

На правах рукописи



Мишин Максим Валерьевич

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

01.04.04 физическая электроника

Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора
физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2015

Работа выполнена на кафедре «Физико-химия и технологии микросистемной техники» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Научный консультант: Александров Сергей Евгеньевич, д.х.н., профессор, заведующим кафедрой «Физико-химия и технологии микросистемной техники» института металлургии, машиностроения и транспорта, Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого».

Официальные оппоненты:

Паль Александр Фридрихович, д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник Научно исследовательского института ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, г. Москва.

Горбачев Юрий Евгеньевич, д.ф.-м.н., старший научный сотрудник, руководитель отдела исследований ООО Коддан Текнолоджис, г. Санкт-Петербург.

Рыбкин Владимир Владимирович, д.х.н., профессор, проректор по учебной работе Ивановского государственного химико-технологического университета, г. Иваново.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, г. Санкт-Петербург

Защита состоится 22 октября 2015 года в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.01 созданного на базе ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» по адресу: 195251, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, учебный корпус 4, ауд. 305.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» и на сайте университета

<http://www.spbstu.ru>

Автореферат разослан « ___ » _____ 2015 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.т.н., профессор



Коротков Александр Станиславович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 веществ 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 среде при атмосферном давлении. В этом случае, благодаря значительно большим парциальным давлениям реагентов, можно ожидать более высоких скоростей гомогенных процессов, 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 в ВЧ разряде при атмосферном давлении и выявление на основе результатов экспериментального исследования параметров разряда и численных экспериментов

закономерностей процессов формирования частиц и механизмов их агломерации.

Для достижения данной 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 (7,5–22,0) 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 в объеме реактора.
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 двухмерных 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) электрической пробой массива осадка и формирование геометрически развитой сети областей с неоднородным электрическим потенциалом – зарядовых пятен;

- 3) перестройка 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. Распределение 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 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 технологий ихполучения.

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 (НТТР-12) (Bologna, Italy, 2012); Clusters and nanostructured materials (CNM – 3, Uzhgorod, Ukraine, 2012); EuroCVD 19 (Varna, Bulgaria 2013).

Публикации. Материалы диссертации изложены в 14 статьях, опубликованных в рецензируемых отечественных и зарубежных научных журналах.

Личный вклад автора. Автору принадлежит определяющая роль в выборе объектов и направления исследования, формулировании целей и задач, выборе методов и подходов к их решению, 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 политехнического университета Петра Великого.

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).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность выбранной темы диссертационной работы, формулируется цель работы, научная новизна полученных результатов, приводятся основные научные положения, выносимые на защиту.

Глава 1 (Выбор объекта исследования) содержит анализ современного состояния проблемы использования низкотемпературной плазмы, создаваемой с помощью электрических разрядов в газах при атмосферном давлении, для активации различных химических процессов. Показана высокая перспективность таких плазмохимических технологий, в том числе и для применения в промышленных масштабах. Основное достоинство таких процессов заключается в сравнительно низкой стоимости применяемого технологического оборудования. Более высокие парциальные давления реагентов по сравнению с низкотемпературными плазмохимическими 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. Проведен сравнительный анализ различных типов разрядов, которые могут быть применены для решения широкого круга задач плазмохимического синтеза порошкообразных веществ, а также получения материалов в виде слоев или покрытий. Показано, что несомненный интерес представляет применение низкотемпературной плазмы, генерируемой в ВЧ разряде атмосферного давления, для плазмохимического синтеза наночастиц и нанопорошков. 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.

Глава 2 (Параметры разряда и газоразрядной плазмы) посвящена экспериментальному исследованию электрических параметров емкостного ВЧ разряда, определению концентрации и электронной температуры плазмы ВЧ разряда, поддерживаемого в различных газовых смесях, получению данных о распределении концентрации ионов и электрического потенциала в пространстве транспортировки (в пространстве реактора между газоразрядным промежутком и подложкой, на которой осаждались синтезированные наночастицы).

Измерения проводились в вертикальном цилиндрическом реакторе. ВЧ разряд инициировался и поддерживался в зазоре, образованном двумя плоскопараллельными сетчатыми электродами диаметром 24 мм, выполненными из нержавеющей стали. Электроды располагались перпендикулярно потоку газовой смеси. Расстояние между электродами

составляло 2 мм. К верхнему электроду подводилась ВЧ-мощность от генератора (рабочая частота 13,56 МГц), а нижний электрод был заземлен. С целью согласования нагрузки использовался вариометр, позволявший компенсировать реактивную составляющую полного тока в ВЧ-тракте. Подаваемая мощность могла варьироваться в интервале 5–300 Вт.

Гелий высокой чистоты использовался как плазмообразующий газ и газ-носитель. Измерения проводились в разрядах, создаваемых в чистом гелии, смеси «гелий – аргон (до 15%)», «гелий – кислород (до 5%)» и «гелий – пары реагента». В качестве реагента использовался тетраэтоксисилан (ТЭОС) (марка ОП-1 ОСЧ 14-5, ТУ 6-09-5230–85) хорошо изученный и широко используемый реагент для получения диоксида кремния. Пары реагента поступали в газовую магистраль из термостатированного испарителя.

Расход плазмообразующего гелия изменялся в интервале 100–850 мл/мин, а расход гелия, подаваемого через испаритель, составлял 100 мл/мин. При этом линейная скорость газового потока в реакторе находилась в пределах 0,47–1,94 см/с. Температура испарителя варьировалась в интервале 20–40° С, что давало концентрацию реагента в области разряда $(4,7–8,4) \cdot 10^{-5}$ г/см³.

Продукт синтеза осаждался на плоской подложке. В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния марки КЭФ-4,5 (111), фольга из Nb толщиной 250 мкм, фольга из аморфного металлического сплава АМАГ 172 (Co: 58%, Fe: 5%, Ni: 9%, Cr: 2%, Si: 12%, В: 12%) толщиной 100 мкм. Подложка располагалась на столике, который при необходимости охлаждался жидким азотом. Расстояние между нижним электродом разрядного промежутка и подложкой (длина пространства транспортировки) варьировалось в пределах $(10–100) \pm 0,5$ мм. Перед измерениями производилась продувка реактора и газораспределительной системы гелием в течение 15 мин.

Анализ полученных вольт-амперных характеристик (ВАХ) разряда в различных газах и сопоставление их с зафиксированным изменением морфологии разряда показал, что для разных смесей газов в диапазоне мощности до 200 Вт реализуются два режима ВЧ разряда: α - и совмещенный α - γ -режим. Переход из α -режима в совмещенный α - γ -режим происходил при значениях вводимой мощности $(25–35) \text{ Вт} \pm 20\%$ в зависимости от состава газовой смеси (Рис. 1).

Переход в совмещенный α - γ -режим сопровождался нарушением пространственной однородности разряда и последующим термическим разрушением электродов. Поддержание разряда в максимально широком диапазоне вводимой мощности было реализовано при однопроцентном содержании добавляемых газов или паров в гелии.

Анализ участка ВАХ разряда, соответствующего α -режиму, с использованием метода эквивалентных схем позволил определить концентрацию электронов в газоразрядной плазме, которая составила $(0,6–2,2) \cdot 10^{11}$ см⁻³ в зависимости от состава газовой смеси (Табл.1).

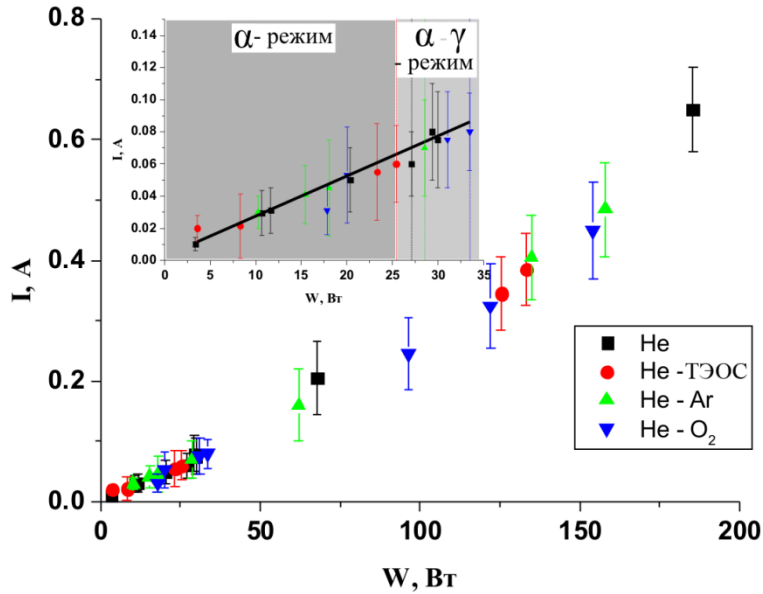


Рис. 1. Зависимость тока разряда от вводимой мощности для разных газовых смесей (следующие концентрации добавок использовались: 1% Ar, 1% O₂, ТЭОС – 4,7 10⁻⁵ г/см³). Пунктирными линиями показана граница перехода из α- в α-γ-режим. Цвет пунктирной линии соответствует типу газовой смеси.

Для определения электронной температуры и потенциала газоразрядной плазмы были проведены измерения с использованием цилиндрического ленгмюровского зонда. При интерпретации данных, полученных для плазмы атмосферного давления с помощью ленгмюровского зонда, была использована аппроксимационная формула (1) для произвольного отношения радиуса зонда к Дебаевскому радиусу [1]:

$$i = \frac{i_{e0}}{0,87 + 0,13 \exp\left(-\frac{e}{kT_e B} \varphi\right)} \cdot \exp\left(\frac{e}{kT_e A} \varphi\right), \quad (1)$$

i_{e0} – тепловой ток электронов, φ – потенциал зонда относительно невозмущенной плазмы: $\varphi = U_{Lp} - U_0$, где U_{Lp} – потенциал зонда относительно опорного электрода, U_0 – потенциал невозмущенной плазмы относительно опорного электрода, A и B – некоторые параметры. Параметры A и B в формуле (1) связывают радиус зонда a и Дебаевский радиус λ_D следующим образом (2) [1]:

$$A = 23,65 - 5,78 \log\left(\frac{a}{\lambda_D}\right) \text{ и } B = 2,19 - 0,154 \log\left(\frac{a}{\lambda_D}\right) \quad (2)$$

Полный ток, собираемый зондом, включал в себя как электронную, так и ионную компоненты. Для уменьшения влияния ионного тока при расчете величины электронной температуры использовался метод первой производной зондового тока по потенциалу [2].

Результаты обработки данных, полученных с помощью ленгмюровского зонда, приведены в Табл.1.

Табл. 1

Газовая смесь	T_e , эВ	n_0 , см ⁻³	U_0 , В
He	4,78	$1,7 \cdot 10^{11}$	21,95
He – O ₂	6,09	$6,8 \cdot 10^{11}$	27,16
He – Ar	2,66	$0,6 \cdot 10^{11}$	7,45
He – ТЭОС	2,49	$2,2 \cdot 10^{11}$	10,03

Для измерения распределения концентрации ионов и электрического потенциала в пространстве дрейфа была разработана методика с использованием зонда оригинальной конструкции, перемещаемого вдоль оси реактора. Схема измерений с выносным зондом ВЗ представлена на Рис. 2.

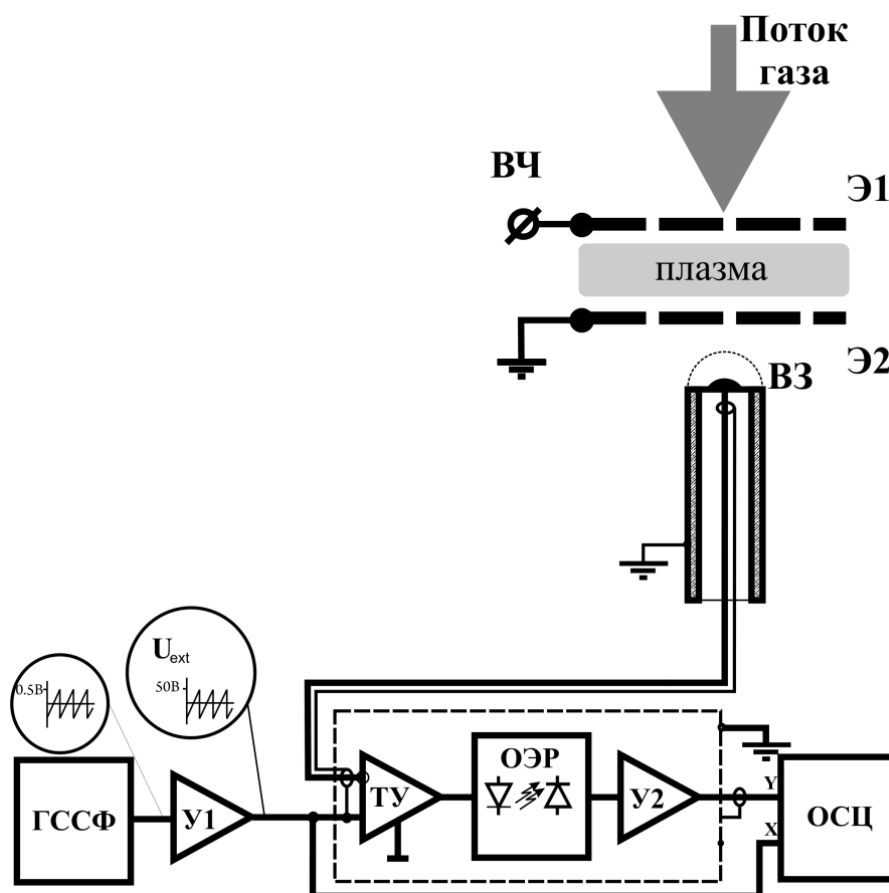


Рис. 2. Схема измерения электрического тока I с помощью выносного зонда. Обозначения: Э1, Э2 – плоскопараллельные электроды; ВЗ – выносной зонд; ТУ – трансимпедансный усилитель; ОЭР – оптоэлектронная развязка; У1 и У2 – усилители; ГССФ – генератор сигналов специальной формы; ОСЦ – осциллограф.

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 ТУ смещались относительно «измерительной земли» на потенциал выносного зонда U_{ext} . Сигнал с выхода ТУ, 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. Это позволяло в ходе одного измерения получать сразу серию (порядка сотен) зондовых характеристик.

Интерпретация ВАХ зонда выявила наличие положительных и отрицательных ионов вне разрядного промежутка. Максимальные значения концентрации ионов, измеренные в диапазоне расстояний 1–8 см от разрядного промежутка, составляли $(0,5–2,5) \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$ (Рис. 3). Показано, что газовый поток, содержащий ионы, двигался в пространстве, характеризующимся ниспадающим положительным электрическим потенциалом с максимумом вблизи значения $+(10–20) \text{ В}$ (Рис. 4).

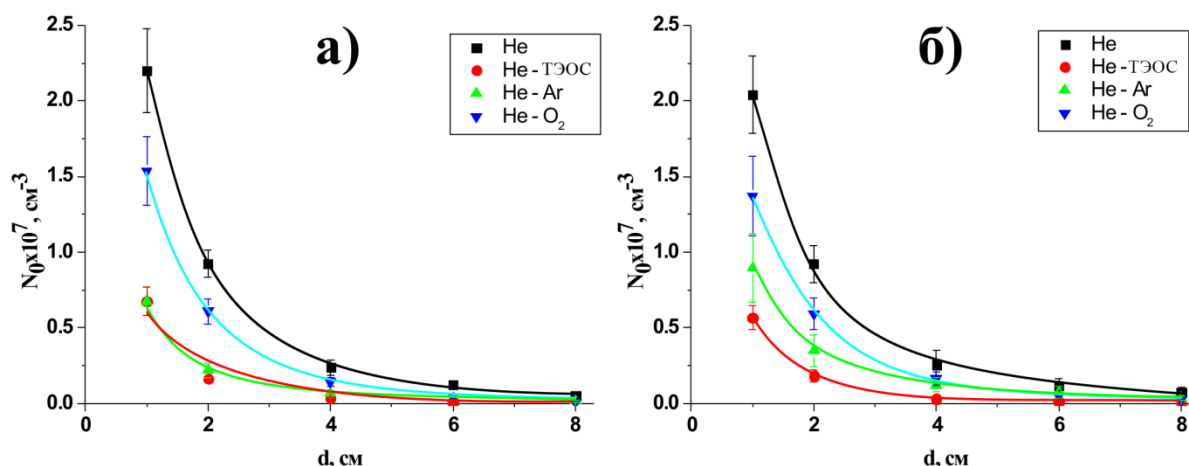


Рис. 3. Распределения концентраций положительных (а) и отрицательных ионов (б) вдоль оси экспериментального прибора в области вне разрядного промежутка в случае использования He, газовых смесей He – Ar, He – O₂ и реакционной системы He – ТЭОС.

Модель, описывающая полученные зависимости, может быть представлена следующим образом. Положительные ионы (преимущественно ионы гелия) в приэлектродной области (II) (Рис. 5), 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 релаксацией возбужденных атомов гелия.

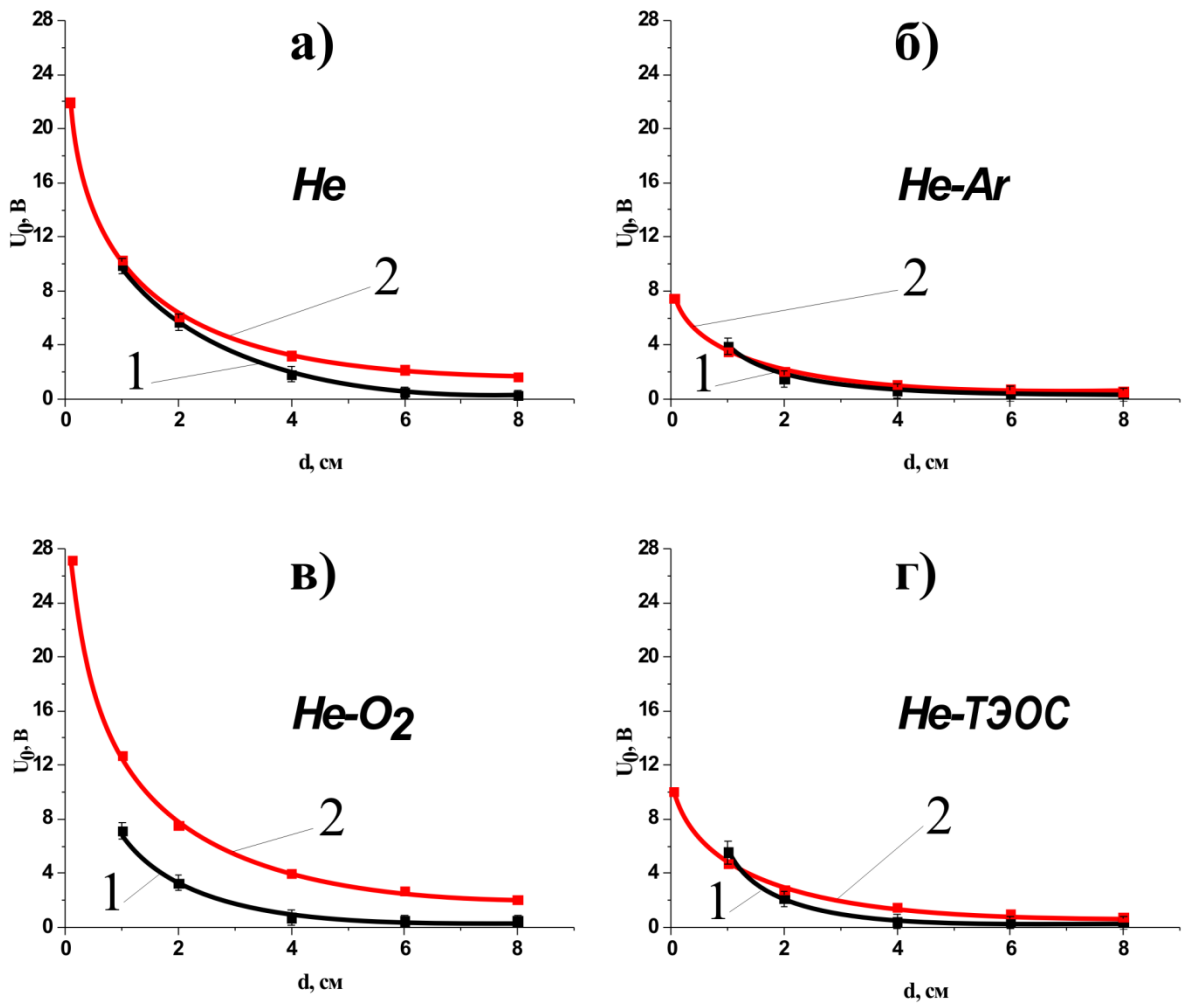


Рис. 4. Экспериментально полученные (кривые 1) и расчетные (кривые 2) распределения потенциала вдоль оси реактора позади разрядного промежутка для чистого гелия (а), газовой смеси He – Ar (б), газовой смеси He – O₂ (в) и реакционной системы He – ТЭОС (г).

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 $U_0 - U'$, в которой 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. На расстоянии h от заземленной сетки формируется виртуальный эмиттер в пространстве, за которым происходит дрейф скомпенсированного ионного пучка в области с положительным потенциалом. Именно наличие виртуального эмиттера ограничивает поступление ионов из разрядного

промежутка в пространство транспортировки и определяет низкие значения их концентрации в этой области.

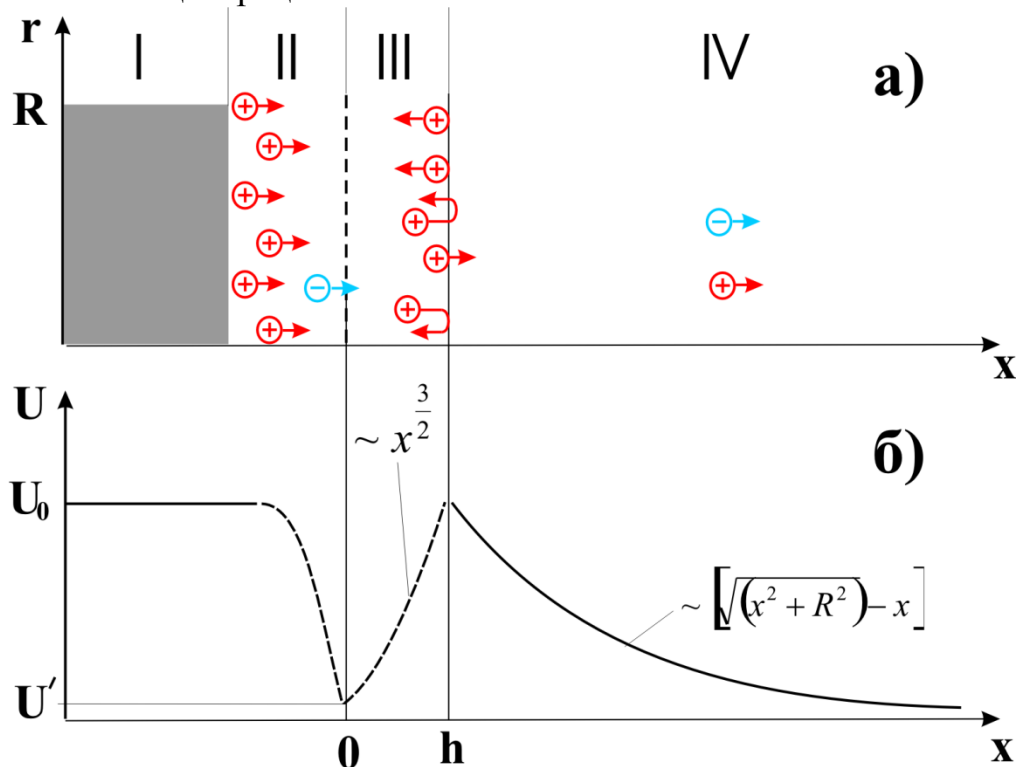


Рис. 5. Схематическое изображение пространства экспериментального прибора (а) и распределения потенциала вдоль оси прибора (б).

В результате выполнения работ, описанных в данной главе, создана экспериментальная установка, определены основные характеристики газоразрядной плазмы, создаваемой с помощью емкостного ВЧ разряда при атмосферном давлении в различных газовых смесях в системе $\text{He} - \text{Ar} - \text{O}_2 - \text{ТЭОС}$, разработана методика измерения и определены распределения концентрации ионов и электрического потенциала в пространстве транспортировки.

Глава 3 (Синтезируемые частицы) посвящена исследованию процессов формирования нано- и микрочастиц в емкостном ВЧ разряде атмосферного давления. Анализ изображений поверхности подложки с осажденными частицами, полученный с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), показал, что получаемый продукт синтеза состоял преимущественно из наночастиц с размерами, лежащими в диапазоне от 10 до 60 нм (Рис. 6 (а)), составляющих массив осадка (Рис. 6 (б)).

Помимо частиц нанометрового размера и результатов их агломерации на подложках были обнаружены частицы сферической формы с размерами, составляющими единицы микрометров. Такие частицы обнаруживались во всех осадках, сформированных при варьировании технологических параметров процесса в широком диапазоне, причем как в толще (Рис. 7 (а)) осадка, так и на его поверхности (Рис. 7 (б), (в)).

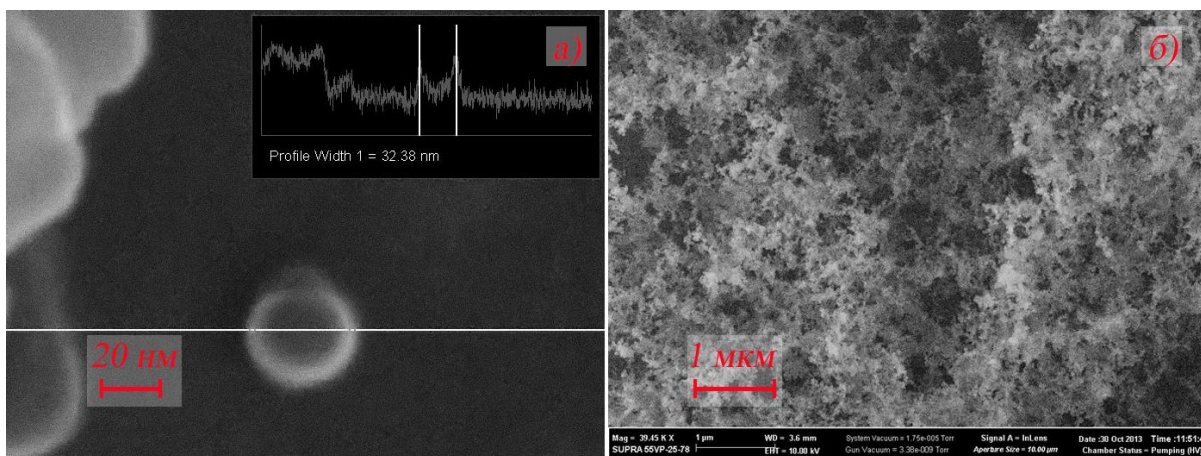


Рис. 6. Пример изображений, полученных с помощью СЭМ: отдельная наночастица (а), массив осадка наночастиц (б).

Места обнаружения частиц микрометрового размера (Рис.7 (а), (б)), их форма, близкая к сферической, сложная морфология поверхности (Рис.7 (с)) позволили выдвинуть предположение о том, что их формирование происходило не на подложке, а в газовой фазе, вследствие агломерации частиц меньшего размера.

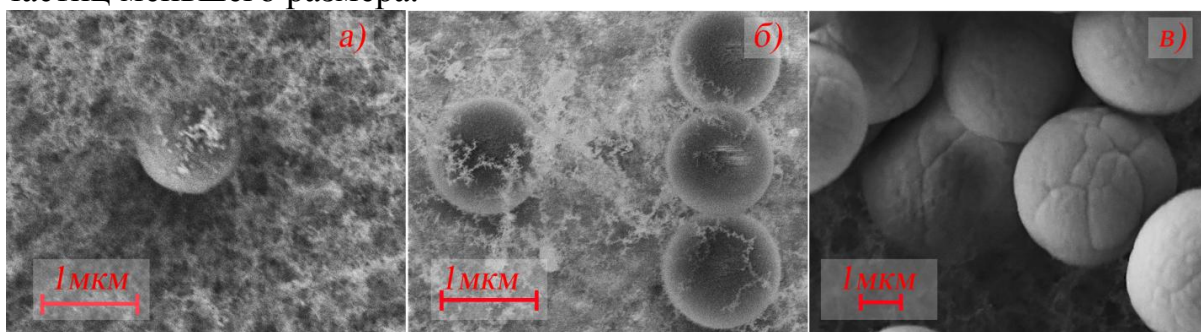


Рис. 7. Примеры изображений частиц микрометровых размеров, полученных с помощью СЭМ.

Описание и, тем более, экспериментальное подтверждение механизма синтеза наночастиц 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 в газовой фазе частиц минимального размера. Второй этап – изменение размера частиц в результате их взаимодействия между собой. 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.

С целью выявления возможных механизмов изменения размера синтезируемых частиц, была разработана модель, учитывающая создание в некоторых локальных областях реактора условий, благоприятных для скапливания в них синтезируемых наночастиц. В таких локальных областях реактора, отличающихся повышенной пространственной

плотностью синтезированного материала, реализуется процесс, приводящий к укрупнению исходно синтезируемых наночастиц в результате пересечения траекторий их движения. Такой процесс может быть представлен как коагуляция, т.е. физико-химический процесс слипания мелких нанометровых частиц, приводящий к разбросу наночастиц по размерам и формированию крупных частиц микрометрового размера. Условием формирования локальных областей с повышенной плотностью получаемых частиц является неравномерность их движения вдоль оси реактора из области синтеза к подложке. В условиях ламинарности газового потока характер движения синтезируемых частиц определяется суперпозицией основных действующих на них сил: силой увлечения потоком, гравитационной, термофоретической, пондеромоторной (действующей на диэлектрическую частицу в неоднородном электрическом поле) и кулоновской силы (проявляющейся в случае наличия у частиц электрического заряда) (Рис. 8).

Неравномерность движения частиц обусловлена неоднородностью распределения электрического потенциала в реакторе. Кулоновская и/или пондеромоторная сила в различных областях пространства реактора могут быть как сонаправлены, так и противонаправлены остальным силам, действующим на частицу. Это может приводить к ускорению или торможению отдельных групп частиц.

В реакторе можно выделить две пространственные области, принципиально различающиеся своими физическими параметрами (Рис. 8), где возможно укрупнение частиц путем коагуляции. Первая область – пространство между сетчатыми электродами, т.е. область газоразрядной плазмы ((Рис. 8 (а)) (отрезок [a;d] на координатной оси, расположенной вдоль оси реактора). Вторая область – пространство дрейфа, т.е. пространство между заземленным (нижним) сетчатым электродом и подложкой (отрезок [d;f] на Рис. 8 (а)).

Теоретический анализ показал, что частицы, синтезирующиеся и растущие непосредственно в области плазмы за времена ($\tau=10^{-4}-10^{-6}$ с), много меньшие, чем время прохождения потока газа через электродный промежуток ($\sim 10^{-1}$ с), приобретали отрицательный электрический заряд, равный $10-10^3$ элементарных зарядов. Такие частицы попадали в электростатическую ловушку, ограниченную приэлектродным падением потенциала, и не могли выйти из разрядного промежутка в направлении потока, а перемещались в радиальном направлении, осаждаясь на стенке реактора. Следовательно, осадок, собираемый за разрядным промежутком вниз по газовому потоку, должен состоять из частиц, формируемых вне области плазмы. Для проверки этого предположения были проведены эксперименты, в которых определялись количество продукта, оседающего на стенке реактора и уходящего вниз по направлению потока.

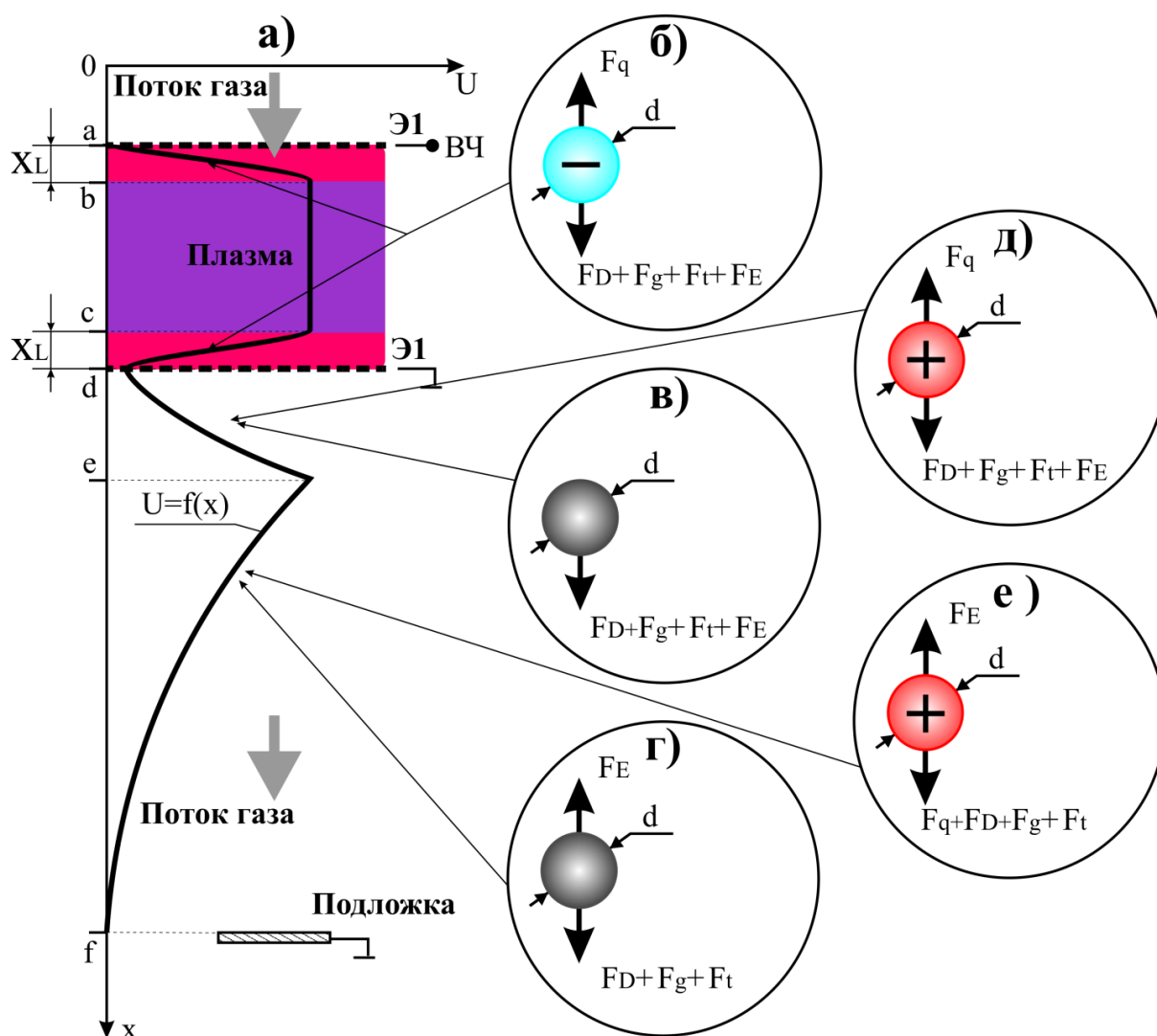


Рис. 8. Схематическое представление распределения электрического потенциала по оси реактора (а); силы, действующие на нейтральную частицу в различных областях реактора (б, в, г); силы, действующие на заряженную частицу вне разрядного промежутка (д, е). Обозначения: U – электрический потенциал; x – продольная 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.

Измерения показали, что количество вещества, собранного вне разрядного промежутка, превышает количество вещества, уходящего на стенку, в 8,7–9,2 раза. Следовательно, можно утверждать, что в диапазоне используемых экспериментальных условий, собираемые на поверхности подложки частицы формировались в пространстве транспортировки реактора.

Задача формирования частиц в пространстве транспортировки была численно промоделирована для исходно электрически нейтральных и заряженных наночастиц. Траектория движения некоторой выделенной j -ой частицы находилась из уравнений движения в координатах Лагранжа (3, 4):

$$\frac{d\vec{r}_j}{dt} = \vec{u}_j \quad (3)$$

$$\frac{\pi}{6} d_j^3 \rho \frac{d\vec{u}_j}{dt} = \sum \vec{F}_j \quad (4)$$

где \vec{r}_j , \vec{u}_j , d_j - радиус-вектор, скорость и диаметр j-ой частицы, ρ - плотность, $\sum \vec{F}_j$ - суперпозиции сил, действующих на частицу.

Исходный минимальный диаметр частиц задавался равным 10 нм. Решение газодинамической части выполнено в специализированном комплексе Ansys Fluent в рамках ламинарной модели течения, дополненной уравнением энергии среды. Решение задачи было реализовано в стационарной постановке в предположении, что частицы не изменяют параметров течения потока в силу малости числа Рейнольдса. Учет влияния неоднородного электрического поля для движущихся частиц выполнялся путем написания и компиляции пользовательских функций, определяющих величину и направление сил, действующих на частицу. В качестве пользовательских функций задавались пондеромоторная и электростатическая силы. Для снижения вычислительной ресурсоемкости расчета был применен метод пакетов в совокупности с алгоритмом О'Рурка (O'Rourke) [3], позволяющим не отслеживать траектории частиц и их пересечения, а стохастически оценивать столкновения.

Результаты численного моделирования размеров исходно электрически нейтральных наночастиц, формируемых в пространстве дрейфа, приведены на Рис. 9. Распределения по размерам коагулированных частиц для разных сечений пространства транспортировки приведены на Рис. 9 (а).

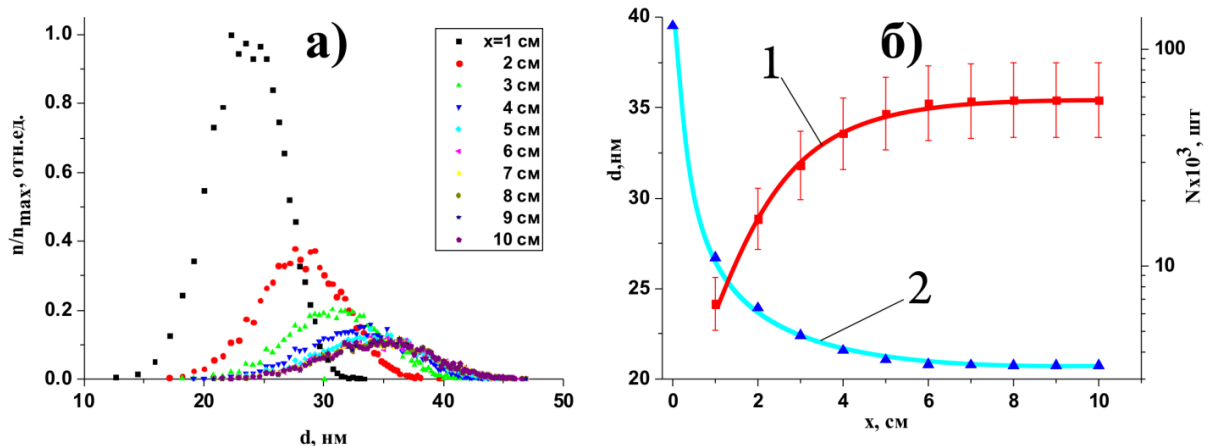


Рис. 9. Распределение частиц по размерам, для разных сечений пространства транспортировки (а). Средний размер частиц, проходящих через сечения пространства транспортировки (кривая 1) и количество пакетов, проходящих через сечения пространства транспортировки (кривая 2) (б). Пакет представлял собой статистическое представление набора 10^3 отдельных частиц.

По мере удаления от области разряда происходило увеличение среднего размера получаемых частиц при одновременном уменьшении их количества. Средний диаметр получающихся в результате коагуляции частиц при заданных условиях не превышал ≈ 35 нм.

Изменение среднего размера частиц и среднеквадратичного отклонения для разных сечений пространства дрейфа приведены на Рис. 9

(б) (кривая 1). Видно, что при превышении расстояния 5 см от разрядного промежутка, средний размер частиц остается неизменным ≈ 35 нм. Для всей расчетной области максимальный размер частиц составляет ≈ 47 нм, минимальный ≈ 13 нм.

График зависимости среднего размера частиц от пройденного пути характеризуется кривой с насыщением, что, вероятнее всего, свидетельствует об обеднении пространства реактора продуктами синтеза. На Рис. 9 (б) (кривая 2) приведена зависимость количества пакетов, проходящих через сечения реактора. 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 и изменения размеров частиц. На основании полученных результатов можно утверждать, что наблюдаемая в эксперименте дисперсия частиц нанометрового диапазона по размерам связана с коагуляцией, обусловленной неоднородностью электрического потенциала в области транспортировки (вне разрядного промежутка). Однако результаты моделирования показали, что формирование сферических частиц микронного размера невозможно из электрически нейтральных наночастиц, а, вероятнее всего, обусловлено присутствием электрически заряженных частиц.

С целью подтверждения этой гипотезы численно моделировалось изменение размера частиц в пространстве дрейфа для случая, когда некоторые из синтезированных частиц, с исходным размером 10 нм, обладали электрическим зарядом (заряд мог быть приобретен частицей в результате химических реакций возбужденных и метастабильных молекул в процессе синтеза или в результате взаимодействия наночастиц с ионом). Результаты моделирования показали, что заряженная частица, синтезированная в области между электродом и максимумом пространственного потенциала U ([d;e] Рис. 8 (а)), попадает в электрическую потенциальную яму глубиной U_0 . При этом устанавливается баланс между действующей на нее электростатической силой и действующими в другом направлении гравитационной, термофоретической, пондеромоторной силами, а также силой увлечения потоком (Рис. 8 (е)). В этом случае наблюдается левитация частицы – она значительное время не может покинуть пределы электрической потенциальной ямы. При этом частица может продолжать испытывать соударения с ускоренными нейтральными частицами, результатом которых является коагуляция. По мере роста частицы, увеличения ее массы и размера, увеличивается гравитационная сила и сила увлечения потоком. Баланс действующих 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 ее 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, глубина потенциальной ямы, скорость потока газа, количество поступающего в реактор реагента, температура газа и др.

На Рис.10 представлены графики зависимости среднего размера сформированных частиц (кривые 1) и времени достижения частицей критического размера (кривые 2) от основных параметров процесса, варьированных относительно базовых значений параметров эксперимента (скорость потока газа, соответствующая суммарному расходу 350 мл/мин, $v_{bas}=16,6$ мм/с, температура газа в области разряда 600 К, температура газа в области подложки 320 К, заряд частицы $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, массовый расход подаваемого в реактор реагента $m_{bas}=8,34 \cdot 10^{-5}$ г/сек).

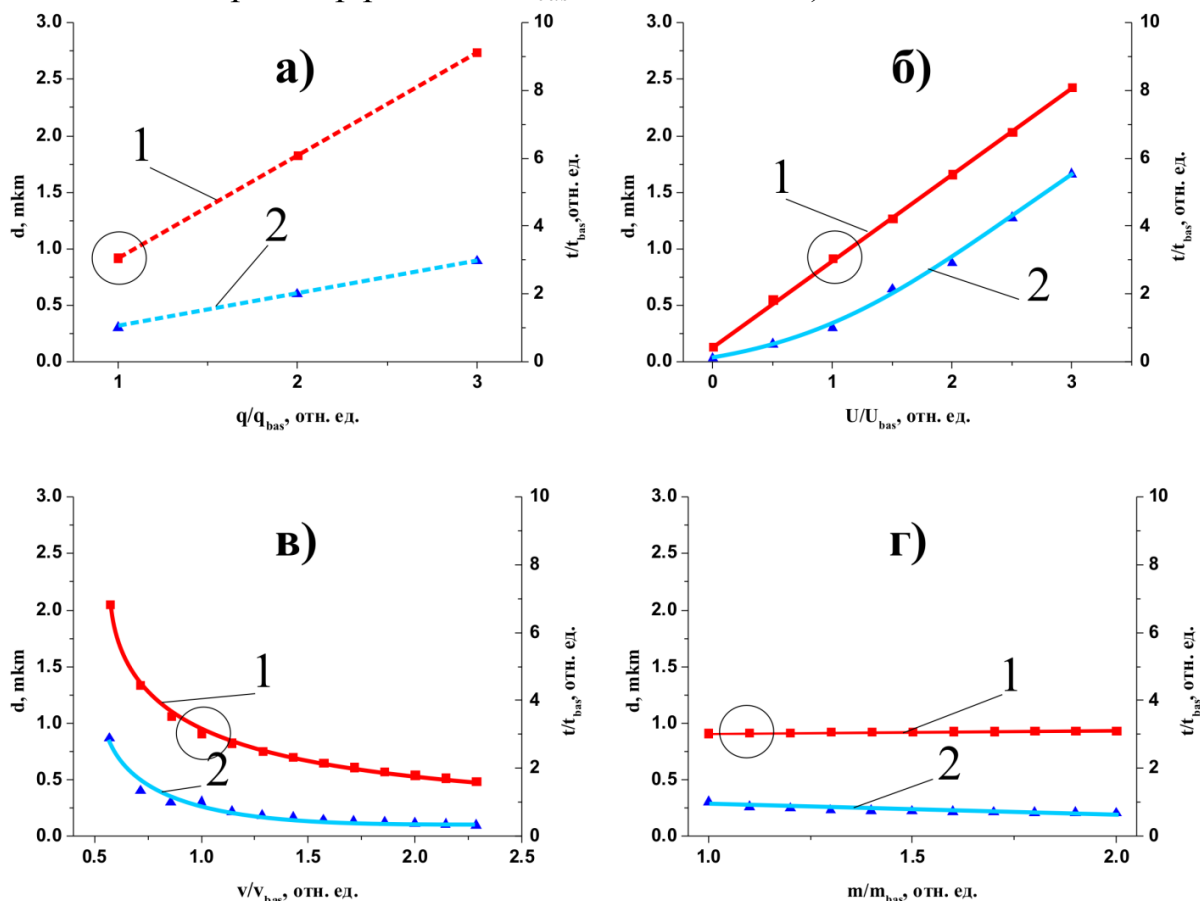


Рис. 10. График зависимости диаметра крупных частиц (кривые 1) и времени (кривые 2) достижения частицей критического размера от заряда (а); глубины электрической потенциальной ямы (б); скорости газового потока (в); массового расхода реагента (г). Значения соответствующие базовым параметрам эксперимента, на графиках выделены окружностью.

Средний размер частиц, полученный в результате численного моделирования при базовых параметрах, близок к размеру крупных частиц, зарегистрированных в эксперименте (~ 1 мкм) (Рис.7 (а), (б)). Результаты подтвердили ожидаемый (электрическая сила прямо пропорциональна напряженности электрического поля и заряду) линейный рост размера частиц от зарядового состояния (Рис. 10 (а) (кривая 1)). При возрастании зарядового состояния исходной частицы до двух

элементарных зарядов, размер получаемой частицы увеличивается вдвое и становится близок к 2 мкм.

Результаты моделирования указывают на линейную зависимость размера частиц от глубины электрической потенциальной ямы (Рис. 10 (б) (кривая 1)). При этом зависимость времени достижения частицей критического размера от глубины электрической потенциальной ямы (Рис. 10 (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.

Зависимости среднего размера частиц и времени достижения критического размера от скорости потока имеют ниспадающий характер (Рис. 10 (в)), определяемый увеличением силы увлечения газовым потоком при возрастании размера частицы. Эта тенденция совпадает с экспериментальными наблюдениями (Рис. 7 (а) v_{bas} , Рис. 7 (б) $v = 0,5 v_{bas}$).

Результаты моделирования показали отсутствие зависимости размера получаемых частиц от массового расхода реагента и слабую зависимость времени достижения частицей критического размера (Рис. 10 (г)). 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. 7 (а) m_{bas} , Рис. 7 (в) $m = 1,5 m_{bas}$).

В результате выполненных исследований экспериментально продемонстрирована возможность синтеза наночастиц в α -режиме ВЧ разряда атмосферного давления в гелии. Разработана физико-математическая модель, описывающая изменение размеров наночастиц. Экспериментально установлено образование наночастицами сферических частиц микронных размеров. Разработана физико-математическая модель, описывающая их формирование в пространстве дрейфа

Глава 4 (Управление размером формируемых микрочастиц) посвящена экспериментальному подтверждению результатов численного моделирования, показывающих зависимость размера формирующихся микрочастиц от характера распределения электрического потенциала вблизи заземленного разрядного электрода.

Результаты моделирования, приведенные в Гл. 3, показывают, что размер формируемых микрочастиц зависит от распределения электрического заряда в пространстве транспортировки реактора. С целью подтверждения теоретических выводов и демонстрации возможности управления размером формируемых микрочастиц была разработана экспериментальная методика, позволяющая исследовать влияние задаваемого распределения электрического потенциала в пространстве

дрейфа на размер и количество формируемых частиц диаметром 0,2–3 мкм. Схема измерений приведена на Рис. 11.

Потенциал в области формирования частиц микрометрового размера варьировался при помощи управляющего электрода (УЭ). Электрод был выполнен в виде тонкостенного кольца диаметром 16 мм, расположенного на 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 его расположения. Переключение потенциалов происходило с помощью электронного ключа (ЭК), управляемого компьютером (РС).

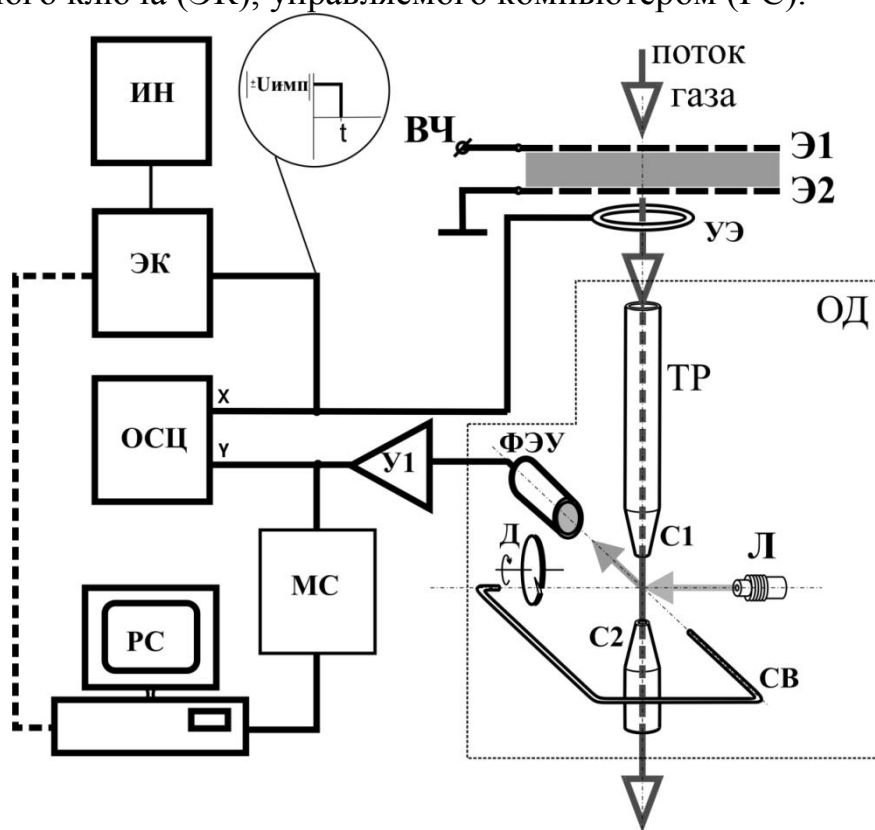


Рис. 11. Схема измерения размера и количества частиц. Обозначения: ИН – источник напряжения; ЭК – электронный ключ; ОСЦ – осциллограф; РС – компьютер; МСС – многоканальный счетчик электрических сигналов; У1 – усилитель; ФЭУ – фотоэлектронный умножитель; УЭ – управляющий электрод; ТР – трубка забора пробы; С1, С2 – входное/выходное газовое сопло системы оптической регистрации частиц; Э1, Э2 – разрядные электроды; ОД – оптический датчик (пунктиром обведены входящие в него элементы).

Сформированные частицы поступали с потоком газа в оптический датчик (ОД). В оптическом датчике на каждую частицу вырабатывался электрический импульс, амплитуда которого была пропорциональна размеру анализируемой частицы. При отсутствии исследуемых частиц в газовом потоке свет попадал на фотоумножитель только в результате его рассеяния деталями конструкции датчика. Если в зондируемый объем попадала частица, то количество рассеянного света увеличивалось во время прохождения частицей зондируемого объема. В результате на выходе фотоумножителя возникал электрический импульс, длительность которого была равна времени пролета частицей зондируемого объема, а амплитуда определялась размером частицы. Сигнал с выхода фотоумножителя поступал на усилитель (У1) и, затем, на вход осциллографа и многоканального счетчика электрических сигналов (МС). Счетчик сигналов фиксировал количество сигналов определенной амплитуды и длительности, поступающих на его вход, данные о которых записывались каждые три секунды в память компьютера. Запись велась по восьми каналам, соответствующим разным диапазонам размеров частиц.

Для выявления взаимосвязи между количеством частиц различного размера на основе полученных экспериментальных данных были рассчитаны линейные коэффициенты корреляции Пирсона (Рис.12).

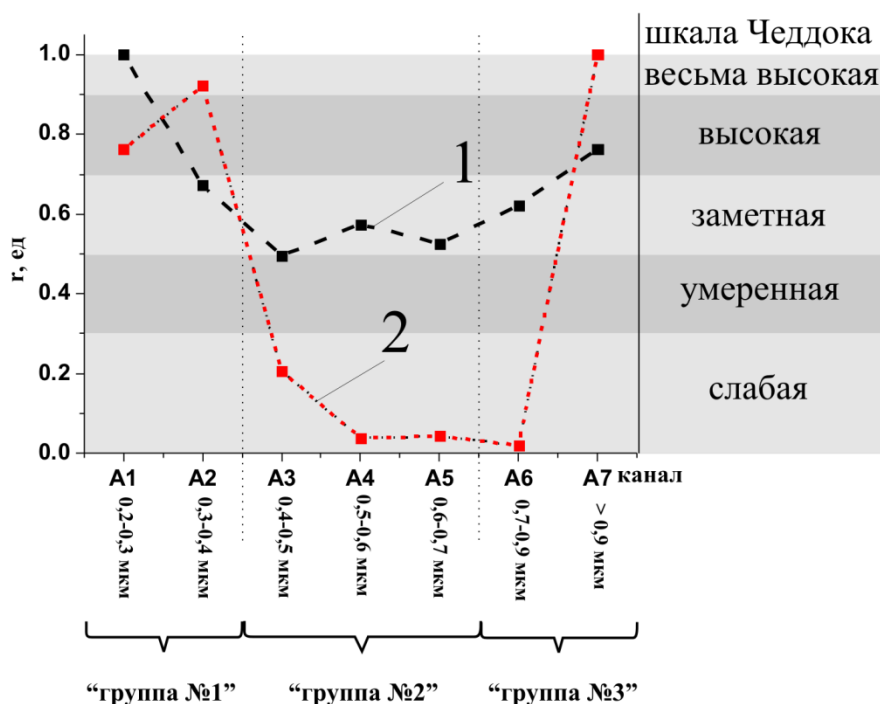


Рис. 12. Коэффициент корреляции Пирсона между количеством сигналов регистрируемых разными каналами (соответственно, между количеством частиц разных диапазонов размеров): 1 – корреляция между каналом A7 (частицы размером > 0,9 мкм), и каналами A1–A7; 2 – корреляция между каналом A1 (частицы размером 0,2 – 0,3 мкм), и каналами A1–A7. На рисунке, справа от графика, приведена шкала Чеддока.

Анализ зависимостей представленных на Рис. 12 позволил сделать следующие выводы:

- 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.

- корреляция количества частиц размера 0,2–0,3 мкм с более крупными «высокая» или «заметная» (Рис. 12 (кривая 1)). Следовательно, можно предположить, что в формировании всех регистрируемых микрочастиц участвуют частицы с размерами 0,2–0,3 мкм;

- коэффициент корреляции для всех диапазонов размеров частиц больше нуля (Рис. 12 (кривые 1, 2)). Значит, изменение количества частиц одного размера не приводит к заметному уменьшению количества частиц другого размера. Формирование крупных частиц не приводит к обеднению газовой фазы частицами размера 0,2–0,3 мкм;

- корреляция количества частиц размера $\geq 0,9$ мкм высока только с количеством частиц размером 0,2–0,4 мкм (Рис. 12 (кривая 2)). В формировании крупных частиц принимают участие лишь наиболее мелкие частицы. Образование частицы размером 0,9 мкм в результате коагуляции частиц размерами 0,4–0,9 мкм маловероятно. Косвенно такой вывод подтверждает морфология поверхности микрометровых частиц (Рис. 7 (с)). Характерный размер неоднородности поверхности частицы составляет примерно 0,2–0,4 мкм.

Зависимость количества частиц групп № 1 и № 3 от напряжения управляющего электрода приведено на Рис 13 (а). При отрицательном смещении на управляющем электроде наблюдается пропорциональный рост частиц, относящихся к обеим группам. Количество «больших» частиц (группа № 3) было примерно в сто раз меньше количества «маленьких» частиц (группа № 1). При положительном смещении на управляющем электроде увеличивается количество «маленьких» частиц при неизменном количестве «больших» (Рис 13 (а)).

Эта ситуация была численно промоделирована с использованием уравнений движения частиц в электрическом поле, возмущаемом управляющим электродом. Результаты численного моделирования (Рис. 13 (б)) свидетельствуют о резком характере зависимости размера частицы от напряжения на управляющем электроде (кривая 1). Рост критического размера был более крутым в случае отрицательных значений напряжения. Зависимость количества частиц критического размера от напряжения управляющего электрода (кривая 2) имеет несимметричный характер. Рост количества частиц происходит только при отрицательных значениях потенциала, а при положительных значениях напряжения количество частиц не изменяется. Такой характер зависимости хорошо согласуется с экспериментально полученными характеристиками (Рис. 13 (а) (кривая 2)).

В рамках численной модели исходное распределение частиц базового размера задавалось случайным образом в прямоугольной области вблизи потенциальной ямы. 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.

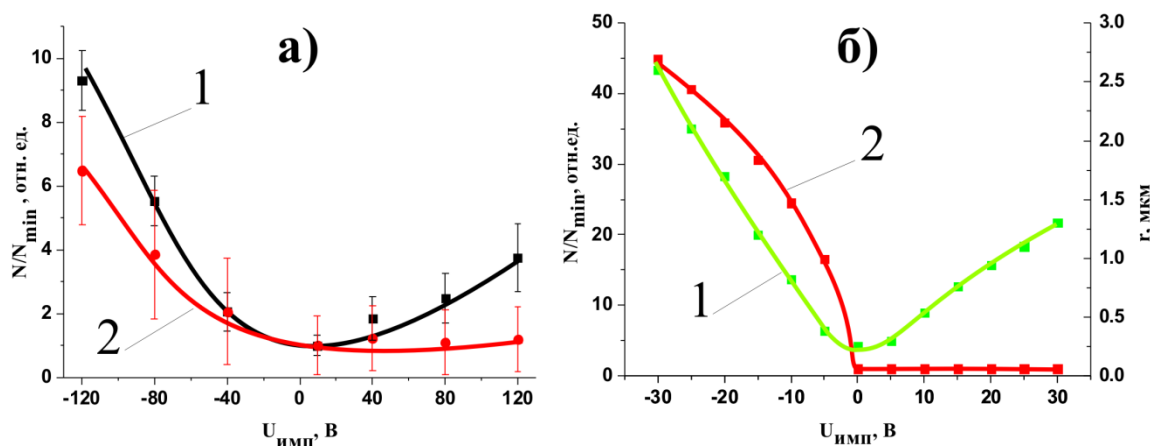


Рис. 13. Экспериментальные зависимости количества частиц групп № 1 (кривая 1) и № 3 (кривая 2) (а), расчетные зависимости размера частицы (кривая 1) и количества частиц критического размера от напряжения на управляющем электроде (кривая 2) (б).

После достижения критического размера, частица покидала потенциальную яму (в направлении потока), и размер ее фиксировался. Большее значение диаметра частицы соответствует большему времени ее нахождения в потенциальной яме. Это время, при прочих равных условиях, увеличивается с ростом ширины и увеличением крутизны потенциальной ямы. В случае положительного напряжения на управляющем электроде распределение потенциала в пространстве реактора формирует локализованную потенциальную яму с крутыми стенками, характеризующуюся меньшей протяженностью по сравнению с потенциальной ямой, создаваемой при отрицательном напряжении на управляющем электроде. Дуализм этих факторов обуславливает разный наклон ветвей графика, изображенного на Рис. 13 (б) (кривая 1).

В рамках численной модели полагалось, что частицы появляются в строго ограниченной геометрической области пространства. Соответственно, количество формируемых частиц критического размера было точно равно числу частиц изначально попавших в геометрический размер потенциальной ямы. Чем шире потенциальная яма, тем больше образовывалось крупных частиц.

В случае положительного напряжения на управляющем электроде распределение потенциала в пространстве реактора формирует потенциальную яму, характеризующуюся меньшей протяженностью по сравнению с потенциальной ямой, образующейся при отрицательном напряжении на управляющем электроде. Ширина потенциальной ямы при положительной полярности напряжения на управляющем электроде не зависит от амплитуды напряжения. Ширина потенциальной ямы при отрицательной полярности напряжения на управляющем электроде

увеличивается с ростом амплитуды напряжения. Соответственно, количество крупных микрочастиц увеличивалось с ростом отрицательного напряжения на управляющем электроде, и не менялось с ростом положительного напряжения Рис. 13 (б) (кривая 2). Реальное распределение исходных частиц в пространстве не известно, но характер зависимости количества больших частиц от напряжения на управляющем электроде, полученного в эксперименте (Рис. 13 (а) (кривая 2)), качественно совпадает с характером зависимости, полученной численным моделированием. Это позволяет сделать вывод о правомерности предложенных модельных представлений.

В результате применения разработанной методики регистрации размера и количества частиц диаметром 0,2–3 мкм, формируемых в условиях заданного распределения электрического потенциала в пространстве дрейфа, показана возможность изменять примерно на порядок количество микронных и субмикронных частиц, изменяя распределение электрического потенциала в пространстве транспортировки.

Глава 5 (Агломерация частиц на поверхности. Агломерация первого типа) посвящена выявлению механизма формирования осадка из наночастиц на поверхности подложки. При экспериментальном изучении закономерностей образования наночастиц диоксида кремния в низкотемпературной плазме атмосферного давления установлены два вида агломерации продуктов синтеза, осаждаемых на поверхности подложки.

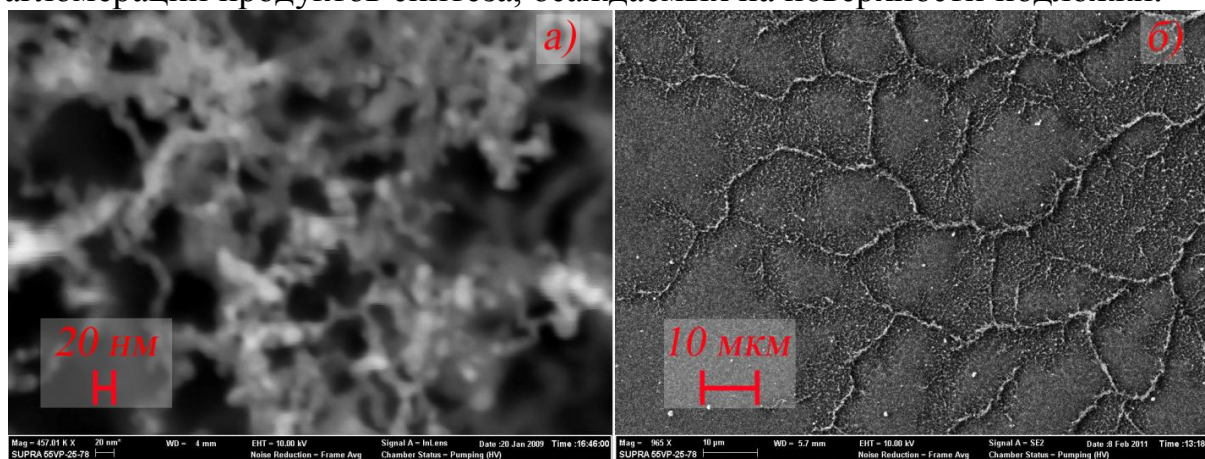


Рис. 14. Иллюстрация вариантов агломерации: цепочки из наночастиц, заполняющие любой объем формируемого покрытия (а); поверхностные двухмерные структуры микрометрового размера (б).

Агломераты первого типа представляли собой цепочки, состоящие из отдельных наночастиц (Рис.14 (а)). Длина цепочек достигала сотен нанометров. Произвольный объем сформированного на поверхности подложек осадка представлял собой совокупность таких спутанных цепочек различной длины.

Агломерация второго типа проявлялась в формировании наночастицами двухмерных структур случайной конфигурации, имеющих

характерные размеры в микрометровом диапазоне (Рис. 14 (б)). Такие агломераты, в свою очередь, состояли из массивов пересекающихся между собой цепочек наночастиц.

С целью выявления механизма образования агломератов первого типа была разработана физико-математическая модель и выполнено численное моделирование процесса. Математическая модель формирования осадка основана на решении уравнения движения заряженных и нейтральных наночастиц в области транспортировки. 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, во втором – в наночастице индуцировался заряд, описываемый диполем со случайным направлением дипольного момента.

Движение заряженных частиц в потенциальном поле моделировалось методом Монте-Карло, используя эмпирические потенциалы взаимодействия Леннарда-Джонса (5), Кулона (6) и Штокмайера (7):

$$U_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (5)$$

$$U_K = k \frac{q}{r}, \quad (6)$$

$$U_{Sh}(r, \theta_a, \theta_b, \phi) = \varepsilon \left\{ 4 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] - \mu^2 g(\theta_a, \theta_b, \phi) \left(\frac{\sigma}{r} \right)^3 \right\}, \quad (7)$$

где r – расстояние между взаимодействующими частицами, ε – энергия связи, σ – характерное расстояние достижения равновесного состояния, k – коэффициент пропорциональности, q – заряд, 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.

На малых расстояниях (вблизи плоскости осаждения) взаимодействие наночастиц имеет Ван-дер-Ваальсовский характер, что обуславливает «слипание» частиц в цепочки. В пространстве транспортировки характер движения заряженных наночастиц определяется далекодействующим кулоновским взаимодействием. Была решена система уравнений движения для каждой частицы как множества материальных точек с конечной массой в потенциальном электрическом поле (8):

$$m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} = \sum_{j=1}^{N_k} F_{ij} - \alpha_i m_i \frac{dx_i}{dt} \quad (8)$$

где x_i – положение i -ой частицы, m_i – её масса, α_i – коэффициент, определяющий силу вязкого трения в среде, $\sum_{j=1}^{N_k} F_{ij}$ – суперпозиция сил, действующая на некоторую частицу i со стороны остальных j .

Учет взаимной ориентации диполей дополняет систему (8) задачей поиска минимума потенциальной энергии их взаимодействия на каждом временном шаге (9):

$$\min_p \sum_j U_D, \quad (9)$$

где p – дипольный момент i частицы, U_D – потенциальная энергия дипольного взаимодействия.

Визуализация результатов численного моделирования формирования осадка из наночастиц представлена на Рис 15. На изображениях приведены мгновенные поперечные срезы осадка для трех значений времени, показывающие 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. Варьировались зарядовое состояние поступающих на подложку наночастиц, скорость газового потока, угловое распределение скоростей наночастиц.

Результаты моделирования свидетельствовали о том, что электрический заряд, приобретаемый наночастицами, не является ответственным за образование структуры, состоящей из пересекающихся цепочек наночастиц. Образующиеся цепочки из наночастиц приобретали ориентацию в осадке, совпадающую с направлением движения потока газа, определяющего преимущественное направление скорости наночастиц. При этом характер агломерации наночастиц также сохранялся. 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 наночастиц, приблизительно совпадающая с направлением скорости потока газа.

Для качественного сравнительного анализа полученных результатов был введен безразмерный параметр S – плотность заполнения. Величина S

определялось как отношение объема, занимаемого частицами, формирующими агломерат, к общему объему получаемого покрытия: $S = N \cdot V_0 / V$, где N – общее количество частиц в формируемом покрытии, V_0 – объем одной частицы, V – объем полученного осадка.

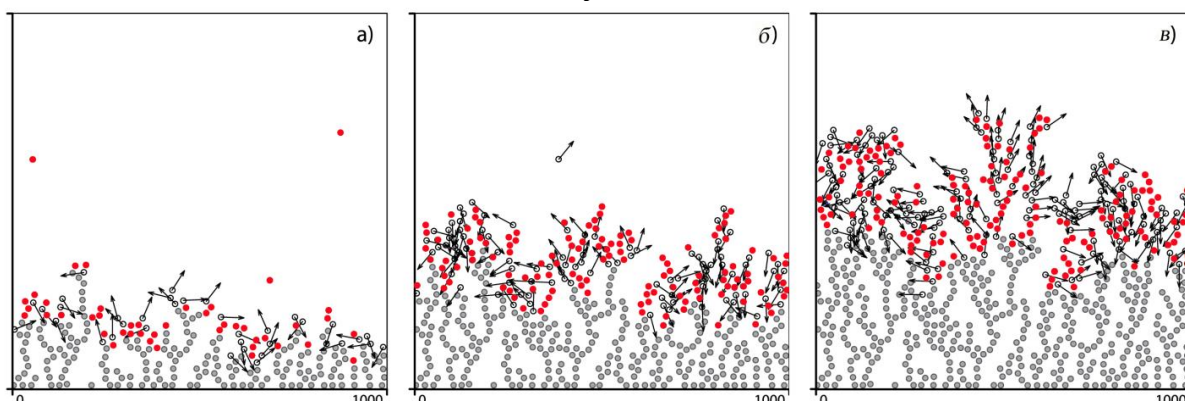


Рис.15. Результаты моделирования процесса формирования цепочками наночастиц осадка на поверхности проводящей подложки для различных моментов времени: (а) 0,083 с; (б) 0,33 с; (в) 0,66 с. Скорость газового потока 1 см/с. Красные кружки – наночастицы, обладающие электрическим зарядом. Белые кружки со стрелкой – нейтральные наночастицы, обладающие дипольным моментом. Серые кружки – частицы, потерявшие электрический заряд. Стрелками показано направление дипольного момента.

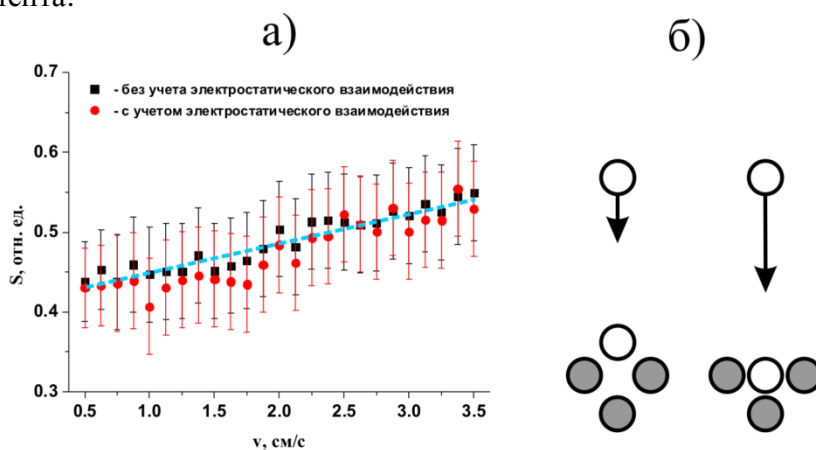


Рис. 16. Зависимость плотности заполнения от величины скорости частиц с электродинамическим взаимодействием и без взаимодействия (а). Пунктирной линией показан тренд изменения плотности заполнения. Схема проникновения частиц вглубь покрытия (б).

На Рис. 16 (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. 16 (б)).

В результате выполненных исследований впервые обнаружены два типа агломерации наночастиц на подложке. Показано, что 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.

Глава 6 (Агломерация частиц на поверхности. Агломерация второго типа) посвящена выяснению механизма формирования на поверхности подложки структур микрометрового размера из массива осадка наночастиц.

Результаты экспериментальных исследований показали, что получаемый на поверхности подложек осадок состоял из наночастиц, образующих на поверхности подложки агломераты, состоящие из пересекающихся цепочек. Массив таких цепочек образовывал поверхностные структуры, имеющие характерные размеры в микрометровом диапазоне (Рис. 17 (а), (б)). Вблизи таких агломератов наблюдались области, характеризующиеся обеднением поверхности продуктами синтеза (выделенная область на рис.17 (в)).

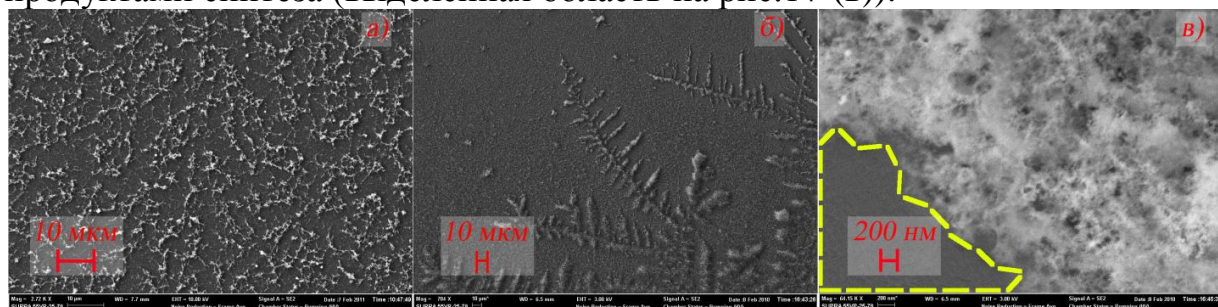


Рис. 17. Изображения поверхности подложки с осажденным материалом синтеза, полученные с помощью СЭМ, при различном разрешении.

Сформированные на поверхности подложки агломераты микрометровых размеров можно условно описать как двумерные образования случайной конфигурации. Было показано, что в определенном диапазоне масштабов формируемые структуры проявляли свойства аффинного самоподобия, т.е. часть объекта была подобна целому объекту после масштабирования. Данное предположение позволяет говорить об объекте как о фрактале. Кроме того, плотность структур уменьшалась с ростом их размера, что характерно для всех фракталов. Размерность Хаусдорфа-Безинковича [4] формируемых структур нелинейно зависела от параметров осаждения.

Характер неоднородности формируемого осадка, динамика его изменения, связанная с параметрами осаждения и обнаружение классических фрактальных кластеров (Рис. 17 (б)) свидетельствовали о процессах интенсивной миграции синтезируемого вещества вдоль поверхности подложки. Эксперименты по осаждению наночастиц на поверхности образцов, характеризующихся специально созданной поверхностной неоднородностью потенциального электрического профиля, выявили электростатический характер процесса формирования рельефа. В этой связи, сделано предположение о том, что переход от процесса формирования агломератов первого типа к процессу формирования агломератов второго типа связан с переносом заряда

ионами и наночастицами из области синтеза на подложку, а также ростом величины электрического заряда на поверхности осадка вследствие значительного увеличения времени стекания заряда на подложку с ростом толщины осадка.

Описание процессов массопереноса на поверхности проведено с помощью разработанной физической модели, сущность которой состояла в следующем. На подложке *1* (Рис. 18 (а–г)) формируется осадок 2-3 из массива перепутанных между собой цепочек, состоящих из наночастиц. Так как осадок обладал плохой электропроводностью, зарядовое состояние его по толщине неоднородно. Упрощенно можно представить, что поверхность осадка 3 заряжена и отделена от подложки слоем непроводящего материала 2. На первом этапе в некоторой локальной области 4 поверхности формируемого из наночастиц осадка происходит электрический пробой. Под пробоем подразумевалось бесконечно быстрое (относительно любых других рассматриваемых процессов) образование проводящего канала 5 между заряженной поверхностью 3 и подложкой 1. Критерием пробоя служило достижение, в рассматриваемой локальной области поверхности осадка, величиной дисперсии потенциала некоторого критического значения в момент времени t_c (10):

$$\left| -\frac{\partial U}{\partial H} \right|_{t_c} > E_c, \quad (10)$$

где U – электрический потенциал вдоль поверхности осадка, H – толщина осадка, E_c – некоторое критическое значение напряженности поля. Вследствие высокой проводимости канала 5, его потенциал близок к потенциалу подложки 1. В результате на поверхности осадка в области 6 вблизи канала возникает направленное вдоль подложки электрическое поле, обусловленное разностью потенциалов между высокопроводящим каналом и слабо проводящим заряженным поверхностным слоем покрытия.

Пробой в области 6 приводит к увеличению длины высокопроводящего канала 7 вдоль поверхности. Развитие пробоя во времени приводит к увеличению геометрических размеров проводящего канала вдоль поверхности, как правило, характеризующегося значительной разветвленностью. 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.

Следующий этап включает в себя перестройку поверхности осадка. Напряженность электрического поля вблизи сформированного поверхностного канала становится ниже некоторого критического значения, при котором возможно развитие пробоя. Однако можно предположить, что, тем не менее, эта напряженность поля обуславливает электростатические силы, способные разорвать цепочки наночастиц, формирующие массив осадка.

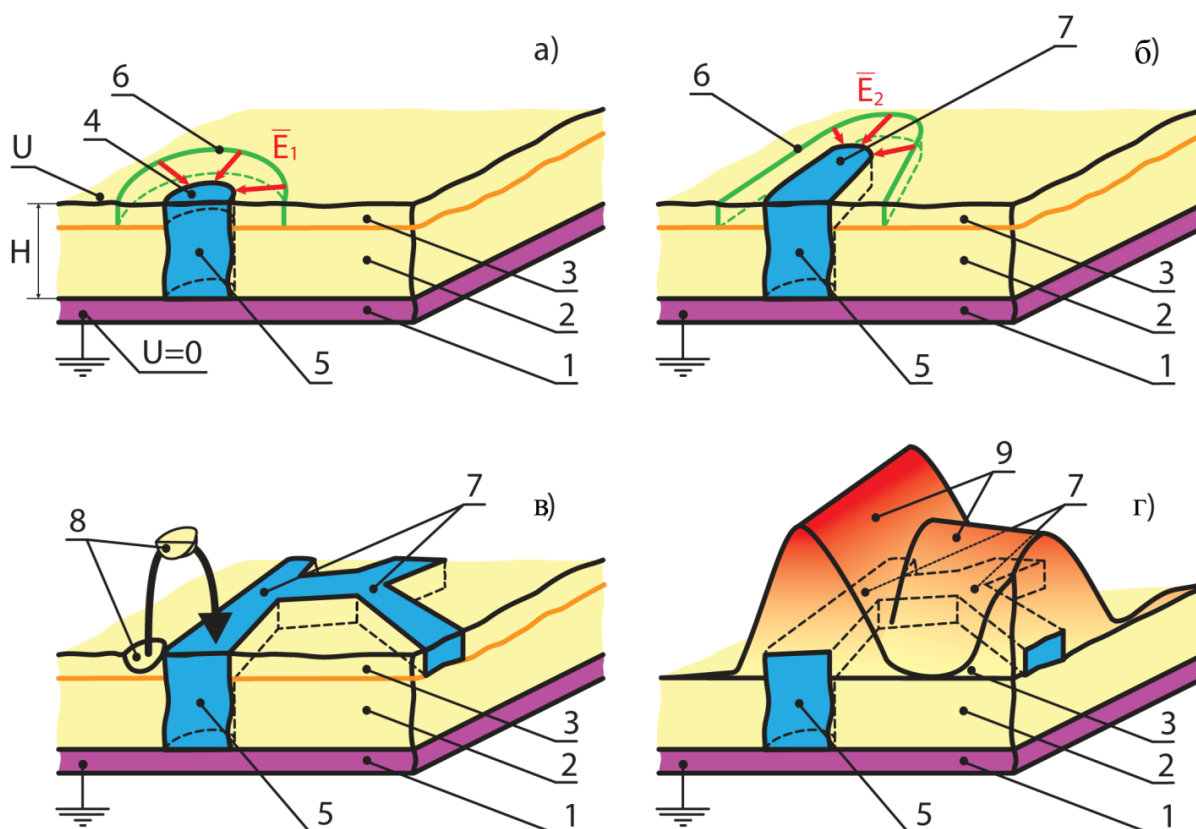


Рис. 18. Этапы формирования рельефа осадка на поверхности образца. Обозначения: 1 – подложка; 2, 3 – массив осаждаемого материала; 3 – электрически заряженная поверхность осадка; 4 – локальная область поверхности в которой происходит электрический пробой массива осадка; 5 – проводящий канал пробоя; 6 – 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»; U – потенциал в локальной области поверхности осадка; H – толщина осадка; E_1 , E_2 – напряженность приповерхностного электрического поля, $E_1 < E_2$.

Перестройка поверхности рассматривалась как перенос частей заряженных цепочек непосредственно в область проводящего канала из близлежащих областей поверхности осадка 8 (Рис. 18 (г)). 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 формируется 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, что значительно меньше времени протекания любых других процессов переноса. Это позволило 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.

Для описания развития процесса электрических пробоев были использованы модели диффузионно-ограниченной агрегации (ДОА) [5] и модель кластер-кластерной агрегации [6]. Эти модели позволили описать геометрию формируемого поверхностного канала как фрактальный кластер [7], развивающийся из иницирующего центра, в роли которого выступала область поверхности осадка, в которой произошел электрический пробой.

Рост поверхностного канала рассматривался как стационарный процесс увеличения его длины в случайном направлении в результате присоединения к нему элементов конечного фиксированного размера. В качестве характеристики кластера использован параметр $Z(r)$ - плотность заполнения поверхности каналами. Развитие системы каналов описывается уравнением Лапласа (11):

$$\Delta Z = 0 \quad (11)$$

Уравнение дополняется граничным условием, определяющим скорость роста границы кластера. Рост кластера идет с его выступающих частей границы кластера, поэтому граничное условие задается в виде (12):

$$v = an\nabla Z \quad (12)$$

v - скорость роста границы кластера, a - числовой коэффициент, n - единичный вектор, направленный перпендикулярно границе.

Результаты моделирования развития проводящих каналов для случаев единичного и множественного пробоя формируемого осадка приведены на Рис. 19 (а), Рис. 20 (а), (б). Изображения поверхности осадка, сформированного из наночастиц диоксида кремния, полученные с помощью СЭМ, приведены на Рис 19 (б), Рис. 20 (в).

Для описания процесса перестройки поверхности с использованием результатов первой части задачи моделирования рассматривались цепочки, состоящие из отдельных наночастиц, некоторое количество которых имело электрический заряд. Совокупность таких цепочек различной длины заполняет любой выделенный микрообъем сформированного осадка. Рассматривалась δ окрестность пробойного канала. На заряд q_i каждой цепочки в окрестности канала действовала сила, определяемая напряженностью электрического поля в данной окрестности. Под действием этой силы происходил разрыв цепочки и перенос оторванной части в зону пробоя. В результате происходило 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.

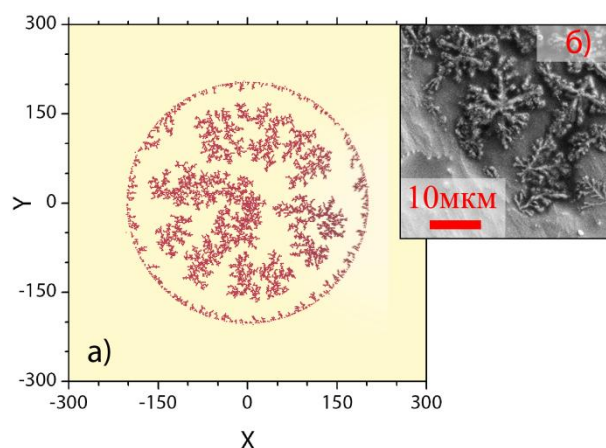


Рис. 19. Результаты моделирования развития процесса единичного электрического пробоя формируемого покрытия методом ДОО (а). Пример СЭМ изображения поверхности осадка, сформированного из наночастиц диоксида кремния (б).

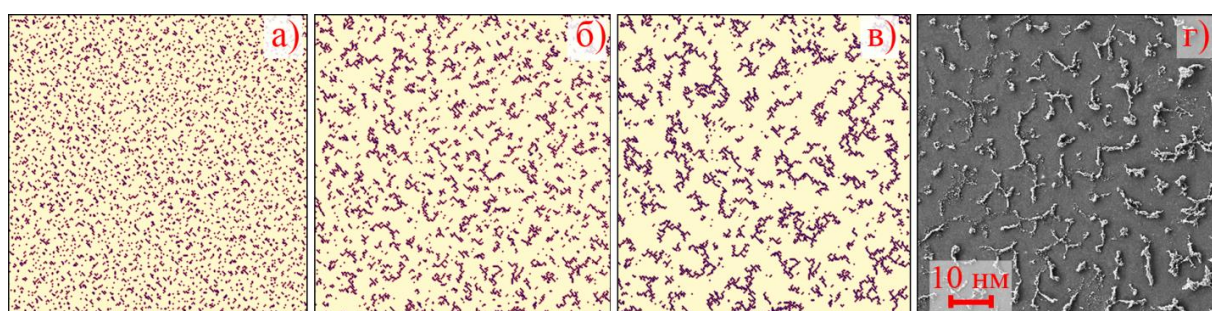


Рис. 20. Результаты моделирования развития во времени процесса множественного электрического пробоя формируемого покрытия методом клеточной кластер-кластер агрегации (а, б, в). Пример изображения, полученного с помощью СЭМ, поверхности осадка, сформированного из наночастиц диоксида кремния (г).

Совокупность указанных изменений электрических потенциалов можно рассматривать как процесс сглаживания потенциального профиля осадка. Задача стока зарядов и сглаживания профиля электрического потенциала была решена методом линейной регрессии в δ окрестности канала. На Рис. 21 (а) представлены исходный (пробойный) и сглаженный в результате перестройки поверхности профили электрического потенциала осадка. Соответствующие результаты моделирования модификации геометрического профиля формируемого осадка представлены на Рис. 21 (б).

Показано, что в области электрического пробоя геометрический профиль формируемого осадка модифицируется. В области канала электрического пробоя наблюдается увеличение высоты профиля. Подобное изменение геометрического профиля покрытия одновременно происходит по всей длине пробойных каналов.

Можно утверждать, что при сформированном 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.

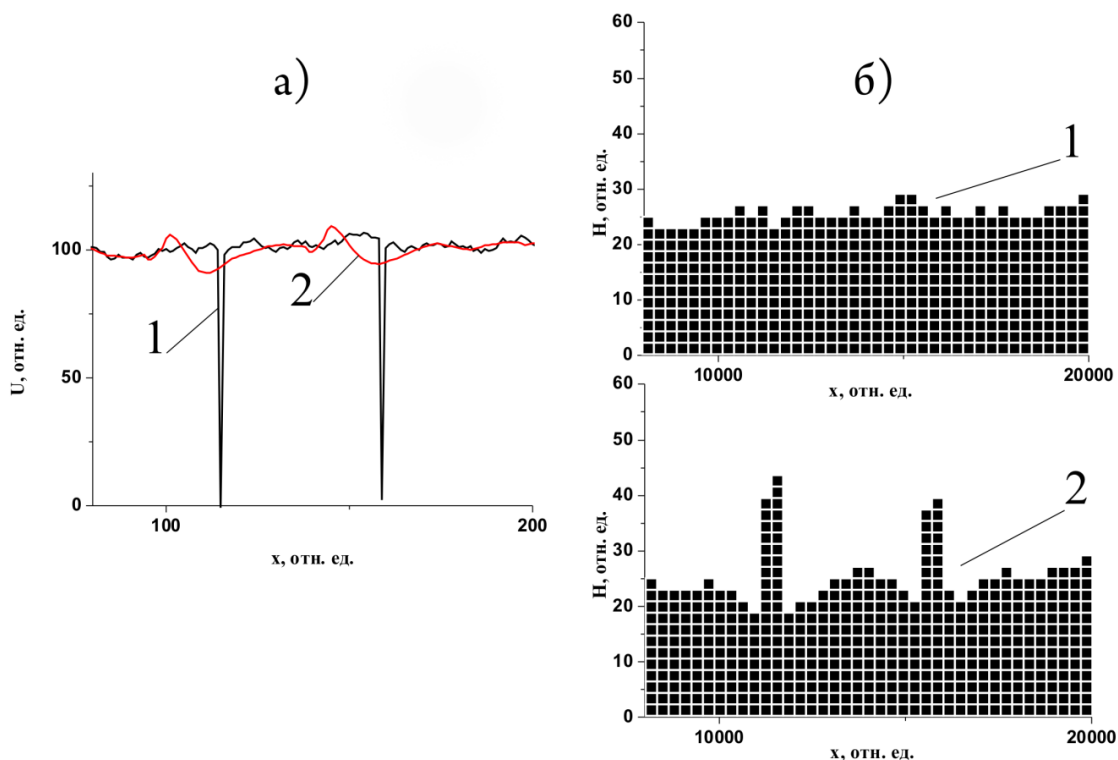


Рис. 21. Профиль электрического потенциала в окрестности точки пробоя (а). 1 – окрестность электрической потенциальной ямы; 2 – сглаженный электрический потенциал. Геометрический профиль толщины осажденного материала (б). 1 – исходный, невозмущенный профиль осадка; 2 – модифицированный профиль.

Применение разработанных физико-математических моделей агломерации наночастиц на поверхности подложки позволило показать, что характер рельефа поверхности осадка, образованного наночастицами на подложке, обусловлен процессами перемещения заряженных наночастиц под действием электростатических сил, возникающих из-за неоднородностей формируемого поверхностного электрического потенциала

Общее заключение и выводы. Все данные, полученные в рамках диссертационной работы, являются новыми. Представленные экспериментальные и теоретические исследования позволяют комплексно рассмотреть 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 разработки нового плазмохимического оборудования используемого не только для синтеза нанообъектов, но и для нанесения покрытий и плазмохимического травления. Полученные результаты могут использоваться при выборе геометрии реакторов плазмохимических установок, конфигурации электрических полей, параметров технологического процесса, таких как расходы газов, скорости потоков, время 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, как объяснить ранее полученные результаты, так 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 заряда 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 методики 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 двумерных 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.

Цитируемая литература

1. Korzec, D. Determination of metastable atom concentration by use of electrostatic probe technique / D. Korzec, M. R. Talukder, M. Kando // *Sci. Technol. Adv. Mater.* — 2001. — Vol. 2. — Iss. 3–4. — P. 595.
2. Каган, Ю. М. Об определении параметров плазмы с помощью цилиндрического зонда / Ю. М. Каган, В. И. Перель, П. О. Рипатти // *Вестник ЛГУ.* — 1955. — Т. 8. — С. 129.
3. O'Rourke, P. J. Collective Drop Effects on Vaporizing Liquid Sprays: PhD dissertation / O'Rourke Peter John — Princeton, New Jersey, 1981. — 320 p.
4. Федер, Е. Фракталы / Е. Федер. — М.: Мир, 1991. — 254 с.
5. Witten, T. A. Diffusion-limited aggregation as a kinetical critical phenomena / T. A. Witten, L. M. Sander // *Phys. Rev. Lett.* — 1981. — Vol. 47. — Iss. 19. — P. 1400.
6. Niemeyer, L. Fractal dimension of dielectric breakdown / L. Niemeyer, L. Pietronero, H. J. Wiesmann // *Phys. Rev. Lett.* — 1984. — Vol. 52. — Iss. 12. — P. 1033.
7. Смирнов, Б. М. Фрактальные кластеры / Б. М. Смирнов // *УФН.* — 1986. — Т. 149. — Вып. 2. — С. 177.

Основные публикации

1. 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.
2. Alexandrov, S. E. Atmospheric pressure plasma enhanced CVD of Fe nanoparticles / S. E. Alexandrov, I. V. Kretusheva, M. V. Mishin // *ECS Transactions.* — 2009. — Vol. 25. — Iss. 8. — С. 943.
3. 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. Yasenovets // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. — 2011. — Vol. 11. — №. 9. — С. 7969.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. Замотин, К. Ю. Моделирование дефектов покрытия тонких слоев наноматериала / К. Ю. Замотин, М. В. Мишин // *Научно-технические ведомости СПбГПУ*. — 2014. — 4(207). — С. 166.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. Mishin, M. V. A computational view on vapour phase coagulation of nanoparticles synthesized by atmospheric pressure PECVD / M. V. Mishin, K. Y. Zamotin, V. S. Protopopova, A. A. Uvarov, L.A. Filatov, M. V. Baryshnikova, I. K. Boricheva, S. E. Alexandrov // *Phys. Status Solidi C* (2015), DOI 10.1002/pssc.201510044.