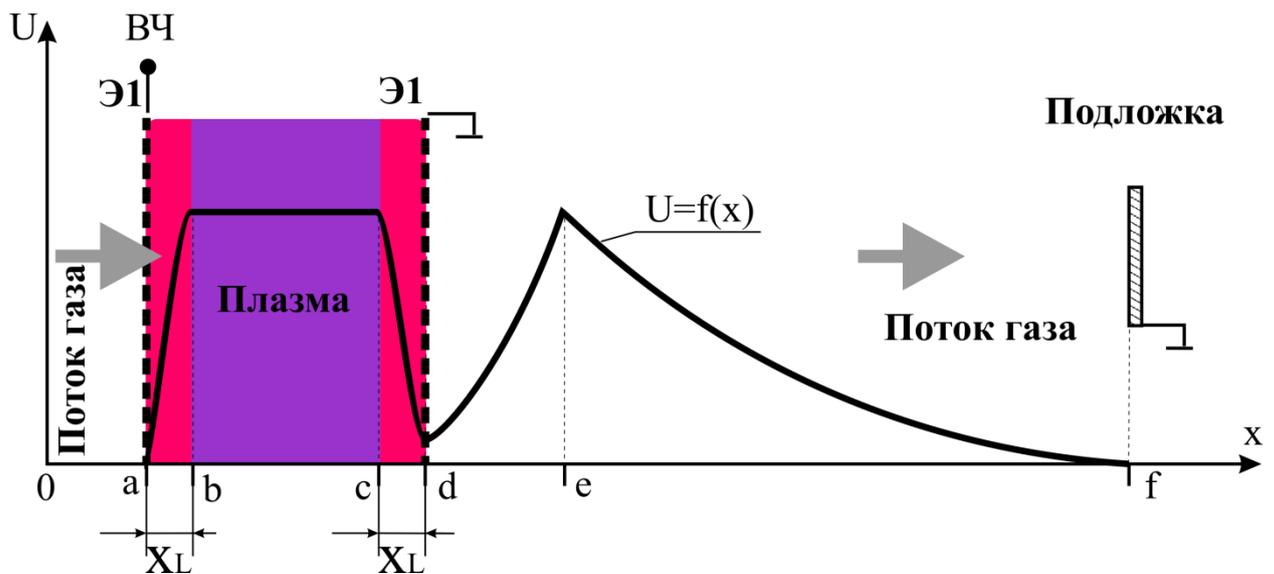


Рис. 3.4 – Схематическое распределение электрического потенциала вдоль оси реактора. U – электрический потенциал; x – продольная координата; X_L - приэлектродная область

Рассмотрим характер движения частиц в этих областях. При рассмотрении поведения частиц будем полагать, что частицы не изменяют параметров течения потока в силу их малой концентрации. Кроме того, число Рейнольдса для потока гелия, в условиях нашего эксперимента, было равно 0,25, что соответствует ламинарному характеру течения.

В этих условиях траектория движения некоторой выделенной j -ой частицы может быть найдена из уравнений движения в координатах Лагранжа (3.1, 3.2):

$$\frac{d\vec{r}_j}{dt} = \vec{u}_p \quad (3.1)$$

$$\frac{d\vec{u}_p}{dt} m = \frac{\pi d_j^3}{6} \rho \frac{d\vec{u}_p}{dt} = \sum \vec{F}_j(u) \quad (3.2)$$

Уравнение (3.2) есть баланс всех сил, действующих на частицу, где u_p – скорость частицы, u – скорость среды, ρ – плотность частицы, d – диаметр j -ой частицы. С учетом ламинарного течения представляется возможным исключить из рассмотрения турбулентную миграцию частиц и поперечные силы, вызванные неравномерным профилем скорости потока и вращением частицы.

Ионизированный газ, содержащий мелкодисперсные частицы, представляет собой пылевую плазму. Этот объект интенсивно исследуется последние годы и достаточно хорошо изучен [252-256].

Уравнение движения для продольной компоненты скорости частицы определяется основными [252] действующими на нее силами (3.3):

$$\frac{du_p}{dt} m = F_D + F_g + F_t + F_E + F_i, \quad (3.3)$$

где u_p – скорость частицы, u – скорость среды F_D – сила увлечения газовым потоком, F_g – гравитационная сила, F_t – термофоретическая сила, F_E – пондеромоторная сила, F_q – кулоновская сила, F_i – сила ионного увлечения.

Сила увлечения газовым потоком

Выражение для силы получается из решения уравнение Навье — Стокса с очень маленькими числами Рейнольдса (3.4) [257]:

$$F = 6\pi\eta(u - u_p), \quad (3.4)$$

где r — радиус частицы, η — динамическая вязкость среды, u_p — скорость частицы.

Для субмикронных частиц форма закона сопротивления Стокса должна быть уточнена [258]. В этом случае она определяется как (3.5):

$$F = 6\pi r \eta (u - u_p) \cdot \frac{1}{C_c} , \quad (3.5)$$

где коэффициент C_c — поправка Коннингхэма, высчитываемая по (3.6):

$$C_c = 1 + \frac{2\lambda}{d} (1.257 + 0.4e^{-1.1d/2\lambda}) , \quad (3.6)$$

где λ — длина свободного пробега частицы, d — диаметр.

Гравитационная сила

Гравитационная сила определяется по формуле (3.7):

$$\vec{F}_g = mg = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho g , \quad (3.7)$$

где m — масса частицы, g — ускорение свободного падения, ρ — плотность вещества.

Пондермоторная сила

Рассматривается сила, действующая на диэлектрическую частицу в неоднородном электрическом поле. В случае, если геометрический размер области неоднородности электрического поля много больше размеров частицы, частицу можно представить как точечный диполь. В неоднородном электрическом поле диполь будет одновременно поворачиваться, растягиваться и втягиваться в область более сильного поля. Поскольку диполь точечный, можно пренебречь вращательным моментом и компонентой силы, ответственной за растяжение диполя.

Сила, действующая на сферическую частицу, будет (3.8) [259, 260]:

$$\vec{F} = 2\pi \xi_0 \frac{\xi - 1}{\xi + 2} r^3 \nabla(E^2) , \quad (3.8)$$

где ξ_0 – диэлектрическая проницаемость среды ξ – диэлектрическая проницаемость материала частицы.

Термофоретическая сила

На мелкие взвешенные частицы в среде, в которой имеется градиент температуры, действует сила в направлении, противоположном направлению градиента, т.н. термофоретическая сила (3.9):

$$F_t = -D_T \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} , \quad (3.9)$$

где D_T – термофоретический коэффициент, T – значение температуры в данной точке среды. Для среды в виде идеального газа для сферических частиц коэффициент может быть уточнен (3.10) [261]:

$$D_T = \frac{6\pi d^2 \eta^2 C_c (K + C_t K_n)}{\rho (1 + 3C_m K_n) (1 + 2K + 2C_t K_n)} , \quad (3.10)$$

где η – вязкость среды, K_n – число Кнудсена, K – отношение коэффициентов теплопроводности среды к частице, $C_s = 1.17$, $C_t = 2.18$, $C_m = 1.14$.

Электростатическая сила

При наличии у частицы электрического заряда, в электрическом поле напряженностью E на нее действует сила (3.11):

$$F_q = Z_d e E , \quad (3.11)$$

где Z_d – зарядовое число, в рассматриваемом случае равно 1.

В случае рассмотрения электростатической силы в плазме, значение напряженности поля должно быть уточнено. В таком случае рассматривают эффективную величину поля (3.11) [262]:

$$E_{eff} = E \left(1 + \frac{(r/d)^2}{3(1+r/d)} \right) , \quad (3.12)$$

где r – радиус частицы, d – дебаевский радиус.

Большая величина E_{eff} по сравнению с E связана с поляризацией плазмы в окрестности пылевой частицы, индуцированной внешним электрическим полем.

Сила ионного увлечения

Если существует направленное движение электронов или ионов с ненулевой скоростью относительно частицы, возникает сила, действующая в направлении движения частиц. Она обусловлена передачей импульса от плазменных частиц пылевому. В силу большей массы ионов, эффект, связанный с ними, как правило, преобладает. Данная сила (ионного увлечения) может быть представлена в виде суммы двух слагаемых [262, 263]. Первое определяется передачей импульса при неупругих столкновениях (поглощении) ионов с частицей, а второе – передачей импульса в упругих столкновениях (кулоновским рассеянием ионов на частице) (3.13):

$$F_i = m_i \int \int \int v f_i(v) [\sigma_i^{coll} + \sigma_i^s] d^3v, \quad (3.13)$$

где m_i – масса иона, $f_i(v)$ – функция распределения ионов по скоростям, σ_i^{coll} – сечение поглощения ионов частицей, σ_i^s – сечение рассеяния при кулоновском взаимодействии между ионом и частицей.

Необходимость учета силы ионного увлечения обычно определяется величиной числа Кнудсена $K_n = \lambda/d$ – отношения длины свободного пробега атомов нейтрального газа к характерному размеру частиц d . Сила должна быть учтена в случае $K_n \gg 1$ (режима свободного пролета). При $K_n \ll 1$ (гидродинамический режим) сила сопротивления плазмы при движении самой пылевой частицы выражается формулой Стокса.

В данной работе реализуется случай $\lambda/a \ll 1$, и силы ионного увлечения не учитываются.

3.3. ЧАСТИЦЫ В ОБЛАСТИ ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЫ

Рассмотрим поведение частиц в области газоразрядной плазмы. Будем считать, что исходные частицы минимального размера (диаметром 10 нм) первоначально не несут электрического заряда. Однако, как показано [264], каждая частица имеет поверхностные ловушки, т.н. активные центры. Активные центры могут захватывать электроны с образованием отрицательных ионов, либо образовывать связи с положительными ионами. Число таких активных центров пропорционально площади поверхности, и для частиц микронного размера оно много больше количества захваченных ионов. Т.о. положительные и отрицательные ионы могут существовать на поверхности независимо, перемещаться и рекомбинировать. Однако различие в энергии связи электрона в активном центре $E_A \approx 2-4$ эВ и энергии ионизации $E_i \approx 10$ эВ, необходимой для образования положительно заряженного активного центра, и значительно более высокая подвижность электронов, приводит к тому, что диэлектрическая частица в низкотемпературной плазме заряжена отрицательно. Электрический потенциал частицы U_p относительно потенциала плазмы U_0 определяется выражением (3.14):

$$U_p = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze}{r}, \quad (3.14)$$

где ϵ_0 – электрическая постоянная, Z – зарядовое число, e – элементарный заряд, r – радиус частицы.

Величина электрического потенциала частицы ограничивается условием $eU_p < E_A$. При выполнении этого условия электронное состояние стабильно. При $eU_p > E_A$ возможно разрушение электронного состояния в результате автоэлектронной эмиссии. Отсюда предельный заряд изолированной диэлектрической частицы составляет (3.15):

$$Z = 4\pi\epsilon_0 \frac{E_A}{e^2} r \quad (3.15)$$

Для $E_A = 3$ эВ заряд частицы радиусом 0,5 мкм будет $Z = 10^3$ элементарных зарядов, заряд частицы радиусом 5 нм будет $Z = 10$.

Оценим характерное время зарядки нейтральной частицы. На незаряженную пылевую частицу поток ионов мал, поэтому поток на частицу на начальном этапе зарядки определяется электронами (3.16) [264]:

$$\tau \approx \frac{Z}{\pi r^2 n_e v_{eth}}, \quad v_{eth} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \quad (3.16)$$

где v_{eth} – тепловая скорость электрона, n_e – концентрация электронов, m – масса электрона, T – температура, k – постоянная Больцмана.

Возьмем для оценки значения электронной температуры и концентрации электронов полученные в ПП 2.2 (таблица 2.1), ПП 2.4 (таблица 2.2): $n_e = 2,2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$, $T_e = 2,49$ эВ.

Время зарядки частицы размером радиусом 0,5 мкм будет $\tau = 10^{-6}$ с, частицы радиусом 5 нм будет $\tau = 10^{-4}$ с. При скоростях потока, характерных для наших экспериментов, порядка 1 см/с, и длины разрядного промежутка 2 мм, время нахождения частицы в области плазмы $\sim 10^{-1}$ с. Т.о. все частицы, образующиеся в области газоразрядной плазмы, успевали приобрести значительный отрицательный электрический потенциал.

Вследствие разности подвижности ионов и электронов, в приэлектродной области X_L (рис. 3.5 (а)) существует сильное электрическое поле, обусловленное нескомпенсированным положительным зарядом ионов. Внутри этого слоя среднее за период поле направлено в сторону электрода.

В этом случае на заряженную частицу будет действовать электростатическая сила F_q ((3.11), (3.12) ПП 3.2). Направление этой силы будет обратное, по отношению к силам входящим в правую часть уравнения (3.3) (ПП 3.2) рис. 3.5 (б) (3.17):

$$\frac{du_p}{dt} m = F_D + F_g + F_t + F_e + F_i - F_q \quad (3.17)$$

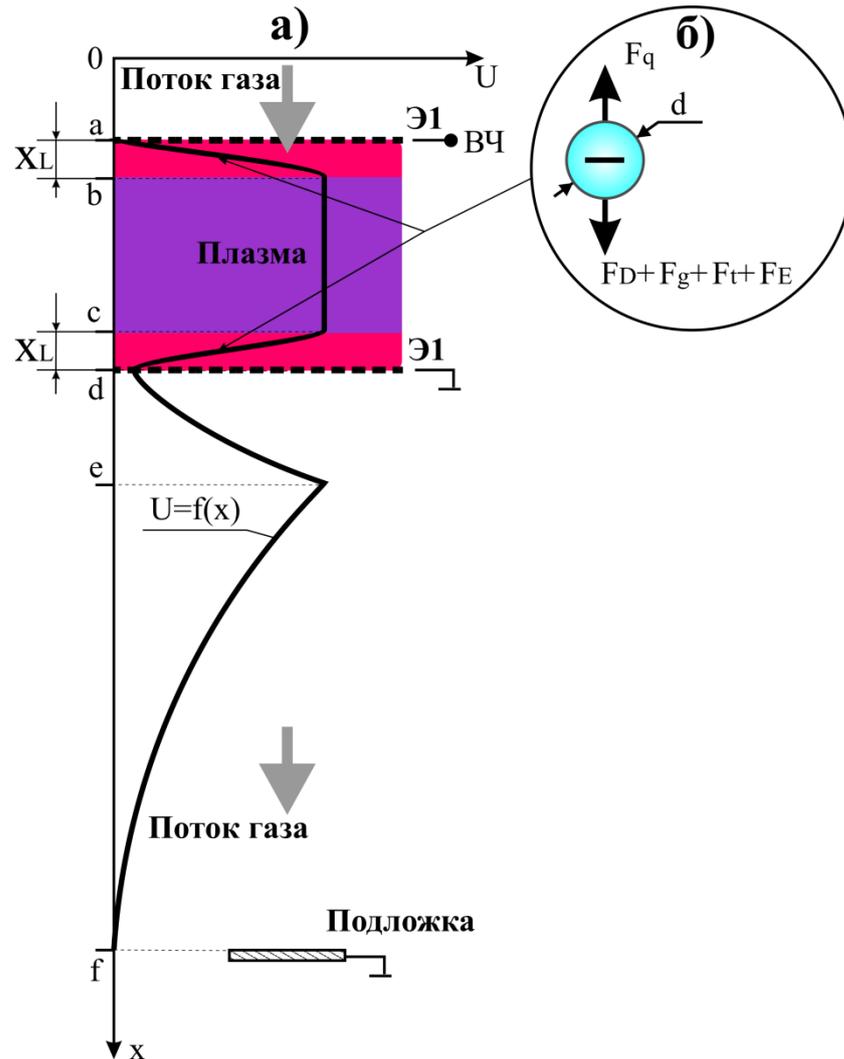


Рис. 3.5 – Схематическое распределение электрического потенциала по оси реактора (а), силы, действующие на частицу в области газоразрядной плазмы (б). U – электрический потенциал; x – продольная координата; X_L – приэлектродная область; F_D – сила увлечения газовым потоком; F_g – гравитационная сила; F_t – термофоретическая сила; F_E – пондеромоторная сила; F_q – кулоновская сила

Возьмем потенциал плазмы $U_0 = 10,03$ В (ПП 2.4, таблица 2.2), толщину приэлектродного слоя близкой к длине Дебая, заряд частиц из оценок приведенных выше. Тогда соотношение сил, действующих на частицы разных размеров в приэлектродной области относительно силы увлечения частицы потоком ((3.4)-(3.9) ПП 3.2), будет следующее (таблица 3.2):

Соотношение сил, действующих на частицу в разрядном промежутке

	F_D	F_g	F_t	F_e	F_q
Вклад сил для частицы радиусом $r = 5$ нм	1	$\approx 6.7 \cdot 10^{-7}$	$\approx 10^{-13}$	$\approx 3 \cdot 10^{-7}$	$\approx 3.5 \cdot 10^4$
Вклад сил для частицы радиусом $r = 0,5$ мкм	1	$\approx 6.7 \cdot 10^{-2}$	$\approx 10^{-19}$	≈ 0.3	≈ 352

Как видно из соотношения вкладов сил действующих на частицу, электростатическая сила превалирует над всеми другими во всем диапазоне наблюдаемых нами размеров частиц. Соответственно, частица, имеющая любой размер из рассматриваемого диапазона, попадает в электростатическую ловушку и не может ее покинуть в направлении потока.

Однако эксперимент показал, что на внутренней стенке реактора, непосредственно напротив разрядного промежутка, в ходе синтеза образовывался осадок (рис. 3.6 (б)), состоящий, преимущественно, из наночастиц размером 80 – 100 нм (рис. 3.6 (в)). Крупных частиц микрометрового размера зарегистрировано не было.

Для объяснения наблюдаемых явлений можно предложить следующую трактовку рис. 3.6 (г). В наших экспериментах измеренный электрический потенциал плазмы относительно земли составлял $U_0 = +10,03$ В (ПП 2.4 таблица 2.2), потенциал внутренней поверхности стенки реактора $U_w = +9,2$ В. Максимальный потенциал частицы относительно потенциала плазмы, как показано выше, $U_p = \frac{E_A}{e} \approx 3В$. Т.о. частица не имеет возможности выйти из электростатической ловушки в направлении потока из-за наличия высокого потенциального барьера $|U_0 - U_p|$ вблизи заземленной сетки. Однако невысокий

потенциальный барьер вблизи стенки реактора $|U_0 - U_w|$ не препятствует уходу частиц из области плазмы в радиальном направлении.

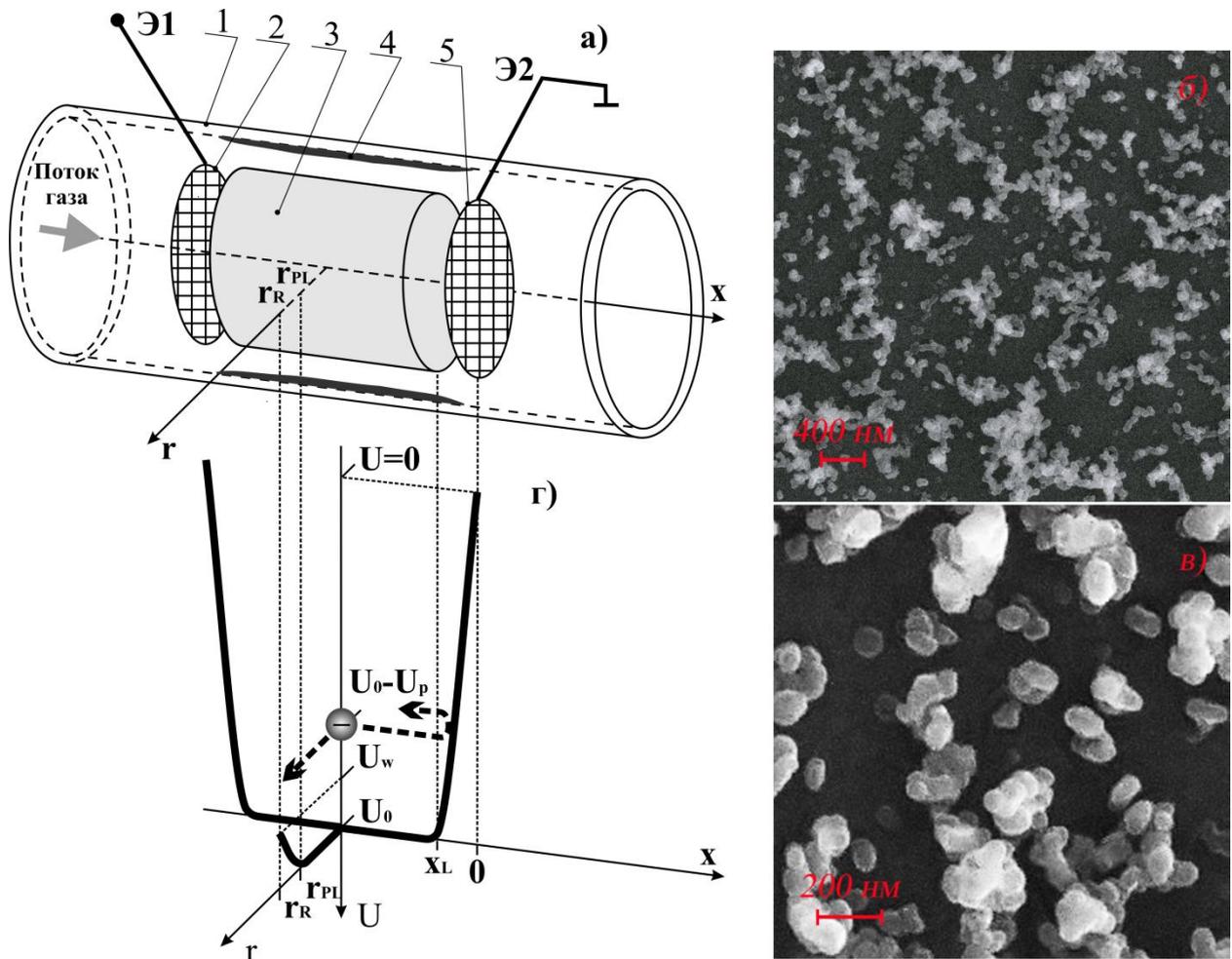


Рис. 3.6 – Схематическое изображение реактора, в области газоразрядного промежутка (а) (вертикальный реактор, для удобства изображен горизонтально), СЭМ изображение осадка (б, в), схематическое изображение распределения электрического потенциала в области разряда (г): 1 – корпус реактора; 2 – высоковольтный электрод; 3 – газоразрядная плазма; 4 – осадок на внутренней поверхности реактора; 5 – заземленный электрод; U – электрический потенциал; x и r – продольная и радиальная координата соответственно; X_L – приэлектродная область; U_0 , U_p , U_w – потенциал плазмы, потенциал частицы и потенциал внутренней поверхности стенки реактора соответственно

Можно предположить, что радиальную составляющую скорости частицы приобретают в результате расталкивания под действием кулоновских сил. Т.о. поддерживаются постоянными концентрация и время нахождения частиц в разрядном промежутке. Время нахождения в разрядном промежутке определяло предельный диаметр, до которого росли частицы.

В условиях нашего эксперимента диаметр частиц составлял 80-100 нм (рис. 3.6 (в)). Именно поддержание постоянства концентрации заряженных частиц в разрядном промежутке определяло узкий спектр разброса размеров частиц, оседающих на внутреннюю поверхность стенки реактора.

Показано, что частицы, синтезирующиеся и растущие непосредственно в области плазмы, не могли выйти из разрядного промежутка в направлении потока и уходили в радиальном направлении (на стенку реактора). Следовательно осадок, собираемый за разрядным промежутком вниз по газовому потоку, состоял из частиц формируемых вне области плазмы. Было определено соотношение количества продукта, оседающего на стенку реактора и уходящего в реакторе вниз по направлению потока. Для этого измерялось и нормировалось количество осадка, собираемого одновременно на поверхности подложек одинаковой площади. Одна из подложек была расположена на внутренней поверхности реактора, непосредственно напротив разрядного промежутка. Вторая подложка располагалась на оси реактора за заземленной сеткой. Расстояние, на котором располагались подложки от области плазмы, были одинаковые. Оценка относительного количества вещества на подложках была проведена с помощью рентгенофлуоресцентного анализа, по соотношению амплитуды пиков кремния.

Измерения показали, что при скорости газового потока 1 см/с и расходе реагента $4,7 \cdot 10^{-5}$ г/см³ количество вещества, собранного вне разрядного промежутка, превышает количество вещества уходящего на стенку реактора в 9,2-11,7 раза.

3.4 НЕЙТРАЛЬНЫЕ ЧАСТИЦЫ ВНЕ ОБЛАСТИ ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЫ

Рассмотрим поведение частиц в области реактора, ограниченной заземленной сеткой и подложкой.

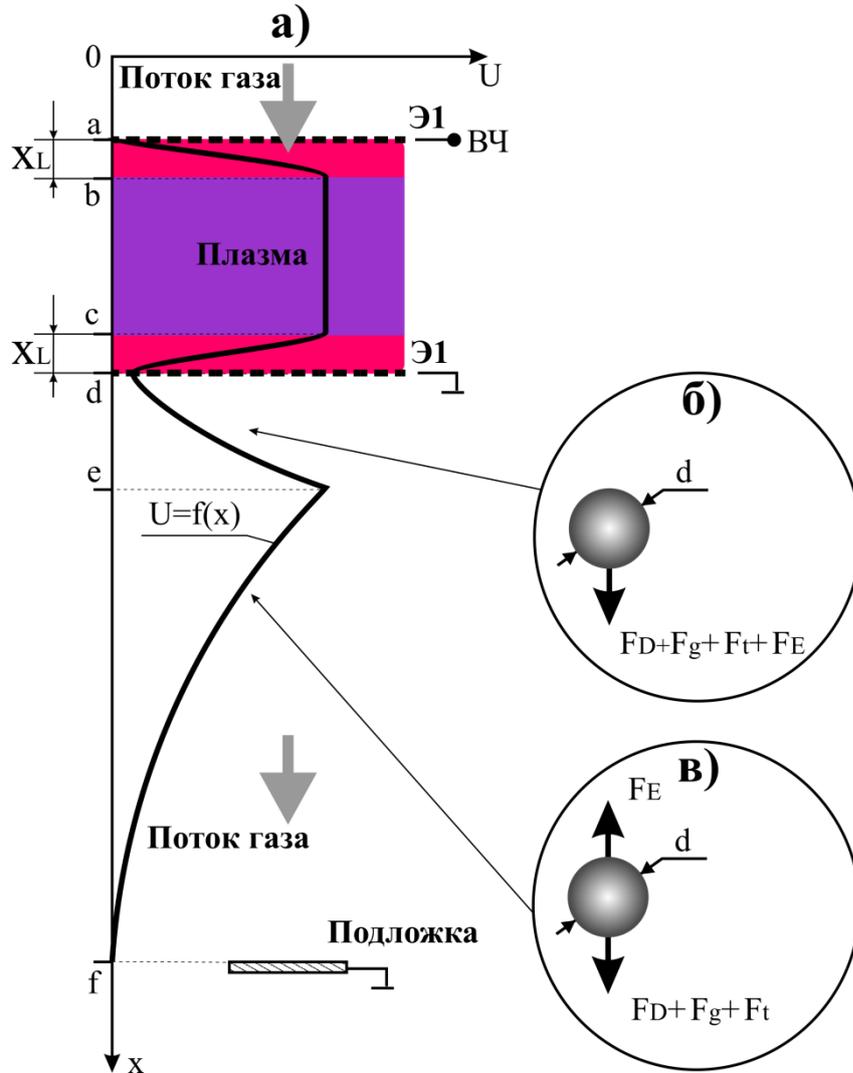


Рис. 3.7 – Схематическое распределение электрического потенциала по оси реактора (а), силы, действующие на нейтральную частицу вне области газоразрядной плазмы (б): U – электрический потенциал; x – продольная координата; X_L – приэлектродная область; F_D – сила увлечения газовым потоком; F_g – гравитационная сила; F_t – термофоретическая сила; F_E – пондеромоторная сила; F_q – кулоновская сила

Будем исходить, как и в случае рассмотрения разрядной области, из предположения, что синтезированные частицы исходно электрически нейтральны. Движение частиц происходило, как показано в ПП 2.5, в области неоднородного потенциала (рис. 3.7 (а)), вид которого можно задать аналитически.

Вначале приведем качественные рассуждения о характере движения частиц в этой области. Как было показано ПП 3.2 (3.3), на частицу действует суперпозиция различных сил (рис. 3.7 (б), (в)). Сила увлечения газовым потоком F_D имеет максимальное значение для неподвижной частицы и направлена вниз по потоку. Гравитационная сила F_g постоянна и направлена также вниз по потоку. Термофоретическая сила F_t направлена в сторону понижения температуры, т.е. имеет положительный знак в направлении оси реактора по направлению движения потока. Пондеромоторная сила F_E в пространстве между заземленным электродом и плоскостью в которой находится максимум потенциала, разгоняет частицу (область роста потенциала отрезок [d;e] (рис. 3.7 (а), (б))). Значение этой силы велико и имеет постоянное значение. После плоскости максимума потенциала, пондеромоторная сила скачком меняет свою величину и знак, и начинает препятствовать движению, замедлять его (области спада потенциала отрезок [e;f] (рис. 3.7 (а), (в))). При этом значение этой замедляющей силы, значительно меньше силы F_D действующей на частицу со стороны потока.

Таким образом, нулевой баланс всех сил для неподвижной нейтрально заряженной частицы невозможен. Значит, не может быть и левитации нейтральных частиц – т.е. длительного зависания в некоторой области пространства. Увеличение размеров частиц возможно только за счет интенсивных столкновений при пролете через область реактора, где их плотность повышена. Наибольшая плотность частиц, очевидно, будет наблюдаться вблизи плоскости максимума потенциала. Там, где перестает

действовать разгонная и начинает работать тормозящая составляющая ponderomotorной силы F_E .

Подходы к моделированию процесса

Задача движения частиц в неоднородном электрическом поле была численно промоделирована. Предполагалось, что коагуляция происходила в результате столкновения частиц при пересечении их траекторий. Оценим количество возможных столкновений (коллизий) для N частиц одинакового размера. Сложность расчета столкновений заключается в том, что каждая из N частиц имеет $N-1$ возможных партнеров для столкновения. Таким образом,

число возможных пар столкновения составляет $\frac{1}{2}N^2$. Коэффициент $1/2$ возникает из-за идентичности сталкивающихся частиц. Ситуация осложняется тем, что

необходимо вычислять $\frac{1}{2}N^2$ возможных коллизий на каждом шаге по времени. В реальности, количество частиц, находящихся в расчетной области, таково, что проводить расчет столкновений из первых принципов (т.е. перебор вариантов столкновений всех частиц) невозможно в связи с ограничением вычислительных ресурсов.

Для снижения вычислительной ресурсоемкости расчета применялось несколько подходов. Вводилось понятие пакетов. Пакет представлял собой статистическое представление набора отдельных частиц. Например, если отслеживать набор пакетов, каждый из которых представляет 1000 частиц, то вычислительная стоимость расчета столкновений уменьшалась в 10^6 раз. Уменьшение объема вычислений являлось значительным, однако, недостаточным. Вычислительная ресурсоемкость расчета возможных коллизий для требуемого количества пакетов все равно была слишком высока.

Другим подходом является использование алгоритма О'Рурка (O'Rourke) [266], который эффективно уменьшает вычислительные затраты. Принцип этого

алгоритма состоит в том, чтобы не отслеживать траектории для контроля путей пересечения частиц, а стохастически оценивать столкновения. О'Рурк делает предположение, что две частицы могут столкнуться, только если они находятся в одной ячейке сетки расчета течения непрерывной фазы. Эти два предположения справедливы, только когда размер сетки мал по сравнению с размером области движения частиц.

Объединение двух подходов: концепция пакетов частиц с алгоритмом О'Рурк делает расчет задачи столкновениях большого количества частиц практически возможным.

Вероятность столкновения

Рассмотрим вероятность столкновения двух частиц: крупной, называемой коллектором, и обозначенной ниже индексом 1, и маленькой, имеющей индекс 2. В системе отсчета большей частицы скорость коллектора равна нулю. Учитывается только относительное расстояние между коллектором и меньшей частицей. Если центр меньшей частицы подойдет на расстояние $r_1 + r_2$ к коллектору, то произойдет столкновение. Другими словами, столкновение произойдет, если центр меньшей частицы попадет в круг с центром в коллекторе и площадью $\pi(r_1 + r_2)^2$, перпендикулярный к траектории движущейся маленькой частицы. Объем области возможного столкновения определяется, как объем цилиндра, с вышеупомянутым кругом в основании и высотой равной расстоянию, которое пройдет меньшая частица на одном временном шаге. Объем цилиндра будет определяться по (3.18):

$$\pi(r_1 + r_2)^2 v_{rel} \Delta t \quad (3.18)$$

Вместо расчета того, попадет или нет траектория меньшей частицы в пределы объема области столкновения, алгоритм О'Рурка вычисляет вероятность нахождения малой частицы в пределах этого объема. Известно заранее, что малая частица находится где-то внутри ячейки сетки непрерывной фазы объема

V . Если возможность частицы быть в любом месте в пределах ячейки равновероятна, то вероятность частицы быть в пределах объема столкновения, представляет собой отношение двух объемов. Таким образом, вероятность P коллектора столкнуться с меньшей частицей (3.19):

$$P = \frac{\pi(r_1 + r_2)^2 v_{rel} \Delta t}{V} \quad (3.19)$$

Уравнение (3.19) может быть распространено и на пакеты частиц. Пусть $n_1 = n_2 = n$ – количество частиц в коллекторе и более мелком участнике столкновения соответственно. Ожидаемое среднее число столкновений с коллектором будет (3.20):

$$\bar{n} = \frac{n\pi(r_1 + r_2)^2 v_{rel} \Delta t}{V} \quad (3.20)$$

Фактическое число столкновений, происходящих с коллектором, обычно не является средним ожидаемым числом столкновений. Распределение вероятностей числа столкновений подчиняется распределению Пуассона, которое согласно О'Рурк, определяется как (3.21):

$$P(n) = e^{-\bar{n}} \frac{\bar{n}^n}{n!} \quad (3.21)$$

где n – число столкновений между коллектором и другими пакетами.

Как только определено, что два пакета столкнулись, исход столкновения также должен быть определен. В модели предполагается, что частицы коагулируют, если столкновение было лобовым, и не коагулируют, если столкновение было касательным. В случае, когда результатом столкновения является коагуляция, уравнение (3.21) дает количество мелких частиц, которые сливаются с коллектором. Свойства коагулирующих частиц находятся из основных законов сохранения (массы). В случае касательного столкновения, новые скорости вычисляются на основе закона сохранения импульса и кинетической энергии.

Граничные и начальные условия

Граничные и начальные условия определялись параметрами проведения эксперимента. Задача решалась в двумерной постановке. Расчетная область представляла собой прямоугольный параллелепипед. Верхнее основание было расположено на уровне заземленной сетки и представляло собой квадрат, соответствующий ячейке сетки с длиной ребра 1мм. Длина параллелепипеда была 10 см, и соответствовала общей длине реактора. Расчет движения несущего газа, движения частиц и температуры осуществлялся на областях, покрытых сеткой в 20 тысяч объемов. Использовалась структурированная гексаэдральная сетка. Особенностью сетки было сгущение объемов вблизи плоскости максимума потенциала, с целью качественного воспроизведения движения частиц в области наибольшего влияния электрических сил. При этом разбиение производилось таким образом, чтобы объемы вблизи оси были как можно более малыми по направлению потока. Вдали от области концентрации характерные размеры гексаэдров в горизонтальной плоскости увеличивались.

Решение искалось для параметров процесса, соответствующих следующим экспериментальным условиям (далее эти параметры будем называть базовыми (с индексом *bas*)): скорость потока газа, соответствующая суммарному расходу 450 мл/мин, составляла $v_{bas} = 1,05$ мм/с, температура газа в области разряда 40° С, температура газа в области подложки была принята 20 ° С. На боковой стенке реактора были поставлено условие стока энергии. Величина стока подбиралась из соотношения начальной и конечной температуры для скорости потока v_{bas} . Кроме того, на боковых стенках реактора было поставлено условие проскальзывания потока. Распределение потенциала в пространстве дрейфа, в соответствии с результатами ПП 2.5, задавалось как (3.22):

$$\begin{aligned}
 U(x) &= Ax^{\frac{3}{2}}, \quad x < e \\
 U(x) &= \frac{U_0}{R} \left[(x^2 + R^2)^{\frac{1}{2}} - x \right], \quad x > e
 \end{aligned}
 \tag{3.22}$$

где e – координата положения максимума потенциала (рис. 3.7 (а)), константа A получена из условия непрерывности потенциала: $A = \frac{U_0}{e^{\frac{3}{2}}}$, $U_{\text{bas}} = U_0 = 10,03$ В, координата максимума потенциала (точки «е» рис. 3.7 (а)) 0,06 мм.

На вход расчетной области исходно вводились нейтрально заряженные частицы диоксида кремния диаметром 10 нм. Количество поступающих частиц определялось оценкой сверху, из условия сохранения массы подаваемого в реактор реагента $m_{\text{bas}} = 5 \cdot 10^{-5}$ г/сек.

В соответствии с рассмотренными выше моделями, при расчете использовалась технология пакетов частиц. Количество подаваемых пакетов в единицу времени определялось следующим образом. Шаг по времени для вычисления положения и скорости частицы был выбран $\Delta t = 0.0001$ секунды. Такой шаг обеспечивал выполнение условия нахождения равномерно движущейся частицы в каждой ячейке расчетной сетки в течение, по меньшей мере, трех расчетных шагов. Время нахождения частицы внутри расчетной

области приближенно можно оценить как $T = \frac{L}{v}$, где L – длина области, v – скорость потока газа. Тогда количество инъекций пакетов частиц за это время

было $M = \frac{T}{\Delta t}$. При этом для обеспечения приемлемого времени расчета, в работе

нельзя было использовать более $N = 10^7$ пакетов. Следовательно, количество инжектированных на каждом временном шаге пакетов составляло

$W = \frac{N}{M} = \frac{N \cdot v \cdot \Delta t}{L}$. Размер самого пакета определяется из сохранения массы. Пусть

Q_M – массовый расход реагента (масса за единичный временной шаг). За

единицу времени подается W пакетов. Тогда масса пакета $M_p = \frac{Q_M}{W}$. Зная массу

каждой частицы, оценка сверху дает количество частиц в пакете – $6.3 \cdot 10^8$ единиц.

Процесс решения

Решение газодинамической части выполнено в специализированном комплексе Ansys Fluent в рамках ламинарной модели течения, дополненной уравнением энергии среды. За счет предположения о том, что частицы не изменяют параметров течения потока в силу малости числа Рейнольдса, удалось решить задачу в стационарной постановке.

Учет неоднородного электрического поля для движущихся частиц выполнялся путем написания и компиляции пользовательских функций, определяющих величину и направление действия силы, действующей на частицу. В качестве пользовательских сил задавались: сила, действующая на частицу – диэлектрическую шар в неоднородном электрическом поле и электростатическая, изменяющие свое значение в зависимости от положения частицы.

Все расчеты выполнялись на персональном компьютере со следующими техническими характеристиками: процессор Intel Core i7 950 имеющем 8 ядер с тактовой частотой 3.07 ГГц, объем оперативной памяти 8 Гб.

Результаты численного моделирования

Рассмотрим изменение размера нейтральных частиц в результате движения в пространстве дрейфа от разрядного промежутка до подложки. Область расчета, т.е. пространство от заземленного электрода вниз по потоку до подложки, была разбита на 10 частей. Расстояние между поперечными сечениями, разделяющие выделенные подобласти, составляло 10 мм. Рассмотрим данные о размерах и количестве частиц, проходящих в направлении перпендикулярном сечениям за фиксированное время. Распределения по размерам коагулированных частиц для разных срезов приведены на рис. 3.8.

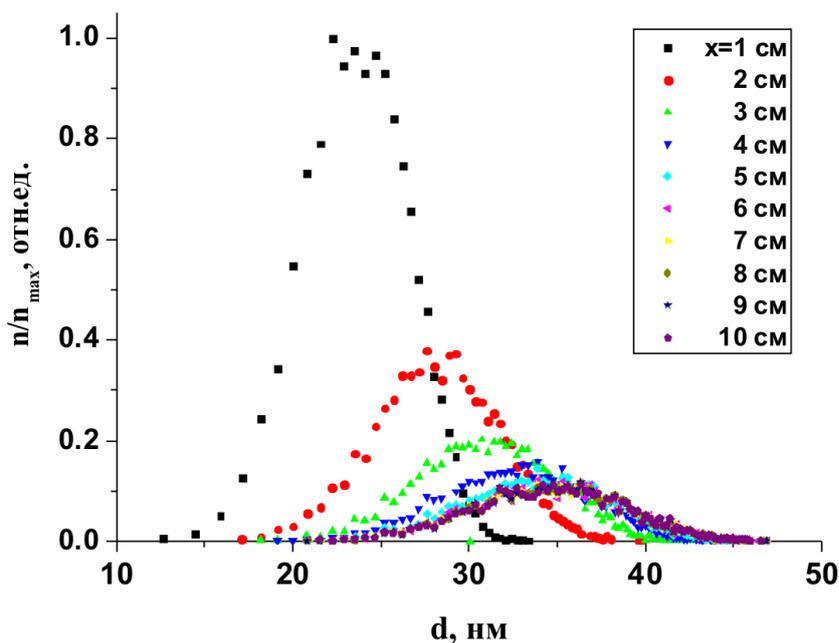


Рис. 3.8 – Распределение частиц по размерам, для разных сечений пространства дрейфа

Наблюдалось увеличение среднего размера получаемых частиц с одновременным уменьшением их количества при удалении от области разряда. Средний диаметр получающихся в результате коагуляции частиц не превышал, при заданных условиях, 36 нм.

Изменение среднего размера частиц и стандартной девиации, для разных сечений пространства дрейфа, приведены на рис. 3.9 (кривая1). Видно, что при превышении расстояния 5 см от разрядного промежутка, средний размер частиц остается неизменным ≈ 36 нм. Для всей расчетной области максимальный размер частиц составлял ≈ 47 нм, минимальный ≈ 12 нм. При этом для всех сечений стандартная девиация менялась слабо (от ≈ 3 до 5 нм). Следовательно, слабо менялась ширина распределения частиц по размерам для всех сечений пространства дрейфа.

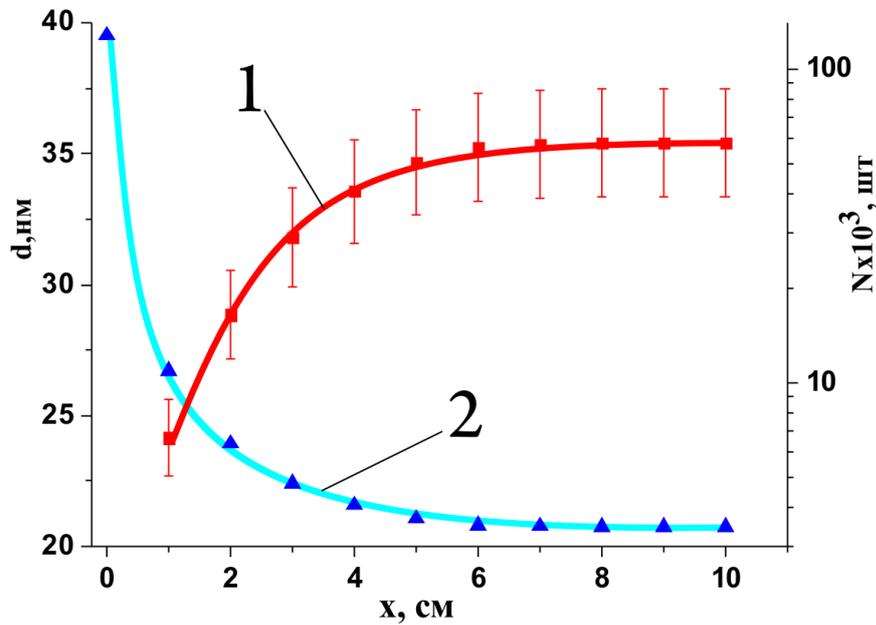


Рис. 3.9 – Средний размер частиц, проходящих через сечения пространства дрейфа (кривая 1); количество пакетов, проходящих через сечения пространства дрейфа (кривая 2)

Выход зависимости среднего размера частиц от пройденного пути на участок насыщения обусловлен обеднением пространства реактора продуктами синтеза.

На рис.3.9 (кривая 2) приведена зависимость количества пакетов проходящих через сечения реактора от координаты. Наблюдается значительное, примерно в 40 раз, уменьшение количества пакетов на расстоянии 5 см от разрядного промежутка. Соответственно, на расстояниях больших 5 см резко уменьшается вероятность столкновений, могущая приводить к изменению размеров частиц. Количество пакетов было аппроксимировано кривой вида

$a \left(\frac{x}{\sqrt{x^2 + b^2}} \right) + c$ (рис. 3.9, кривая 2). Ошибка нахождения констант предложенной кривой не превысила 2%. Таким образом можно прогнозировать количество пакетов, проходящих через расчетную область любой длины.

Видимо, можно утверждать, что наблюдаемая в эксперименте дисперсия по размерам частиц нанометрового диапазона связана с коагуляцией и обусловлена неоднородностью электрического потенциала в области транспортировки (вне разрядного промежутка). Результаты моделирования показали, что формирование сферических частиц микронного размера не возможно из электрически нейтральных наночастиц.

3.5 ЗАРЯЖЕННЫЕ ЧАСТИЦЫ ВНЕ ОБЛАСТИ ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЫ

Рассмотрим ситуацию, когда некоторые из синтезируемых частиц с исходным размером 10 нм, обладают электрическим зарядом. Заряд может быть приобретен частицей в результате химических реакций возбужденных и метастабильных молекул в процессе синтеза, или в результате взаимодействия с ионом. Как показано ПП 2.2, 2.5 концентрация положительных ионов в области вблизи электрода вне разрядного промежутка превышает концентрацию отрицательных на 4-6 порядков. Следовательно, вероятность приобретения частицей положительного электрического заряда существенно выше, чем отрицательного. Будем, для определенности, рассматривать поведение наночастицы имеющей единичный положительный заряд $q_{bas} = +1,6 \cdot 10^{19}$ Кл.

Поведение синтезируемой положительно заряженной частицы вне разрядного промежутка будет определяться ее координатой вдоль оси x относительно заземленного электрода (рис. 3.10). Можно выделить два случая.

Первый случай – заряженная частица синтезировалась на отрезке $[e;f]$ (рис. 3.10 (а)), в области за максимумом пространственного потенциала U . Частица будет ускоряться в направлении подложки (рис. 3.10 (в)), в результате значительного превалирования кулоновской силы над пондеромоторной. Остальные силы (гравитационная, термофоретическая, сила увлечения потоком) сонаправлены кулоновской силе. Увеличение размера заряженной частицы возможно за счет коагуляции в результате соударений с медленнее движущимися нейтральными наночастицами по пути своего движения.

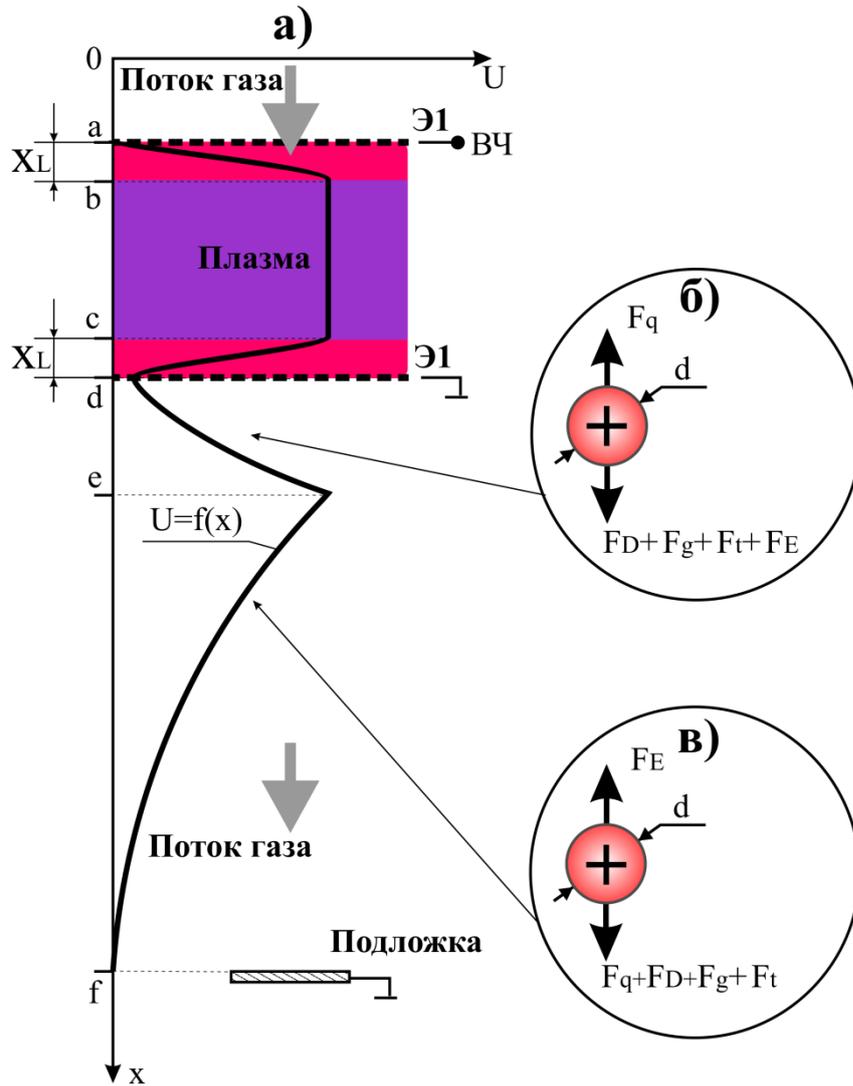


Рис. 3.10 – Схематическое распределение электрического потенциала по оси реактора (а), силы, действующие на заряженную частицу вне области газоразрядной плазмы (б): U – электрический потенциал; x – продольная координата; X_L – приэлектродная область; F_D – сила увлечения газовым потоком; F_g – гравитационная сила; F_t – термофоретическая сила; F_E – пондеромоторная сила; F_q – кулоновская сила

Второй случай – заряженная частица синтезировалась на отрезке $[d;e]$ (рис. 3.10 (а)) в области между электродом и максимумом пространственного потенциала U . В этом случае она попадает в электрическую потенциальную яму глубиной U_0 . Возможно установление баланса между действующей на нее

электростатической силой и действующими в другом направлении гравитационной, термофоретической, пондеромоторной силой и силой увлечения потоком (рис. 3.10 (б)). В этом случае может наблюдаться левитация частицы – она значительное время не сможет покинуть пределы электрической потенциальной ямы. При этом частица может продолжать испытывать соударения с разогнанными нейтральными частицами, результатом которого является коагуляция. По мере роста частицы, увеличения ее массы и размера, увеличивается гравитационная и сила увлечения потоком. Баланс действующих на нее сил нарушается, что приводит к прекращению левитации и выносу частицы из области локализации (из потенциальной ямы) в сторону подложки, что, соответственно, приводит к прекращению дальнейшего роста. Критический размер частицы и время, при котором нарушается баланс сил и происходит вынос частицы из области потенциальной ямы, зависит от большого количества факторов: зарядовое число, глубины потенциальной ямы, скорость потока газа, количества поступающего в реактор реагента, температуры газа и др.

Задача увеличения размера в результате коагуляции электрически заряженной частицы была численно промоделирована. Использовался тот же алгоритм, как и для задачи коагуляции с нейтральными частицами описанный в ПП 3.4. Отличие состояло в изменении длины расчетной области и сетки. Длина расчетной области была выбрана 3 мм. Длина расчетной области определялась из условия уменьшения вклада пондеромоторной силы в 100 раз. Расчет движения несущего газа, движения частиц, температуры осуществлялся на области, покрытой сеткой в 10 тысяч объемов. В отличие от предыдущей задачи, расчетная область покрывалась равномерной сеткой с большей плотностью.

Первый случай – заряженная частица синтезировалась в области за максимумом пространственного потенциала – для базовых параметров средний размер полученных частиц составил 150 нм, разброс размеров лежал в пределах ± 20 нм. Заряженные наночастицы, синтезируемые в данной области, не могли

привести к образованию частиц микрометрового размера. Этот случай, был сочтен малоинтересным для нашего рассмотрения.

Для второго случая – заряженная частица синтезировалась в области между электродом и максимумом пространственного потенциала – для базовых параметров средний размер полученных частиц составил 0,92 мкм разброс размеров лежал в пределах ± 100 нм. На рис. 3.11 представлены графики зависимости среднего размера коагулированных частиц (кривые 1) и времени достижения частицей критического размера (кривые 2) от основных параметров процесса, варьированных относительно базовых значений. Время нормировано на время достижения частицей критического размера при базовых параметрах t_{bas} . Значения, соответствующие базовым параметрам, на графиках выделено окружностью.

Средний размер частиц, получающихся в результате численного моделирования при базовых параметрах, близок к размеру крупных частиц зарегистрированных в эксперименте ~ 1 мкм (рис. 3.2 (а), (б)). Результаты показали ожидаемый (электрическая сила прямо пропорциональна напряженности электрического поля и заряду) линейный рост размера частиц от зарядового состояния (рис. 3.11 (а) (кривая 1)). При возрастании зарядового состояния исходной частицы до двух элементарных зарядов, размер получаемой частицы увеличивается вдвое, и становится близок к 2 мкм, что расходится с результатами эксперимента.

Показано, что размер частиц линейно зависит от глубины электрической потенциальной ямы (рис. 3.11 (б) (кривая 1)). При этом зависимость времени достижения частицей критического размера от глубины электрической потенциальной ямы (рис. 3.11 (б) (кривая 2)) имеет нелинейный характер. Это связано с тем, что изменение распределения электрического потенциала в пространстве влияет не только на характер движения заряженной частицы, но и на поведение нейтральных частиц, соударение с которыми приводят к укрупнению заряженной частицы.

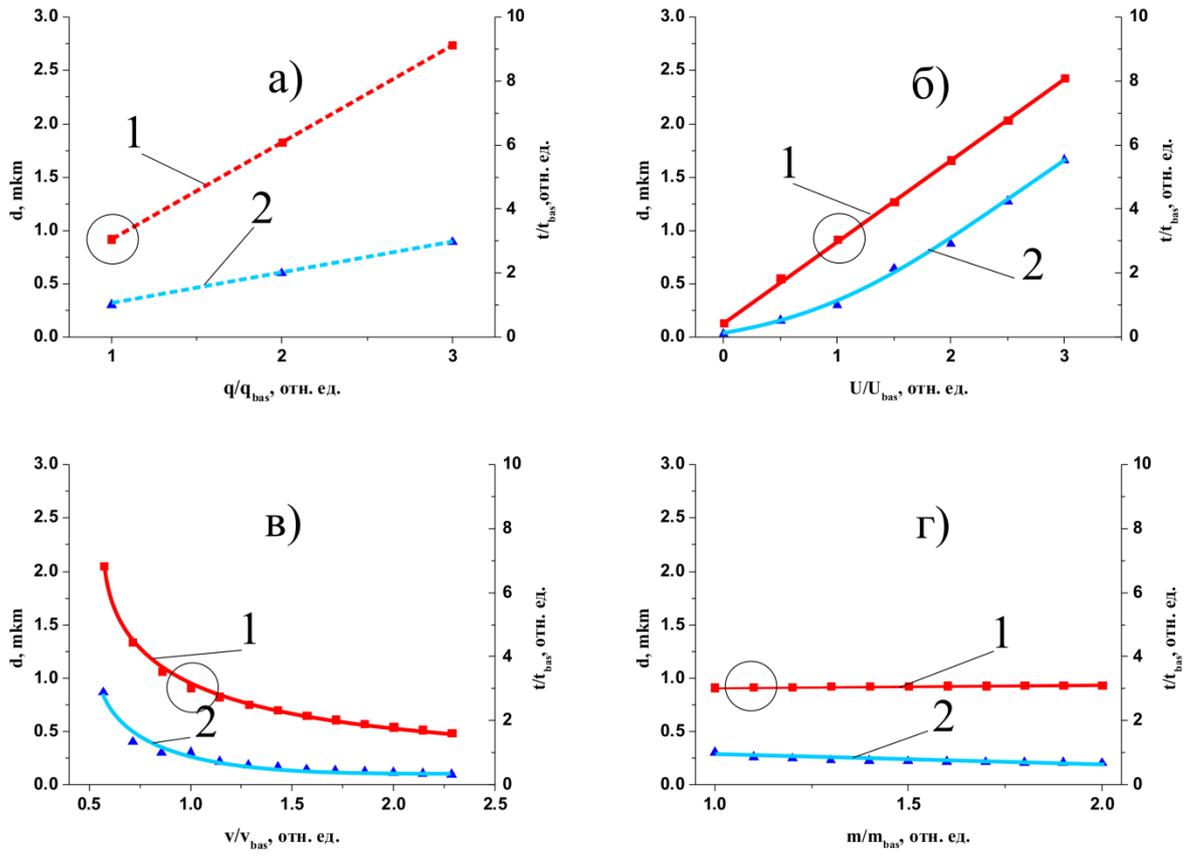


Рис. 3.11 – График зависимости диаметра крупных частиц (кривые 1) и времени (кривые 2) достижения частицей критического размера от заряда (а); от глубины электрической потенциальной ямы (б); от скорости газового потока (в); от массового расхода реагента (г)

Зависимости среднего размера частиц и времени достижения критического размера от скорости потока имеют ниспадающий характер (рис. 3.11 (в)), определяемый увеличением силы увлечения газовым потоком при возрастании размера частицы. Эта тенденция совпадает с экспериментальными наблюдениями (рис. 3.2 ПП. 3.1, рис. 3.2 (а) – v_{bas} , рис.3.2 (в) – $v = 0,5 v_{bas}$).

Результаты моделирования показали отсутствие зависимости размера получаемых частиц от массового расхода реагента (рис. 3.11 (г) (кривая 1)) и слабую зависимость времени достижения частицей критического размера (рис. 3.11 (г) (кривая 2)) от массового расхода реагента. Это свидетельствует о том,

что скорость поступления продукта синтеза в область, где происходит формирование крупных частиц, существенно превышает скорость их расходования на коагуляцию. Наблюдается хорошее совпадение с экспериментом (рис. 3 ПП. 3.1, рис. 3.2 (а) – m_{bas} , рис.3.2 (б) – $m = 1,5 m_{bas}$).

3.6 ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3

В результате выполненных исследований экспериментально продемонстрировано, что α -режим ВЧ разряда атмосферного давления в гелии, в системе с плоскопараллельными сеточными электродами, расположенными перпендикулярно потоку газа, может быть использован для синтеза наночастиц при введении реагентов в реакционную среду [302, 303].

Экспериментально установлено [306], что продукт синтеза состоял преимущественно из гомогенно образованных наночастиц с размером 20 – 40 нм и отдельных крупных частиц микрометрового размера.

Формирование частиц могло происходить в различных областях реактора: в области газоразрядной плазмы, в области вне газоразрядной плазмы – пространстве транспортировки. Частицы, синтезируемые в области разряда, не попадали на подложку, а покидали область синтеза в радиальном направлении. Размер частиц синтезированных в разрядной области не превышал 100 нм. Частицы, собираемые на подложках, формировались в пространстве транспортировки. При скорости газового потока 1 см/с и расходе реагента $4,7 \cdot 10^{-5}$ г/см³ количество вещества синтезируемого вне разрядного промежутка, превышает количество вещества синтезируемого в области разряда в 9,2-11,7 раза.

Разработана физико-математическая модель [306] описывающая изменение размеров формируемых частиц. Показано, что распределение формируемых нано- и микрочастиц по размеру может быть обусловлено взаимодействием первично синтезируемых наночастиц с неоднородным электрическим полем, что приводит к изменению их скоростей,

перераспределению концентрации в пространстве и увеличению их размера в результате коагуляции. При этом:

- дисперсия размеров частиц в нанометровом диапазоне может быть описана моделью, основанной на решении уравнения движения электрически нейтральных наночастиц в области сильной пространственной неоднородности электрического поля в пространстве транспортировки;

- формирование сферических частиц микрометрового размера может быть описано моделью, основанной на решении уравнения движения электрически заряженных наночастиц в области сильной пространственной неоднородности электрического поля в пространстве транспортировки;

4. УПРАВЛЕНИЕ РАЗМЕРОМ ФОРМИРУЕМЫХ МИКРОЧАСТИЦ

В Главе 3 обосновывалось утверждение о том, что образование крупных (микрометровых) частиц обусловлено их коагуляцией из наночастиц в области пространственной неоднородности электрического потенциала. С целью подтверждения этого утверждения, нами были проведены эксперименты, выявившие связь размера и количества формируемых крупных частиц от параметров потенциального рельефа вблизи заземленного разрядного электрода.

4.1 МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ РАЗМЕРА И КОЛИЧЕСТВА МИКРОЧАСТИЦ.

Схема измерений приведена на рис. 4.1. Потенциал в области формирования частиц микрометрового размера варьировался при помощи управляющего электрода (УЭ). Электрод был выполнен в виде тонкостенного кольца диаметром 16 мм, расположенного по оси прибора. Расстояние между управляющим (УЭ) и разрядным заземленным электродом (Э2) составляла 2 мм. Из-за кольцевой формы, управляющий электрод не создавал механических препятствий движению частиц. Благодаря малому отношению расстояния между управляющим и заземленным электродом к диаметру управляющего электрода, неоднородностью поля в окрестности кольца можно было пренебречь и рассматривать распределения потенциала только на оси реактора.

Управляющий электрод находился либо под определенным потенциалом, задаваемым источником напряжения (ИН), либо под «свободным» потенциалом – потенциалом ионной плазмы в области расположения. Переключение потенциалов происходило с помощью электронного ключа (ЭК), управляемого с помощью компьютера (РС).

Сформированные частицы, с потоком газа, поступали в оптический датчик (ОД). В оптическом датчике происходил их анализ, и на каждую частицу вырабатывался электрический импульс, амплитуда которого была пропорциональна размеру анализируемой частицы.

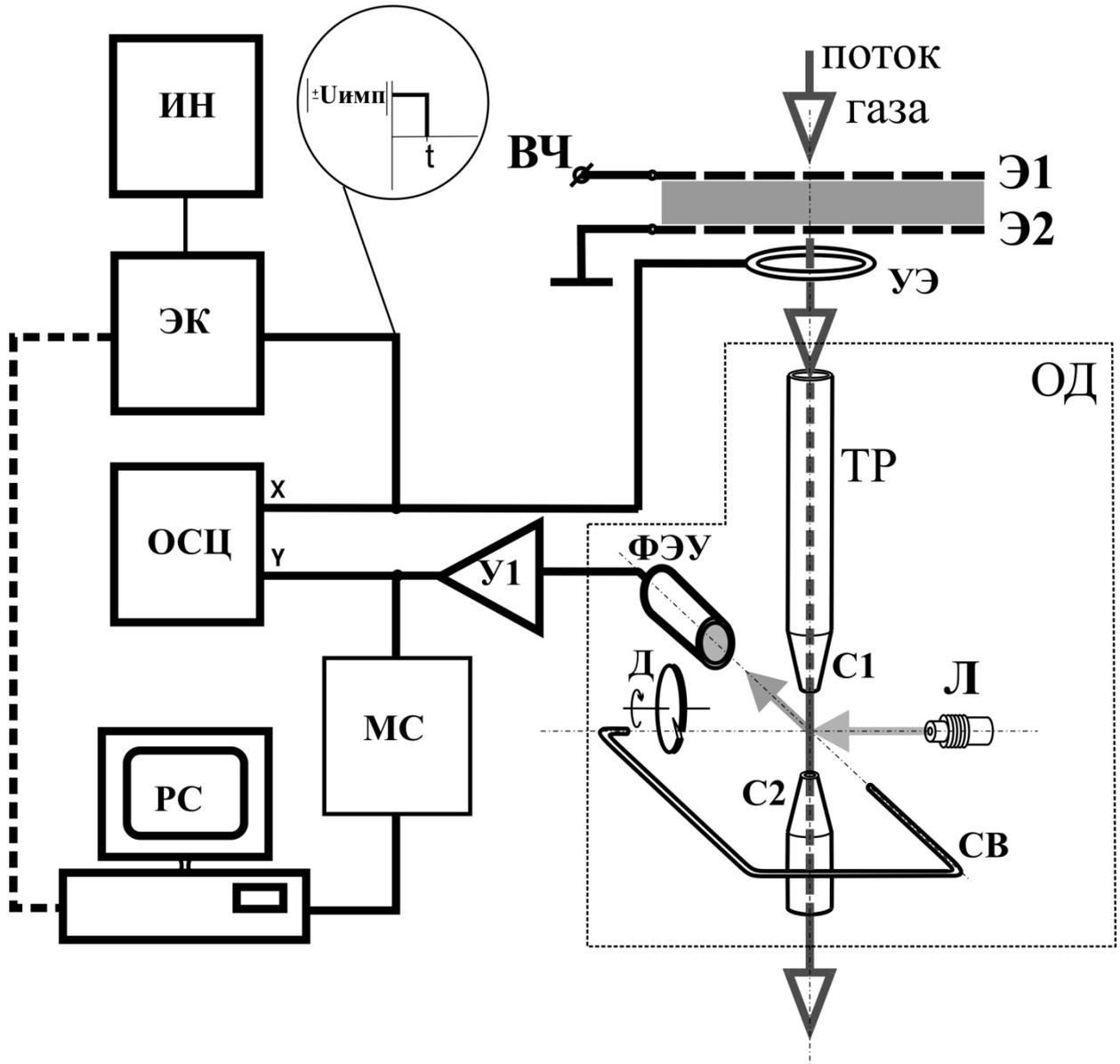


Рис. 4. 1 – Схема измерения размера и количества частиц: ИН – источник напряжения; ЭК – электронный ключ; ОСЦ – осциллограф; РС – компьютер4 МСС – многоканальный счетчика электрических сигналов; У1 – усилитель; ФЭУ – фотоэлектронный умножитель; УЭ – управляющий электрод; ТР – трубка забора пробы; С1, С2 – входное/выходное газовое сопло системы оптической регистрации частиц; Э1, Э2 – разрядные электроды; ОД – оптический датчик (пунктиром обведены входящие в него элементы)

Оптический датчик был создан на базе оптической схемы фотоэлектрического счетчика аэрозольных частиц АЗ-5. Световой луч,

создаваемый лазером Л, и находящийся перпендикулярно нему луч зрения фотоумножителя (ФЭУ) создавали чувствительный объем в виде двух пересекающихся цилиндров. Газовый поток, содержащий исследуемые частицы, отбирался трубкой забора пробы (ТР). Трубка забора газовой пробы вводилась в реактор вместо столика и герметизировалась с помощью уплотнения Вильсона (рис. 2.1, ПП 2.1). Затем, газовый поток, через сопло специального профиля (С1) струей цилиндрической формы, поступал в чувствительный объем, перпендикулярно двум упомянутым лучам. Диаметр газовой струи был несколько меньше диаметров лучей.

Если исследуемых частиц в газовом потоке не было, то свет попадал на фотоумножитель только за счет рассеяния его деталями конструкции датчика и потоком газа. Если в чувствительный объем попадала частица, то количество рассеянного света увеличивалось во время прохождения частицей чувствительного объема. В результате на выходе фотоумножителя возникал электрический импульс, длительность которого была равна времени пролета частицей чувствительного объема, а амплитуда определялась размером частицы.

Первоначальная калибровка оптического датчика проводилась по стандартному прибору АЗ-5 с использованием эталонных стандартных образцов гранулометрического состава Д020 (ВНИИМ № 07.08.001: 0,175-0,250 мкм), Д070 (ВНИИМ № 07.08.005: 0,65-0,75 мкм), Д100 (ВНИИМ № 07.08.009: 0,95-1,25 мкм). Для контроля и восстановления первоначальной калибровки оптического датчика был предусмотрен внутренний калибратор, который, посредством световода (СВ), направлял дозированную часть потока от лазера в фотоумножитель. Эта часть светового потока модулировалась вращающимся диском с прорезью (Д). Калибровка проверялась перед каждым измерением.

Газовый поток, прошедший чувствительный объем, выводился из датчика через сопло (С2).

Сигнал с выхода фотоумножителя поступал на усилитель (У1), затем на вход осциллографа и многоканального счетчика электрических сигналов (МС).

Счетчика сигналов фиксировал, сколько сигналов определенной амплитуды и длительности поступало на его вход, и каждые три секунды записывал эти данные в память компьютера. Т.о. фиксировалось, сколько частиц того или иного размера проходило через оптический датчик. Запись велась по восьми каналам, соответствующим разным диапазонам размеров частиц (таблица 4.1).

Таблица 4.1

Диапазоны размеров регистрируемых частиц

Номер канала	Диаметр частицы, мкм
A1	0,2 – 0,3
A2	0,3 – 0,4
A3	0,4 – 0,5
A4	0,5 – 0,6
A5	0,6 – 0,7
A6	0,8 – 0,9
A7	> 0,9
A8	средний уровень сигнала

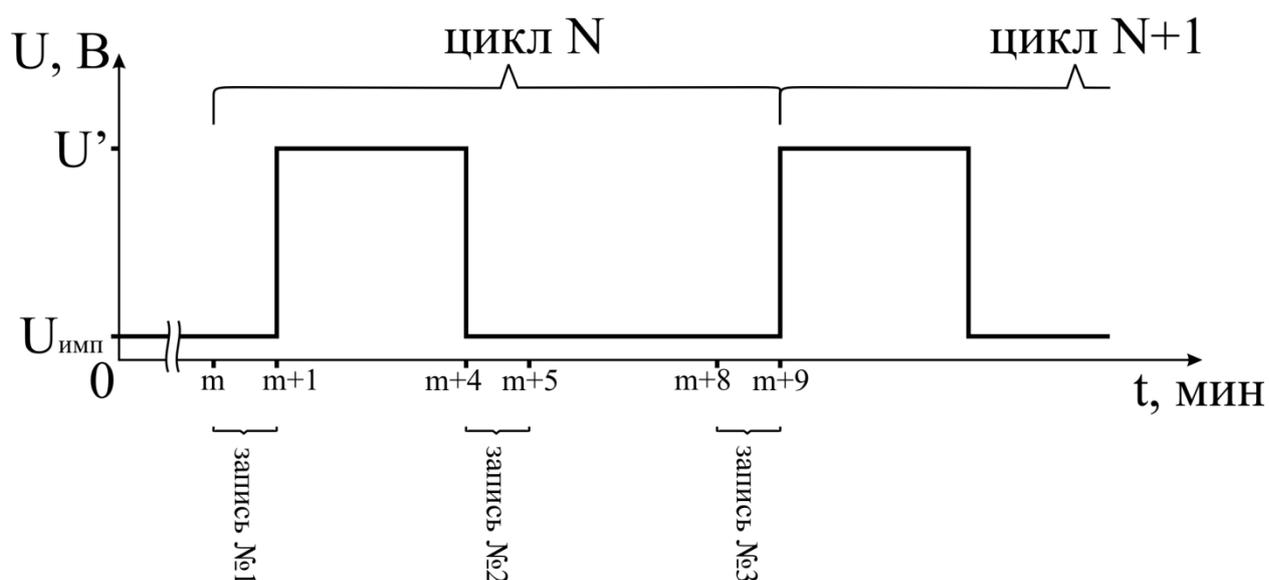


Рис. 4.2 – Временная диаграмма записи распределения частиц по размерам

Измерения проводились следующим образом (рис. 4.2). После начала синтеза определялось значение свободного потенциала электрода U' и записывалось исходное распределение частиц по размерам – «запись №1». Длительность периода записи составляла 30 секунд. Затем на управляющий электрод подавалось выбранное напряжение $U_{имп}$. По истечению времени, заведомо превышающего возможные переходные процессы (3 мин), значение напряжения на управляющем электроде переключалось с $U_{имп}$ на U' (время переключения 200 нс), и проводилась запись распределения частиц – «запись №2» (время пролета частицы из области потенциальной ямы до оптического датчика при выбранных расходах газа составляло ~ 15 секунд). Затем через контрольное время (3 мин) проводилась повторная запись распределения – «запись №3». Записи №1 и №3 сравнивались с целью контроля возвращения системы в исходное (до внесения возмущения) состояние. Затем цикл измерений повторялся для статистического набора данных. Для каждого значения $U_{имп}$ записывались десять циклов измерений.

В промежуток времени $[m+1; m+4]$ происходило накопление и формирование частиц в потенциальной яме, определяемой потенциалом на управляющем электроде $U_{имп}$. В момент времени $m+4$ форма потенциальной ямы приводилась к невозмущенному (исходному состоянию). Частицы, которые могли находиться (левитировать) только в определяемой напряжением $U_{имп}$ на управляющем электроде потенциальной яме, но не удерживаемые исходным невозмущенным потенциалом U' , уносились потоком газа и регистрировались оптическим датчиком.

4.2 РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИЛА В ОБЛАСТИ УПРАВЛЯЮЩЕГО ЭЛЕКТРОДА

Для вакуумных условий задача распределения потенциала объемного заряда, обусловленного плотностью тока в области возмущающего поля, аналитически решена для частных случаев [267, 268], и получила название

задачи Бурсиана. Аналитические решения подобной задачи при атмосферном давлении нам не известны.

Решение сводится к решению уравнения Пуассона с учетом подвижности заряженных частиц. Подобная задача рассматривалась в ПП. 2.5. Уточним ее, дополнив уравнение Пуассона граничными условиями в области заземленной электродной сетки (это связано с тем, что часть ионного тока проходит сквозь заземленный электрод, представляющий собой сетку) (4.1):

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{dE}{dx} = -\frac{\rho}{\varepsilon_0} = -\frac{qn}{\varepsilon_0} = -\frac{j}{\varepsilon_0\mu E}. \quad (4.1)$$

$$\begin{cases} \varphi(0) = U' \\ E(0) = E_0 \end{cases},$$

где, E – напряженности поля, μ – подвижность ионов, $\varphi(x)$ – потенциал, x – координата вдоль оси прибора, U' , E_0 – потенциал и напряженность электрического поля в плоскости заземленного электрода.

Разделив переменные (4.2):

$$EdE = \frac{j}{\varepsilon_0\mu} dx, \quad (4.2)$$

и дважды проинтегрировав, получили выражение (4.3) для потенциала:

$$\varphi = \left(\frac{2j}{\varepsilon_0\mu} x + E_0^2 \right)^{3/2} + U' - E_0^3 \quad (4.3)$$

Рассмотрим три принципиально важных случая распределения потенциала при различных значениях возмущающего потенциала управляющего электрода U_z :

- потенциал зонда положителен и больше потенциала плазмы;
- потенциал зонда положителен и меньше потенциала плазмы;
- потенциал зонда отрицателен.

I случай: потенциал управляющего электрода положителен и больше потенциала плазмы

В этом случае возникает потенциальный барьер – виртуальный анод, расположенный на расстоянии z от заземленного электрода (рис. 4.3).

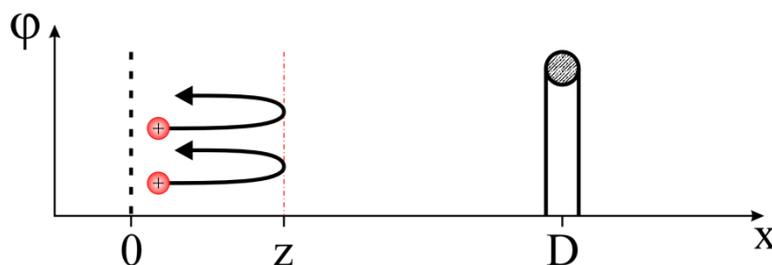


Рис. 4.3 – Схема прохождения ионного тока

Все ионы отражаются от виртуального анода в сторону заземленного электрода. В области от заземленного электрода до виртуального анода начальная скорость эмитированных ионов за счет плотного потока газа при атмосферном давлении очень быстро снижается до величины, определяемой полем. Барьер виртуального анода, равный потенциалу плазмы U_0 , ионы преодолеть не могут. Координата z определяется из условия $\varphi(z) = U_0$ для уравнения (4.4):

$$U_0 = \left(\frac{2j}{\varepsilon_0 \mu} z + E_0^2 \right)^{3/2} + U' - E_0^3 \quad (4.4)$$

Тогда (4.5):

$$z = \frac{\varepsilon_0 \mu}{2j} \left((U_0 - U' + E_0^3)^{2/3} - E_0^2 \right) \quad (4.5)$$

Решение в области I записывается в виде (4.6):

$$\varphi = \begin{cases} \left(\frac{2j}{\varepsilon_0 \mu} x + E_0^2 \right)^{3/2} + U' - E_0^3, & x < \frac{\varepsilon_0 \mu}{2j} \left((U_0 - U' + E_0^3)^{2/3} - E_0^2 \right) \\ (U_z - U_0) \frac{(x-z)}{D-z} + U_0, & x > \frac{\varepsilon_0 \mu}{2j} \left((U_0 - U' + E_0^3)^{2/3} - E_0^2 \right) \end{cases}, \quad (4.6)$$

где D – расстояние между заземленной сеткой и кольцевым электродом.

II случай: потенциал управляющего электрода по модулю меньше потенциала плазмы

Накопление объемного заряда происходит при прохождении потока ионов между электродами с потенциалами U' на заземленном электроде и потенциалом U_z на управляющем электроде. В области формирования такого заряда возникает виртуальный эмиттер. В плоскости виртуального эмиттера скорость ионов обращается в ноль, и часть ионов разворачивается в сторону заземленного электрода. Теперь от заземленного электрода идет ток с плотностью j_0 , от виртуального эмиттера в обратном направлении идет отраженный ток j_2 . К управляющему электроду проходит ток с плотностью $j_1 = j_0 - j_2$ рис. 4.4.

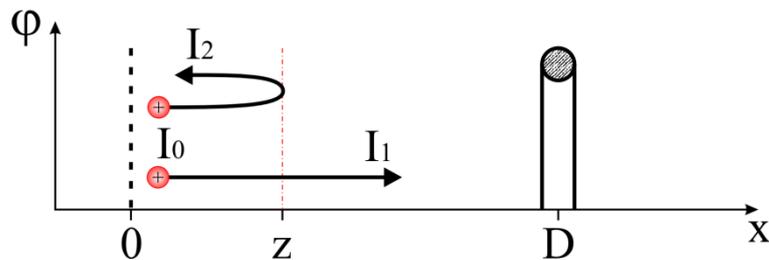


Рис. 4.4 – Схема прохождения ионного тока

В общем случае величина отраженного тока неизвестна. Рассмотрим ситуацию, когда ток не отражается, т.е. по направлению к зонду идет максимальный ток. Поскольку отраженного тока нет, то система с виртуальным анодом соответствует случаю образования двух диодов с общим анодом, которые включены навстречу друг другу (ПП. 2.6) (4.7).

$$j = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \mu_+ \frac{U^2}{x^3} = \chi \frac{U^2}{x^3}, \quad (4.7)$$

где $\chi = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \mu_+$, J – плотность тока, ε_0 – электрическая постоянная, μ_+ – подвижность ионов в газе, U – потенциал, ускоряющий ионы,

Тогда для виртуального анода как системы двух диодов, расположенных на расстоянии z от заземленного электрода, в соответствии с (4.7) можно указать плотность тока для каждого из диодов (4.8):

$$j_0 = \chi \frac{U'^2}{z^3} \quad (4.8)$$

$$j_1 = \chi \frac{U_z^2}{(D-z)^3}.$$

Условие максимального тока к зонду можно записать через равенства тока на диодах (4.9):

$$j_1 = j_0 \quad (4.9)$$

Подставляя значения (4.8) в уравнение (4.9) и вводя безразмерные параметры

$k = \left(\frac{U'}{U_z}\right)^{2/3}$, получаем (4.10):

$$z = D \frac{k}{1+k}$$

или

$$z = D \frac{U'^{\frac{2}{3}}}{U_z^{\frac{2}{3}} + U'^{\frac{2}{3}}} \quad (4.10)$$

Максимальная плотность тока, в соответствии с (4.8) равна:

$$j_{\max} = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \mu_+ \frac{(U'^{3/4} + U_z^{3/4})^2}{D^3} \quad (4.11)$$

Зная плотность тока на каждом промежутке (от заземленного электрода до виртуального анода и от виртуального анода до управляющего электрода),

потенциал может быть найден по формуле (4.3) и условия сшивки решений на виртуальном аноде.

III случай: потенциал управляющего электрода отрицателен и по модулю больше потенциала плазмы

В этом случае положительно заряженные ионы под действием отрицательного потенциала будут, ускоряясь, пролетать весь промежуток от заземленного до управляющего электрода рис. 4.5.

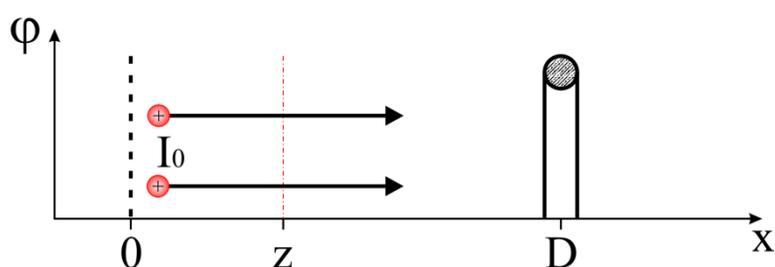


Рис.4.5 – Схема прохождения ионного тока

Решение в таком случае определяется выбором верного знака в уравнении (4.2). Константы интегрирования определяются из условий значения потенциала на границах рассматриваемой области (4.12):

$$\begin{cases} \varphi(0) = U' \\ \varphi'(0) = E_0 \end{cases}$$

$$\varphi = -\left(\frac{2j}{\varepsilon_0\mu}x + E_0^2\right)^{3/2} + U' + E_0^3 \quad (4.12)$$

Координата z определяется из условия $\varphi(z) = U_z$ в уравнении (4.3) как (4.13):

$$z = \frac{\varepsilon_0\mu}{2j} \left((U_z - U' - E_0^3)^{2/3} - E_0^2 \right) \quad (4.13)$$

Окончательное решение в области III записывается в виде (4.14):

$$\varphi = \begin{cases} -\left(\frac{2j}{\varepsilon_0\mu}x + E_0^2\right)^{3/2} + U' + E_0^3, & x < \frac{\varepsilon_0\mu}{2j} \left((U_z - U' - E_0^3)^{2/3} - E_0^2 \right) \\ U_z, & x > \frac{\varepsilon_0\mu}{2j} \left((U_z - U' - E_0^3)^{2/3} - E_0^2 \right) \end{cases} \quad (4.14)$$

На рис. 4.6 приведено распределение потенциала по оси экспериментального прибора для трех рассмотренных случаев.

В случае III пространственный заряд ионов распределен по всей области. В случаях I и II происходит накопление объемного заряда и формирование виртуального эмиттера.

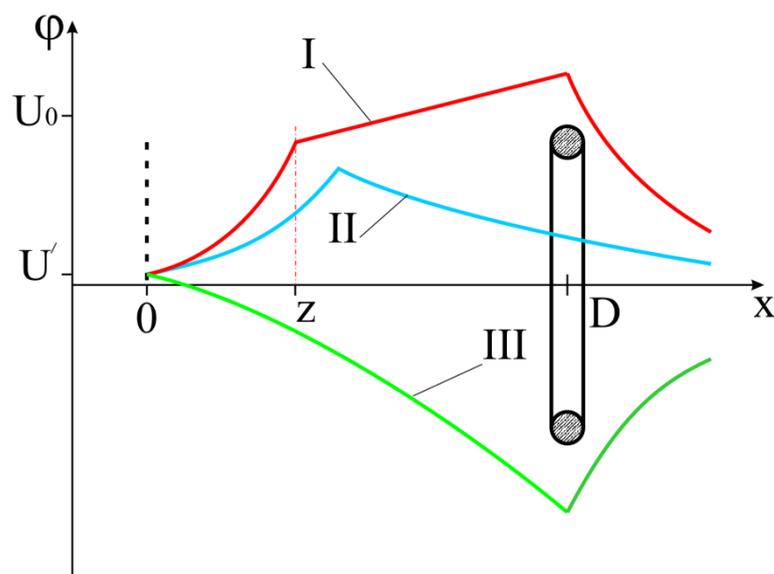


Рис. 4.6 – Распределение потенциала по оси экспериментального прибора, для трех значений возмущающего потенциала управляющего электрода: I - потенциал управляющего электрода положителен и больше потенциала плазмы; II - потенциал управляющего электрода по модулю меньше потенциала плазмы; III - потенциал управляющего электрода отрицателен и по модулю больше потенциала плазмы

В случае I сформированный объемный заряд полностью блокирует ионный ток на управляющий электрод, а в случае II только его уменьшает [269]. Вид потенциала за управляющим электродом формируется аналогично и так же описывается приведенными выше формулами. В области вблизи заземленного электрода формируются потенциальные ямы, обусловленные положительным пространственным зарядом ионов в пространстве дрейфа и возмущающим потенциалом управляющего электрода.

4.3 РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКРОЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ПРОФИЛЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

На рис. 4.7 представлена зависимость изменения суммарного количества регистрируемых макрочастиц N_{Σ} , нормированного на максимальное значение N_{max} , от напряжения на управляющем электроде $U_{имп}$. Измеренное значение свободного потенциала управляющего электрода в месте его расположения составляло 9,6 В, что с высокой точностью совпадало с данными полученными в ПП. 2.5. Суммарное количество регистрируемых частиц возрастало при напряжении на управляющем электроде $U_{имп} > |\pm U_{fl}|$. При одинаковом по модулю значении, больший рост наблюдался при отрицательной полярности напряжения на управляющем электроде.

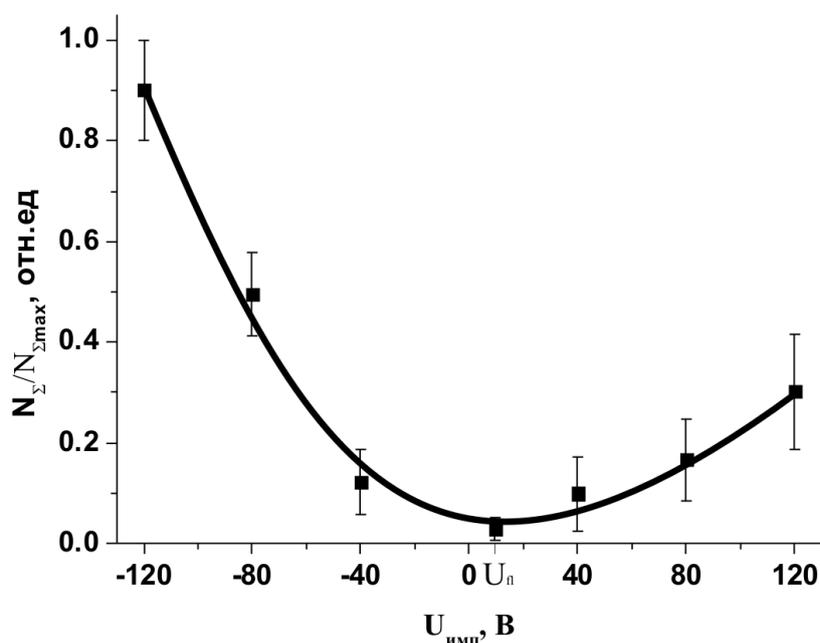


Рис. 4.7 – Зависимость суммарного количества регистрируемых макрочастиц от напряжения на управляющем электроде

Значение N_{Σ} составляли как частицы достигшие критического размера, так и меньшего размера, находившиеся на момент переключения напряжения на

управляющем электроде в стадии формирования. На рис. 4.8 (а) приведен пример СЭМ изображения осадка, собираемого при значениях напряжения на управляющем электроде $U_{имп} = -80$ В. Разброс диаметров частиц на изображении лежит в пределах $\sim 0,1 - 2$ мкм.

Для выявления взаимосвязи между количеством частиц различного размера были посчитаны линейные коэффициенты корреляции Пирсона (4.15) [270]:

$$r_{xy} = \frac{\Sigma(X - \bar{X})(Y - \bar{Y})}{\sqrt{\Sigma(X - \bar{X})^2 \Sigma(Y - \bar{Y})^2}}, \quad (4.15)$$

где $\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n X_k$, $\bar{Y} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n Y_k$ – среднее значение выборок, n – количество наблюдений, X – входная переменная, Y – выходная переменная. Коэффициент корреляции Пирсона между количеством сигналов, регистрируемых разными каналами приведен на рис. 4.9.

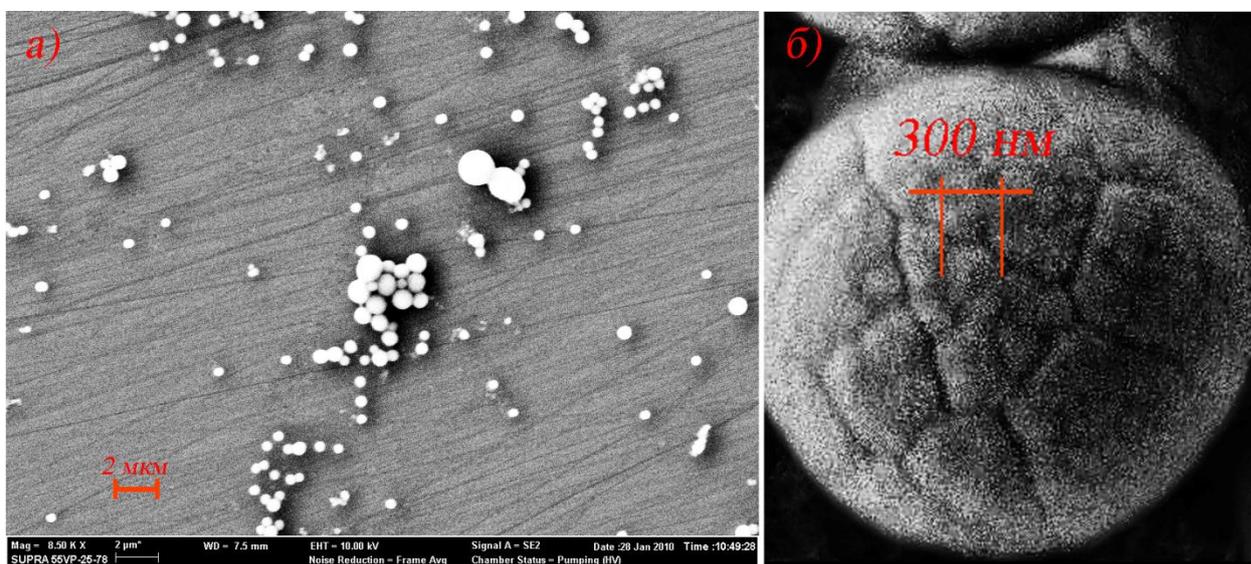


Рис. 4.8 – СЭМ изображение осадка, при значении напряжения на управляющем электроде $U_{имп} = -80$ В (а), СЭМ изображение отдельной микрочастицы (б)

Коэффициент корреляции показывал степень статистической зависимости между двумя числовыми переменными. Если коэффициент корреляции близок к 1, то между переменными наблюдается положительная корреляция. Иными словами, отмечается высокая степень связи входной и выходной переменных. Промежуточные значения, близкие к 0, показывали на слабую корреляцию между переменными и, соответственно, низкую зависимость.

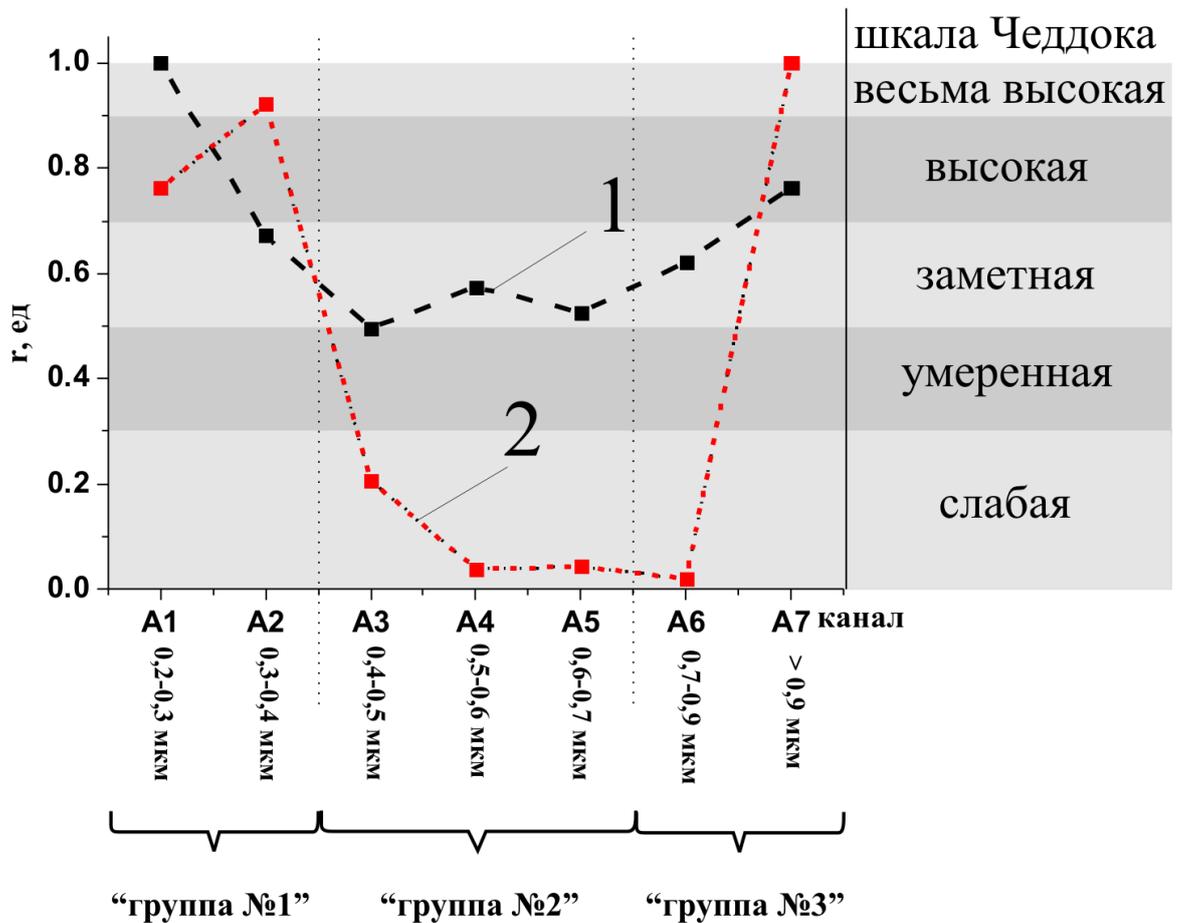


Рис. 4.9 – Коэффициент корреляции Пирсона между количеством сигналов регистрируемых разными каналами (соответственно, между количеством частиц разных диапазонов размеров); корреляция между каналом A7 (частицы размером > 0,9 мкм), и каналами A1 –A7 (кривая 1); корреляция между каналом A1 (частицы размером 0,2 – 0,3 мкм), и каналами A1 –A7 (кривая 2)

Иными словами, поведение входной переменной не влияло (или почти не влияло) на поведение выходной переменной. Для оценки силы связи в теории корреляции обычно применяется шкала английского статистика Чеддока [270], приведенная на рис. 4.9 в правой части графика.

Анализ зависимостей представленных на рис. 4.9 позволил сделать следующие выводы:

- корреляция количества частиц размера 0,2 – 0,3 мкм с более крупными «высокая» или «заметная» (рис. 4.9 (кривая 1)). В формировании всех наблюдаемых частиц участвуют частицы с размерами 0,2 – 0,3 мкм;
- коэффициент корреляции для всех диапазонов размеров частиц больше нуля (рис. 4.9 (кривая 1, 2)). Это означает, что изменение количества частиц одного размера не приводит к заметному уменьшению количества частиц другого размера. Крупных частиц много меньше, чем мелких. Уменьшение количества мелких частиц в результате коагуляции и образования крупной частицы, не сильно изменяет их число. Другими словами, формирование крупных частиц не приводит к обеднению газовой фазы частицами размера 0,2 – 0,3 мкм;
- корреляция количества частиц размера 0,9 мкм высока только с количеством частиц размером 0,2 – 0,4 мкм (рис. 4.9 (кривая 2)). В формирование крупных частиц принимают участие лишь наиболее мелкие частицы. Образование частицы размером 0,9 мкм из-за коагуляции частиц размерами 0,4 – 0,9 мкм маловероятно. По-видимому, это связано с тем, что количество частиц падает с увеличением размера. Косвенно такой вывод подтверждает морфология поверхности микрометровых частиц (рис. 4.8 (б)). Характерный размер неоднородности поверхности частицы составляет примерно 0,2 – 0,4 мкм;
- частицы всех регистрируемых размеров можно условно разбить на три группы – группа №1 – «маленькие», группа №2 – «средние» и группа №3 – «большие» частицы. Наиболее интересно поведение наиболее коррелирующих между собой групп №1 и №3.

Зависимость количества частиц групп №1 и №3 от напряжения управляющего электрода приведено на рис 4 (а). Количество частиц нормировано на собственные значения при свободном потенциале управляющего электрода. При отрицательном смещении на управляющем электроде наблюдается пропорциональный рост частиц, относящихся к обеим группам. Количество «больших» частиц (группа №3), примерно в сто раз меньше количества «маленьких» частиц (группа №1) (рис. 4.10 (б)). При положительном смещении на управляющем электроде увеличивается количество «маленьких» частиц при неизменном количестве «больших» (рис 4.10 (а), рис. 4.10 (б)).

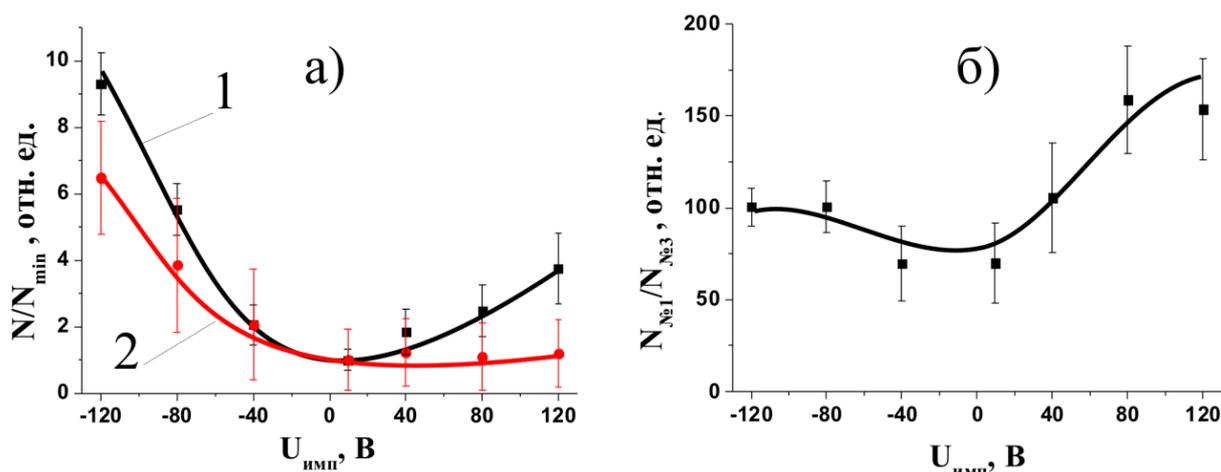


Рис. 4.10 – Зависимость количества частиц групп №1 (кривая 1) и №3 (кривая 2) от напряжения на управляющем электроде (а), зависимость отношения количества частиц в группе №1 к количеству частиц в группе №2 от напряжения на управляющем электроде (б)

Эта ситуация была численно промоделирована с использованием уравнений движения частиц (ПП. 3.4, 3.5) в возмущаемом управляющим электродом электрическом поле (ПП. 4.2). Результаты численного эксперимента приведены на рис. 4.11.

Наблюдалась резкая зависимость критического размера частицы от напряжения на управляющем электроде (рис. 4.11, кривая 1). Рост критического размера был более крутой в случае отрицательных значений напряжения. Зависимость количества частиц критического размера от напряжения управляющего электрода (рис. 4.11, кривая 2) носил не симметричный характер. Рост количества частиц наблюдался только при отрицательных значениях потенциала, при положительных значениях напряжения изменения количества частиц не наблюдалось. Такой характер зависимости хорошо согласуется с экспериментально полученными характеристиками (рис. 4.10 (а) кривая 2).

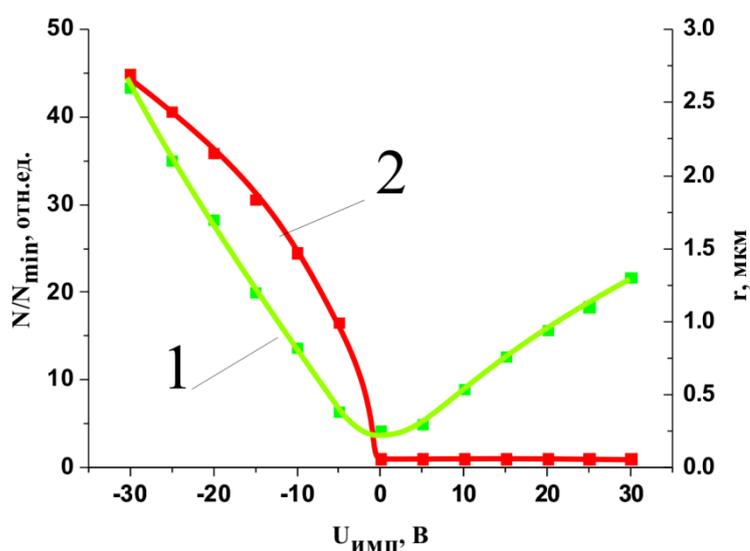


Рис. 4.11 – Зависимость критического размера частицы от напряжения на управляющем электроде (кривая 1), зависимость количества частиц критического размера от напряжения на управляющем электроде (кривая 2)

В рамках численной модели исходное распределение частиц базового размера задавалось случайным образом в прямоугольной области вблизи потенциальной ямы (область $[0;b]$, (закрашенная серым цветом) на рис. 4.12). Определенная часть этих частиц была заряжена положительно. Положительно заряженная частица оставалась в области потенциальной ямы до тех пор, пока

суперпозиция всех сил, действующих на нее, не превышала удерживающее электростатическое воздействие. В период нахождения в потенциальной яме частица увеличивалась в размере за счет «поглощения» других частиц. После достижения критического размера, частица покидала потенциальную яму (в направлении потока), и размер ее фиксировался. Большее значение диаметра контрольной частицы соответствует большему времени ее нахождения в потенциальной яме. Такое время, при прочих равных условиях, было больше, чем больше ширина потенциальной ямы с одной стороны, и чем потенциальная яма круче, с другой.

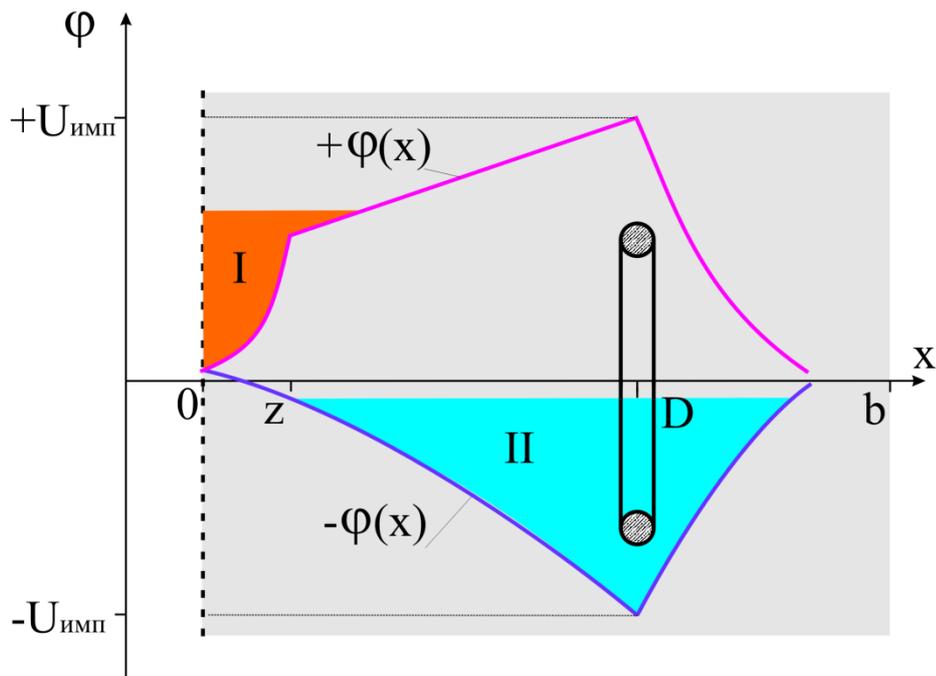


Рис. 4.12 – Схематическое изображение сформированных потенциальных ям при разной полярности напряжения на управляющем электроде: I – потенциальная яма при положительном напряжении $+U_{\text{имп}}$ на управляющем электроде; II – потенциальная яма при отрицательном напряжении $-U_{\text{имп}}$ на управляющем электроде; $+\varphi(x)$ – распределение электрического потенциала в пространстве при положительном напряжении $+U_{\text{имп}}$ на управляющем электроде; $-\varphi(x)$ – распределение электрического потенциала в пространстве при отрицательном напряжении $-U_{\text{имп}}$ на управляющем электроде

В случае положительного напряжения на управляющем электроде распределение потенциала $+\varphi(x)$ в пространстве реактора (рис. 4.12) формирует потенциальную яму с крутыми стенками (рис. 4.12, область I), протяженность которой много меньше, чем протяженность потенциальной ямы при отрицательном напряжении на управляющем электроде (рис. 4.12, область II). Дуализм этих факторов обуславливает разный наклон ветвей графика изображенного на рис. 4.11, кривая 1.

Задавалось, что базовые частицы появляются в строго ограниченной области (область [0:b], (закрашенная серым цветом) на рис. 4.12). Количество формируемых частиц критического размера будет точно равно числу базовых частиц, попавших в геометрический размер потенциальной ямы. Чем шире потенциальная яма, тем больше крупных частиц критического размера мы получим. Слабая зависимость ширины потенциальной ямы (рис. 4.12, область I) от положительного напряжения на управляющем электроде и сильная зависимость при отрицательном напряжении (рис. 4.12, область II) определяют поведение графика зависимости, представленного на рис. 4.11, кривая 2.

Реальное распределение исходных частиц в пространстве неизвестно, но характер зависимости количества больших частиц от напряжения на управляющем электроде, полученного в эксперименте (рис. 4.10 (а), кривая 2), совпадает с характером зависимости полученной численным моделированием. Это позволяет сделать вывод о правомерности предложенных модельных представлений.

Характер зависимостей рис. 4.10 (а), кривая 2 и рис. 4.11, кривая 2 подтверждают выдвинутое в Гл. 3 предположение о том, что микрочастицы могут формироваться только в условиях наличия у базовых частиц положительного заряда.

4.4 ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4

Разработана оригинальная методика регистрации размера и количества частиц диаметром 0,2–3 мкм в потоке газа, формируемых в условиях заданного распределения электрического потенциала в пространстве дрейфа.

Решена задача Бурсиана в общем виде для случая дрейфа заряженных частиц при атмосферном давлении.

Экспериментально подтверждено влияние профиля электрического потенциала на процесс формирования микрочастиц и экспериментально выявлена зависимость количества микрочастиц от возмущающего потенциала в области дрейфа. Показано, что в формировании крупных $> 0,9$ мкм микрочастиц происходит преимущественно из частиц размером 0,2 – 0,4 мкм.

Проведено численное моделирование процесса формирования крупных микрочастиц при варьировании распределения электрического потенциала в пространстве [307]. Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными, подтверждает выдвинутое в Гл. 3 предположение, о том, что микрочастицы могут формироваться только при условии наличия у исходно синтезируемых наночастиц положительного заряда.

5. АГЛОМЕРАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ НА ПОВЕРХНОСТИ. АГЛОМЕРАЦИЯ ПЕРВОГО ТИПА

Изучая закономерности образования наночастиц диоксида кремния в низкотемпературной плазме атмосферного давления, мы обратили внимание на различные виды агломерирования продуктов синтеза, осаждаемых на поверхности подложки. Наблюдаемые виды агломерации мы условно разбили на два типа.

Агломераты первого типа представляли собой цепочки, состоящие из отдельных наночастиц (рис. 5.1 (а)). Длина цепочек лежала в пределах сотен нанометров. Произвольный объем сформированного на поверхности подложек осадка представлял собой совокупность спутанных цепочек различной длины.

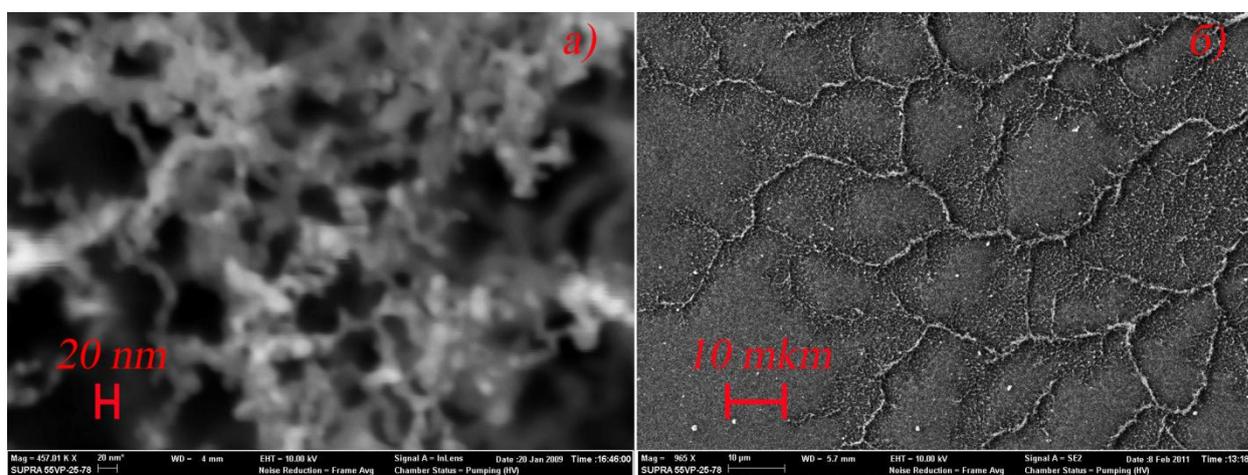


Рис. 5.1 – Иллюстрация вариантов поверхностной агломерации: цепочки из наночастиц, заполняющие любой объем формируемого покрытия (а); поверхностные двухмерные структуры микрометрового размера (б)

Агломерация второго типа проявлялась в формировании наночастицами двухмерных структур случайной конфигурации, имеющих характерные размеры в микрометровом диапазоне (рис. 5.1 (б)). Такие агломераты, в свою очередь, состояли из массивов пересекающихся между собой цепочек наночастиц.

Процесс формирования агломератов первого типа был численно промоделирован.

5.1 ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА АГЛОМЕРАЦИИ ПЕРВОГО ТИПА

Базовые постулаты

Базовые постулаты, положенные в основу численной модели процесса формирования осадка из синтезированных в плазме атмосферного разряда наночастиц, были сформированы с учетом ранее полученных нами экспериментальных данных следующим образом:

- наночастицы синтезируются в газовой фазе в пространстве до подложки, - имеют сферическую форму и одинаковый размер;
- материал синтезируемых наночастиц – диэлектрик и они обладают дипольным моментом;
- перенос наночастиц из зоны синтеза на поверхность подложки происходит в области пространства, характеризующейся положительным электрическим потенциалом, поэтому некоторая часть синтезируемых наночастиц может приобретать однополярный (положительный) заряд в процессе переноса из области синтеза на подложку;
- наночастицы агломерируют на поверхности подложки, обладающей высокой электрической проводимостью;
- электрический заряд с частиц, осажденных на подложку или на ранее сформированное покрытие, с течением времени стекает на подложку, имеющую фиксированный нулевой потенциал.

Математическая модель процесса агломерации первого уровня

Математическая модель формирования осадка основана на решении уравнения движения заряженных и нейтральных наночастиц в области дрейфа – области от разрядного промежутка, где осуществлялся синтез, до подложки, на

которой происходило осаждение. Движение заряженных частиц в потенциальном поле моделировалось методом Монте-Карло, с использованием эмпирических потенциалов взаимодействия. Взаимодействие наночастиц на малых расстояниях имело Ван-дер-Ваальсовскую природу и характеризовало процесс «слипания» частиц, то есть формирование цепочек. Дальнодействующее взаимодействие определяло характер движения заряженных наночастиц во всем пространстве дрейфа. Решалась система уравнений движения множества материальных точек с конечной массой в потенциальном поле. Уравнения движения каждой материальной точки (наночастицы) удовлетворяло принципу детерминированности Ньютона, что эквивалентно выполнению условий существования и единственности решений задачи Коши для соответствующей системы дифференциальных уравнений. Поэтому каждой совокупности начальных условий отвечало единственное решение уравнения движения. Координата появления частицы на границе расчетной области задавалась случайным образом. Кроме того, случайным образом задавалось зарядовое состояние частицы. В модели учитывалось два равновероятных события. В первом – наночастица приобретала и сохраняла единичный заряд, описываемый как точечный, а во втором – в наночастице индуцировался заряд, описываемый диполем со случайным направлением дипольного момента.

Взаимодействие наночастиц между собой описывалось с использованием следующих эмпирических парных потенциалов: потенциал Леннарда-Джонса, электростатический потенциал системы точечных зарядов и потенциал взаимодействия диполей.

Потенциал Леннарда-Джонса, описывающий парное ближнее взаимодействие между частицами, можно представить следующим образом (5.1) [271]:

$$U_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right), \quad (5.1)$$

где r – расстояние между взаимодействующими частицами, ε – энергия связи (глубина потенциальной ямы), σ – некоторая характерная длина при которой достигается равновесное состояние (при $r_0 = \sigma$, силы притяжения и отталкивания скомпенсированы).

Величину σ считали приблизительно равной диаметру частицы. Силы взаимодействия быстро спадают с увеличением расстояния, что позволяло не учитывать взаимодействие при расстояниях r больше некоторого критического значения r_c . Предполагалось, что $r_c \geq 2,5\sigma$ [272], т.к. на этом расстоянии значение энергии взаимодействия составляло лишь 0,0163 от величины ε . При этом значение потенциала корректировали так, чтобы он обращался в ноль на бесконечности (5.2):

$$\begin{cases} U(r) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) - U_{Ll}(r_c) & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c, \end{cases} \quad (5.2)$$

Электростатический потенциал [273] — скалярная энергетическая характеристика электростатического поля, характеризующая отношение потенциальной энергии поля W , которой обладает заряд q , помещённый в данную точку поля к величине заряда (5.3):

$$\varphi = \frac{W}{q} \quad (5.3)$$

Потенциальная энергия взаимодействия системы двух электростатически взаимодействующих зарядов равна (5.4):

$$W = q_2 E_1 = k \frac{q_1 q_2}{r^2}, \quad (5.4)$$

где k – коэффициент пропорциональности, q_1, q_2 – заряды, r — расстояние от заряда-источника до точки, для которой рассчитывается потенциал, E – электрическое поле. Электростатический потенциал системы точечных зарядов выражался суперпозицией потенциалов каждого точечного заряда (5.5):

$$\varphi = k \frac{q}{r} \quad (5.5)$$

Формула (5.5) верна не только для точечных зарядов, но и для любого сферически симметричного заряда конечного размера, например, равномерно заряженной частицы.

В качестве потенциала взаимодействия диполей было взято одно слагаемое потенциала Штокмайера [273, 274], который описывает парное взаимодействие молекул, обладающих постоянным дипольным моментом (5.6):

$$U(r, \theta_a, \theta_b, \phi) = \varepsilon \left\{ 4 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] - \mu^2 g(\theta_a, \theta_b, \phi) \left(\frac{\sigma}{r} \right)^3 \right\}, \quad (5.6)$$

где θ – полярные углы молекулы, μ – безразмерный дипольный момент, $\phi = \phi_a - \phi_b$ – разность азимутальных углов, g – функция описывающая зависимость энергии взаимодействия двух диполей от взаимной ориентации молекул.

Первое слагаемое выражения (5.6) представляет собой потенциал Леннард-Джонса, второе – потенциал взаимодействия двух диполей. Анализ уравнения (5.6) показывает, что диполи стремятся расположиться в одном направлении вдоль общей оси, так как это соответствует наиболее энергетически выгодному их положению.

Потенциал Штокмайера описывает парное взаимодействие точечных диполей в рамках ограничений, присущих потенциалу Леннард-Джонса. При моделировании потенциал Штокмайера соответствовал только части потенциала, отвечающей за взаимодействие наночастиц, обладающих постоянным дипольным моментом.

Рассматривая движение N наночастиц одинаковой массы m , предполагалось, что взаимное влияние двух наночастиц описывается парными потенциалами взаимодействия U . Тогда сила F , действующая на некоторую частицу i , определяется как (5.7):

$$F_i = -\frac{\partial U_p}{\partial r_i} \quad (5.7)$$

Движение ансамбля частиц описывается вторым законом Ньютона с учетом силы вязкого трения, которая пропорциональна скорости частицы v (Закон Стокса) (5.8):

$$m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} = \sum_{j=1}^{N_k} F_{ij} - \alpha_i m_i \frac{dx_i}{dt}, \quad i = 1, 2, \dots, N_k \quad (5.8)$$

где m_i – масса i -ой частицы, x_i – путь, пройденный наночастицей, α_i – коэффициент, определяющий связь между силой Стокса в непрерывной вязкой среде и скоростью движения сферического объекта в этой среде.

Полученную систему уравнений необходимо дополнить начальными условиями (5.9):

$$\begin{aligned} x_i \Big|_{t=0} &= H \\ \frac{dx_i}{dt} \Big|_{t=0} &= v_{i0} = \text{const}, \end{aligned} \quad (5.9)$$

где v_{i0} – начальная скорость поступления частиц в расчетную область, H – высота над подложкой, с которой начинается учет поступающей частицы в формирование осадка.

Кроме этого необходимо было учесть, что диполи ориентируются, стараясь занять энергетически более выгодные положения, что дополняет систему задачей поиска минимума потенциальной энергии взаимодействия диполей на каждом временном шаге (5.10):

$$\min_{p_i} \sum_j U_D, \quad (5.10)$$

где p_i – дипольный момент, U_D – потенциальная энергия дипольного взаимодействия.

Нахождение решения сводилось к решению обыкновенных дифференциальных уравнений второго порядка (5.8), представленных в виде $2N$ уравнений первого порядка (5.11) [275]:

$$\begin{aligned}\frac{dr_i}{dt} &= v_i \\ \frac{dv_i}{dt} &= a_i\end{aligned}\tag{5.11}$$

Постановка задачи, начальные и граничные условия

Основные допущения, сделанные при математической постановке решаемой задачи, формулируются следующим образом:

- решается двумерная задача осаждение частиц на подложку, область рассмотрения составляет 1 мкм вдоль подложки и 1 мкм по нормали к подложке (рис. 5.2);

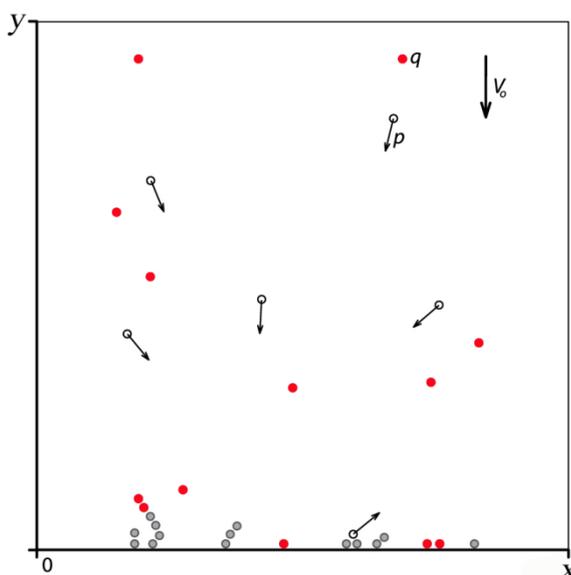


Рис. 5.2 – Схематично представленная система движения множества частиц: красный цвет соответствует заряженным частицам, белый цвет - нейтрально заряженным диполям, серый цвет - нейтральным частицам, электрический заряд с которых стек на подложку

- диаметр всех частиц выбран одинаковый и равным 20 нм;

- шаг по времени составлял 10 мкс, общее время моделирования составляло не менее 10^5 временных шагов;

- начальная скорость движения наночастиц V_0 известна и определяется скоростью потока газа: V_0 и лежала, в соответствии с экспериментальными данными, пределах 0,5 – 2,5 см/с;
- количество осаждаемых на поверхности подложки наночастиц N за некоторый промежуток времени определяется скоростью их образования в области плазмы и остается постоянной во времени: $\frac{dN}{dt} = const$. Эта величина бралась из статистической обработки большого числа СЭМ изображений и составляла для используемого в эксперименте расхода реагента от $960 \pm 10 \frac{e\theta}{\text{мкм} \cdot \text{с}}$;
- соотношение выпадающих заряженных N^+ и нейтральных N^0 частиц, имеющих дипольный момент наночастиц, во времени не меняется: $\frac{N^+}{N^0} = const$;
- все заряженные наночастицы имеют один и тот же заряд $q = const$;
- все диполи имеют одинаковый по модулю дипольный момент, ориентированный случайным образом $|\vec{p}| = const$;
- частица имеет заряд (в том числе и индуцированный – дипольный) ограниченное время. Заряд стекает на подложку за время t_q , линейно зависящее от толщины покрытия h_q , $t_q = t_0 \frac{h_q}{h_0}$, где t_0 – время стекания заряда с осадка толщиной h_0 . Время стока заряда с осадка толщиной в один слой наночастиц на подложку было принято 150 временных шагов и линейно зависит от количества слоев. Выбор этого времени определялся только оптимизацией процесса счета, изменение самой величины никак не влияло на закономерности процесса моделирования;
- после "слипания" наночастиц, т.е. когда они находятся на расстоянии действия потенциала Ленарда-Джонса меньшем радиуса r_c и после стекания с них электрического заряда на подложку, они теряют способность перемещаться по поверхности подложки или образуя осадка.

Решение

Для решения задачи был использован алгоритм Верле в скоростной форме [275], который не требователен к памяти для хранения массивов ускорений на двух временных шагах. Задача минимизации энергии ориентационного взаимодействия решалась методом перебора из дискретного набора значений полярных углов, направлений векторов дипольного момента. Для решения задачи была реализована программа на языке C++, компилятор Microsoft Visual Studio 2005.

Расчет выполнялся в многопоточном режиме на центральном процессоре CPU Intel Core i7 (8 ядер) с использованием открытого стандарта для распараллеливания программ OpenMP. Отладка и оптимизация кода приложения проводилось с использованием Intel Thread Profiler, эффективность распараллеливания (ускорение расчета от использования различных CPU ядер) составляла не менее 90%.

Результаты и их обсуждение

Визуализация результатов численного моделирования формирования осадка из наночастиц представлена на рис 5.3. На изображениях приведены мгновенные поперечные срезы осадка для четырех значений времени, характеризующих динамику роста покрытия.

Как видно из представленных результатов предложенная модель хорошо описывает формирование осадков, состоящих из пересекающихся цепочек наночастиц. С целью выявления основных факторов, влияющих на характер формируемых нитевидных структур, с помощью созданной модели были выполнены расчеты, соответствующие различным начальным условиям.

На рис. 5.4 представлены поперечные срезы осадка из наночастиц, образующегося в условиях, когда все поступающие наночастицы имеют электрический заряд (рис. 5.4 (а)), а также в случае, когда на подложку поступают нейтральные наночастицы (рис. 5.4 (б)).

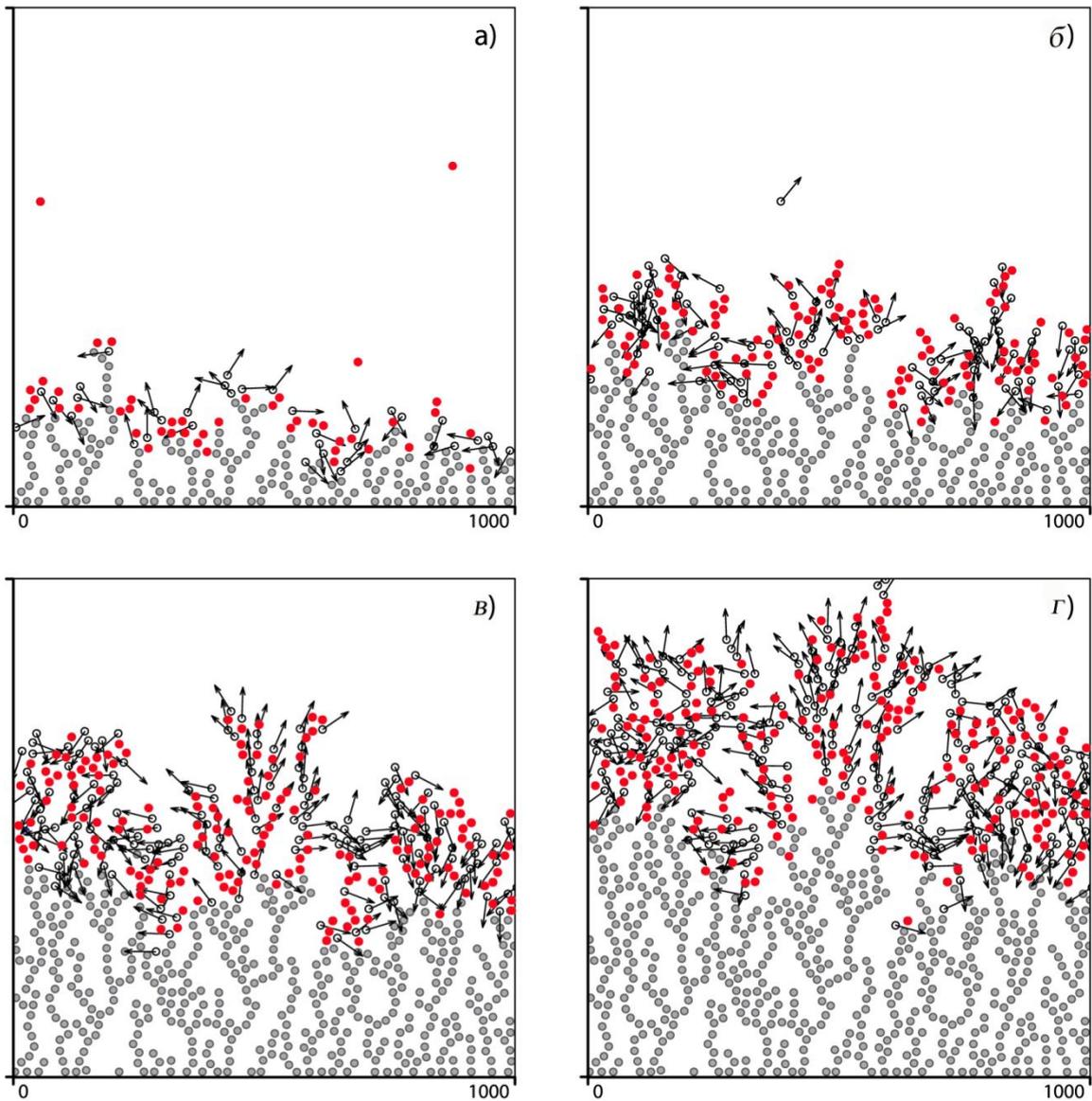


Рис. 5.3 – Результаты моделирования процесса формирования наночастицами осадка на поверхности проводящей подложки для различных моментов времени: (а) – 0,083 с; (б) – 0,33 с; (в) – 0,66 с; (г) – 1 с; скорость газового потока 1 см/с, красные кружки – наночастицы, обладающие электрическим зарядом, синие кружки со стрелкой – нейтральные наночастицы, обладающие дипольным моментом, синие кружки – частицы, потерявшие электрический заряд, стрелками показано направление дипольного момента

Видно, что характер распределения наночастиц в поперечных срезах сформированного осадка для этих крайних случаев (как и для ситуации, когда заряженных и нейтральных частиц поровну (рис. 5.3)) подобен.

Оценим вклад электродинамического взаимодействия в общую картину движения системы частиц. Как было показано выше движение ансамбля частиц описывается системой уравнений первого порядка (5.11). Система остается верной для любых пространственных масштабов.

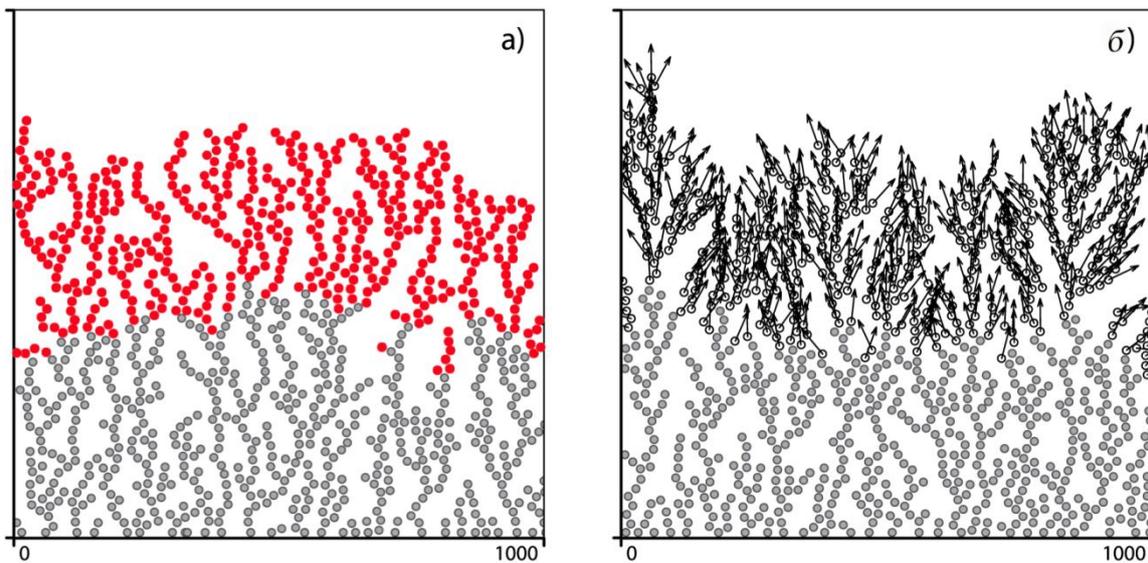


Рис. 5.4 – Результаты моделирования процесса формирования наночастицами осадка на поверхности проводящей подложки, для различных зарядовых параметров осаждаемых частиц; скорость газового потока 1 см/с

Перейдем к нанометровому диапазону расстояний и скоростей путем замены переменных: $r' = r \cdot 10^{-9}$ $v' = v \cdot 10^{-9}$. При этом вид первого уравнения не изменяется:

$$\frac{dr'_i \cdot 10^{-9}}{dt} = v'_i \cdot 10^{-9} \text{ или (опустив штрих) } \frac{dr_i}{dt} = v_i$$

Рассмотрим второе уравнение системы. Переписав правую часть, получим (5.12):

$$\frac{dv'_i \cdot 10^{-9}}{dt} = \frac{\sum_{j=1}^{N_k} F_{ij}}{m_i} \leq \frac{\sum_{j=1}^{N_k} |F_{ij}|}{m_i} \leq \frac{N \cdot |F_{\max}|}{m_i} \leq \frac{N \cdot (|F_{\max,кул}| + |F_{\max,дун}|)}{m_i} \quad (5.12)$$

Неравенство (5.12) справедливо для движущихся частиц, т.е. находящихся за радиусом обрезания r_c потенциала Леннарда-Джонса. Радиус обрезания был выбран из условия $r_c \geq 2,5\sigma$, где σ можно приближенно считать равной диаметру частицы $2r_0$. Тогда неравенство (5.12) можно переписать в виде (5.13):

$$m_i \frac{dv'_i}{dt} \leq 10^9 \cdot \left(k \frac{q^2}{(5r_0)^2} + \frac{\mu^2 (2r_0)^3}{(5r_0)^4} \right) \quad (5.13)$$

Радиус частиц, синтезируемых в эксперименте, составлял порядка 10 нм. Соответственно, подставив $r_0 = 10^{-8}$ и выбрав дипольный момент максимальным по модулю $\mu = q \cdot (2r_0)$, получим оценку сверху значения величины изменения импульса частицы (5.14):

$$m_i \frac{dv'_i}{dt} \leq N \cdot 10^9 \cdot \left(1,85 \cdot 10^{-12} \frac{(1,6 \cdot 10^{-19})^2}{(5 \cdot 10^{-8})^2} + \frac{(1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 2 \cdot 10^{-8})^2 (2 \cdot 10^{-8})^3}{(5 \cdot 10^{-8})^4} \right) \approx N \cdot 10^{-24} \quad (5.14)$$

Анализ (5.14) показывает, что изменение импульса частицы под действием электрических взаимодействий оказывается очень малой величиной для любого реального количества частиц. Это означает, что вклад электродинамических сил в характер движения частиц пренебрежимо мал, и кинетическая энергия частиц под их действием меняется слабо (5.15):

$$m_i \frac{dv'_i}{dt} = 0 \Rightarrow m_i v'_i \frac{dv'_i}{dt} = 0 \Rightarrow \frac{d}{dt} \left[m_i \frac{v_i'^2}{2} \right] = 0 \quad (5.15)$$

Т.о. можно утверждать, что наличие заряда у наночастицы не влияет на характер агломерации первого уровня, который, по-видимому, определяется величиной кинетической энергии наночастиц. Это подтверждается и многочисленными экспериментальными наблюдениями, свидетельствующими об образовании подобных агломератов из наночастиц при их гомогенном

синтезе без использования плазмы, то есть при термоактивации, соноактивации и т.д. [293-300].

В этой связи интерес представляла оценка степени влияния скорости газового потока на структуру образующегося осадка. На рис. 5.5 приведены результаты расчетов для трех значений скорости потока, изменяющихся в 5 раз, что соответствовало диапазону варьирования расхода газа в эксперименте (суммарный расход газа в реакторе варьировался в пределах от 200 до 850 мл/мин, при этом скорость потока изменялась в 4,25 раза).

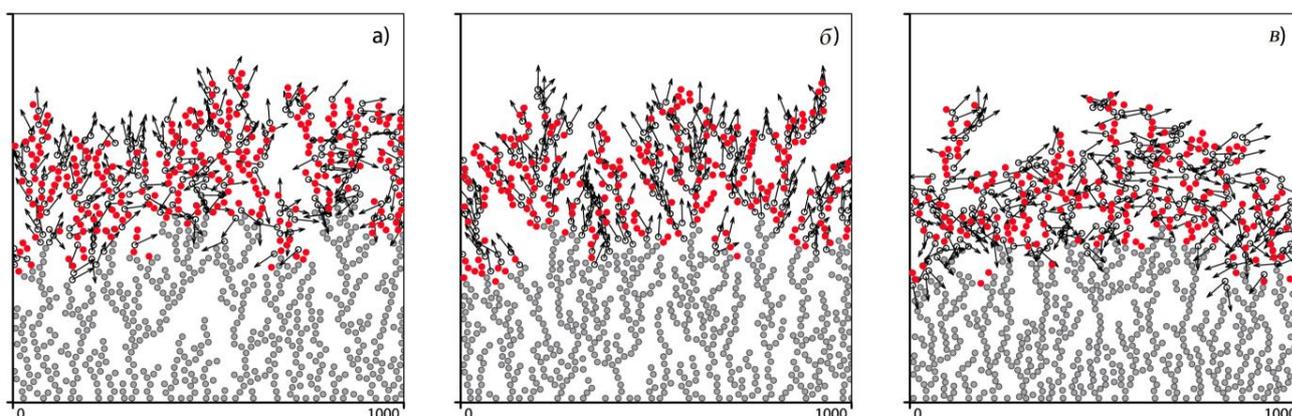


Рис. 5.5 – Результаты моделирования процесса формирования наночастицами осадка на поверхности проводящей подложки для различных скоростей газового потока: 0,5 см/с (а); 1 см/с (б); 2,5 см/с (в); время осаждения 1 с

Из рисунка видно, что с ростом скорости потока происходит увеличение плотности упаковки получаемого осадка. Визуально данный эффект можно отследить по количеству крупных пустот на рисунке. При этом характер агломерации сохраняется.

Для качественного сравнительного анализа полученных результатов, был введен безразмерный параметр S – плотность заполнения. S определялась как отношение объема, занимаемого частицами, формирующими агломерат, к общему объему получаемого покрытия (5.16):

$$S = \frac{N \cdot V_0}{V}, \quad (5.16)$$

где N – общее количество частиц в формируемом покрытии, V_0 – объем одной частицы, V – объем полученного осадка.

На рис. 5.6 (а) представлена зависимость плотности заполнения от скорости потока частиц. Наблюдался рост плотности агломерации покрытия с увеличением скорости частиц. Этот факт можно объяснить тем, что с повышением кинетической энергии, частице удается проникнуть вглубь покрытия, заполняя вакантные положения (рис. 5.6 (б)).

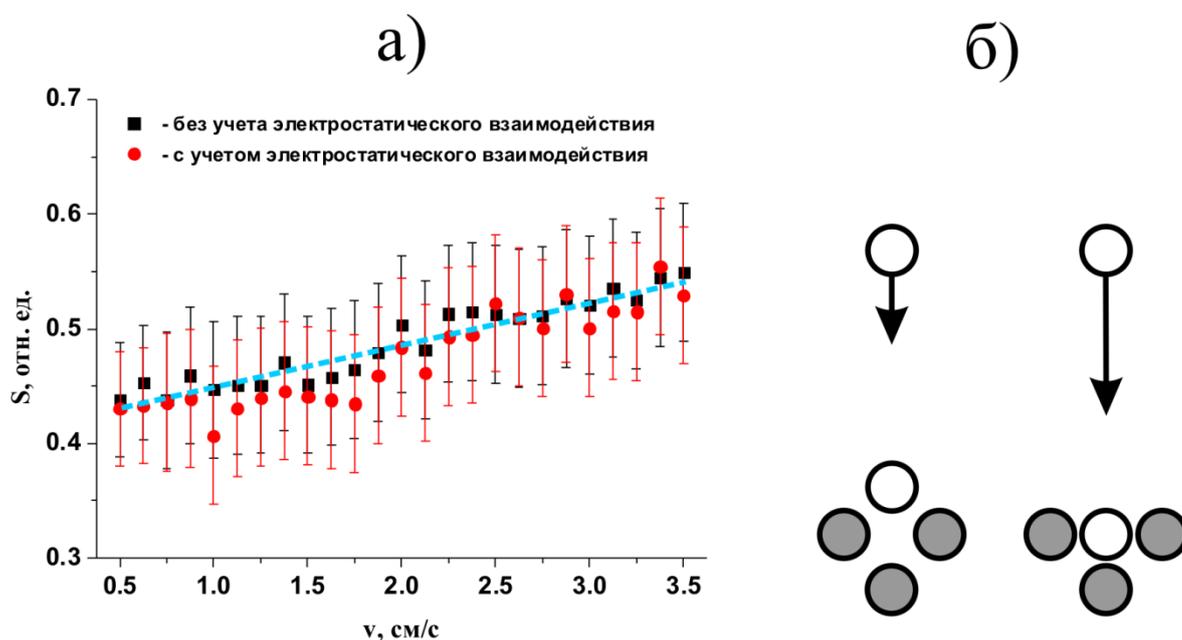


Рис. 5.6 – Зависимость плотности заполнения от величины скорости частиц с электродинамическим взаимодействием без взаимодействия (а) (пунктирной линией показан тренд изменения плотности заполнения); схема проникновения частиц вглубь покрытия (б)

Практический интерес представляло выяснение углового распределения скоростей наночастиц на характер образующегося осадка. Как следует из представленных на рис. 5.7 результатов моделирования, образующиеся цепочки из наночастиц приобретают ориентацию в осадке, совпадающую с направлением движения потока газа, определяющим преимущественное направление скорости наночастиц. При этом характер агломерации наночастиц также сохранялся.

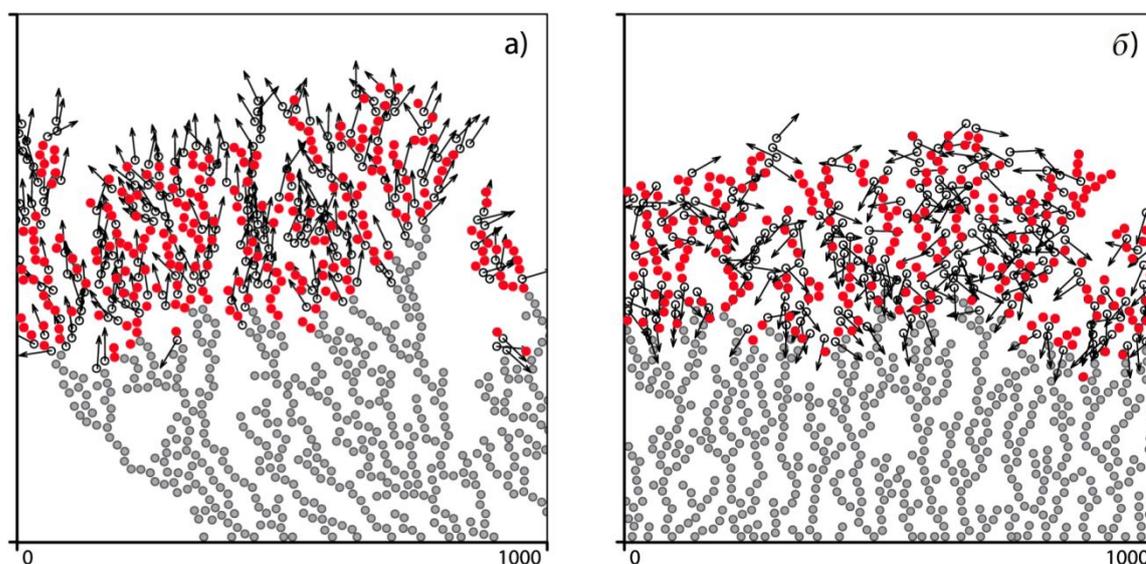


Рис. 5.7 – Результаты моделирования процесса формирования наночастицами осадка на поверхности проводящей подложки, для различного углового распределения скоростей наночастиц; время осаждения 1 с, скорость газового потока 2,5 см/с; (а) направление движения частиц совпадает с направлением движения газового потока, и составляет 15 градусов от нормали к поверхности подложки; (б) направление движения частиц носит случайный характер, относительно нормально направленного потока газа, при этом направление скорости частиц не превышает 15 градусов от нормали к подложке

5.2 ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5

Впервые обнаружены два типа агломерации наночастиц на подложке [306, 309]. Агломераты первого типа представляли собой цепочки, состоящие из отдельных наночастиц. Произвольный объем сформированного на поверхности подложки осадка представлял собой совокупность таких спонтанно пересекающихся цепочек различной длины. Агломерация второго типа проявлялась в формировании наночастицами двумерных структур случайной конфигурации, имеющих характерные размеры в микрометровом диапазоне. Экспериментально выявлена связь характера агломерации с технологическими параметрами процесса.

Разработана модель описывающая формирование агломератов первого типа, основанная на решении уравнения движения заряженных и нейтральных наночастиц в потенциальном поле с использованием эмпирических потенциалов взаимодействия [306]. Показано, что модель адекватно описывает формирование при осаждении на поверхности подложек осадков, состоящих из пересекающихся цепочек наночастиц.

Результаты моделирования свидетельствуют о том, что электрический заряд, приобретаемый наночастицами в процессе их перемещения в области плазмы, не является ответственным за образование структуры, состоящей из пересекающихся цепочек наночастиц.

Кинетическая энергия наночастиц, вероятнее всего, является основным фактором, влияющим на степень заполнения осадка пересекающимися цепочками наночастиц, и, в зависимости от давления в реакторе, определяется либо скоростью потока в случае вязкостного режима течения газа, либо соответствует тепловой энергией отдельных частиц, в случае молекулярного режима. При вязкостном режиме течения газа у формируемых цепочек наблюдается преимущественная ориентация образующихся цепочек наночастиц, приблизительно совпадающая с направлением скорости потока газа.

Подходы, использованные при построении физической модели, позволяют применять ее, для других химических реагентов [223, 302], конфигурации электродов [223, 308], и методов активации синтеза.

6. АГЛОМЕРАЦИЯ ЧАСТИЦ НА ПОВЕРХНОСТИ. АГЛОМЕРАЦИЯ ВТОРОГО ТИПА

6.1 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФРАКТАЛЬНЫХ СТРУКТУР

Анализ СЭМ изображений поверхности подложки с осажденными наночастицами показал, что отдельные наночастицы образовывали агломераты, состоящие из пересекающихся цепочек (Гл. 4). Массив таких цепочек (рис. 6.1 (б)), образовывал поверхностные структуры, имеющие характерные размеры в микрометровом диапазоне (рис. 6.1 (а)). Интересно отметить, что вблизи таких агломератов наблюдались области, характеризующиеся обеднением поверхности продуктами синтеза (выделенная область на рис. 6.1 (б)).

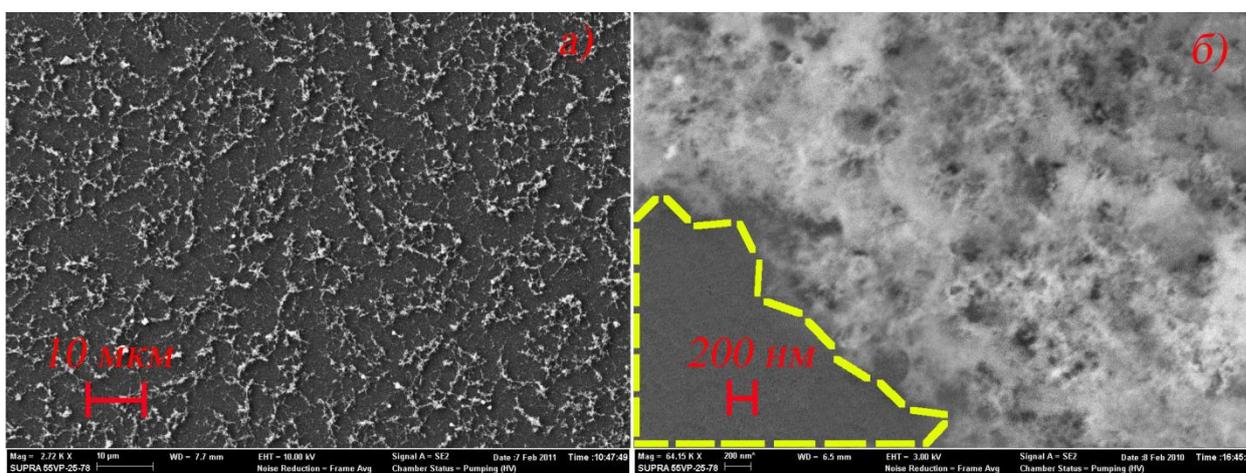


Рис. 6.1 – СЭМ изображение поверхности подложки с осажденным материалом синтеза при различном разрешении

Сформированные на поверхности подложки агломераты микрометровых размеров можно условно описать как двухмерные образования случайной конфигурации. Для количественной оценки сложности образующихся в результате агломерации поверхностных структур рассчитывали дробную метрическую размерность Хаусдорфа – Безинковича [276] D , полагая, что в

определённом диапазоне масштабов формируемые структуры проявляли свойства аффинного самоподобия.

Кроме того, плотность структур уменьшалась с ростом их размера, что характерно для всех фракталов. Известно большое количество примеров применения анализа аффинно-самоподобных статистических фракталов для изучения и классификации поверхностей, характеризующихся случайными неоднородностями [277–280]. Дробная метрическая размерность Хаусдорфа – Безинковича формируемых наночастицами осадков рассчитывалась с помощью специализированных программных продуктов методом подсчёта кубов [281], по формуле (6.1):

$$D = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln N(\varepsilon)}{\ln \left(\frac{1}{\varepsilon}\right)}, \quad (6.1)$$

где ε – длина ребра куба, (объемом εn), на которые разбито рассматриваемое n -мерное пространство, $N(\varepsilon)$ – минимальное число кубов, которые в совокупности полностью покрывают фрактальное множество.

Расчет размерности формируемой структуры производился после предварительной обработки СЭМ изображений поверхности, включающей несколько этапов. На первом этапе производилась автоматическая коррекция уровней и фильтрация шумов исходного СЭМ изображения (рис. 6.2 (а)), находящегося в режиме градаций серого. При этом динамический диапазон изображения сужался таким образом, что самые светлые пиксели преобразовывались в белые, самые темные – в черные. Отдельные пиксели, яркость которых отличалась от цвета окружающих более чем на тридцать процентов, определялись как «шумовые» и их яркость усреднялась. Наиболее глубоко расположенный элемент изображенной поверхности отображался черными пикселями, максимально высоко расположенный элемент – белыми. Серый цвет, между черным и белым имел 254 градации, соответствующие 254 уровням высоты изображенной структуры. Результат проведения этих операций представлен на рис. 6.2 (б). Затем изображение из режима градаций серого

переводилось в битовый режим по уровню 50%. При этом пиксели с градациями цвета от 0 до 127 преобразовывались в белые, пиксели градациями цвета от 128 до 256 в – черные. Результат этой операции представлен на рис. 6.2 (в). Затем, используя полученное битовое изображение, рассчитывалась фрактальная размерность структур при помощи программы Fractal Analysis System for Windows Ver.3.4.7. [281].

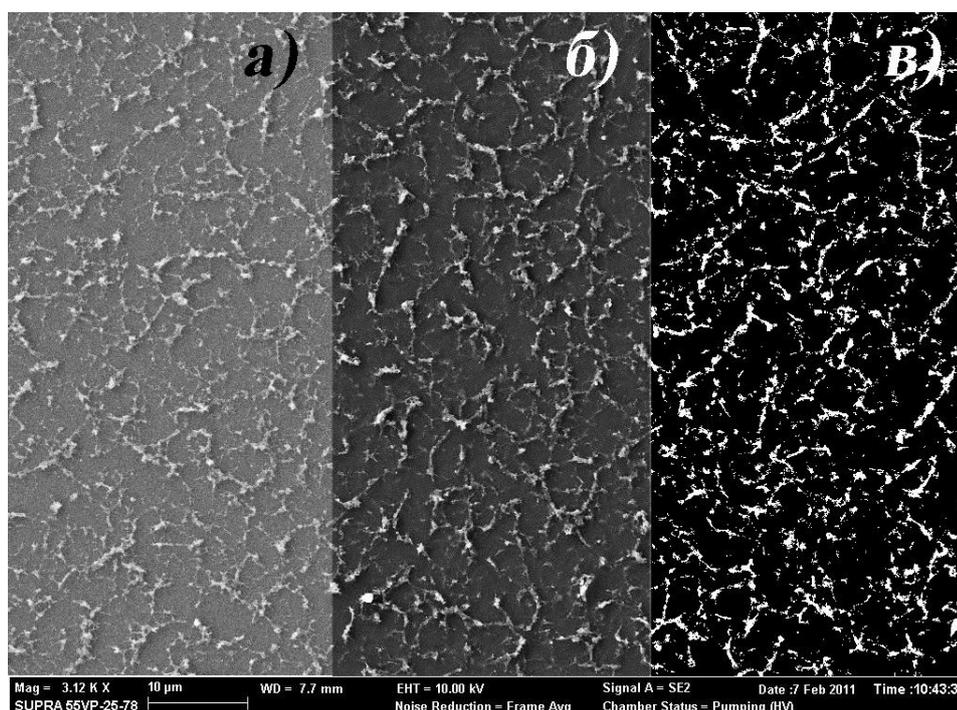


Рис. 6.2 – Обработка СЭМ изображения для расчета фрактальной размерности поверхности осадка из наночастиц: участок исходного изображения (а); участок изображения после выравнивания уровней и фильтрации шумов (б); участок изображение в битовом режиме (в)

В результате такой обработки изображений поверхностей полученных осадков были построены графики зависимостей дробной метрической размерности Хаусдорфа – Безинковича D от концентрации подаваемого в реактор реагента (ТЭОС) (рис. 6.3 (а)), скорости потока газа в реакторе (рис. 6.3 (б)) и времени осаждения (рис. 6.3 (в)).

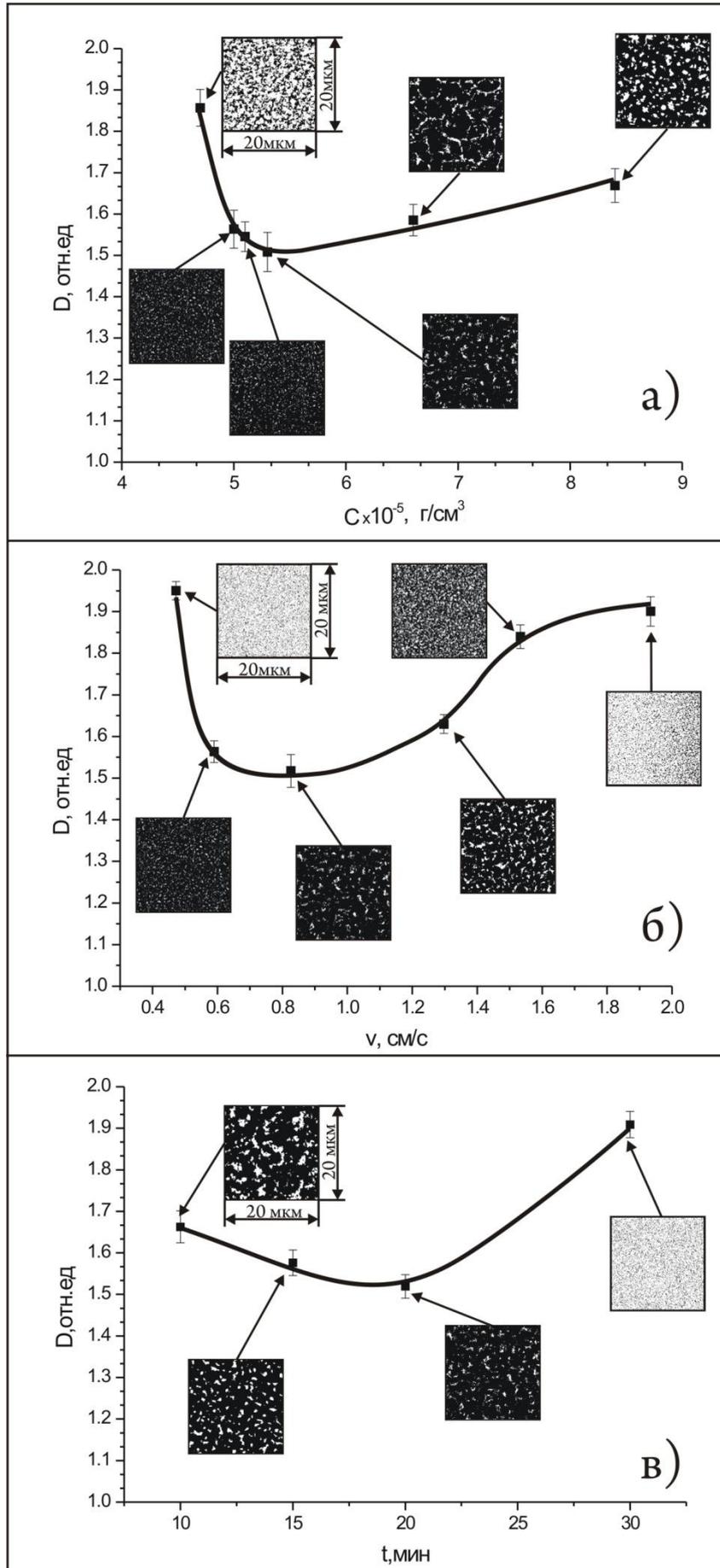


Рис. 6.3 – Зависимость дробной метрической размерности Хаусдорфа – Безинковича от технологических параметров эксперимента: (а) от концентрации поступающего в реактор ТЭОС (скорость потока газа 0,83 см/с, время осаждения 20 мин); (б) от скорости потока газа (концентрация поступающего в реактор ТЭОС 5,3 г/см³, время осаждения 20 мин); (в) от времени осаждения (концентрация поступающего в реактор ТЭОС 5,3 г/см³, скорость потока газа 0,83 см/с)

Для всех точек на графиках приведены соответствующие им изображения фрагментов поверхности формируемого покрытия размером 20x20 микрометров (рис. 6.3). Как видно, все графики зависимостей характеризуются кривыми с выраженным минимумом.

При наименьших значениях концентрации подаваемого в реактор ТЭОС (рис. 6.3 (а)) и скорости потока (рис. 6.3 (б)) формировалось однослойное покрытие, характеризующееся значением размерности $D \approx 2$. С увеличением значений этих технологических параметров, размерность уменьшалась до минимума, соответствующего значению $D \approx 1,5$. При этом наблюдалось формирование на поверхности большого количества неоднородностей, геометрический размер которых увеличивался с уменьшением их количества (рис. 3 (а), (б), (в)). При дальнейшем росте значений технологических параметров наблюдалось асимптотическое стремление размерности D к значению 2. При этом наиболее протяженные разветвленные структуры соответствовали значению размерности $D \approx 1,7$. В некоторых экспериментах на поверхности образцов были обнаружены локальные фрактальные агрегаты классического вида с $D = 1,7$ (рис. 6.4 (а)), форма которых характерна для фрактальных кластеров, формирующихся в процессе диффузионно-ограниченной агрегации (Рис. 6.4 (б)), модель которой была впервые предложена Виттенем и Сандером [282] и предполагает возможность движения частиц, образующих агломерат.

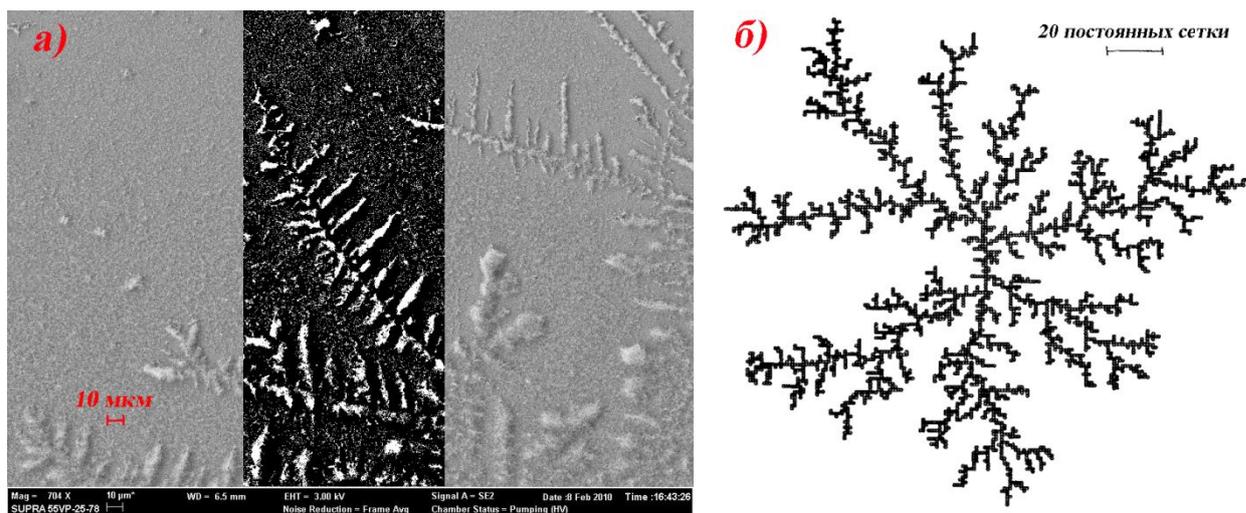


Рис. 6.4 – Изображение реального и модельного фрактальных кластеров: СЭМ изображение фрактального кластера на поверхности подложки (а) (концентрация поступающего в реактор ТЭОС $5,3 \text{ г/см}^3$, скорость потока газа $0,83 \text{ см/с}$, время осаждения 20 мин, фрактальная размерность $D=1,699$, центральный фрагмент изображения обработан по методике описанной выше); модель диффузионно-ограниченной агрегации из 3600 частиц построенная на квадратной сетке (б) (фрактальная размерность $D=1,585$) [282]

Можно предположить, что в процессе осаждения наночастиц на подложку реализовывался некоторый физический механизм, приводящий к изменению фрактальной размерности поверхности осадка. Действие этого механизма нелинейно зависило от технологических параметров синтеза. Результаты анализа строения и характера поверхностной неоднородности полученных осадков, динамики их изменения и факт образования классических фрактальных кластеров свидетельствуют о процессах интенсивной миграции синтезируемых наночастиц по поверхности подложки. Можно было бы допустить, что именно запас тепловой энергии обеспечивает возможность миграции наночастиц по поверхности. Однако характер изменения морфологии осадка с концентрацией реагента и временем его формирования (при фиксированном значении скорости

газового потока рис. 6.3 (а), (в)), а также слабое влияние охлаждения подложки (от комнатной до температуры кипения жидкого азота) на результаты эксперимента, указывают на другие причины миграции частиц.

Имея в виду тот факт, что дрейф наночастиц из области разряда к подложке происходит в положительном электрическом потенциале пространства [Гл. 2], физический механизм приводящий к модификации рельефа подложки закономерно связать с тем, что наночастицы приобретают электрический заряд и, попадая на поверхность, мигрируют вдоль нее в поле зарядовых пятен, подвергаясь электростатическому взаимодействию.

Для подтверждения предположения о существенном влиянии поверхностных электрических полей на морфологию формируемых осадков из наночастиц, были выполнены специальные эксперименты, в которых наночастицы осаждались на подложки, в которых искусственно создавалось неоднородное электрическое поле вдоль поверхности. С этой целью в приповерхностной области кремниевой подложки был сформирован *p-n* переход.

На пластине *n-Si* (удельное сопротивление 4,5 Ом*см) размером 14x14x0,5 мм был выращен маскирующий окисел. Затем в окисле с помощью фотолитографии было сделано окно размером 4x4 мм. В это окно была проведена диффузионная загонка бора. Поверхностная концентрация легирующей примеси составляла 10^{19} см⁻³. После разгонки толщина *p*-слоя была 2 мкм. Гальванический контакт между подводщими медными проводниками и кремниевой подложкой осуществлялся с помощью индия.

Переход, в процессе осаждения, смещался в обратном направлении прикладываемой разностью потенциалов, равной примерно 10 В. В этом случае электрическое поле было локализовано в области выхода *p-n* перехода на поверхность подложки.

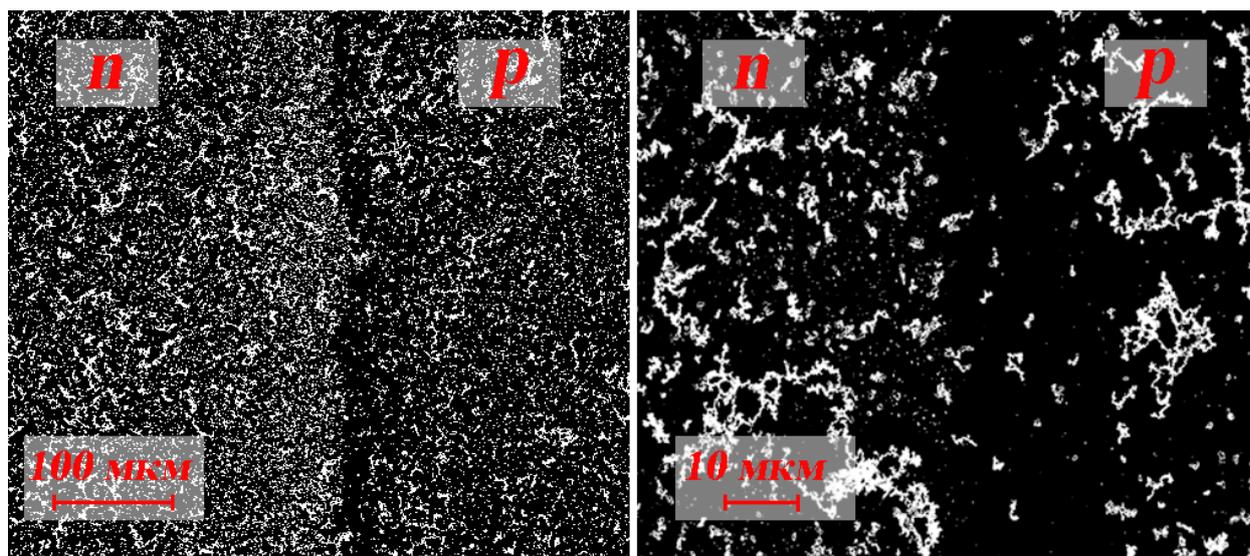


Рис. 6.5 – СЭМ изображение области $p-n$ перехода при различном разрешении

Изображение сформированного в области $p-n$ перехода осадка приведено на рис. 6.5. Наблюдаемое обеднение поверхности подложки продуктами синтеза в локальной области вблизи $p-n$ перехода, вероятнее всего, обусловлено именно дрейфом заряженных наночастиц в электрическом поле $p-n$ перехода, что непосредственно подтверждает предположение об определяющей роли электростатического взаимодействия в образовании наночастицами фрактальных структур в процессе формирования осадка на поверхности проводящих подложек.

6.2 ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ ФРАКТАЛЬНЫХ СТРУКТУР

Результаты проведенного ранее моделирования (Гл. 5) показали, что в результате Ван-дер-Ваальсовского, кулоновского и дипольного взаимодействий наночастицы агломерируют на поверхности подложки, образуя осадки из массивов пересекающихся цепочек. Поверхность формируемого осадка приобретает заряд, который переносят наночастицы, синтезируемые в плазме ВЧ разряда. Полученный в результате моделирования профиль высоты осадка имел немонотонный характер, однако размеры неоднородностей составляли не более

десятков радиусов исходных наночастиц. В связи с тем, что характерный размер объектов, относимых нами к агломерации второго типа, составлял единицы и десятки микрометров, можно предполагать, что рассмотренные в Главе 5 взаимодействия, ответственные за формирование массивов из цепочек наночастиц, не позволяют описать процессы агломерации второго типа.

Переход от процесса формирования агломерации первого типа к процессу формирования агломератов второго типа может быть связан с ростом величины электрического заряда U на поверхности осадка вследствие значительного увеличения времени стекания заряда на подложку с ростом толщины осадка H . На Рис. 6.6 представлены профили распределения электрического потенциала U над поверхностью получаемого осадка, на расстоянии, равном радиусу отсечения потенциала Ленарда-Джонса r_c , т.е. на расстоянии, соответствующем 2,5 радиусам наночастицы.

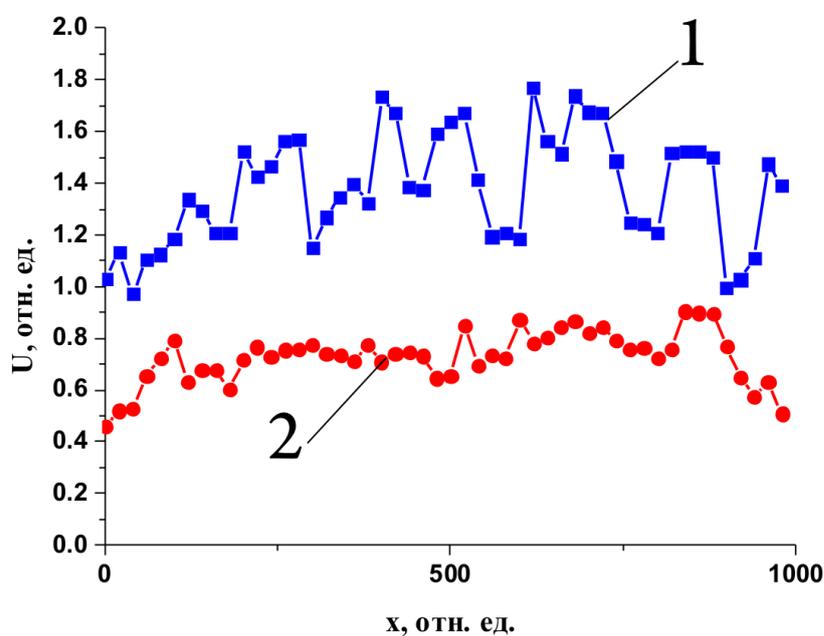


Рис. 6.6 – Распределение электрического потенциала по профилю получаемого материала для двух времени $t_1 < t_2$

Как видно из представленных на рис. 6.6 данных профили распределения толщины осадка H и электрического потенциала U вдоль поверхности подложки неоднородны.

Дисперсия электрического потенциала $\left| \frac{\partial U}{\partial H} \right|$, т.е. напряженность поля между подложкой и поверхностью осадка, имела тенденцию роста во времени. На рис. 6.7. приведен график зависимости максимального значения $\left| \frac{\partial U}{\partial H} \right|$ от времени. Зависимость показывает немонотонный скачкообразный рост потенциала во времени. Провалы в графике отражают стохастический характер процессов изменения профиля толщины и стока электрического заряда на подложку.

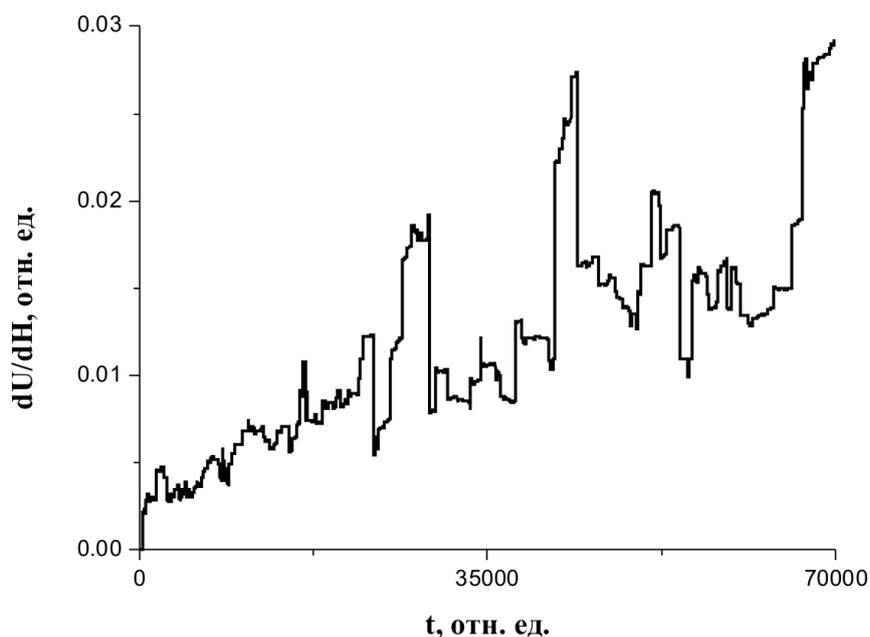


Рис. 6.7 – Зависимость максимального значения $\left| \frac{\partial U}{\partial H} \right|$ от времени

Поскольку величина $\left| \frac{\partial U}{\partial H} \right|$ немонотонно зависит от времени, то можно утверждать, что для любой произвольно выбранной напряженности

электрического поля найдется такой момент времени, когда градиент электрического потенциала по толщине осадка превысит это значение для некоторой локальной области поверхности. С формальной точки зрения это можно записать следующим образом (6.2):

$$\forall E \exists t_e : \left| -\frac{\partial U}{\partial H} \right|_{t_e} > E \quad (6.2)$$

Предложенная нами физическая модель формирования агломератов второго типа, т.е. разветвленной сети поверхностных неоднородностей формируемого осадка, имеющих микрометровые размеры, базируется на выводе (6.2). Модель включает в себя описание нескольких последовательно происходящих процессов.

Сущность модели состояла в следующем. На подложке (рис. 6.8 (а-г)) (1) формируется осадок из массива (рис. 6.8 (а-г)) (2), (3) перепутанных между собой цепочек, состоящих из наночастиц. Т.к. осадок обладает плохой электропроводностью, зарядовое состояние его по толщине неоднородно. Упрощенно можно представить, что поверхность осадка (рис. 6.8 (а-г)) (3) заряжена и отделена от подложки слоем непроводящего материала (рис. 6.8 (а-г)) (2).

На первом этапе в некоторой локальной области поверхности формируемого из наночастиц осадка (рис. 6.8 (а)) (4) происходит электрический пробой. Под пробоем будем подразумевать бесконечно быстрое (относительно любых других рассматриваемых процессов) образование проводящего канала (рис. 6.8 (а-г)) (5) между заряженной поверхностью осадка (рис. 6.8 (а-г)) (3) и подложкой (рис. 6.8 (а-г)) (1).

Критерием пробоя служит достижение в рассматриваемой локальной области поверхности осадка величиной дисперсии потенциала некоторого критического значения в момент времени t_c (6.3):

$$\left| -\frac{\partial U}{\partial H} \right|_{t_c} > E_c \quad (6.3)$$

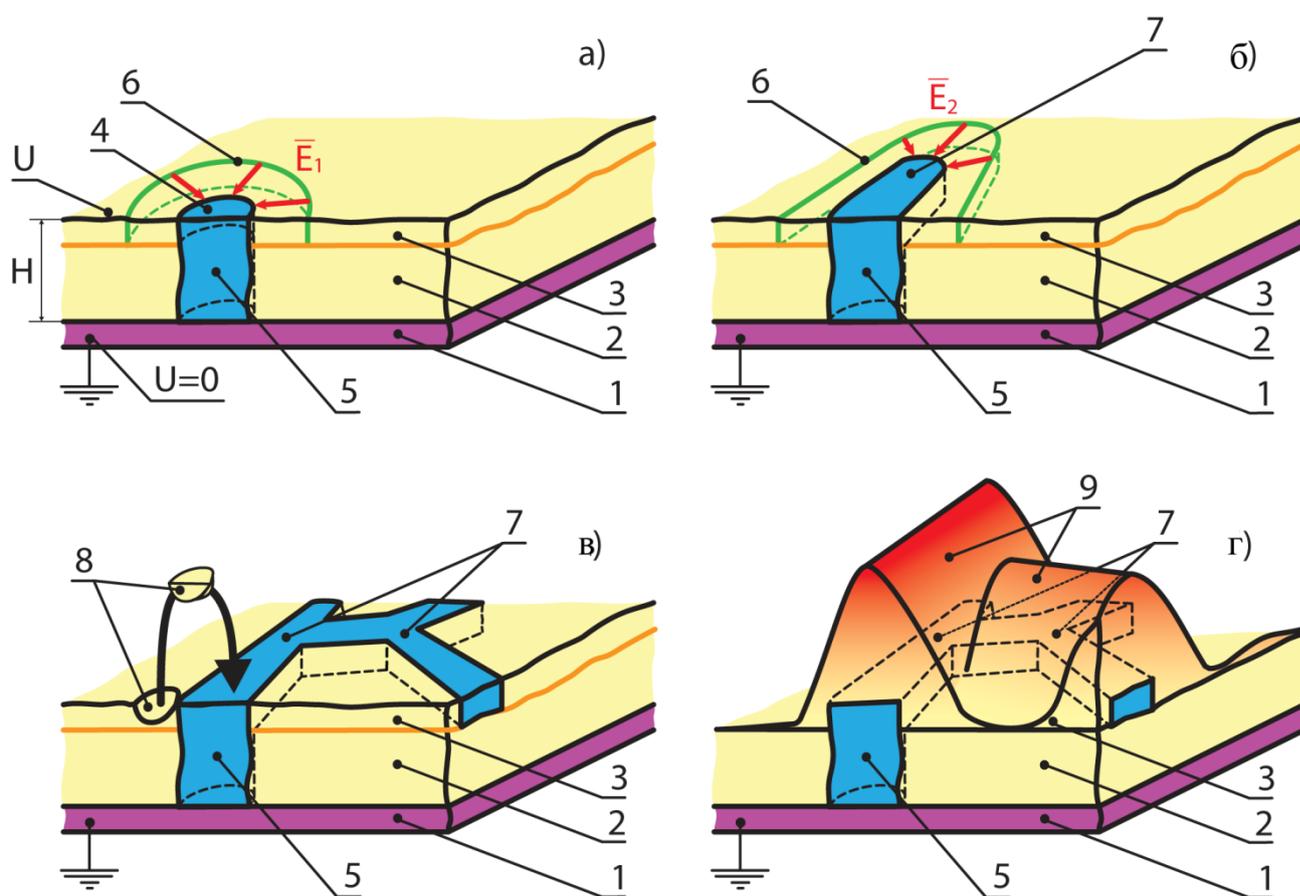


Рис. 6.8 – Этапы формирования рельефа осадка на поверхности образца; U – потенциал в локальной области поверхности осадка; H – толщина осадка; E_1, E_2 – напряженность поверхностного поля, $E_1 < E_2$; 1 – подложка; 2, 3 – массив осаждаемого материала синтеза; 3 – электрически заряженная поверхность осадка; 4 – локальная область поверхности в которой происходит электрический пробой массива осадка; 5 – проводящий канал пробоя; 6 – область вблизи канала пробоя, в которой возникает поверхностное электрическое поле; 7 – поверхностный проводящий канал пробоя; 8 – электрически заряженный элемент массива осадка переносимый в область канала; 9 – сформированная поверхностная структура – «хребты»

Вследствие высокой проводимости канала (рис. 6.8 (а-г)) (5), его потенциал близок к потенциалу подложки (рис. 6.8 (а-г)) (1). В результате, на поверхности осадка в области вблизи канала (рис. 6.8 (а), (б)) (6) возникает

направленное вдоль подложки электрическое поле, обусловленное разностью потенциалов между высокопроводящим каналом и слабо проводящим заряженным поверхностным слоем покрытия. Пробой в этой области (рис. 6.8 (а), (б)) (6) приводит к росту высокопроводящего канала вдоль поверхности (рис. 6.8 (б), (в)) (7). Развитие пробоя во времени приводит к увеличению геометрических размеров проводящего канала вдоль поверхности, и, как правило, значительной разветвленности (рис. 6.8 (в)) (7). Рост сети поверхностных каналов прекращается в результате снижения поверхностной напряженности электрического поля ниже критического значения из-за падения потенциала вдоль канала в процессе увеличения его длины (рис. 6.8 (а), (б)).

Следующий этап включает в себя перестройку поверхности осадка. Напряженность электрического поля вблизи сформированного поверхностного канала пробоя становится ниже некоторого критического значения, при котором возможно развитие пробоя. Однако мы предполагаем, что, тем не менее, эта напряженность поля обуславливает электростатические силы способные разорвать цепочки наночастиц формирующие массив осадка. Перестройка поверхности рассматривалась как перенос частей заряженных цепочек из наночастиц непосредственно в область проводящего каналов из близлежащих областей поверхности осадка (рис. 6.8 (г)) (8). Перенос осуществлялся под действием электростатических сил, обусловленных электрическими полями, возникающими из-за установившейся разности потенциалов между каналами электрического пробоя и остальной поверхностью покрытия. Таким образом, формировался рельеф осадка, характеризующийся появлением на поверхности системы возвышающихся «хребтов» и обеднением подложки материалом синтеза вблизи них.

Типичное время развития пробоя составляет $\sim 10^{-7}$ - 10^{-9} с [283], что значительно меньше времени протекания любых других процессов переноса. Именно это позволяет разбить процесс формирования агломератов второго уровня на два последовательных этапа:

- этап 1 – создание неоднородного профиля электрического потенциала на поверхности осадка в результате переноса электрического заряда синтезированными в ВЧ-разряде наночастицами;
- этап 2 – изменение профиля формируемой поверхности в результате переноса вещества осадка под действием электростатических сил, возникающих из-за неоднородного профиля потенциала.

6.3. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ НЕОДНОРОДНОГО ПРОФИЛЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА НА ПОВЕРХНОСТИ ОСАДКА ИЗ НАНОЧАСТИЦ

Постановка задачи и решение

Моделирование явлений электрического пробоя в различных средах с различной геометрией полей широко представлено в публикациях [284–287]. Несмотря на отсутствие единой модели пробоя, которая бы позволила описать всю совокупность основных наблюдаемых в экспериментах явлений, общепринятый [289] подход основан на решении уравнения Лапласа для потенциала в изотропном диэлектрике при отсутствии в нем свободных носителей электрического заряда (6.4):

$$\Delta\varphi = 0 \quad (6.4)$$

Модель, основанная на таком подходе и предложенная Нимейером, Пьетронеро и Висманном (НПВ) [284], наиболее широко используется для моделирования процесса развития электрического пробоя.

Однако данный метод имеет ряд недостатков, основными из которых являются: отсутствие эффективных алгоритмов генерации кластеров на решетках, высокие требования к памяти вычислительной системы и ресурсоемкость вычисления, обусловленные необходимостью циклического пересчета решения уравнения Лапласа для всей расчетной области.

В этой связи в настоящей работе для описания развития процесса электрического пробоя была использована модель диффузионно-ограниченной агрегации (ДОВА) предложенная Виттенем и Сандером [282]. Эта модель позволила описать геометрию формируемого поверхностного канала как фрактальный кластер [290], развивающийся из иницирующего центра, в роли которого выступала область поверхности осадка, в которой произошел электрический пробой.

В модельном случае, фрактальный кластер представляет собой суперпозицию бесконечно тонких (такое предположение оправдано, т.к. ширина канала много меньше его длины), поверхностных проводящих каналов построенных по случайному закону и берущих начало из иницирующего центра. Такая двумерная система каналов на поверхности осадка представляется неупорядоченной, однако все же имеет внутренний порядок. Параметром, характеризующим этот порядок, является фрактальная размерность кластера. Кроме того, плотность кластера уменьшалась с ростом его размера, и в определенном диапазоне масштабов формируемые структуры проявляли свойства аффинного самоподобия [291], что характерно для всех фракталов.

Рассмотрим процесс роста фрактального кластера. Можно рассмотреть рост поверхностного канала как увеличение его длины в случайном направлении в результате присоединения к нему элементов конечной фиксированного размера. Выберем в качестве характеристики кластера параметр $Z(r)$ – плотность заполнения поверхности каналами. Рассмотрим рост кластера как стационарный процесс. Рост кластера может быть описан с помощью уравнения непрерывности (6.5):

$$\frac{\partial Z}{\partial t} + \text{div} j = 0 , \quad (6.5)$$

где j – поток на кластер конечных элементов, из которых он состоит. Если поток определяется хаотическим характером присоединения к каналу элементов конечной фиксированной длины, то его можно выразить, как (6.6):

$$j = -D\nabla\bar{Z}, \quad (6.6)$$

где D – некоторая константа.

Отсюда получаем уравнение для плотности каналов на поверхности, имеющее вид стандартного диффузионного уравнения (6.7):

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = D\Delta Z \quad (6.7)$$

В стационарном случае значение градиента плотности относительно малы и рост кластера идет почти с постоянной скоростью. При этом уравнение для плотности каналов примет вид уравнения Лапласа (6.8):

$$\Delta Z = 0 \quad (6.8)$$

Это уравнение необходимо дополнить граничным условием, описывающим характер роста кластера. С учетом того, что $Z(r)$ – непрерывная функция, проведем непрерывную границу кластера, которая для фрактала будет иметь сильно изрезанный вид. Рост кластера идет с его выступающих частей. Поэтому граничное условие – скорость роста границы кластера следует задавать в виде (6.9):

$$v = an\nabla Z, \quad (6.9)$$

где a – числовой коэффициент, n – единичный вектор, направленный по нормали к границе.

Пусть в начальный момент на границе фрактального кластера возникает неровность. Тогда по мере роста она будет усиливаться, что приведет в конечном итоге к неустойчивости, вызывающей в дальнейшем увеличение градиента плотности на выступающих элементах границы. Эта неустойчивость вызывает уменьшение масштаба выступающих элементов в процессе роста фрактального кластера. Для того чтобы модель Виттена-Сандера соответствовала росту фрактального кластера, к уравнению Лапласа и скорости роста границы необходимо добавить минимальный масштаб размера элементов границы. Этот масштаб границы определит необходимый размер элемента, составляющий фрактальный кластер. При этом свойства и структура кластера,

полученного путем решения уравнения Лапласа с выбором размера элемента границы, совпадают с соответствующими характеристиками кластера, полученного путем присоединения отдельных элементов [289].

Для решения задачи электрического пробоя диэлектрика ($\Delta\varphi = 0$) с выбором минимального масштаба проводящего канала равным размеру частицы, из которых состоит осадок, становится возможным использование модели ДОА получения фрактальных структур пробойных каналов.

Результаты

Полученное решение имело два варианта, зависящих от типа пробоя удовлетворяющих критерию (6.3) (ПП 6.2).

1. Единичный пробой. Этот случай соответствует ситуации, когда в локальной области поверхности осадка формируется высокопроводящий канал на заземленную поверхность подложки. Стекающие по этому каналу электрические заряды не меняют потенциал подложки и канала. Формально можно представить, что в области пробоя формируется электрическая потенциальная яма, дно которой имеет неизменный потенциал, равный нулю. Такое представление допустимо, т.к. в нашей модели рост фрактального кластера – процесс стационарный. Такое представление соответствует физическому процессу шунтирования образовавшимся высокопроводящим каналом всех других возможных путей утечки электрических зарядов с поверхности покрытия.

Результат моделирования (рис. 6.9 (а)) представлял собой классический фрактал. Размерность фрактала известна и была равна 1,6. На рис. 6.9 (б) приведен пример СЭМ изображения поверхности осадка, сформированного из наночастиц диоксида кремния. Фрактальная размерность экспериментально полученного агломерата второго типа, в этом случае составляла 1,6.

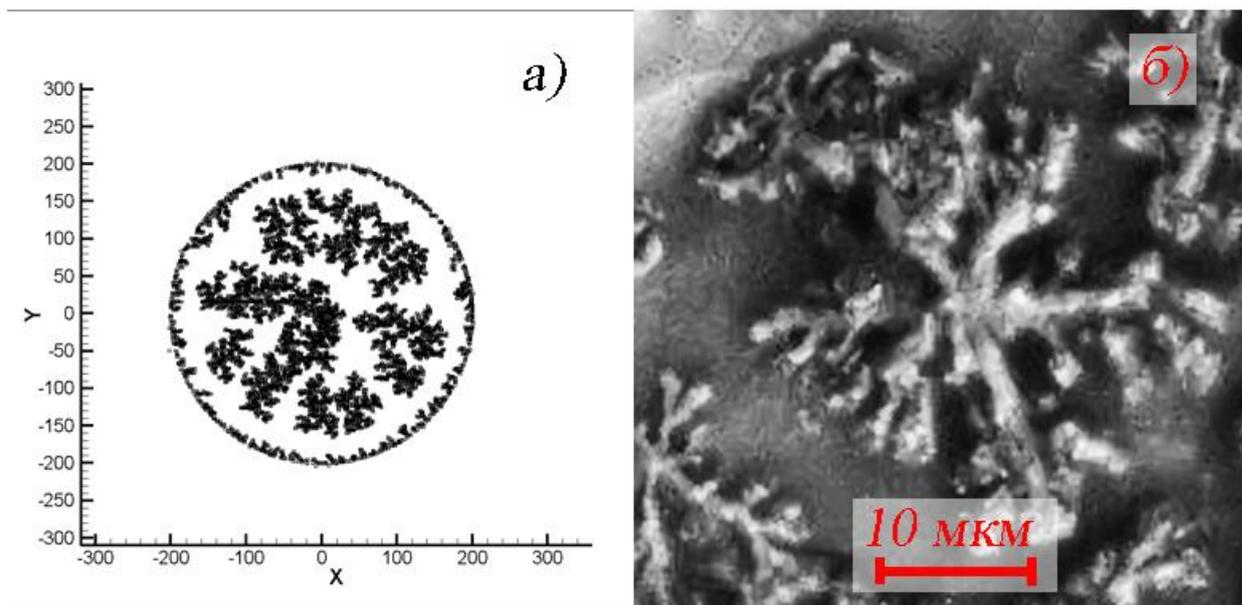


Рис. 6.9 – Результаты моделирования процесса развития единичного электрического пробоя формируемого покрытия методом ДОА (а), пример СЭМ изображения поверхности осадка, сформированного из наночастиц диоксида кремния (б)

В основе используемой модели НПВ [284] лежит предположение, что рост канала развивается случайным образом. Вероятность этого процесса определяется напряженностью электрического поля в локальной точке поверхности осадка. Вероятность пробоя резко возрастает с увеличением напряженности электрического поля. Резкую зависимость вероятности пробоя от напряженности электрического поля можно аппроксимировать степенной функцией (6.10):

$$p(E) \sim E^\eta, \quad (6.10)$$

где η – параметр вероятности пробоя.

Рассмотрим частные случаи значения параметра η .

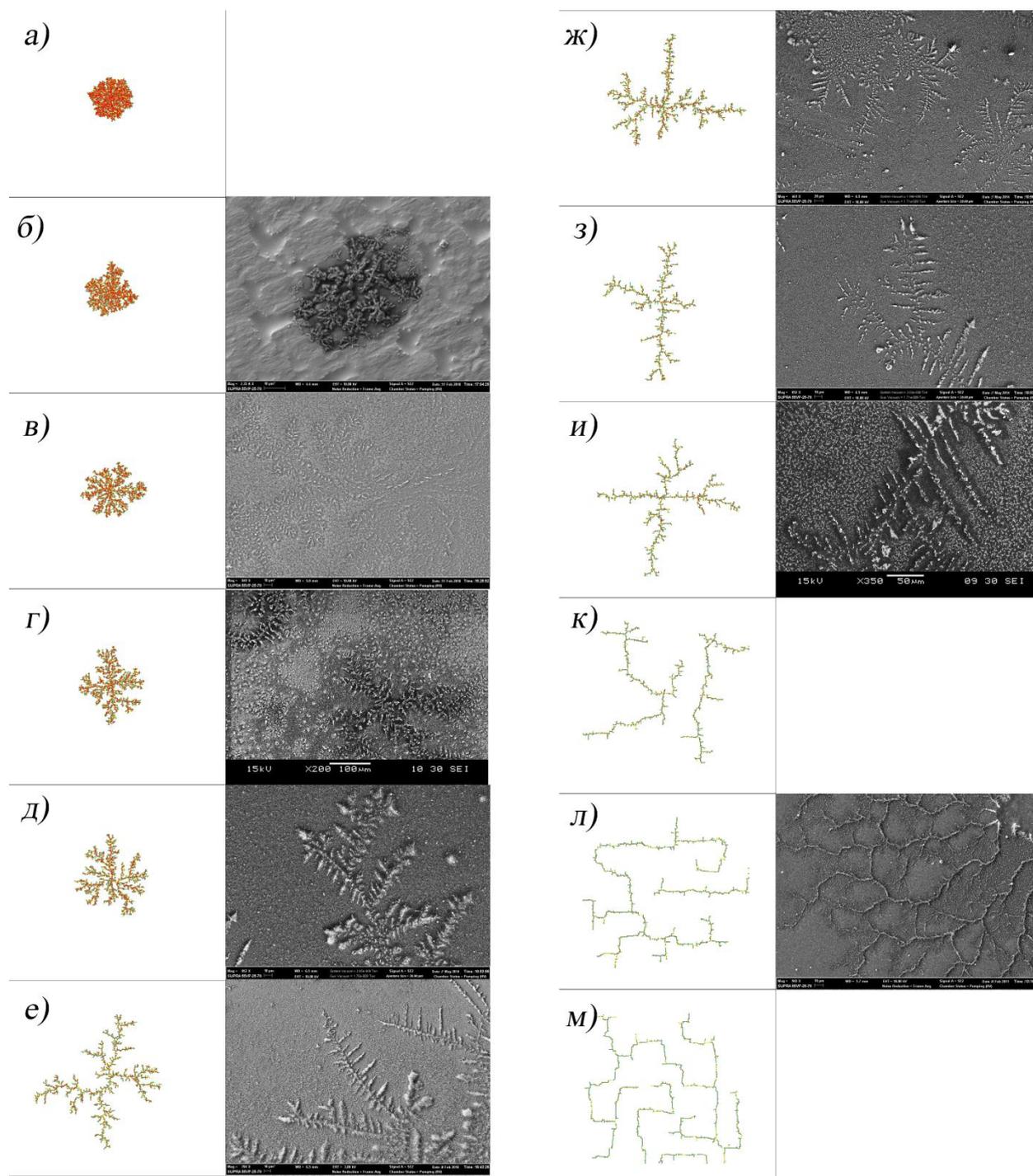


Рис. 6.10 – Примеры получаемых структур при различных показателях роста пробойного процесса, соответствующие значения параметра η : (а) – 0,2; (б) – 0,4; (в) – 0,6; (г) – 0,8; (д) – 1,0; (е) – 1,2; (ж) – 1,4; (з) – 1,6; (и) – 1,8; (к) – 2,0; (л) – 3,0; (м) – 4,0

Пусть $\eta=0$. Это случай является вырожденным – вероятность пробоя не зависит от поля. Область пробоя заполняет все пространство (в рамках двумерной модели), размерность получаемого объекта равна 2. Этот случай является математической абстракцией и физически не реализуется. Случаи, когда значения величины $\eta \neq 0, \eta > 0$, были численно промоделированы.

Серия расчетов была выполнена 10^4 объектов, из которых состоит фрактал. Для каждого значения η было произведено 100 расчетов. Для каждой из 100 реализаций расчета была определена фрактальная размерность $D_i, i = 1-100$ и усредненная по 100 реализациям размерность D . Результаты расчетов размерности для разных значений η приведены в таблице 6.1. На рис. 6.10 приведены примеры получаемых в результате численного моделирования структур и соответствующие СЭМ изображение экспериментально обнаруженных фракталов.

Таблица 6.1

Значение фрактальной размерности кластеров
для различных значений параметра η

η	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0	3	4
D	1.95	1.82	1.81	1.75	1.75	1.69	1.59	1.57	1.59	1.45	1.35	1.09

Наиболее часто наблюдаемый в эксперименте случай фрактала имеет размерность 1,7. Это, в соответствии с таблицей 6.1, позволяет говорить о величине показателя пробойного процесса 1,2. Был реализован случай роста пробойного кластера с указанным параметром. Реализация выполнена для количества элементов составляющих фрактал $N = 26500$. Результаты моделирования приведены на рис. 6.11.

Покажем связь между параметрами отдельной частицы в цепочке, формирующей покрытие с видом фрактальной структуры. Пусть параметр роста

вероятности $\eta = 2$. В этом случае вероятность пробоя (6.10), пропорциональна мощности w локального энерговыделения в канале (6.11):

$$W = \sigma E^2, \quad \sigma \sim \frac{1}{R} \quad (6.11)$$

где σ – электропроводность канала, R – сопротивление канала.

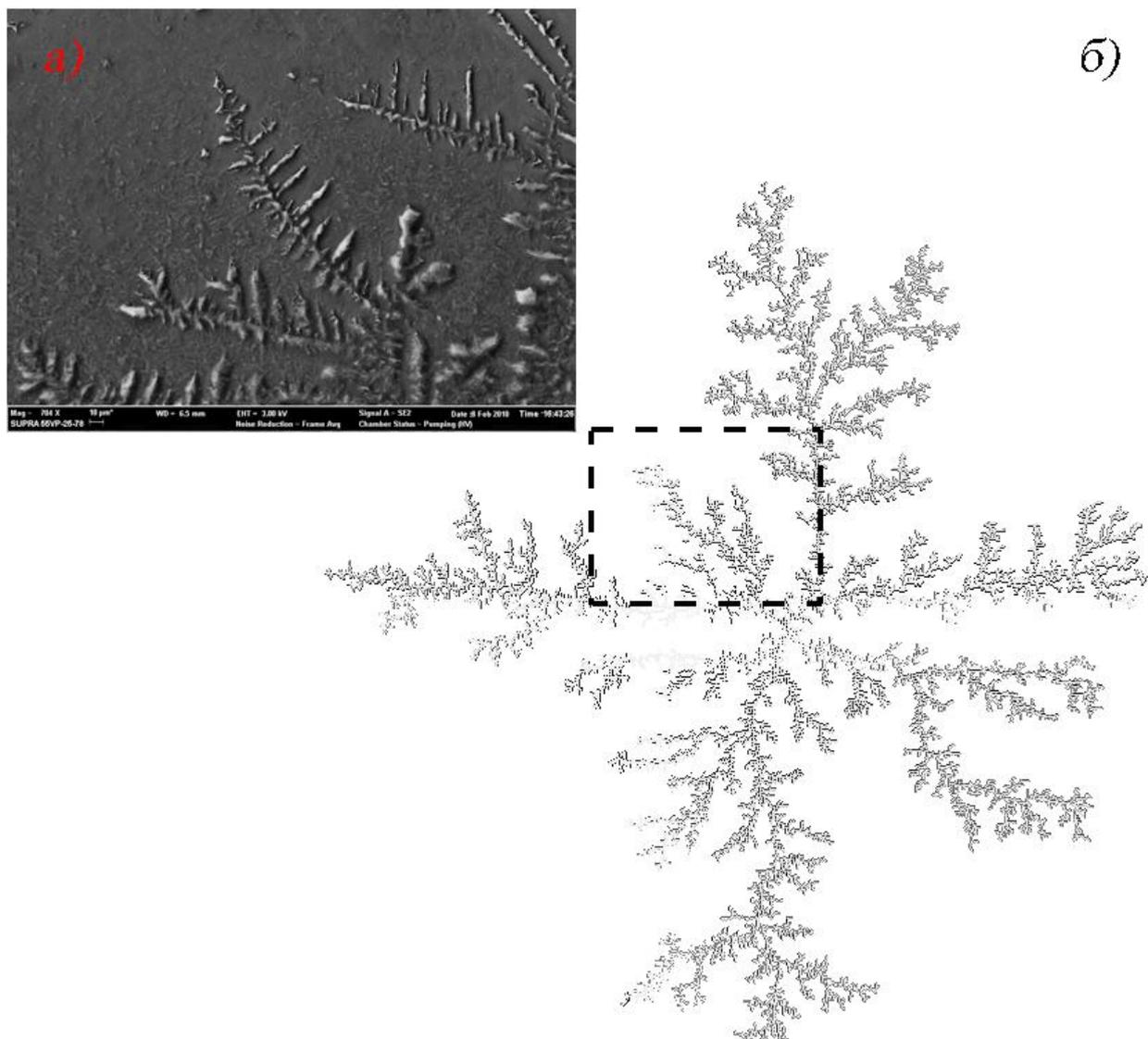


Рис. 6.11 – Соответствие фрактальных структур, получаемых экспериментально (а) и получаемых в рамках модели НПВ (б) (пунктиром выделена область качественного соответствия)

В нашем предположении канал формируется вдоль цепочки частиц. Сопротивление канала будет обратно пропорционально толщине формируемого покрытия H и прямо пропорционально радиусу частицы r в степени $k = 1-2$ (6.12):

$$R \sim \frac{r^k}{H} \quad (6.12)$$

Параметр k определяет тип проводимости частицы. В случае объемной проводимости $k = 2$, в случае поверхностной $k = 1$. Толщина покрытия прямо пропорциональна времени осаждения t . Вероятность возникновения пробоя, соответственно, можно представить как (6.13):

$$p(E) \sim t \frac{E^\eta}{r^k} \quad (6.13)$$

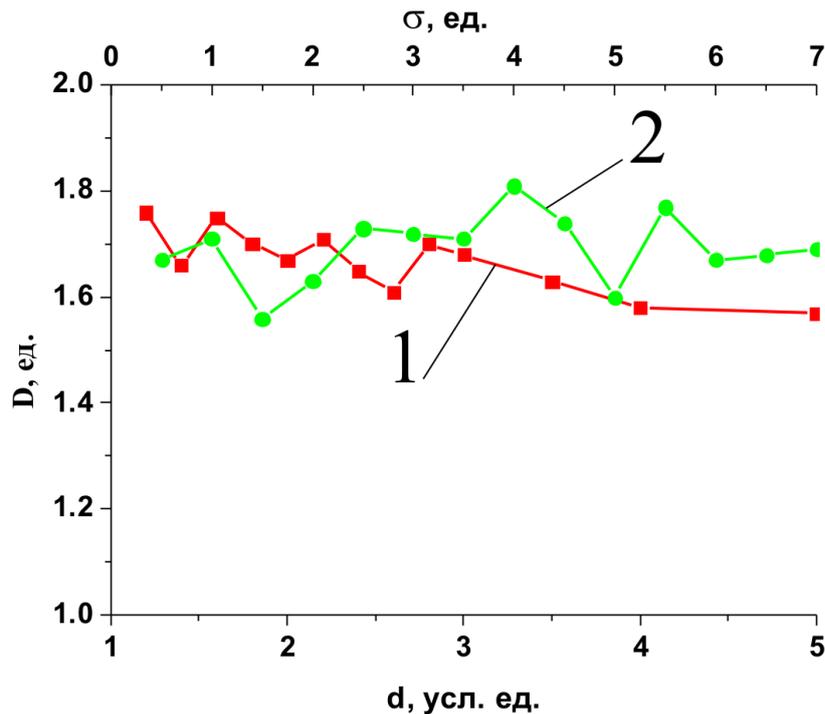


Рис. 6.12 – Зависимость величины фрактальной размерности от среднего диаметра частиц (кривая 1), от среднеквадратичного отклонения от среднего диаметра частиц (кривая 2)

При увеличении среднего диаметра частиц, составляющих покрытие, уменьшается вероятность возникновения пробоя, следовательно, уменьшается значение параметра роста вероятности η (6.10). Это в свою очередь, приводит к изменению размерности фрактала (рис. 6.12, кривая 1).

Примеры формируемых фракталов при различных средних диаметрах частиц, полученные в результате численного эксперимента, приведены на рис. 6.13. Если допустить, что диаметры формирующих покрытие частиц распределены по нормальному закону со средним диаметром d и среднеквадратичным отклонением σ , то зависимости фрактальной размерности от дисперсии размеров не наблюдается (рис. 6.12, кривая 2)). Это подтверждает предположение об обратно пропорциональной зависимости вероятности пробоя от сопротивления канала пробоя.

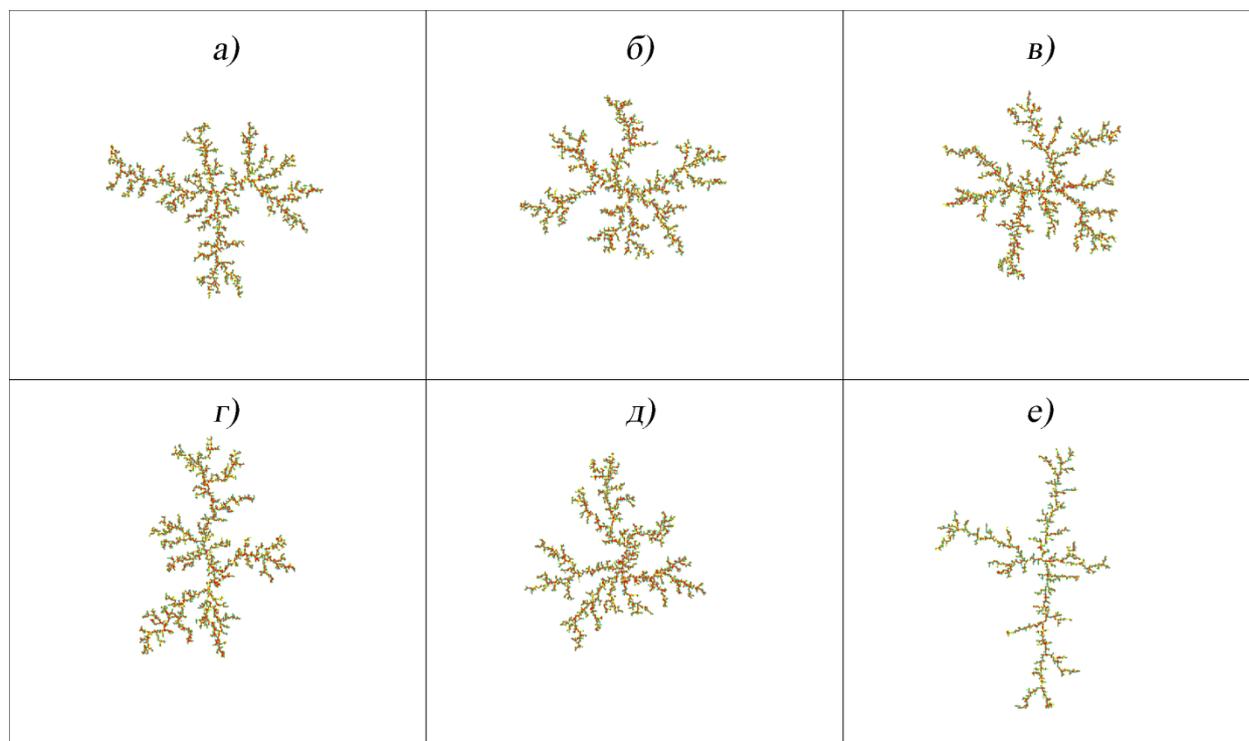


Рис. 6.13 – Примеры получаемых структур при различных средних диаметрах частиц, образующих фрактал: (а) – 1,2; (б) – 1,4; (в) – 1,6; (г) – 1,8; (д) – 2,0; (е) – 4; (средний диаметр приведен в условных единицах)

2. Множественный пробой. Этот случай соответствует ситуации, когда в локальной области поверхности осадка формируется высокопроводящий канал до точки в глубине осадка, которая соединена с подложкой конденсатором с конечной емкостью. Конденсатор заряжается по мере стекания на него электрического заряда. Постепенная зарядка конденсатора ограничивает поступление в него новых зарядов. Формально можно представить, что в области пробоя формируется электрическая потенциальная яма, дно которой имеет начальный потенциал больший или равный потенциалу подложки. По мере стекания зарядов в потенциальную яму ее глубина уменьшается до нуля, т.е. потенциал проводящего канала выравнивается с потенциалом окружающих его областей поверхности. Такой формируемый сток не шунтирует другие возможные пути утечки электрических зарядов с поверхности покрытия, что приводит к возможности реализации нескольких пробоев одновременно.

Для модельного представления развития множественных пробоев необходимо модифицировать простую модель, используемую для случая единичного электрического пробоя. Такая ситуация может быть реализована при помощи модели кластер-кластерной агрегации [284]. Отличие заключается в отсутствии единого иницирующего центра. Формируется множество фрактальных кластеров, которые, в свою очередь, продолжая развиваться, формируют кластеры больших размеров. В пределе система может превратиться в один гигантский фрактальный кластер.

На рис. 6.14 представлены результаты моделирования процесса развития множественного электрического пробоя и СЭМ изображение формируемого осадка. Следует обратить внимание, что номер итерации в клеточной модели никак не связан с реальным временем развития системы проводящих каналов. Т.к. типичные времена формирования проводящих каналов в случае пробоя изолятора ($t_{bd} \approx 10^{-7} - 10^{-9}$) много меньше характерных времен процессов формирования осадка. В первый момент времени (рис.6.14 (а)) фрактальная размерность системы составляла 1,42 и со временем убывала. В моменты

времени (рис. 6.14 (б), (в)) фрактальная размерность слабо менялась от 1,36 до 1,34. На рис. 6.14 (г) приведен пример СЭМ изображения поверхности осадка, сформированного из наночастиц диоксида кремния. Фрактальная размерность экспериментально полученных агломератов второго типа, в этом случае, составляла 1,36.

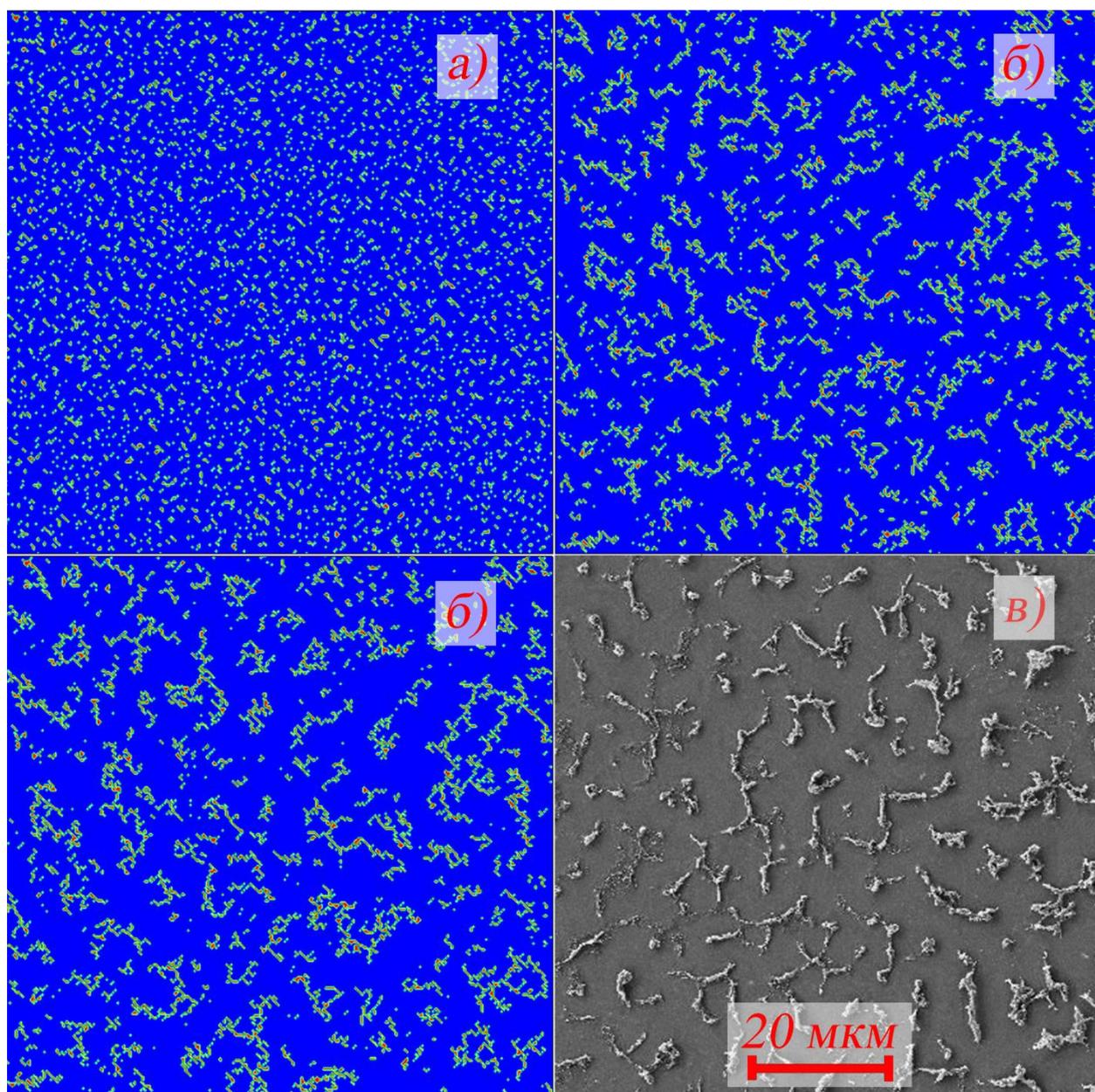


Рис. 6.14 – Результаты моделирования развития во времени процесса множественного электрического пробоя формируемого покрытия методом клеточной кластер-кластер агрегации (а, б, в), пример СЭМ изображения поверхности осадка сформированного из наночастиц диоксида кремния (г)

Т.о. используя предположение о возможности пробоя формируемого покрытия вследствие роста заряда поверхности, мы получили двухмерную проекцию проводящих каналов. Потенциал таких разветвленных областей резко отличается от среднего потенциала формируемого покрытия. Сравнение геометрии полученных в результате моделирования проводящих каналов и микрометрового рельефа осадка выявляют несомненную их схожесть. В зависимости от типа пробоя реализуются различные варианты геометрии канала и, как следствие, морфологии поверхности.

6.4 ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА АГЛОМЕРАЦИИ ВТОРОГО ТИПА

Постановка и решение задачи

В любой момент времени электрический потенциал выбранной точки профиля поверхности осадка (рис. 6.1 ПП 6.1) можно представить в виде случайной величины φ_i с известными математическим ожиданием $M(\varphi_i)$ и дисперсией $D(\varphi_i)$.

В точках пробоя (рис. 6.15), где напряженность электрического поля превышает критическое значение, потенциал уменьшается на фиксированное (пробойное) значение (6.14):

$$\{r_i\}: -\frac{\varphi_{j+1} - \varphi_j}{\Delta r} > E_{bd} + h_i \Rightarrow \varphi_j = \varphi_j - \varphi_{bd}, \quad (6.14)$$

где φ_{bd} – пробойное значение потенциала, h_i – случайная величина, несущая смысл неоднородности среды, т.е. вероятность преодоления барьера критической напряженности электрического поля.

В случае единичного пробоя значение электрического потенциала в локальной области поверхности становится равным нулю. В случае множественных пробоев электрический потенциал в области пробоя будет равен некоторому значению, больше или равному нулю. Эта константа зависит, в

общем случае, от множества факторов: толщины покрытия, плотности упаковки частиц, электронной структуры наночастицы и т.д.

Предположим, что пробойное электрическое напряжение (глубина потенциальной ямы) нам известно.

Введем гипотезу, что электрический заряд поступает в область сформированного канала пробоя путем переноса заряженной части цепочки (образованной по модели агломерации первого типа Гл. 5) в δ окрестность канала.

В зависимости от типа разряда процесс будет происходить по-разному. В случае множественных пробоев глубина потенциальной ямы будет уменьшаться по мере перемещения в нее электрических зарядов до тех пор, пока градиент потенциала на границе ямы не станет меньше пробойной напряженности электрического поля. В случае бесконечной потенциальной ямы процесс перемещения в нее электрических зарядов не ограничен. В том и другом случае перенос зарядов будет сопровождаться изменением рельефа осадка.

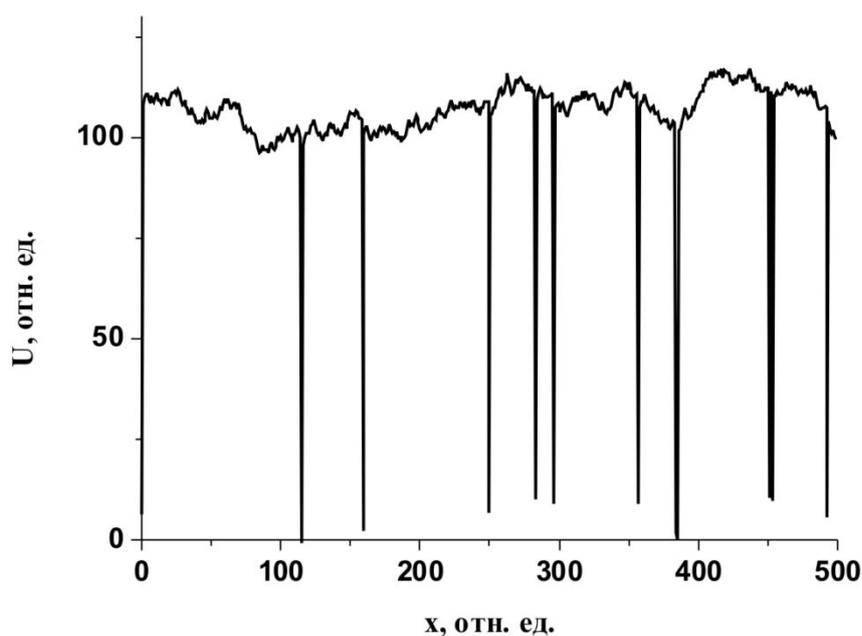


Рис. 6.15 – Электрический потенциал формируемого осадка: в области пробоя электрический потенциал уменьшается на фиксированное значение

В рамках гипотезы будем рассматривать цепочки, состоящие из отдельных наночастиц, некоторое количество которых имеют электрический заряд. Совокупность таких цепочек различной длины заполняет любой выделенный микрообъем сформированного осадка. Рассмотрим δ окрестность пробойного канала. На заряд q_i каждой цепочки в окрестности канала действует сила, определяемая напряженностью электрического поля в данной окрестности. Под действием этой силы происходит разрыв цепочки и перенос оторванной части в зону пробоя. В результате происходит частичное или полное заполнение потенциальной электрической ямы в зоне пробоя с одновременным снижением электростатического потенциала в δ окрестности из-за стока электрических зарядов, перенесенных частями цепочек. Совокупность указанных изменений электрических потенциалов можно рассматривать как процесс сглаживания потенциального профиля осадка. Схематично процесс переноса цепочек представлен на рис. 6.16.

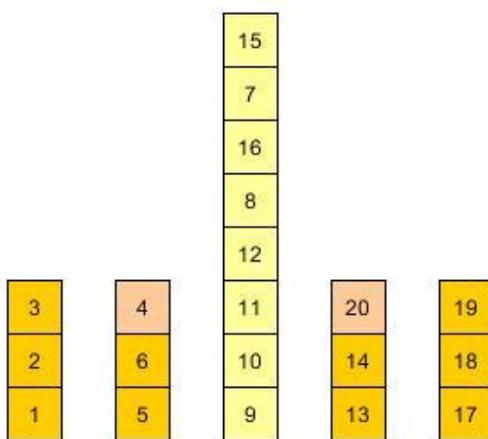
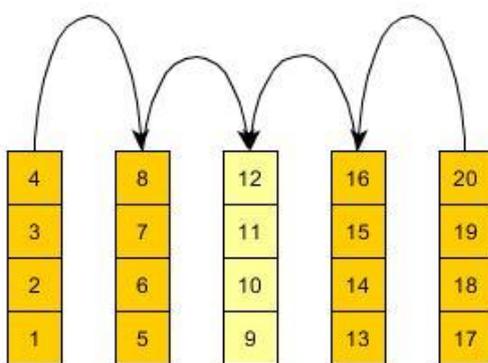


Рис. 6.16 – Схема переноса электрического заряда (отрыв и перенос цепочек)

Задача стока зарядов и сглаживания профиля электрического потенциала была решена методом линейной регрессии [292] (МНК) в δ окрестность канала. На рис. 6.17 представлены исходный (пробойный) и сглаженный профили электрического потенциала осадка.

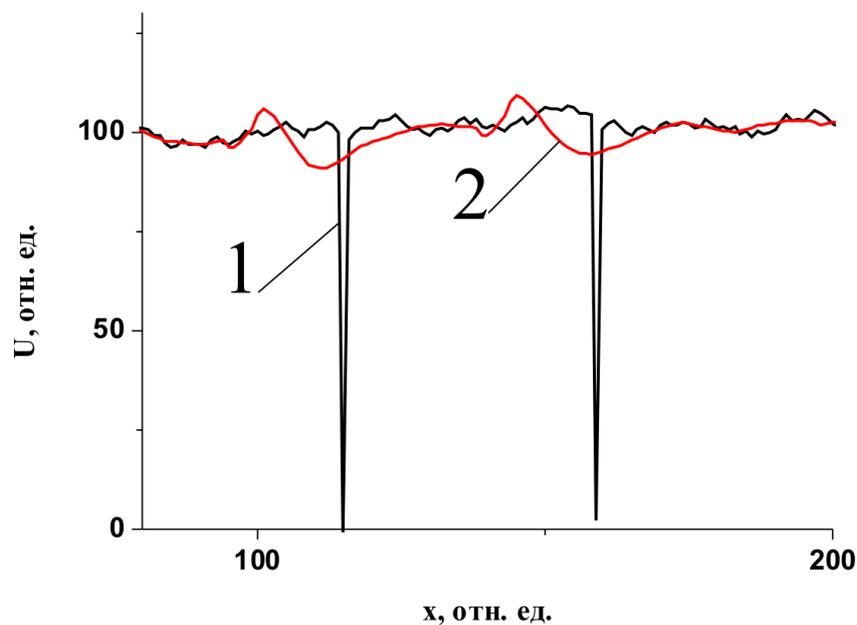


Рис. 6.17 – Профиль электрического потенциала в окрестности точки пробоя: (1) – сглаженный электрический потенциал; (2) – окрестность электрической потенциальной ямы

Происходящие процессы можно упрощенно представить на эквивалентной электрической схеме (рис. 6.18). Поступающие из пространства реактора заряженные частицы представляют источник тока (рис. 6.18 (а)). Формирующие массив осадка цепочки частиц можно представить как последовательно соединенные емкости $C1-Cn$, шунтированные резисторами $R1-Rn$, которые определяют стекание заряда на заземленную подложку по поверхностям частиц. При реализации ситуации множественного пробоя, «пробиваются» не все емкости цепочки, а только их часть (рис. 6.18 (б)). Результирующая емкость Cn становится больше, чем исходная емкость цепочки частиц. Процесс переноса заряда в область пробоя ограничивается временем зарядки емкости Cn .

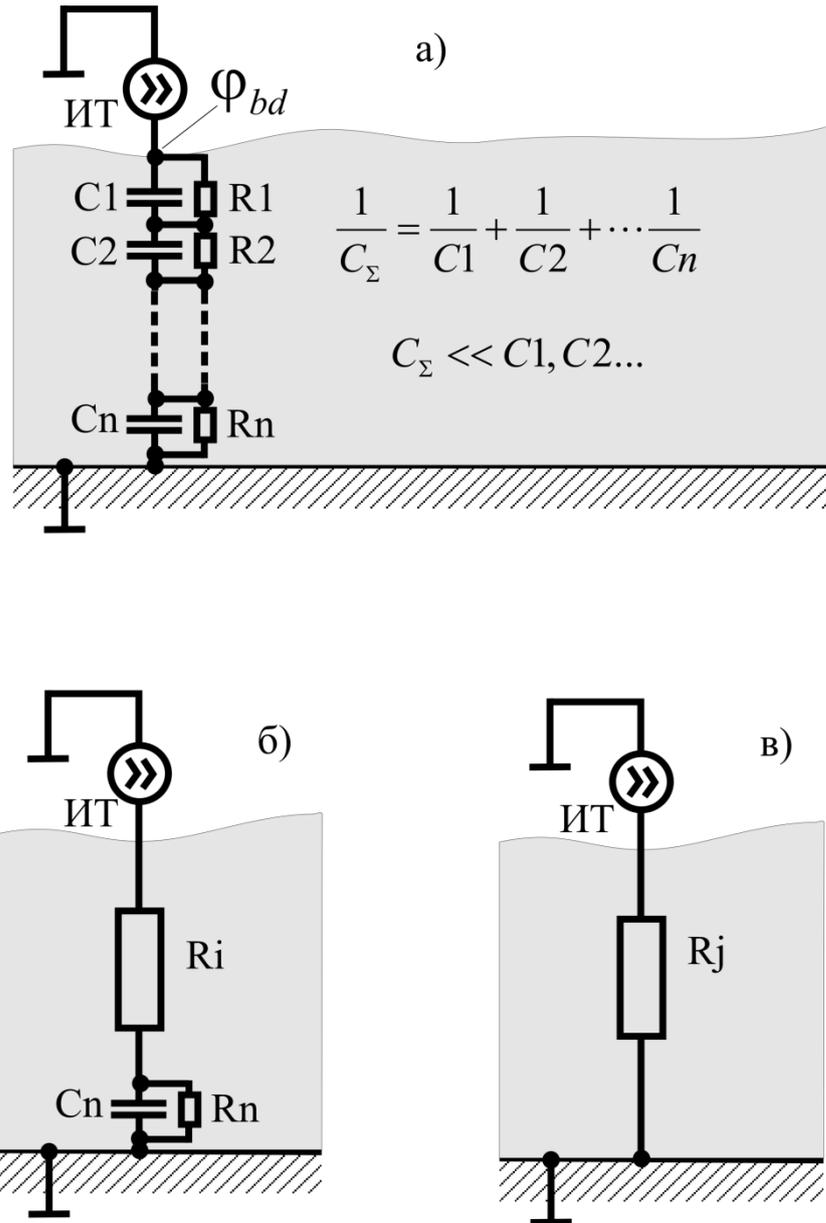


Рис. 6.18 – Эквивалентная схема пробоя сформированного осадка из наночастиц: момент достижения пробойного напряжения в локальной точке поверхности сформированного осадка (а), множественный пробой (б), единичный пробой (в); C_1, C_2, C_n – емкости отдельных частиц цепочки, R_1, R_2, R_n – сопротивления отдельных частиц цепочки, R_i, R_j – сопротивления канала, ИТ – источник тока

В случае единичного пробоя (рис. 6.18 (в)) «пробиваются» все емкости, составляющие цепочку. В этом случае перенос заряда определяется

сопротивлением сформированного канала R_j . Процесс переноса заряда в область пробоя ограничивается увеличением значения R_j , связанным с ростом толщины и формированием рельефа в области пробоя.

Результаты

Результаты моделирования модификации геометрического профиля формируемого осадка представлены на рис. 6.19.

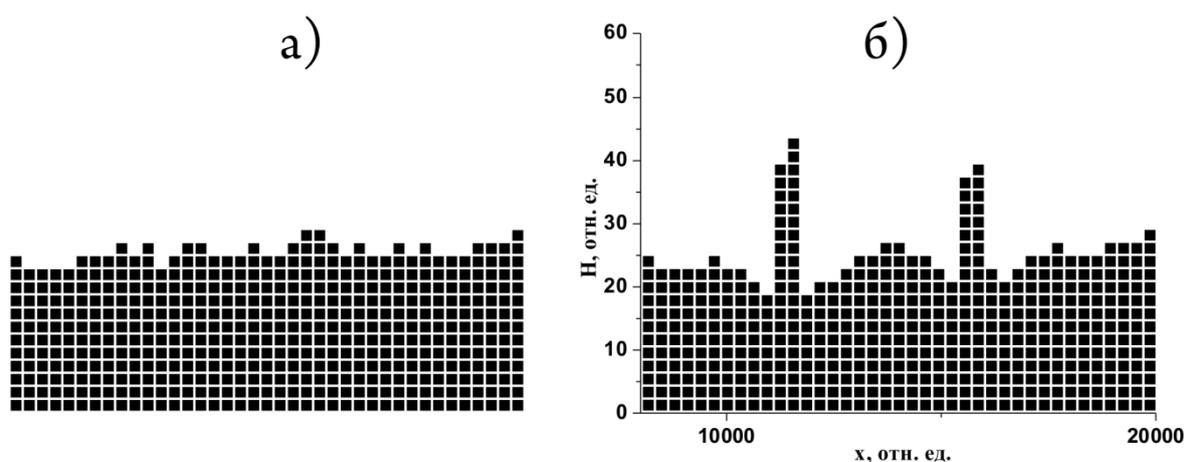


Рис. 6.19 – Геометрический профиль толщины осажденного материала: исходный, невозмущенный профиль осадка (а), модифицированный профиль (б)

Показано, что в области электрического пробоя геометрический профиль формируемого осадка модифицируется. В области канала электрического пробоя наблюдается увеличение высоты профиля. Одновременно с этим, вертикальный рост структуры сопровождается обеднением окрестности канала синтезируемым материалом. Результаты моделирования этих процессов (рис. 6.19) представлены в виде двумерного сечения плоскости осадка в произвольном месте поверхностного канала. Подобное изменение геометрического профиля покрытия одновременно происходит по всей длине пробойных каналов. Таким образом, можно утверждать, что при сформировавшемся поверхностном канале электрического пробоя, осадок перестроится таким образом, что образует по

всей длине канала вертикальную структуру, высота которой может быть много больше размера вертикальной неоднородности осадка до пробоя. В окрестности такой структуры наблюдается обеднение осадка формирующим его материалом.

6.5 ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 6

Экспериментально выявлены закономерности, связывающие фрактальную размерность формируемых агломератов второго типа с параметрами процесса [309 - 311]. Показано влияние неоднородности электрического потенциала на поверхности подложки на топологию формируемого осадка [311].

Разработана физическая модель процесса формирования структур микрометрового размера на поверхности подложки из наночастиц, синтезированных в высокочастотном разряде атмосферного давления [312]. Модель включала в себя три основных этапа перестройки рельефа формируемого осадка:

- накопление на поверхности осадка электрического заряда, переносимого наночастицами из области разряда;
 - электрический пробой массива осадка и формирование поверхностной, геометрически развитой сети областей с неоднородным электрическим потенциалом – проводящих каналов;
 - перестройку поверхности осадка под действием электростатических сил возникающих вблизи проводящих каналов.
- Проведено численное моделирование этих явлений, с привлечением элементов фрактального анализа. Результаты моделирования с высокой точностью совпадали с экспериментальными наблюдениями, что свидетельствует об адекватности предложенного механизма формирования рельефа осадка из наночастиц.

ОБЩЕЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Все данные, полученные в рамках диссертационной работы, являются новыми. Представленные экспериментальные и теоретические исследования позволяют комплексно описать физические явления, происходящие при синтезе наночастиц в ВЧ разряде атмосферного давления. Выявленные связи параметров разряда с характеристиками пространственной области, в которой происходит формирование частиц, могут служить основой для выработки рекомендации по оптимизации технологических режимов промышленных установок плазмохимического синтеза, а так же для разработки нового оборудования, предназначенного не только для синтеза нанообъектов, но и для реализации плазмохимических процессов нанесения покрытий и травления. Полученные результаты могут использоваться для оптимизации конструкций реакторов плазмохимических установок, конфигурации электрических полей, параметров технологического процесса, таких как расходов газов, скорости потоков, времени процесса и т.д.

Подходы, используемые при разработке физико-математических моделей, позволяют применять их как для широкого класса используемых реагентов, так и для различных методов активации синтеза. Разработанные модели позволяют объяснить ранее полученные результаты и выбирать технологические параметры синтеза с целью получения конечного продукта с заданными характеристиками.

В работе экспериментально продемонстрировано, что α -режим ВЧ разряда атмосферного давления в гелии в системе с плоскопараллельными сеточными электродами, расположенными перпендикулярно потоку газа, может быть использован для синтеза наночастиц при введении реагентов в реакционную среду. Показано, что пространственная область, в которой происходит формирование частиц, включает в себя как область газоразрядной плазмы, так и пространство транспортировки. Определены основные физические параметры пространственной области, в которой происходит формирование частиц.

Измерены основные характеристики газоразрядной плазмы в различных газовых смесях системы He – Ar – O₂ – ТЭОС. В зависимости от состава газовой смеси значения электронной температуры, концентрации носителей и потенциала плазмы находились в диапазонах (2,5–6) эВ, (0,6–7) 10¹¹ см⁻³ и (7,5–22) В, соответственно.

В пространстве транспортировки были обнаружены положительные и отрицательные ионы. С помощью разработанной методика измерений были определены распределения концентрации ионов и электрического потенциала в этой области. Показано, что в пространстве транспортировки электрический потенциал стремится к значению, равному потенциалу плазмы, максимальные значения концентрации ионов в диапазоне расстояний 1–8 см от разрядного промежутка составляли (0,5–2,5) 10⁷ см⁻³. Показано, что характер распределения электрического потенциала и концентрации ионов в пространстве транспортировки определяется параметрами разряда и обусловлен наличием пространственного заряда положительных ионов вблизи заземленного сеточного электрода вне области газового разряда.

Экспериментально установлено, что продукт синтеза состоит из частиц с размерами 10 – 60 нм и сферических частиц микронных размеров. Разработана методика регистрации размера и количества частиц микронного и субмикронного размера в газовом потоке, с помощью которой выявлена связь между размером формируемых макрочастиц и физическими параметрами пространства, в котором происходит их формирование. Экспериментально показана возможность изменять в широких пределах размер и количество формируемых макрочастиц, изменяя распределение электрического поля в пространстве транспортировки.

Впервые обнаружены два типа агломерации наночастиц на подложке. Агломераты первого типа представляли собой цепочки, состоящие из отдельных наночастиц. Произвольный объем сформированного на поверхности подложки осадка представлял собой совокупность таких спонтанно пересекающихся

цепочек различной длины. Агломерация второго типа проявлялась в формировании наночастицами двухмерных структур случайной конфигурации, имеющих характерные размеры в микрометровом диапазоне. Экспериментально выявлена связь характера агломерации с технологическими параметрами процесса.

На основе полученных экспериментальных данных были разработаны физико-математические модели, выявляющие механизмы формирования и агломерации наночастиц в пространстве реактора и на поверхности подложки. Показано, что распределение формируемых нано- и микрочастиц по размеру обусловлено взаимодействием первично синтезируемых частиц с неоднородным электрическим полем, что приводит к изменению их скоростей, перераспределению концентрации в пространстве транспортировки и увеличению их размера в результате коагуляции. Массив осадка, сформированного на поверхности подложки, представляет собой совокупность пересекающихся цепочек наночастиц, связанных силами Ван-дер-Ваальса. Рельеф поверхности осадка, образованного наночастицами на подложке, формируется в результате перемещения заряженных наночастиц под действием электростатических сил, возникающих из-за неоднородностей формируемого поверхностного электрического потенциала.

Данная тема обладает значительными перспективами дальнейшего развития, охватывающими расширение спектра синтезируемых наночастиц (электропроводные, полупроводниковые и т.д.), разработку перспективных методов управления рельефом осаждаемого покрытия, конструирование и создание промышленных установок для синтеза наночастиц при атмосферном давлении.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Kunhardt E. E., Luessen L. Electrical Breakdown and Discharges in Gases // New York: Plenum. – 1981. – Т. 89 b. – С. 451-458.
- 2 Nigham W. L., Wiegand W. J. Influence of negative-ion processes on steady-state properties and striations in molecular gas discharges // Phys. Rev. A10. – 1974. – С. 922–945.
- 3 Velikhov E. P., Pis'mennyi V. D., Rakhimov A. T. Non-self-sustained gas discharge excited CO laser // Sov. Phys. Usp. – 1977. № 20. – С. 586-602.
- 4 Cernak M., Hosokawa T. Positive-streamer-like phenomena in point-plane corona gaps Trichel pises and high-pressure cathode sheath instabilities // Appl. Phys. Lett. – 1990. – Т. 57. – С. 339-340.
- 5 Kushner M. J. Microarcs as a termination mechanism of optical pulses in electric-discharge-excited KrF excimer lasers // Plasma Science, IEEE Transactions on. – 1991. – Т. 19. – №. 2. – С. 387-399.
- 6 Botticher W., Luck H., Niesner St., Schwabedissen A. Two-dimensional model of the ignition phase of high-pressure glow discharges // Appl. Phys. – 1994. – Т. 76. – №9. – С. 5036-5047.
- 7 Kulikovskiy A. A. Nonlinear expansion of the cathode region in atmospheric pressure glow discharge // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1993. – Т. 26. – №. 3. – С. 431.
- 8 Ульянов К.Н. Контракция положительного столба разряда в газах с диссоциативным механизмом рекомбинации // ЖТФ. – 1973. – Т. 43. – № 3. – С. 570-577.
- 9 Баранов В.Ю., Ульянов К.Н. Контракция положительного столба // ЖТФ. – 1969. – Т. 39. – №. 2. – С. 249-258.
- 10 Елецкий А. В. Механизмы сжатия тлеющего разряда // Химия плазмы. – 1983. – №. 9. – С. 151.

- 11 Елецкий А. В., Старостин А. Н. Сжатие разряда в молекулярных газах // Физика плазмы. – 1976. – № 2. – С. 838-842.
- 12 Бычков В.Л., Елецкий А.В. Сжатие разряда в инертном газе // Физика плазмы. – 1988. – №. 14. – С. 1497.
- 13 Ковалев А.С., Персианцев И.Г., Полушкин и др. К вопросу о механизме развития пробоя в несамостоятельном газовом разряде // Письма в ЖТФ. – 1980. – №. 12. – С. 743-747.
- 14 Канатенко М.Л. Динамика начального развития самостоятельного объемного разряда с предиионизацией // Письма в ЖТФ. – 1983. – №. 9, – №. 4. – С. 214-218.
- 15 Генкин С.А., Королев Ю.Д., Месяц Г.А., Работкин Б.Г., Хузеев А.П. Исследование контракции несамостоятельного объемного разряда инициируемого электронным пучком // ТВТ. – 1982. – №. 20. – С. 1-5.
- 16 Генкин С.А., Козырев А.В., Королев Ю.Д. и др. Измерение концентрации электронов в стадии прорастания искрового капала при контракции наносекундного объемного разряда с применением теневого метода Теплера // ЖТФ. – 1985 – Т. 55. – №. 6. – С. 1216-1218.
- 17 Бычков Ю.И., Генкин С.А., Королев Ю.Д. и др. Переход несамостоятельного объемного разряда, поддерживаемого пучком быстрых электронов, к искровому // Вестник вузов. Физика. – 1978. – №. 10. – С.146-149.
- 18 Douglas-Hamilton D. H., Mani S. A. Attachment instability in an externally ionized discharge // J. Appl. Phys. – 1974. – №. 45. – С. 4406-4416.
- 19 Kostylev A. A., Londer Y. I., Terent'ev A. P., Ul'yanov K. N. Study of a discharge in an electroionization laser operating in the frequency mode with low off-duty factor // Sov.Phys. Tech. Phys. – 1977. – Т. 17. – №. 2. – С. 193-200.
- 20 Hill R. D. Thermalization of a spark discharge // J. Appl. Phys. – 1975. – №. 46. – С. 2910-2915.

- 21 Елецкий А. В., Старостин А. Н. Тепловая неустойчивость неравновесного состояния молекулярного газа // Физика плазмы. – 1975 – Т. 1. – №. 4. – С. 684-690.
- 22 Golubovskii Y. B., Zonnenburg R. Discharge contraction in inert gases IV: Results of studies in helium // Sov. Phys. Tech. Phys. – 1980. – №. 25. – С. 1220-1222.
- 23 Акишев Ю.С., Захарченко А.И., Городничева И.И. и др. Нагрев воздуха в самостоятельном тлеющем разряде // ПМТФ. – 1981. – №. 3. – С. 10-13.
- 24 Karlau H. E., Muller K. G. Initiation of Arcing at a Plasma-Wall Contact // IEEE Trans. Plasma Sci. – 1986. – №. 14. – С. 603-608.
- 25 Novak J. P., Bartnikas R. Early stages of channel formation in a short-gap breakdown // J. Appl. Phys. – 1988. – №. 64. – С. 1767-1775.
- 26 Осипов А.И., Уваров А.В., Винниченко Н.А., Рощина (Сахарова) Н.А. Нелинейные задачи гидродинамики: вихревые структуры в неравновесном газе // Нелинейный мир. – 2005. – №. 1-2. – С. 40-47.
- 27 Beaulieu A. J. (1970) Transversely excited atmospheric pressure CO lasers // Appl. Phys. Lett. – 1970. – №.16. – С. 504-506.
- 28 Morrison R. W., Swail C. A new method of exciting uniform discharges for high pressure lasers //Physics Letters A. – 1972. – Т. 40. – №. 5. – С. 375-377.
- 29 Hidson D. J., Makios V., Morrison R. W. Transverse CO 2 laser action at several atmospheres //Physics Letters A. – 1972. – Т. 40. – №. 5. – С. 413-414.
- 30 Tan K. O., Makios V., Morrison R. W. A tea CO 2 laser driven by a 200-kV marx generator //Physics Letters A. – 1972. – Т. 38. – №. 4. – С. 225-226.
- 31 Eckbreth A. C., Davis J. W. The cross-beam electric-discharge convection laser //Quantum Electronics, IEEE Journal of. – 1972. – Т. 8. – №. 2. – С. 139-144.
- 32 Fenstermacher C. A., Nutter M. J., Leland W. T., Boyer K. (1972) Electron beam-controlled electrical discharge as a method of pumping large volumes of CO laser media at high pressures // Appl. Phys. Lett. – 1972. – №. 20. – С. 56-60.

- 33 Nakamura K. et al. Optimization of the discharge characteristics of a laser device employing a plasma electrode // *Applied physics letters*. – 1986. – Т. 49. – №. 22. – С. 1493-1495.
- 34 Aleksandrov V. Y., Gurevich D. B., Kulagina L. V., Lebedev M. S. Podmoshenskii I. V. Self-sustaining volume discharge at atmospheric pressure // *Sov. Phys. Tech. Phys.* – 1975. – №. 20. – С. 62-67.
- 35 Apollonov V. V., Mininkov V. R., Prokhorov A. M. Formation of a self-sustained volume discharge with intense ultraviolet irradiation of the cathode region // *Sov. J. Quantum Elect.* – 1984. – №. 14. – С. 898-901.
- 36 Slade P. D., Serafetinides A. Stable discharges in an HF laser with large electrode separation // *IEEE J. Quantum Electron.* – 1978. – №. 14. – С. 321-322.
- 37 Gibson A. F., Hall T. A., Hatch C. B. Discharge stabilization in HF lasers using resistive electrodes // *IEEE J. Quantum Electron.* – 1977. – №. 13. – С. 801-803.
- 38 Hill A. E. Uniform electrical excitation of large-volume high-pressure near-sonic CO₂-N₂-He flowstream // *Applied Physics Letters*. – 1971. – Т. 18. – №. 5. – С. 194-197.
- 39 Eckbreth A. C., Davis J. W. rf augmentation in CO₂ closed-cycle dc electric-discharge convection lasers // *Applied Physics Letters*. – 1972. – Т. 21. – №. 1. – С. 25-27.
- 40 Palmer A. J. A physical model on the initiation of atmospheric-pressure glow discharges // *Applied Physics Letters*. – 1974. – Т. 25. – №. 3. – С. 138-140.
- 41 Levatter J. I., Lin S. C. Necessary conditions for the homogeneous formation of pulsed avalanche discharges at high pressures // *J. Appl. Phys.* – 1980. – №. 51. – С. 210-223.
- 42 Бондаренко А.В., Лебедев Ф.В., Смакотин М.М. Стационарный токовый шнур в самостоятельном продольном разряде, стабилизированный встречным потоком газа // *Письма в ЖЭТФ*. – 1982. – Т. 8. – №. 11. – С. 648-653.
- 43 Kanazawa S., Kogoma M., Moriwaki T., Okazaki S. J. Stable glow plasma at atmospheric pressure // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1988. – №. 21. – С. 838-840.

- 44 Kanazawa S., Kogoma M., Okazaki S., Moriwaki T. Glow plasma treatment at atmospheric pressure for surface modification and film deposition // Nuclear Inst. Methods Phys. Res. – 1989. – №. B37. – C. 842- 845.
- 45 Yokoyama T., Kogoma M., Kanzawa S., Moriwaki T., Okazaki S. J. The improvement of the atmospheric-pressure glow plasma method and the deposition of organic films // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1990. – №. 23. – C. 374-377.
- 46 Yokoyama T., Kogoma M., Moriwaki T., Okazaki S. J. The mechanism of the stabilization of glow plasma at atmospheric pressure // J.Phys. D: Appl. Phys. – 1990. – №. 23. – C. 1125-1128.
- 47 Okazaki S. J., Kogoma M., Uehara M., Kimura Y. Appearance of stable glow discharge in air, argon, oxygen and nitrogen at atmospheric pressure using 50 Hz source // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1993. – №. 26. – C. 899-892.
- 48 Kogoma M., Okazaki S. J. Raising of ozone formation efficiency in a homogeneous glow discharge plasma at atmospheric pressure // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1994. – №. 27. – C. 1985-1987.
- 49 Akishev Y. S. et al. DC glow discharge in air flow at atmospheric pressure in connection with waste gases treatment //Journal of Physics D: Applied Physics. – 1993. – T. 26. – №. 10. – C. 1630.
- 50 Akishev Yu. S., Deryugin A. A., Karal'nik V. B., Kochetov I. V., Napartovich A. P., Trushkin N. L. Numerical simulation and experimental study of an atmospheric-pressure direct-current glow discharge // Plasma Phys. Rep. – 1994. – №. 20. – C. 511-524.
- 51 Akishev Yu. S., Deryugin A. A., Elfin N. N., Kochetov I. V., Napartovich A. P., Trushkin N. L. (1994) Calculation of air glow discharge spatial structure // Plasma Phys. Rep. – 1994. – №. 20. – C. 437-441.
- 52 Napartovich A. P. Overview of atmospheric pressure discharges producing nonthermal plasma //Plasmas and Polymers. – 2001. – T. 6. – №. 1-2. – C. 1-14.

- 53 Li M. et al. Template-directed synthesis of carbon nanowires using pulsed corona plasma at atmospheric pressure //Thin solid films. – 2003. – T. 435. – №. 1. – C. 116-119.
- 54 Li M. et al. Low-temperature synthesis of carbon nanotubes using corona discharge plasma at atmospheric pressure //Diamond and related materials. – 2004. – T. 13. – №. 1. – C. 111-115.
- 55 M. Endo, K. Takeuchi, S. Iagashi, K. Kobori, M. Shiraishi, H.W. Kroto J. Review // Phys. Chem. Solids. – 1993. – T. 22. – №. 17. – C. 1213-1224.
- 56 Kogelschatz Ul. Filamentary, Patterned, and Diffuse Barrier Discharges // IEEE Trans. Plasma Sci. – 2002. – T. 30. – №. 4. – C. 1400-1408.
- 57 Eliasson B., Kogelschatz U. (1991) Modeling and applications of silent discharge plasmas // IEEE Trans. Plasma Sci. – 1991. – T. 19. – C. 309-322.
- 58 Kogelschatz U., Eliasson B., Egli W. Dielectric-barrier discharges. Principle and applications //Journal de Physique IV. – 1997. – T. 7. – №. C4. – C. C4-47-C4-66.
- 59 Roth J. R. (1995) Industrial Plasma Engineering. Volume 1. Principles. – Bristol and Philadelphia: IOP Publishing Ltd. – 1995. – 556 c.
- 60 Decomps Ph., Massines F., Mayoux C. Electrical and optical diagnosis of an atmospheric pressure glow discharge // Acta Phys. Universitatis Com. – 1994. T. 35. – C. 47-57
- 61 Massines F., Gadri R. B., Descomps Ph., Rabehi A., Segur P., Mayoux C. Atmospheric pressure dielectric controlled glow discharges: Diagnostics and modeling // Proc. Int. Conf. Phenomena Ionized Gases. Hoboken. – 1995. – №. 363. – C. 306-315.
- 62 Trunec D., Brablec A., Šťastný F. Experimental study of atmospheric pressure glow discharge //Contributions to plasma physics. – 1998. – T. 38. – №. 3. – C. 435-445.
- 63 Massines F., Rabehi A., Descomps P., R. Gadri B., Segur P., Mayoux C. Mechanisms of a glow discharge at atmospheric pressure controlled by dielectric barrier // J. Appl. Phys. – 1998. – №. 83. – C. 2950-2957.

- 64 Kunhardt E. E., Becker K., Amorer L. Suppression of the glow-to-arc transition // Proc., XII Int. Conf. on Gas Discharges and Their Applications. – 1997. – C. 87.
- 65 Kim S. I., Kunhardt E. E. Capillary electrode discharge plasma display panel device and method of fabricating the same: patent: US1999/014784 United States. № 2000/002225; заявл. 30.06.1999; опубл. 13.01.2000. United States Patent 9 с.
- 66 Alexeff I., Laroussi M. A steady-state one atmosphere uniform DC glow discharge plasma // Proc. IEEE Int. Conf. Plasma Sci. – 1999. – C. 208.
- 67 Selwyn G. S. Characterization of an Atmospheric Pressure Radio-Frequency Capacitive Plasma Jet. Plasma Proc and Pol. – 2007. – №. 4. – C. S487 - S492.
- 68 Schutze A. et al. The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources // Plasma Science, IEEE Transactions on. – 1998. – T. 26. – №. 6. – C. 1685-1694.
- 69 Jeong J. Y. et al. Etching materials with an atmospheric-pressure plasma jet // Plasma Sources Science and Technology. – 1998. – T. 7. – №. 3. – C. 282.
- 70 Babayan S. E. et al. Deposition of silicon dioxide films with an atmospheric-pressure plasma jet // Plasma Sources Science and Technology. – 1998. – T. 7. – №. 3. – C. 286.
- 71 Wang S., Schultz von der Gathen V., Döbele H. F. Discharge Comparison of nonequilibrium atmospheric Pressure Ar/O₂ and He/O₂ plasma jets // Appl. Phys. Lett. – 2003. – №. 83. – C. 3272-3275.
- 72 Selwyn G. S. et al. Materials processing using an atmospheric pressure, RF-generated plasma source // Contributions to Plasma Physics. – 2001. – T. 41. – №. 6. – C. 610-619.
- 73 Park J., Henins I., Herrmann H. W., Selwyn G. S., Jeong J. Y., Hicks R. F., Shim D., Chang C. S. An atmospheric pressure plasma source // Appl. Phys. Lett. – 2000. – №. 76. – C. 228.
- 74 Park J., Henins I., Herrmann H. W., Selwyn G. S. Gas breakdown in an atmospheric pressure radio-frequency capacitive plasma source // J. Appl. Phys. – 2000. – №. 89. – C. 15-20.

- 75 Park J. et al. Discharge phenomena of an atmospheric pressure radio-frequency capacitive plasma source // *Journal of Applied Physics*. – 2001. – Т. 89. – №. 1. – С. 20-28.
- 76 Laimer J. et al. Investigation of an atmospheric pressure radio-frequency capacitive plasma jet // *Vacuum*. – 2005. – Т. 79. – №. 3. – С. 209-214.
- 77 Laimer J., Störi H. Glow Discharges Observed in Capacitive Radio-Frequency Atmospheric-Pressure Plasma Jets // *Plasma Processes and Polymers*. – 2006. – Т. 3. – №. 8. – С. 573-586.
- 78 Moravej M., Yang X., Nowling G. R., Chang J. P., Hicks R. F. Physics of high-pressure helium and argon radio-frequency plasmas // *J. Appl. Phys.* – 2004. – №. 96. – С. 7011-7018.
- 79 Yang X. et al. Comparison of an atmospheric pressure, radio-frequency discharge operating in the α and β modes // *Plasma Sources Science and Technology*. – 2005. – Т. 14. – №. 2. – С. 314.
- 80 Сайт компании SurfX Technologies LLC, Culver City, California, USA [электронный ресурс] // www.surfstechnologies.com. (дата обращения 01.06.2012).
- 81 Beenakker C. I. M. A cavity for microwave-induced plasmas operated in helium and argon at atmospheric pressure // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 1976. – Т. 31. – №. 8. – С. 483-486.
- 82 Michlewicz K. G., Urh J. J., Carnahan J. W. A microwave induced plasma system for the maintenance of moderate power plasmas of helium, argon, nitrogen and air // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 1985. – Т. 40. – №. 3. – С. 493-499.
- 83 Deutsch R. D., Hieftje G. M. Development of a microwave-induced nitrogen discharge at atmospheric pressure (MINDAP) // *Applied spectroscopy*. – 1985. – Т. 39. – №. 2. – С. 214-222.
- 84 Faires L. M., Bieniewski T. M., Apel Ch. T., Niemczk T. M. ‘Top-down’ versus ‘side-on’ viewing of the inductively coupled plasma // *Appl. Spectrosc.* – 1985. – Т. 39. – №. 1. – С. 5-9.

- 85 Haas D. L., Jamerson J. D. Preliminary studies in the determination of the alkali metals by microwave induced plasma (MIP) spectrometry // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 1987. – T. 42. – №. 1. – C. 299-307.
- 86 Sofer I. et al. An atmospheric-pressure glow discharge ionization source // *Applied spectroscopy*. – 1990. – T. 44. – №. 8. – C. 1391-1398.
- 87 Arkhipenko V. I., Zgirovskii S. M., Simonchik L.V., Smetanin E. A., Solov'yanchik D. A. Excitation of metal impurities in a glow discharge in helium at atmospheric pressure // *J. Appl. Spect.* – 1994. – №. 61. – C. 680-683.
- 88 Moisan M., Hubert J., Margot J., Zakrzewski Z. – MA.: Kluwer Academic. – 1999. 584 c.
- 89 Engemann J., Schott M., Korzec D. Large volume electron cyclotron resonance plasma generation by use of slotted antenna microwave applicator // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1995. – №. A13. – C. 875 – 882.
- 90 Moisan M. et al. An atmospheric pressure waveguide-fed microwave plasma torch: the TIA design // *Plasma Sources Science and Technology*. – 1994. – T. 3. – №. 4. – C. 584-592.
- 91 Calzada M. D., Saez M., Garcia M. C. Characterization and study of the thermodynamic equilibrium departure of an argon plasma flame produced by a surface-wave sustained discharge // *J. Appl. Phys.* – 2000. – №. 8. – C. 34-40.
- 92 Song H., Hong J. M., Choi J. J., Lee K. H. // *Hakone VII Proc.* – 2000. – №. 2. – C. 486.
- 93 Kogelschatz U. Silent discharges for the generation of ultraviolet and vacuum ultraviolet excimer radiation // *Pure and Applied Chemistry*. – 1990. – T. 62. – №. 9. – C. 1667-1674.
- 94 Kogelschatz U. Atmospheric-pressure plasma technology // *Plasma Physics and Controlled Fusion*. – 2004. – T. 46. – №. 12B. – C. B63-B75.
- 95 Kogelschatz U., Eliasson B., Egli W. From ozone generators to flat television screens: history and future potential of dielectric-barrier discharges // *Pure and Applied Chemistry*. – 1999. – T. 71. – №. 10. – C. 1819-1828.

- 96 Francke K.-P., Rudolph R., Miessner H. Design and Operating Characteristics of a Simple and Reliable DBD Reactor for Use with Atmospheric Air // Plasma Chem. and Plasma Proc. – 2003. – T. 23. – №. 1. – C. 47-57.
- 97 Nozaki T., Okazaki K. Carbon nanotube synthesis in atmospheric pressure glow discharge: a review // Plasma Processes and Polymers. – 2008. – T. 5. – №. 4. – C. 300-321.
- 98 Nozaki T. et al. Fabrication of vertically aligned single-walled carbon nanotubes in atmospheric pressure non-thermal plasma CVD // Carbon. – 2007. – T. 45. – №. 2. – C. 364-374.
- 99 Kyung S., Lee Yo., Kim Ch., Lee J., Yeom G. Deposition of carbon nanotubes by capillary-type atmospheric pressure PECVD // Thin Solid Films. – 2006. – №. 506-507. – C. 268-273.
- 100 Kim C. et al. Characteristics of carbon nanotubes deposited by using low-temperature atmospheric-pressure plasma-enhanced chemical vapor deposition // Journal of The Korean Physical Society. – 2005. – T. 46. – №. 4. – C. 918-921.
- 101 Prat R. et al. Polymer deposition using atmospheric pressure plasma glow (APG) discharge // Polymer. – 2000. – T. 41. – №. 20. – C. 7355-7360.
- 102 Goossens O. et al. Application of atmospheric pressure dielectric barrier discharges in deposition, cleaning and activation // Surface and Coatings technology. – 2001. – T. 142. – C. 474-481.
- 103 Donohoe K. G., Wydenven T. Plasma Polymerization of Ethylene in an Atmospheric Pressure Discharge // Int. Symp. On Plasma Chem. ISPC-4. – 1976. – C. 765.
- 104 Reitz U., Salge J.G.H., Schwarz. Pulsed barrier discharges for thin film production at atmospheric pressure // Surf. and Coat. Tech. – 1993. – №. 59. – C. 144-147.
- 105 Tanaka K., Inomata T., Kogoma M. Application of Spray-Type Atmospheric Pressure Glow Plasma Reactor - Deposition of Fluorinated Polymer and Ashing of Organic Compounds // Plasmas and Polymers. – 2001. – №. 6. – C. 27-33.

- 106 O'Neill L., O'Hare L.A., Leadley S.R., Goodwin A.J. Atmospheric pressure plasma liquid deposition – a novel route to barrier coatings // *Chem. Vap. Dep.* – 2005. – №. 11. – C 477-479.
- 107 Paulussen S., Rego R., Goossens O., Vangeneugden D., Rose K. Physical and chemical properties of hybrid barrier coatings obtained in an atmospheric pressure dielectric barrier discharge // *Phys. D: Appl. Phys.* – 2005. – №. 38. – C. 568.
- 108 Davis M. J., Tsanos M., Lewis J., Sheel D. W., Pemble M. E. Atmospheric-pressure plasma-enhanced chemical vapor deposition (AP-PE-CVD) for growth of thin films at low temperature // *Electrochem.* – №. 203. – C. 2173.
- 109 Rymuza Z., Misiak M., Rzanek-Boroch Z., Schmidt-Szalowski K., Janowska J. The effects of deposition and test conditions on nanomechanical behavior of ultrathin films produced by plasma-enhanced chemical vapour deposition process at atmospheric pressure // *Thin Solid Films.* – 2004. – №. 466. – C. 158-166.
- 110 Behnke, J. F., Steffen, H., Sonnenfeld, A., Foest, R., Lebedev, V., Hippler R. Surface modification of aluminium by dielectric barrier discharges under atmospheric pressure // *Plasma Chem. Proc. Int. Symp. on High Pressure Low Temperature.* – 2002. – №. HAKONE VIII. – C. 410-414.
- 111 Andrews R. et al. Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization // *Chemical physics letters.* – 1999. – T. 303. – №. 5. – C. 467-474.
- 112 Li M. W. et al. Low-temperature synthesis of carbon nanotubes using corona discharge plasma reaction at atmospheric pressure // *Journal of materials science letters.* – 2003. – T. 22. – №. 17. – C. 1223-1224.
- 113 Marafee A. et al. An experimental study on the oxidative coupling of methane in a direct current corona discharge reactor over Sr/La₂O₃ catalyst // *Industrial & engineering chemistry research.* – 1997. – T. 36. – №. 3. – C. 632-637.
- 114 Li M. et al. Synthesis of carbon nanotube array using corona discharge plasma-enhanced chemical vapor deposition // *Chinese Science Bulletin.* – 2003. – T. 48. – №. 6. – C. 534-537.

- 115 Thyen R., Weber A., Klages C. P. Plasma-enhanced chemical-vapour-deposition of thin films by corona discharge at atmospheric pressure //Surface and Coatings Technology. – 1997. – T. 97. – №. 1. – C. 426-434.
- 116 Mesko M., Vretena V., Kotrusz P., Hulman M., Soltys J., Skakalova V. Carbon nanowalls synthesis by means of atmospheric dc PECVD method // Phys. Status Solidi. – 2012. – T. B 249. – № 12. – C. 2625-2628.
- 117 Yu K., Bo Z., S.Mao G. Lu., Cui S., Zhu Y., Chen X., Ruoff R. S., Chen J. Growth of carbon nanowalls at atmospheric pressure for one-step gas sensor fabrication // Nanoscale Res. Let. – 2011. – №. 6. – C. 202-211.
- 118 Nozaki T. et al. Deposition of vertically oriented carbon nanofibers in atmospheric pressure radio frequency discharge //Journal of applied physics. – 2006. – T. 99. – №. 2. – C. 024310.
- 119 Ladwig A. M. et al. Atmospheric plasma deposition of diamond-like carbon coatings //Diamond and Related Materials. – 2009. – T. 18. – №. 9. – C. 1129-1133.
- 120 Barankin M. D. et al. Plasma-enhanced chemical vapor deposition of zinc oxide at atmospheric pressure and low temperature //Solar energy materials and solar cells. – 2007. – T. 91. – №. 10. – C. 924-930.
- 121 Nowling G. R. et al. Remote plasma-enhanced chemical vapour deposition of silicon nitride at atmospheric pressure //Plasma Sources Science and Technology. – 2002. – T. 11. – №. 1. – C. 97.
- 122 Nowling G. R. et al. Chamberless plasma deposition of glass coatings on plastic //Plasma Sources Science and Technology. – 2005. – T. 14. – №. 3. – C. 477-485.
- 123 Moravej M. et al. Plasma enhanced chemical vapour deposition of hydrogenated amorphous silicon at atmospheric pressure //Plasma Sources Science and Technology. – 2004. – T. 13. – №. 1. – C. 8.
- 124 Barankin M. D., Creyghton Y., Schmidt-Ott A. Synthesis of nanoparticles in an atmospheric pressure glow discharge //Journal of Nanoparticle Research. – 2006. – T. 8. – №. 3-4. – C. 511-517.

- 125 Inomata K., Ha H., Chaudhary K. A., Koinuma H. Open air deposition of SiO₂ film from a cold plasma torch of tetramethoxysilane - H₂ - Ar system // Appl. Phys. Lett. – 1994. – №. 64. – С. 46-49.
- 126 Mori T. et al. Development of silica coating methods for powdered pigments with atmospheric pressure glow plasma //Thin solid films. – 1998. – Т. 316. – №. 1. – С. 89-92.
- 127 Ogawa S. et al. Zirconia coating on amorphous magnetic powder by atmospheric pressure glow plasma //Thin solid films. – 2001. – Т. 386. – №. 2. – С. 213-216.
- 128 Mori Y. et al. High-rate growth of epitaxial silicon at low temperatures (530–690° C) by atmospheric pressure plasma chemical vapor deposition //Thin solid films. – 2003. – Т. 444. – №. 1. – С. 138-145.
- 129 Brown M., Hayes P., Prangnell Ph. Characterisation of thin silica films deposited on carbon fibre by an atmospheric pressure non-equilibrium plasma (APNEP) // Composites. – 2002. – №. A 33. – С. 1403-1408.
- 130 Sugiyama K. et al. Generation of non-equilibrium plasma at atmospheric pressure and application for chemical process //Thin Solid Films. – 1998. – Т. 316. – №. 1. – С. 117-122.
- 131 Kiyokawa K. et al. Surface treatment of steel using non-equilibrium plasma at atmospheric pressure //Thin solid films. – 1999. – Т. 345. – №. 1. – С. 119-123.
- 132 Левитский С.М. Исследование потенциала зажигания высокочастотного разряда в газе в переходной области частот и давлений // Журн. техн. физ. – 1957. – Т. 27. – №. 5. – С. 970-977.
- 133 Левитский С.М. Потенциал пространства и распыление электродов в высокочастотном разряде // ЖТФ. – 1957. – Т. 27. – №. 5. – С. 1001–1009.
- 134 Райзер Ю.П., Шнейдер М.Н., Яценко Н.А. Высокочастотный емкостной разряд. Физика. Техника эксперимента. Приложения. – М.: МФТИ. – 1995. – 320 с.

- 135 Райзер Ю.П. Шнейдер М.Н. Структура приэлектродных слоев высокочастотного разряда и переход между двумя его формами // Физика плазмы. – 1987. – Т. 13. – №. 4. – С. 471-479.
- 136 Яценко Н.А. Связь постоянного потенциала плазмы с режимом горения высокочастотного емкостного разряда среднего давления // Журн. техн. физ. – 1981. – Т. 51. – №. 6. – С.1195-1204.
- 137 Godyak V. A., Piejak R. B., Alexandrovich B. M. Electrical characteristics of parallel-plate RF discharges in argon //Plasma Science, IEEE Transactions on. – 1991. – Т. 19. – №. 4. – С. 660-676.
- 138 Яценко, Н.А. Эффект нормальной плотности тока в емкостном ВЧ разряде среднего давления // ЖТФ. – 1982. – Т 51. – №. 10. – С. 2055 - 2060.
- 139 Яценко, Н.А. Сильноточный ВЧЕ разряд среднего давления // ЖТФ. – 1980. – №. 50. – С. 2480 - 2482.
- 140 Мышенков В. И., Яценко Н. А. Исследование устойчивости комбинированного разряда, поддерживаемого постоянным и высокочастотным электрическими полями. II. О механизме стабилизирующего действия высокочастотного поля на положительный столб разряда постоянного тока //Физика плазмы. – 1982. – Т. 8. – №. 4. – С. 704-711.
- 141 Райзер Ю.П. Физика газового разряда. – Долгопрудный: Изд. Дом «Интеллект», 2009. – 734 с.
- 142 Park J. et al. Gas breakdown in an atmospheric pressure radio-frequency capacitive plasma source //journal of Applied Physics. – 2001. – Т. 89. – №. 1. – С. 15-19.
- 143 Liu D. W., Shi J. J., Kong M. G. Electron trapping in radio-frequency atmospheric-pressure glow discharges //Applied physics letters. – 2007. – Т. 90. – №. 4. – С. 041502.
- 144 Shi J. J., Kong M. G. Expansion of the plasma stability range in radio-frequency atmospheric-pressure glow discharges //Applied Physics Letters. – 2005. – Т. 87. – №. 20. – С. 201501-201503.

- 145 Shi J. J., Kong M. G. Mechanisms of the α and γ modes in radio-frequency atmospheric glow discharges //Journal of applied physics. – 2005. – T. 97. – №. 2. – C. 023306.
- 146 Shi J., Kong M. G. Mode characteristics of radio-frequency atmospheric glow discharges //Plasma Science, IEEE Transactions on. – 2005. – T. 33. – №. 2. – C. 624-630.
- 147 Shi J. J., Kong M. G. Sheath dynamics in radio-frequency atmospheric glow discharges. IEEE Trans. Plasma Sci. – 2005. – №. 33. – C. 278 – 279.
- 148 Shi J. J. et al. Three modes in a radio frequency atmospheric pressure glow discharge //Journal of applied physics. – 2003. – T. 94. – №. 10. – C. 6303-6310.
- 149 Yang Y. et al. Multilayer plasma patterns in atmospheric pressure glow discharges. IEEE Trans. Plasma Sci. – 2005. – №. 33. – C. 302 – 303.
- 150 Temple-Boyer P., Rossi C., Saint-Etienne E., Scheid E. (1998) Residual stress in low pressure chemical vapor deposition SiNx films deposited from silane and ammonia // J. Vac. Sci. Technol. – 1998. – №. 7-8. – C. 2003-2007.
- 151 Alexandrov S. E., McSporrán N., Hitchman M. L. Remote AP-PECVD of Silicon Dioxide Films from Hexamethyldisiloxane (HMDSO) //Chemical Vapor Deposition. – 2005. – T. 11. – №. 11-12. – C. 481-490.
- 152 Trevisan C. S., Tennyson J. // Plasma Phys. Control Fusion. – 2002. – №. 44. – C. 1263-1276.
- 153 Beuthe T. G., Chang J. S. Chemical Kinetic Modelling of Non-Equilibrium Ar-H₂ Thermal Plasmas //Japanese journal of applied physics. – 1999. – T. 38. – №. 7S. – C. 4576.
- 154 Meeks E. et al. Modeling of SiO₂ deposition in high density plasma reactors and comparisons of model predictions with experimental measurements //Journal of Vacuum Science & Technology A. – 1998. – T. 16. – №. 2. – C. 544-563.
- 155 Goumri A. et al. Experimental and theoretical studies of the reaction of atomic hydrogen with silane //Chemical physics. – 1993. – T. 177. – №. 1. – C. 233-241.

- 156 Kushner M. J. A model for the discharge kinetics and plasma chemistry during plasma enhanced chemical vapor deposition of amorphous silicon // *J. Appl. Phys.* – 1998. – №. 63. – C. 2532-2552.
- 157 Leroy O. et al. Two-dimensional modelling of radio-frequency discharges for a-Si: H deposition // *Plasma Sources Science and Technology.* – 1998. – T. 7. – №. 3. – C. 348-358.
- 158 Perrin J. Modelling of the power dissipation and vibrational heating and cooling in SiH₄-H₂ RF glow Discharges // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1993. – №. 26. – C. 1662-1679.
- 159 Longeway P. A., Weakliem H. A., Estes R. D. Mechanism of the direct current plasma discharge decomposition of disilane // *The Journal of Physical Chemistry.* – 1984. – T. 88. – №. 15. – C. 3282-3287.
- 160 Guruvenket S. et al. Atmospheric Pressure Plasma CVD of Amorphous Hydrogenated Silicon Carbonitride (a-SiCN: H) Films Using Triethylsilane and Nitrogen // *Plasma Processes and Polymers.* – 2011. – T. 8. – №. 12. – C. 1126-1136.
- 161 Koinuma H., Horiuchi T., Inomata K., Ha H., Nakajima K., Chaudhary K. A. Synthesis of carbon clusters and thin films by low temperature plasma chemical vapor deposition under atmospheric pressure // *Pure and App. Chem.* – 1996. – T. 68. – №. 5. – C. 1151-1154.
- 162 Mori Y. et al. Atmospheric pressure plasma chemical vapor deposition system for high-rate deposition of functional materials // *Review of Scientific Instruments.* – 2000. – T. 71. – №. 8. – C. 3173-3177.
- 163 Baars-Hibbe L. et al. High frequency glow discharges at atmospheric pressure with micro-structured electrode arrays // *Journal of Physics D: Applied Physics.* – 2005. – T. 38. – №. 4. – C. 510-517.
- 164 Raballand V., Benedikt J., von Keudell A. Deposition of carbon-free silicon dioxide from pure hexamethyldisiloxane using an atmospheric microplasma jet // *Citation: Appl. Phys. Lett.* – 2008. – №. 92. – C. 091502-1-3.

- 165 Li H. P. et al. Electrical features of radio-frequency, atmospheric-pressure, bare-metallic-electrode glow discharges // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2007. – Т. 27. – №. 5. – С. 529-545.
- 166 Райзер Ю. П., Шнейдер М. Н., Яценко Н. А. Высоочастотный ёмкостной разряд. – М.: МФТИ. – 1995. – 310 с.
- 167 Brissonneau L., Vahlas C. Precursors and operating conditions for the metal-organic chemical vapor deposition of nickel films // *Annales de Chimie Science des Matériaux*. – No longer published by Elsevier, 2000. – Т. 25. – №. 2. – С. 81-90.
- 168 Maury F., Duminica F. D., Senocq F. Optimization of the vaporization of liquid and solid CVD precursors: experimental and modeling approaches // *Chemical Vapor Deposition*. – 2007. – Т. 13. – №. 11. – С. 638-643.
- 169 Осаждение из газовой фазы. Под ред. К. Пауэлла, Дж. Оксли, Дж. Блочера мл. – М.: Атомиздат. – 1970. – 472 с.
- 170 Грин М. Металлоорганические соединения переходных элементов. – М.: Мир. – 1972. – 458 с.
- 171 Щукин П. В. Предиссоциативные процессы в газофазных отрицательных ионах. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. – Уфа. – 2006. – С. 24.
- 172 Щукин П. В., Муфтахов М. В., Хатымов Р. В. Параметрическая модель метастабильного распада фрагментных отрицательных ионов пентакатбонила железа // *Электронный журнал «Исследовано в России»*. – 2005. – №.160. – С. 1672 – 1681.
- 173 Кипнис А. Я. Карбонильная металлургия. М.: Знание. – 1973. – С. 64.
- 174 Van der Vis M.G.M., Cordfunke E.H.P., Konings R.J.M. The thermodynamic properties of tetraethoxysilane (TEOS) and an infrared study of its thermal decomposition // *J. de Phys. IV*. – 1993. – №. 3. – С. 75-82.
- 175 Котельников И.А. Генезис плазмы или история одного слова // *Вестник НГУ*. – 2008. – Т. 3. – №. 2. – С. 108-117.

- 176 Kalcik J. (1995) Application of warm langmuir probe in the plasma measurements inside plasma-chemical reactor // Czechoslovak Journal of Physics. – 1995. – Т. 45. – №. 3. – С. 7-8.
- 177 Бакшт Ф. Г. и др. Зондовая диагностика сильноионизованной плазмы инертных газов при атмосферном давлении // Журнал технической физики. – 1998. – Т. 68. – №. 6. – С. 51-56.
- 178 Давыденко В.И., Иванов А.А., Вайсен Г. Экспериментальные методы диагностики плазмы.– Новосибирск: НГУ. – 1999. – 148 с.
- 179 Ю.А. Лебедев. Электрические зонды в плазме пониженного давления. // Институт нефтехимического синтеза им А. В. Топчиева РАН. – 2002. – URL: <http://plasma.karelia.ru/pub/fntp/Lebedev.pdf> (дата обращения 01.09.2013)
- 180 О.В. Козлов. Электрический зонд в плазме. – М.: Атомиздат. – 1969. – 293 с.
- 181 А.П. Ершов. Метод электрических зондов Ленгмюра. – М.: Физический факультет МГУ. – 2007. – 958с.
- 182 P. Spatenka, M. Petig, K. Wiesemann, and H. Suhr. Langmuir Probe Measurements during Plasma-Activated Chemical Vapor Deposition in the System Argon/Hydrogen/Dicyclopentadienyldimethylhafnium // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 1995. – Т. 15. – №. 3. – С. 371-381.
- 183 Benilov M. S. Theory of electrical probes in flows of high-pressure weakly ionized plasma //Терлофизика vysokikh temperatur. – 1988. – Т. 26. – №. 5. – С. 993-1004.
- 184 А.О. Бакумов, А.С. Долотов, М.М. Иванов, П.Б. Репин, В.А.Чернышов. Измерение электронных температуры и концентрации плазмы тлеющего разряда в электродной системе полый катод – кольцевой анод зондовым методом. – М.: Энергоатомиздат. – 1996.
- 185 Н.А. Горбунов, Н.Б. Колоколов, А.А. Кудрявцев. Зондовые измерения функции распределения электронов по энергиям при промежуточных и высоких давлениях // Физика плазмы. – 1989. – №. 15. – С. 1513-1520.

- 186 Горбунов Н. А., Копытов А. Н., Латышев Ф. Е. Нахождение энергетического распределения электронов в плазме по измерениям первой и второй производных зондового тока // Журнал технической физики. – 2002. – Т. 72. – №. 8. – С. 7-12.
- 187 R.M. Clements, P.R. Smy. Langmuir probe measurement of electron temperature in high pressure plasmas // J. Appl. Phys. – 1973. – Т. 44. – №. 8. – С. 3550-3557.
- 188 Jou W. H., Cheng S. I. Nonisothermal Theory of an Electrostatic Probe in a Weakly Ionized Gas // Physics of Fluids (1958-1988). – 1971. – Т. 14. – №. 10. – С. 2144-2151.
- 189 С.В. Дудин, А.В. Зыков, В.И. Фареник. Диагностика плазменных технологических систем. – Харьков: ХГУ. – 2009. – 34 с.
- 190 M. Hannemann, F. Sigeneger. Langmuir probe measurements at incomplete rf-compensation // Czechoslovak Journal of Physics. – 2006. – №. 56. – С. B740-B747.
- 191 Paul M. K., Bora D. Langmuir probe study in the nonresonant current drive regime of helicon discharge // Pramana. – 2008. – Т. 71. – №. 1. – С. 117-131.
- 192 Hershkowitz N. et al. Langmuir probe characteristics in RF glow discharges // Plasma chemistry and plasma processing. – 1988. – Т. 8. – №. 1. – С. 35-52.
- 193 Sabadil H., Klagge S., Kammeyer M. Langmuir probe measurements of axial variation of plasma parameters in 27.1 MHz rf oxygen planar discharges // Plasma chemistry and plasma processing. – 1988. – Т. 8. – №. 4. – С. 425-444.
- 194 Hölscher J. G. A., Gelten M. J. Langmuir probe measurements in a cesium plasma // Applied Scientific Research. – 1968. – Т. 18. – №. 1. – С. 167-170.
- 195 Špatenka P., Suhr H. Langmuir probe measurements during plasma-activated chemical vapor deposition in the system argon/oxygen/Aluminum isopropoxide // Plasma chemistry and plasma processing. – 1993. – Т. 13. – №. 3. – С. 555-566.
- 196 Ю. М. Каган и В. И. Перель. Зондовые методы исследования плазмы // УФН. – 1963. – Т. 81. – №. 3. – С. 409-452.

- 197 M. R. Talukder, D. Korzec, M. Kando. Probe diagnostics of high pressure microwave discharge in helium // *J. Appl. Phys.* – 2002. – Т. 91. – №. 12. – С. 9529-9539.
- 198 Мартенс В. Я. Использование двойного изолированного зонда для исследования потоков заряженных частиц в плазме // *Журнал технической физики.* – 1998. – Т. 68. – №. 10. – С. 121-123.
- 199 Ю. М. Каган, В. И. Перель, П. О. Рипатти. Об определении параметров плазмы с помощью цилиндрического зонда // *Вестник ЛГУ.* – 1955. – №. 8. – С. 129-135.
- 200 D. Korzec, M. R. Talukder, M. Kando Determination of metastable atom concentration by use of electrostatic probe technique // *Sci. Technol. Adv. Mater.* – 2001. – №. 2/3-4. – С. 595-605.
- 201 Ю.А. Лебедев, П.В. Соломахин, В.А. Шахатов. Электродный микроволновый разряд в азоте: структура и газовая температура // *Физика плазмы.* – 2007. – №. 2. – С. 180-190.
- 202 Franz G. Some aspects of dissipation mechanisms in chlorine containing capacitively coupled discharges // *Journal of Vacuum Science & Technology A.* – 2006. – Т. 24. – №. 4. – С. 1360-1365.
- 203 А.П. Головицкий. Спектроскопические измерения газовой температуры в газоразрядных приборах // Новосибирск: Труды IV межд. конф. Актуальные проблемы электронного приборостроения АРЕПЕ. – 1998. – Т. 2. – №. 98. – С. 153-154.
- 204 Головицкий А. П. и др. Спектроскопический метод определения параметров плазмы разрядов в узких трубках в смесях газов, содержащих гелий // *Всесоюзный журнал прикладной спектроскопии.* – 1987. – Т. 46. – С. 32.
- 205 E.U. Tonnis, D.B. Graves. Neutral gas temperatures measured within a high density, inductively coupled plasma abatement device // *J. Vac. Sci. Technol.* – 2002. – Т. А. 20. – №. 5. – С. 1787- 1795.

- 206 V. Stranak, P. Adamek, M. Tichy, P. Spatenka Diagnostics of surfatron-generated plasma by probe measurements and emission spectroscopy // *Czechoslovak Journal of Physics*. – 2004. – №. 54. – С. С970-С973.
- 207 В. Н. Очкин. Спектроскопия низкотемпературной плазмы. – М.: Физматлит, 2006. – 472 с.
- 208 Месси Г. Отрицательные ионы. – М.: Мир. – 1979. 754 с.
- 209 Б.М. Смирнов. Физика слабоионизованного газа в задачах с решениями; 3-е изд., – М.: Наука. – 1985. – 424 с.
- 210 С.М. Левитский. Исследование потенциала зажигания высокочастотного разряда в газе в переходной области частот и давлений // *ЖТФ*. – 1957. – №. 27. – С. 970-977.
- 211 Wang Y., Zhang S., Wu X. Synthesis and optical properties of mesostructured titania-surfactant inorganic-organic nanocomposites // *Nanotechnology*. – 2004. – Т. 15. – №. 9. – С. 1162.
- 212 Sunajadevi K. R., Sugunan S. Surface characterization and catalytic activity of sulfated titania prepared via the sol-gel route // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 2004. – Т. 82. – №. 1. – С. 11-17.
- 213 Y. Djaoued, S. Badilescu, P.V. Ashrit, D. Bersani, P.P. Lottici, J. Robiobichaud. Study of Anatase to Rutile Phase Transition in Nanocrystalline Titania Films // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2000. – №. 224. – С. 255-264.
- 214 Carmen Perez Leon. *Vibrational Spectroscopy of Photosensitizer Dyes for Organic Solar Cells*. – NY: Cuvillier. – 2005. – 148 с.
- 215 М.И. Дементьева. Анализ углеводородных газов. – Л.: Гостоптехиздат. – 1959. – 240 с.
- 216 А.О. Дьячков, Э.Г. Новаковская, А.В. Новичихин, А.С. Халонин. Физико-химические методы анализа. Спектральные методы анализа. Учебное пособие. – СПб.: СПбГТУ. – 2000. – 161 с.
- 217 Цифровые камеры для микроскопов Scopetek [электронный ресурс] URL: <http://www.scopetek.com> (дата обращения 01.09.2013)

- 218 Enhancing the Built Environment [электронный ресурс] URL: <http://www.pilkington.com/pilkington-information/about+pilkington/education/glass+in+buildings/coatings.htm> (дата обращения 01.09.2013)
- 219 An image processing package [электронный ресурс] URL: <http://fiji.sc/> (дата обращения 01.09.2013)
- 220 Alexandrov S. E. et al. Formation of fractal structures from silicon dioxide nanoparticles synthesized by RF atmospheric pressure plasma enhanced chemical vapor deposition //Journal of nanoscience and nanotechnology. – 2011. – Т. 11. – №. 9. – С. 7969-7973.
- 221 Benoit B. Mandelbrot. The Fractal Geometry of Nature.– NY: Henry Holt and Co. Times Books. – 1983. – 480 с.
- 222 Fortov V. E. et al. Dependence of the dust-particle charge on its size in a glow-discharge plasma //Physical review letters. – 2001. – Т. 87. – №. 20. – С. 205002-4.
- 223 Alexandrov S., Kretusheva I., Mishin M. V. Atmospheric pressure plasma enhanced CVD of Fe nanoparticles //ECS Transactions. – 2009. – Т. 25. – №. 8. – С. 943-951.
- 224 Lieberman M.A. et al. Principles of plasma discharges and materials processing. – New York , Chichester, Brisbane, Toronto: John Wiley & Sons. – 1994. 572 с.
- 225 Wróbel A. M. et al. Conversion of tetraethoxysilane (TEOS) to silica film-forming precursors in atomic oxygen-induced chemical vapor deposition //Chemical Vapor Deposition. – 1996. – Т. 2. – №. 6. – С. 285-291.
- 226 Chu J. C. S. et al. Thermal decomposition of tetramethyl orthosilicate in the gas phase: An experimental and theoretical study of the initiation process //The Journal of Physical Chemistry. – 1995. – Т. 99. – №. 2. – С. 663-672.
- 227 Kalidindi S. R., Desu S. B. Analytical model for the low pressure chemical vapor deposition of SiO₂ from tetraethoxysilane //Journal of The Electrochemical Society. – 1990. – Т. 137. – №. 2. – С. 624-628.

- 228 Delperier B., Vinante C., Morancho R. Analysis and modelling of tetraethoxysilane pyrolysis //Journal of analytical and applied pyrolysis. – 1988. – Т. 13. – №. 1. – С. 141-149.
- 229 Raizer Y. P., Shneider M. N., Yatsenko N. A. Radio-frequency capacitive discharges. – CRC Press, 1995.
- 230 Laimer J. et al. Investigation of an atmospheric pressure radio-frequency capacitive plasma jet //Vacuum. – 2005. – Т. 79. – №. 3. – С. 209-214.
- 231 Yang X. et al. Operating modes of an atmospheric pressure radio frequency plasma //Plasma Science, IEEE Transactions on. – 2005. – Т. 33. – №. 2. – С. 294-295.
- 232 А. П. Головицкий, В. А. Кружалов. Спектроскопический метод определения параметров плазмы разрядов в узких трубках в смесях газов, содержащих гелий // ЖПС. – 1987. – Т. 46. – №. 1. – С. 32-37.
- 233 Д. И. Словецкий. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. – М.: Наука, 1980. – 310 с.
- пп 2.4
- 234 Каган Ю. М., Перель В. И. УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК. – 1963.
- 235 Zakharova V.M., Kagan Yu.M., Mustafin K.S., Perel V.I. Probe Measurements at Medium Pressures. // Sov. Phys. Tech. Phys. – 1960. – № 5. – С. 411.
- 236 Boyd R. L. F., Thompson J. B. The operation of langmuir probes in electro-negative plasmas //Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. – 1959. – Т. 252. – №. 1268. – С. 102-119.
- 237 Telukder M.R., Korzec D., Kando M. Probe diagnostics in high pressure high density microwave discharge in helium // J. Appl. Phys. – 2002. – № 91. – С. 9529–9538.
- 238 Srivastava A.K., Garg M.K., Prasad K.S.G., Kumar V., M.B. Chowdhuri, and R. Prakash Characterization of atmospheric pressure glow discharge in helium using langmuir probe, emission spectroscopy, and discharge resistivity // IEEE Transactions on Plasma Science. – 2007. – Т. 35. – № 4. – С. 1135–1142.

- 239 Коган Ю.М., Перель В.И., Рипатти П.О. Об определении параметров плазмы с помощью цилиндрического зонда // Вестник Ленинградского университета. – 1955. – № 8. – С. 129–135.
- 240 Майоров С.А. О дрейфе ионов в газе во внешнем электрическом поле // Физика плазмы. – 2009. – Т. 35. – № 9. – С. 869–880.
- 241 Хаксли Л., Кромптон Р. Диффузия и дрейф электронов в газах. – М.: Мир. – 1977.
- 242 В. N. Chapman. Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching. – New York, Chichester, Brisbane, Toronto: John Wiley & Sons. – 1980. 432 с.
- 243 Michael A. Lieberman, Alan J. Lichtenberg. Principles of Plasma Discharges and Materials Processing. – New York: Science. – 2005. 730 с.
- 244 A. Forrester. Large ion beams: fundamentals of generation and propagation. – New York: Wiley. – 1988. 325 с.
- 245 C.D. Child. Discharge from Hot CaO // Phys.Rev. – 1911. – Т.32. – С .492.
- 246 I. Langmuir. Potential distribution and thermoionic currents between parallel plane electrode; effect of space-charge and initial velocities ion // Phys. Rev. – 1921. – Т. 21. – С. 419.
- 247 Фукс Н.А. Успехи механики аэрозолей. Итоги науки. Химические науки, 5. – М.: Изд-во АН СССР. – 1961.
- 248 Nitter T. Levitation of dust in rf and dc glow discharges //Plasma Sources Science and Technology. – 1996. – Т. 5. – №. 1. – С. 93.
- 249 Michau A. et al. Modeling carbonaceous particle formation in an argon graphite cathode dc discharge //Plasma Physics and Controlled Fusion. – 2010. – Т. 52. – №. 12. – С. 124014.
- 250 Белов И. А. и др. Коагуляция заряженных частиц в пылевой плазме //Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2000. – Т. 117. – №. 1-4. – С. 105.
- 251 Манкелевич Ю. А. и др. Коагуляция пылевых частиц в аргоновой плазме ВЧ-разряда //Физика плазмы. – 2009. – Т. 35. – №. 3.

- 252 Fortov V. E. et al. Dusty plasmas //Physics-Uspekhi. – 2004. – Т. 47. – №. 5. – С. 447-492.
- 253 P. K. Shukla and A. A. Mamun. Introduction to Dusty Plasma Physics. – Bristol: Institute of Physics Publishing Ltd. – 2002. – 45 с.
- 254 Moldabekov Z. A., Ramazanov T. S., Dzhumagulova K. N. Effective Interaction Potentials Between Compound Particles In Dusty Plasmas //DUSTY/COMPLEX PLASMAS: BASIC AND INTERDISCIPLINARY RESEARCH: Sixth International Conference on the Physics of Dusty Plasmas. – AIP Publishing, 2011. – Т. 1397. – №. 1. – С. 237-238.
- 255 Annaratone B. M. et al. Agglomeration of dust //MULTIFACETS OF DUSTY PLASMAS: Fifth International Conference on the Physics of Dusty Plasmas. – AIP Publishing, 2008. – Т. 1041. – №. 1. – С. 91-94.
- 256 Vyas V., Kushner M. J. Effect of ion streaming on particle–particle interactions in a dusty plasma //Journal of applied physics. – 2005. – Т. 97. – №. 4. – С. 043303.
- 257 Ландау, Л. Д., Лифшиц, Е. М. Гидродинамика. – Издание 4-е, стереотипное. – М.: Наука. – 1988. – 736 с.
- 258 Ounis H., Ahmadi G., McLaughlin J. B. Brownian diffusion of submicrometer particles in the viscous sublayer //Journal of Colloid and Interface Science. – 1991. – Т. 143. – №. 1. – С. 266-277.
- 259 Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т.3. Электричество и магнетизм. – М.: Наука. – 1983. – 688 с.
- 260 Савельев И.В. Курс общей физики. Т.2. Электричество и магнетизм. – М.: Наука. – 1982. – 496 с.
- 261 Talbot L. et al. Thermophoresis of particles in a heated boundary layer //Journal of Fluid Mechanics. – 1980. – Т. 101. – №. 04. – С. 737-758.
- 262 В.Ю. Карасев, Е.С. Дзлиева, И.Ч. Машек, А.И. Эйхвальд. Движение и дрейф заряженных частиц.– Санкт-Петербург.: СПбГУ. – 2005.
- 263 А. В. Недоспасов, Н.В. Ненова. Сила ионного увлечения и магнитомеханический эффект // ЖЭТФ. – 2010. – Т. 138. – № 5(11). –С. 991-997.

- 264 Б.М. Смирнов. Кластерная плазма //УФН. – 2000. – Т.170. – №5. – С. 495-534.
- 265 А. В. Филиппов, М. Н. Васильев, А. В. Гавриков, А. Ф. Паль, О. Ф. Петров, А. Н. Старостин, В. Е. Фортов. Сверхвысокая зарядка пылевых частиц в неравновесной плазме //Письма в ЖЭТФ. – 2007. – Т. 86. – №. 1. – С. 16-21.
- 266 P. J. O'Rourke. Collective Drop Effects on Vaporizing Liquid Sprays: дис. д-ра филос. Наук / P. J. O'Rourke. – New Jersey, 1981. – 178 с
- 267 Бурсиан Б.Р., Павлов Б.И. Об одном частном случае влияния объемного заряда на прохождение потока электронов в пустоте // Журн. русского физико-химического общества. – 1923. – Т. 55. – № 1. – С. 71-80.
- 268 Измайлов С.В. Курс электродинамики. – М.: Учпедгиз. – 1962.
- 269 I. Langmuir. The Effect of Space Charge and Residual Gases on Thermionic Currents in High Vacuum // Phys. Rev. – 1913. – Т. 2. – С. 450-486.
- 270 Елисеева И. И., Юзбашев М. М. Общая теория статистики: Учебник / Под ред. И. И. Елисеевой. 4-е издание, переработанное и дополненное. – М.: Финансы и Статистика. – 2002. – 480 с
- 271 Lennard-Jones J. E. The equation of state of gases and critical phenomena //Physica. – 1937. – Т. 4. – №. 10. – С. 941-956.
- 272 Каплан И. Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. – М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы. – 1982. – 312 с.
- 273 Сивухин Д.В. Курс общей физики: Электричество. – М.: Наука, 1983. – 687 с.
- 274 Stockmayer W. H. Second virial coefficients of polar gases //The Journal of Chemical Physics. – 1941. – Т. 9. – №. 5. – С. 398-402.
- 275 Гулд Х., Тобочник Я. Компьютерное моделирование в физике: В 2-х частях. –М.: Мир. – 1990.
- 276 Федер Е. Фракталы. – М.: Мир. – 1991. – 254 с.
- 277 Raoufi D. Fractal analyses of ITO thin films: A study based on power spectral density // Physica B. – 2001. – Т. 405. – С. 451–455.

- 278 Florindo J. B. et al. Multiscale fractal descriptors applied to nanoscale images // *Journal of superconductivity and novel magnetism*. – 2013. – Т. 26. – №. 7. – С. 2479-2484.
- 279 Yadav R.P., Dwivedi S., Mittal A.K., Kumar M., Pandey A.C. Fractal and multifractal analysis of LiF thin film surface // *Applied Surface Science*. – 2012. Т. 261. – С. 547–553.
- 280 Крастева Л.К., Димитров Д.Ц., Папазова К.И., Николаев Н.К., Пешкова Т.В., Мошников В.А., Грачева И.Е., Карпова С.С., Канева Н.В. Синтез и характеристика наноструктурированных слоев оксида цинка для сенсорики // *ФТП*. – 2013. – Т. 47. – №4. – С. 564–569.
- 281 Sasaki, H., Shibata, S. and Hatanaka, T. Method for evaluation of Japanese lawn grass (*Zoysia japonica* Steud.) ecotypes for different purposes. // *Bull. Natl. Grassl. Res. Inst.* – 1994. – № 49. – С. 17-24.
- 282 Witten T A, Sander L . Diffusion-limited aggregation as a kinetical critical phenomena. *Phys. Rev. Lett.* – 1981. – Т. 47. – № 19. – С. 1400–1403.
- 283 Месяц Г.А. Эктоны. Часть 1. Взрывная эмиссия электронов. – Екатеринбург: УИФ «Наука». – 1993. – 184 с.
- 284 Niemeyer L., Pietronero L., Wiesmann H.J. Fractal dimension of dielectric breakdown // *Phys. Rev. Letters*. – 1984. – Т. 52. – № 12. – С. 1033.
- 285 Wiesmann H.J., Zeller H.R. A fractal model of dielectric breakdown and prebreakdown in solid dielectrics // *J.of Appl. Phys.* – 1986. – Т. 60. – № 5. – С. 1770–1773.
- 286 Barclay A.L. et al. Stochastic modelling of electrical treeing: fractal and statistical characteristics // *J. of Phys D: Appl. Phys.* – 1990. – Т. 23. – № 12. – С. 1536.
- 287 Кухта В. Р., Лопатин В. В., Носков М. Д. Применение фрактальной модели к описанию развития разряда в конденсированных диэлектриках. – 1995.
- 288 Карпов Д.И., Лопатин В.В., Носков М.Д. Влияние высокопро водящих барьеров на развитие дендритов в диэлектрике // *Электричество*. – 1995. – № 7. – С. 59–61.

- 289 Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. – М.: Наука. – 1991. – 136 с.
- 290 Смирнов Б. М. Фрактальные кластеры //Успехи физических наук. – 1986. – Т. 149. – №. 6. – С. 177-219.
- 291 Mandelbrot B. V. The fractal geometry of nature. – Macmillan, 1983.
- 292 Линник Ю. В. Метод наименьших квадратов и основы математико-статистической теории обработки наблюдений. – 2-е изд. – М.: Наука. – 1962.
- 293 Kim J. R. et al. Electrical transport properties of individual gallium nitride nanowires synthesized by chemical-vapor-deposition //Applied physics letters. – 2002. – Т. 80. – №. 19. – С. 3548-3550.
- 294 Colli A. et al. Thermal and chemical vapor deposition of Si nanowires: Shape control, dispersion, and electrical properties //Journal of Applied Physics. – 2007. – Т. 102. – №. 3. – С. 034302.
- 294 Xia W. et al. Chemical vapor deposition and synthesis on carbon nanofibers: sintering of ferrocene-derived supported iron nanoparticles and the catalytic growth of secondary carbon nanofibers //Chemistry of materials. – 2005. – Т. 17. – №. 23. – С. 5737-5742.
- 295 Kondratenko Y. V., Seebauer E. G. Directed self assembly by photostimulation of an amorphous semiconductor surface //AIChE journal. – 2010. – Т. 56. – №. 12. – С. 3206-3211.
- 296 Salkar R. A. et al. The sonochemical preparation of amorphous silver nanoparticles //J. Mater. Chem. – 1999. – Т. 9. – №. 6. – С. 1333-1335.
- 297 Peng H. P. et al. Sonochemical synthesis of magnetic core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$ nanoparticles and their application to the highly effective immobilization of myoglobin for direct electrochemistry //Electrochimica Acta. – 2011. – Т. 56. – №. 11. – С. 4231-4236.
- 298 Phuruangrat A., Thongtem T., Thongtem S. Characterization of copper sulfide hexanoplates and nanoparticles synthesized by a sonochemical method //Chalcogenide Letters. – 2011. – Т. 8. – №. 4. – С. 291-295.

- 299 Giuffrida S. et al. Photochemical mechanism of the formation of nanometer-sized copper by UV irradiation of ethanol bis (2, 4-pentandionato) copper (II) solutions // *Chemistry of materials*. – 2004. – Т. 16. – №. 7. – С. 1260-1266.
- 300 Wang J. H., Lin M. C. Low Pressure Organometallic Chemical Vapor Deposition of Indium Nitride on Titanium Dioxide Nanoparticles // *ChemPhysChem*. – 2004. – Т. 5. – №. 10. – С. 1615-1618.
301. Мишин, М. В. Плазмохимический синтез: проведение процесса в низкотемпературной плазме атмосферного давления / Мишин М. В., Протопопова В. С., Александров С. Е. // *Российский химический журнал. Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева*. — 2013. — LVII. — №. 3–4. — С. 5.
- 302 Александров, С. Е. Разработка технологии получения нанодисперсных порошков в плазме высокочастотного емкостного разряда при атмосферном давлении / С. Е. Александров, М. В. Мишин, А. А. Уваров, И. В. Чиркова // *Научно-технические ведомости СПбГПУ*. — 2008. — №. 2(54). — С. 116.
- 303 Кретушева, И. В. Некоторые закономерности получения наночастиц диоксида кремния в низкотемпературной плазме атмосферного давления / И. В. Кретушева, М. В. Мишин, С. Е. Александров // *Научно-технические ведомости СПбГПУ*. — 2013. — №. 2(171). — С. 158.
- 304 Мишин, М. В. Распределение электрического потенциала в реакторе с удаленной плазмой атмосферного давления / М. В. Мишин, С. Е. Александров // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки*. — 2013. — № 3(177). — С. 123.
- 305 Mishin, M. V. Spatial distribution of the electrical potential and ion concentration in the downstream area of atmospheric pressure remote plasma / M. V. Mishin, V. S. Protopopova, A. A. Uvarov, S. E. Alexandrov // *AIP Advance*. — 2014. — Vol. 4. — P. 107130.
- 306 Mishin, M. V. Chain assemblies from nanoparticles synthesized by atmospheric pressure plasma enhanced chemical vapor deposition: The computational view / M. V.

Mishin, K. Y. Zamotin, V. S. Protopopova, S. E. Alexandrov // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. — 2015. doi:10.1166/jnn.2015.11043.

307 Замотин, К. Ю. Моделирование дефектов покрытия тонких слоев наноматериала / К. Ю. Замотин, М. В. Мишин // *Научно-технические ведомости СПбГПУ*. — 2014. — 4(207). — С. 166.

308 Кретушева, И. В. Синтез наночастиц диоксида кремния в низкотемпературной плазме атмосферного давления / И. В. Кретушева, М. В. Мишин, С. Е. Александров // *Журнал прикладной химии*. — 2014. — Т. 87. — Вып. 11. — С. 1537.

309 Alexandrov, S. E. Formation of fractal structures from silicon dioxide nanoparticles synthesized by RF atmospheric pressure plasma enhanced chemical vapor deposition / S. E. Alexandrov, I. V. Kretusheva, M. V. Mishin, G. M. Yassenovets // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. — 2011. — Vol. 11. — №. 9. — С. 7969.

310 Мишин, М. В. Формирование фрактальных структур микрометрового размера из наночастиц диоксида кремния / М. В. Мишин, С. Е. Александров, И. В. Кретушева, И. К. Боричева // *Научно-технические ведомости СПбГПУ*. — 2012. — №. 4(159). — С. 105.

311 Mishin, M. V. Experimental study of fractal clusters formation from nanoparticles synthesized by atmospheric pressure plasma-enhanced chemical vapor deposition / M. V. Mishin, V. S. Protopopova, S. E. Alexandrov // *Journal of Nanoparticle Research*. — 2014. — Vol. 16. — P. 2719.

312 Mishin, M. V. Atmospheric pressure PECVD nanoparticles: Mechanism of nanoparticle self-organisation into micron sized fractal clusters on a solid surface / M. V. Mishin, K. Y. Zamotin, V. S. Protopopova, S. E. Alexandrov // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2015. — Iss. 17. — P. 7138.