

*На правах рукописи*



КРЕТУШЕВА Ирина Васильевна

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ В ВЫСОКОЧАСТОТНОМ  
РАЗРЯДЕ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ**

Специальность: 05.27.06 - Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Санкт-Петербург - 2013

Работа выполнена на кафедре «Физико-химия и технологии микросистемной техники» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

Научный руководитель

**Александров Сергей Евгеньевич**

доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты

**Конников Самуил Гришевич**

член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук, профессор по кафедре физики твердого тела, руководитель центра коллективного пользования на базе федерального государственного бюджетного учреждения науки «Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН»

**Соловьёв Юрий Владимирович**

кандидат технических наук, начальник отдела планарных технологий ЗАО «Светлана-Рост»

Ведущая организация

**ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», г.Санкт-Петербург.**

Защита состоится «29» мая 2014г. в 16-00 часов на заседании совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание степени доктора наук Д 212.229.02 на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу: 195251, г.Санкт-Петербург, Политехническая ул. 29.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

Замечания и отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять на имя ученого секретаря диссертационного совета Д 212.229.02 по адресу: 195251, г.Санкт-Петербург, Политехническая ул. 29, Санкт-Петербургский государственный политехнический университет. Справки по тел.: (812)552-61-71; e-mail: max@mail.spbstu.ru

Автореферат разослан «25» апреля 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.229.02  
кандидат физико-математических наук, доцент



. Мишин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы и степень её разработанности.** Порошкообразные материалы с нанометровыми размерами частиц обладают уникальными свойствами и уже в настоящее время находят широкое применение в качестве компонентов композиционных материалов и наноструктурированных покрытий различного функционального назначения, составных частей высокоэффективных топлив, медицинских средств и т.д.

Среди различных методов получения нанопорошков особый интерес представляют процессы химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ), так как по сравнению с физическими методами синтеза в этом случае можно ожидать минимизации отклонений состава получаемого продукта от стехиометрического. Плазмоактивированные процессы ХОГФ, основанные на использовании низкотемпературной плазмы для активации химических превращений, характеризуются высокой полнотой использования реагентов для получения целевого продукта. Получение неравновесной низкотемпературной плазмы легко достигается путем создания электрических разрядов в газах при пониженном давлении, однако при этом необходимо использовать дорогостоящее вакуумное оборудование.

Плазмохимические технологии, основанные на использовании низкотемпературной плазмы атмосферного давления, начали активно разрабатываться в мире около 15 лет назад. Именно с этого момента времени наблюдается экспоненциальный рост количества публикаций, посвященных низкотемпературной плазме, создаваемой при атмосферном давлении. Большинство таких источников плазмы отличается простотой и сравнительно низкими эксплуатационными затратами. Важной особенностью плазмохимических процессов, протекающих при атмосферном давлении, являются приблизительно на три порядка более высокие парциальные давления реагентов по сравнению с процессами, осуществляемыми при пониженных давлениях, что позволяет ожидать более высоких скоростей протекания химических реакций. Это обстоятельство делает их особенно привлекательными для процессов получения порошкообразных материалов, основанных на гомогенном протекании химических реакций.

Низкотемпературные плазмохимические процессы получения нанопорошков остаются мало исследованными, в нескольких опубликованных

работах демонстрируется лишь принципиальная возможность их практической реализации, а сведения не только об основных закономерностях протекания таких процессов, но основных характеристиках создаваемой низкотемпературной плазмы полностью отсутствуют.

В этой связи представляется актуальным выполнение исследований основных закономерностей плазмохимического синтеза нанопорошков, основанного на использовании низкотемпературной плазмы, создаваемой с помощью высокочастотных (ВЧ) разрядов в газах при атмосферном давлении, с целью создания новой технологии получения наночастиц.

**Цель данной** работы состоит в установлении экспериментальным путем основных характеристик ВЧ разряда, создаваемого в проточном газовом реакторе при атмосферном давлении, и выявление основных закономерностей плазмохимического синтеза в нем нанопорошков.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- на основе аналитического обзора литературы выбрать тип источника низкотемпературной плазмы, наиболее подходящий для синтеза нанопорошков;
- разработать и экспериментально исследовать несколько источников низкотемпературной плазмы, пригодных для синтеза нанопорошковых материалов, определить режимы их устойчивой работы и характеристики создаваемой плазмы;
- разработать конструкции реакторов и создать технологическую установку для экспериментального исследования характеристик низкотемпературной плазмы и процесса получения наночастиц в разряде атмосферного давления;
- изучить основные закономерности процесса синтеза нанопорошков в реакторе с коаксиальным расположением электродов;
- изучить основные закономерности процесса синтеза нанопорошков в реакторе с плоскопараллельным расположением электродов;
- изучить влияние технологических параметров процесса синтеза на морфологию осадков, образованных наночастицами.

**Объектами исследования** являлись:

- ВЧ разряд, создаваемый в различных газовых средах (гелий, смеси гелия с аргоном, аргон) при атмосферном давлении;
- процессы плазмохимического синтеза нанопорошков, основанные на использовании ВЧ разряда, создаваемого в газовых смесях при атмосферном давлении;

– наночастицы, полученные в плазме ВЧ разряда атмосферного давления с использованием пентакарбонила железа и тетраэтоксисилана в качестве реагентов.

**Методы** исследования, применявшиеся в работе:

- экспериментальные методы исследования кинетических закономерностей плазмохимических процессов;
- растровая электронная микроскопия;
- метод статического анализа растровых изображений поверхности при помощи программного обеспечения Gwyddion 2.19;
- Фурье ИК- спектроскопия;
- Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- оптическая эмиссионная спектроскопия.

**Достоверность результатов исследования** достигалась за счет комплексного подхода как к исследованию характеристик ВЧ разрядов, создаваемых в различных конфигурациях электродов, так и изучению закономерностей процессов синтеза наночастиц, использования современного аналитического оборудования и методов статистической обработки полученных данных, а также хорошей повторяемостью результатов.

**Научная новизна** результатов работы:

1. Впервые на основе результатов экспериментальных исследований установлены два режима горения ВЧ разряда при атмосферном давлении: слаботочный  $\alpha$ -режим, характеризующийся низкими температурами нейтральной компоненты (300-350 К), и сильноточный  $\gamma$ -режим, обеспечивающий повышение этой температуры до 1200 К. Предложена эмпирическая модель процессов, происходящих в разрядном промежутке в обоих режимах.

2. Исследованы различные конструкции электродов с точки зрения их возможного использования для синтеза наночастиц, в результате чего показано, что плоскопараллельные перфорированные электроды, имеющие на поверхности электроизолирующие покрытия, обеспечивают не только стабильное горение ВЧ разряда в среде гелия и его смесях, но и чистом аргоне при атмосферном давлении.

3. Изучены основные закономерности процесса образования нанопорошков железа в реакторе с коаксиальной конструкцией электродов. Показано, что степень превращения реагента приближается к 100 % уже в  $\alpha$ -режиме ВЧ разряда. Установлено, что скорость образования наночастиц приблизительно на порядок выше при горении разряда в  $\gamma$ -режиме, а размер

получаемых наночастиц находится в интервале 10-60 нм и в основном определяется парциальным давлением реагента.

4. Исследованы основные закономерности процесса образования нанопорошков диоксида кремния в реакторе с плоскопараллельной конструкцией сетчатых электродов. Установлено, что при линейных скоростях потока до 5 см/с степень превращения реагента (ТЭОС) находится в интервале значений 80-90 % и незначительно растет с увеличением среднего времени пребывания в области разряда, ростом поглощаемой ВЧ мощности и уменьшением парциального давления ТЭОС, а средний размер образующихся наночастиц  $\text{SiO}_2$  прежде всего определяется концентрацией высокореакционных радикалов и временем их совместного пребывания в области ВЧ разряда.

5. Впервые установлены несколько различных типов агломерации наночастиц, синтезированных в реакторе с плоскопараллельной конструкцией сетчатых электродов. Разработана эмпирическая модель, удовлетворительно описывающая механизм формирования фрактальных структур наночастицами, осаждаемыми на поверхности проводящих подложек. Модель учитывает изменение зарядового состояния поверхности осадка в результате переноса на нее электрического заряда наночастицами, а также возникновение неоднородности электрического потенциала поверхности осадка в результате электрических пробоев, обуславливающей перемещение заряженных наночастиц по поверхности и перестройку ее рельефа под действием возникающих электростатических сил.

6. Исследованы основные закономерности процесса образования нанопорошков диоксида кремния в реакторе с плоскопараллельной конструкцией перфорированных электродов с электроизолирующим покрытием, позволяющей получать тлеющие разряды ( $\alpha$ -режим горения разряда) в среде аргона. Закономерности синтеза наночастиц диоксида кремния из ТЭОС при использовании, как гелия, так и аргона имеют общий характер. Наиболее вероятно, что получение наночастиц с размерами в интервале 100-150 нм происходит в области горения разряда, однако по мере перемещения потоком газов за пределами области плазмы они агломерируют. Размер образующихся агломератов преимущественно определяется временем одновременного пребывания наночастиц в движущемся потоке газа. Увеличение размера наночастиц от 40-100 нм в случае использования сетчатых электродов до 100-150 нм при использовании перфорированных электродов, вероятнее всего, обусловлено увеличением времени пребывания реакционной газовой среды в области горения разряда вследствие турбуленции потока.

### **Теоретическая и практическая ценность работы:**

1. Впервые получены сведения об основных характеристиках ВЧ разряда, создаваемого в газовых смесях на основе гелия и его смесях с реагентами при атмосферном давлении при различных конфигурациях электродов, а также об основных закономерностях синтеза в нем наночастиц.

2. Разработаны модельные представления, удовлетворительно описывающие механизм самопроизвольного формирования наночастицами упорядоченных фрактальных структур разной размерности на поверхности подложки.

3. Результаты экспериментального исследования процессов синтеза наночастиц в реакторах с различной конфигурацией и типом электродов позволили разработать конструкцию, основанную на использовании перфорированных электродов с электроизолирующим покрытием и обеспечивающую возможность синтеза наночастиц в среде не только гелия, но и аргона.

4. Установленные закономерности процессов синтеза наночастиц в низкотемпературной плазме, создаваемой в газовых смесях на основе гелия и аргона с помощью ВЧ разряда при атмосферном давлении, представляют собой основу для разработки технологических процессов.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты исследования основных характеристик ВЧ разрядов, создаваемых в газовых смесях на основе гелия при атмосферном давлении и различных конфигурациях электродов, свидетельствующие о наличии двух режимов горения разряда: слабotoчного  $\alpha$ -режима, характеризующегося низкими температурами нейтральной компоненты (300-350 К), и сильноточного  $\gamma$ -режима, обеспечивающий повышение этой температуры до 1200 К.

2. Результаты исследования закономерностей плазмохимического синтеза наночастиц железа в низкотемпературной плазме, создаваемой в газовых смесях на основе гелия, содержащих пентакарбонил железа, с помощью ВЧ разряда в коаксиальной конфигурации электродов при атмосферном давлении, показавшие практически полное превращение реагента уже в слабotoчном  $\alpha$ -режиме разряда и определяющее влияние на средний размер образующихся частиц парциального давления реагента.

3. Результаты исследования закономерностей плазмохимического синтеза наночастиц диоксида кремния в низкотемпературной плазме, создаваемой в газовых смесях на основе гелия, содержащих тетраэтоксисилан, с помощью высокочастотного разряда при атмосферном давлении и плоскопараллельной

конфигурации сетчатых электродов, указывающие на повышение степени превращения реагента с увеличением среднего времени его пребывания в области разряда, ростом поглощаемой ВЧ мощности и уменьшением парциального давления ТЭОС. Средний размер образующихся наночастиц  $\text{SiO}_2$  прежде всего определяется концентрацией высокореакционных радикалов и временем их совместного пребывания в области ВЧ разряда.

4. Модельные представления о механизме формирования фрактальных структур наночастицами, осаждаемыми на поверхности проводящих подложек, основанные на возникновении неоднородностей электрического потенциала в результате электрических пробоев осадка, приводящих к перемещению заряженных наночастиц по поверхности и перестройку ее рельефа под действием возникающих электростатических сил.

5. Результаты исследования закономерностей плазмохимического синтеза наночастиц диоксида кремния в низкотемпературной плазме, создаваемой в газовых смесях на основе гелия и аргона, содержащих тетраэтоксисилан, с помощью высокочастотного разряда при атмосферном давлении и плоскопараллельной конфигурации перфорированных электродов с электроизолирующим покрытием, свидетельствующие об общем характере закономерностей синтеза в среде аргона и гелия.

6. **Апробация результатов исследования.** Основные результаты Основные результаты диссертационной работы были представлены на российских и зарубежных конференциях: CVD XVII & EuroCVD 17, Vienna, Austria (2009), «Химия поверхности и нанотехнологии», Хилово, Россия (2010), «Химия поверхности и нанотехнологии», Хилово, Россия (2012), EuroCVD 18, Kinsale, Ireland (2011).

**Публикации.** По материалам диссертационной работы опубликовано 4 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК, из них 2 – в российских рецензируемых журналах, 2 – в англоязычных изданиях. Список публикаций приведен в конце реферата.

**Структура и объём диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 165 страницах, содержит 99 рисунков и 4 таблицы. Список литературы включает 173 источника.



## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** показана актуальность темы исследования, охарактеризована степень её разработанности, сформулированы цели и задачи работы, перечислены объекты и методы исследования, приведена научная новизна, раскрыта теоретическая и практическая ценность, а также изложены положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** охарактеризованы современные методы получения нанопорошков и предложена система классификации этих методов, основанная на учете среды, в которой происходит образование наночастиц, и природы процессов (химические или физические), приводящих к их формированию. Выполнен анализ разнообразных способов получения наночастиц, в результате которого показано, что одними из наиболее перспективных с точки зрения полноты использования реагентов и обеспечения состава образующихся продуктов близкого к стехиометрическому, являются плазмохимические методы синтеза, основанные на использовании низкотемпературной плазмы, создаваемой с помощью электрических разрядов в газах при атмосферном давлении. В литературе имеются лишь несколько публикаций, в которых показана принципиальная возможность применения низкотемпературной плазмы, создаваемой при атмосферном давлении для синтеза наночастиц, а закономерности протекания таких процессов не изучены. На основании критического анализа литературных данных сформулированы цели и задачи исследования.

**Во второй главе** приведены характеристики использованных при выполнении работы реагентов и газов, а также методики подготовки поверхности подложек, на которые происходило осаждение синтезированных наночастиц. Подробно описывается разработанная и созданная экспериментальная установка и типы реакторов, в которых осуществлялся синтез, оснащенных тремя видами конфигураций электродов. В работе исследовались процессы синтеза наночастиц в ВЧ (13,56 МГц) разряде, создаваемом в коаксиальной системе электродов, между плоскопараллельными сетчатыми (нержавеющая сталь X18H10T) электродами и перфорированными электродами, выполненными из алюминия, покрытого электроизолирующим слоем оксида алюминия толщиной 150-170 мкм, полученного анодным окислением сплава.

Реактор с коаксиальным типом электродов, зазор между которыми варьировался от 2 до 7 мм, применялся для исследования процесса синтеза

наночастиц железа из пентакарбонила железа, а в реакторах с плоскопараллельными электродами, расположенными на расстоянии 2-3 мм, исследовался процесс образования наночастиц диоксида кремния при использовании в качестве реагента тетраэтоксисилана. Во всех случаях плазмообразующий газ (гелий, аргон и их смеси) подавался в межэлектродное пространство. Реагент мог подаваться как вместе с плазмообразующим газом, так и в область, расположенную за пределами электродов ниже по потоку.

В главе подробно описана методика согласования реактора, представляющего реактивную нагрузку, с ВЧ-генератором, и методика измерения ВЧ мощности, поглощаемой в разряде, основанная на регистрации осциллограмм приложенного напряжения и разрядного тока и последующем расчете поглощаемой мощности с учетом сдвига их фаз. Погрешность определения поглощаемой мощности составляла 15 %. Описаны методики регистрации эмиссионных спектрометров плазмы и расчет на их основе температуры нейтральной компоненты создаваемой плазмы. С целью оценки температуры электродов применялась оригинальная методика измерения интегрального потока ИК излучения предварительно откалиброванным ИК диодом. Погрешность измерения составляла 20 %.

Для оценки степени превращения реагентов использовалась просвечивающая Фурье ИК спектроскопия (Фурье ИК-спектрометр 1201М).

Анализ состава синтезированных наночастиц, осажденных на подложки из монокристаллического кремния КЭФ-7,5 (111), осуществлялся методом просвечивающей Фурье ИК-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной рентгеновской спектроскопии (ESCA-5400). Исследование морфологии образующихся осадков и определение среднего размера наночастиц осуществлялось с использованием сканирующей электронной микроскопии (SUPRA-55).

**В третьей главе** представлены результаты исследования синтеза наночастиц железа в ВЧ разряде, создаваемом в коаксиальной конфигурации электродов, при использовании паров  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  в качестве реагента. На первом этапе экспериментально опробованы четыре типа реакторов, отличающихся размерами электродов, величиной зазора между ними, наличием на них электроизолирующего покрытия и местом ввода реагента. Показано, что наиболее устойчивое горение разряда достигалось в реакторе, в котором и проводились все исследования, с двумя металлическими коаксиальными электродами, внешний из

которых имел внутренний диаметр 14 мм, а внутренний характеризовался внешним диаметром 3 мм. Реагент вводился в реактор в область, располагающуюся ниже по потоку от зоны ВЧ разряда через внутренний электрод.

Анализ полученных вольтамперных характеристик разряда в чистом гелии и в смеси гелия с парами реагента, типичные из которых представлены на рисунке 1, показал, что при относительно небольших прикладываемых напряжениях (до 400 В) реализуется слаботочный  $\alpha$ -режим, в котором ток определяется лавинным размножением носителей. Превышение некоторого порогового значения напряжения (400-430 В, что соответствовало 20-40 Ваттам поглощаемой в разряде мощности) сопровождалось скачкообразным ростом разрядного тока и переходом в  $\gamma$ -режим горения разряда, в котором происходил пробой приэлектродной области пространственного заряда и подключение более эффективного механизма размножения носителей – вторичной ионно-электронной эмиссии, при этом наблюдался рост температуры нейтральной компоненты плазмы с 300 К до 1200 К (рисунок 2).

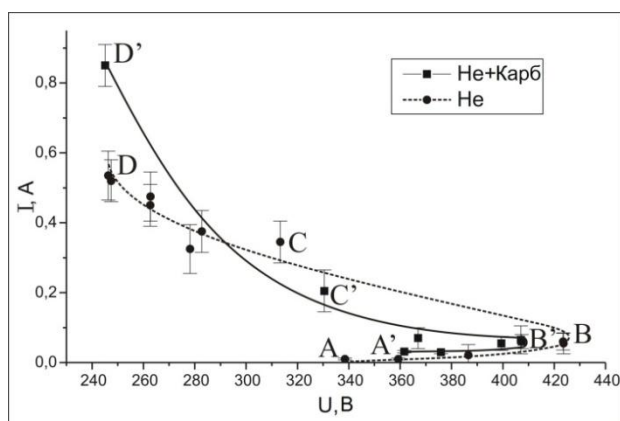


Рисунок 1 - Вольт-амперные характеристики разряда в гелии и смеси гелия с пентакарбонилем железа.  
( $Q_{\text{He}}=2400$ мл/мин,  $C_{\text{карб.}}=4 \times 10^6$ г/см<sup>3</sup>)

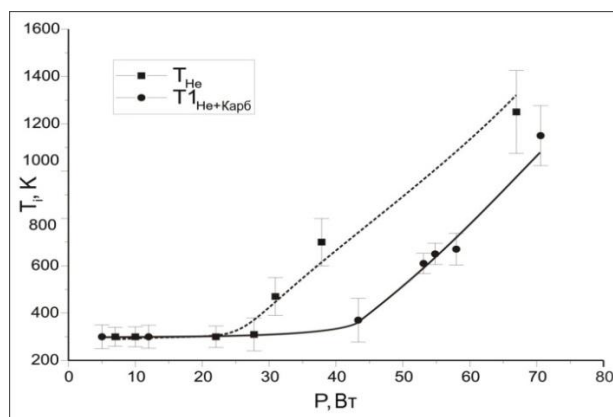


Рисунок 2 - Зависимость температуры нейтральной компоненты плазмы от поступающей в разряд мощности для гелия и смеси гелия с пентакарбонилем железа.  
( $Q_{\text{He}}=2000$ мл/мин,  $C_{\text{карб.}}=2 \times 10^6$ г/см<sup>3</sup>)

Предположение о наличии двух режимов протекания разряда подтверждается характером графиков зависимостей (рисунок 3) температуры внутреннего электрода и интегрального излучения плазмы в диапазоне 270-820 нм от мощности, поглощенной в разряде.

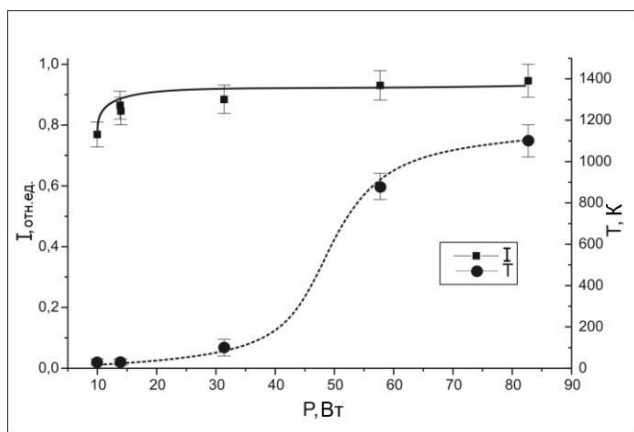


Рисунок 3- Зависимость интенсивности интегрального излучения разряда и температуры центрального электрода от поступающей в разряд мощности ( $Q_{\text{He}}=2400\text{мл/мин}$ ,  $C_{\text{карб.}}=2\times 10^6\text{г/см}^3$ ).

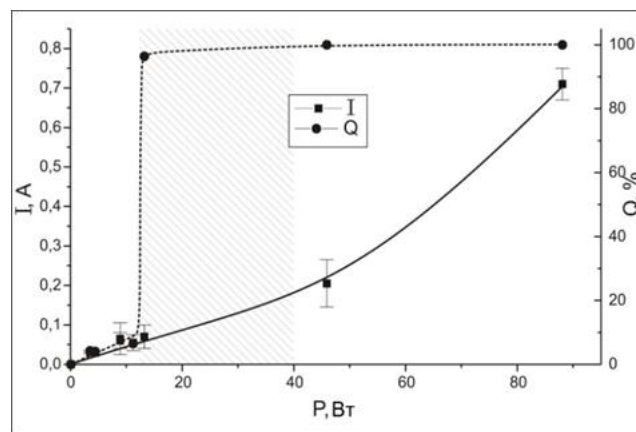


Рисунок 4 - Зависимости степени превращения пентакарбонила и тока разряда от поступающей в разряд мощности ( $Q_{\text{He}}=2400\text{мл/мин}$ ,  $C_{\text{карб.}}=2\times 10^6\text{г/см}^3$ ).

Из представленных на рисунке 3 данных следует, что начиная со значения поглощаемой мощности  $\sim 30$  Вт, наблюдается резкий рост температуры центрального электрода, при незначительном увеличении интенсивности излучения разряда в видимой и УФ области. Наиболее вероятной причиной резкого роста температуры внутреннего электрода (у поверхности, которого имело место усиление электрического поля) является интенсивная ионная бомбардировка, приводящая к ионно-электронной эмиссии. При этом слабый рост интегрального излучения разряда свидетельствовал, о незначительном изменении концентрации возбужденных и ионизированных атомов гелия.

Результаты исследования степени превращения реагента от величины поглощаемой в разряде мощности (рисунок 4) указывают на практически полное его разложения уже на стадии слаботоочного  $\alpha$ -режима, сопровождающееся образованием железосодержащих наночастиц с характерными размерами в диапазоне 5-80 нм в зависимости от совокупности других технологических параметров процесса. Установлено, что скорость образования наночастиц приблизительно на порядок была выше при горении разряда в  $\gamma$ -режиме. Например, скорость осаждения синтезируемого нанопорошка при концентрации пентакарбонила железа в зоне реакции  $\sim 10^{-6}$  г/см<sup>3</sup> составляла в  $\alpha$ -режиме  $1,2\cdot 10^{-3}$  мг/ч·см<sup>2</sup>, а в  $\gamma$ -режиме -  $1,3\cdot 10^{-2}$  мг/ч·см<sup>2</sup>. Показано, что средний размер наночастиц практически не зависел от поглощаемой мощности, а в основном определялся концентрацией реагента в газовой фазе (рисунок 5).

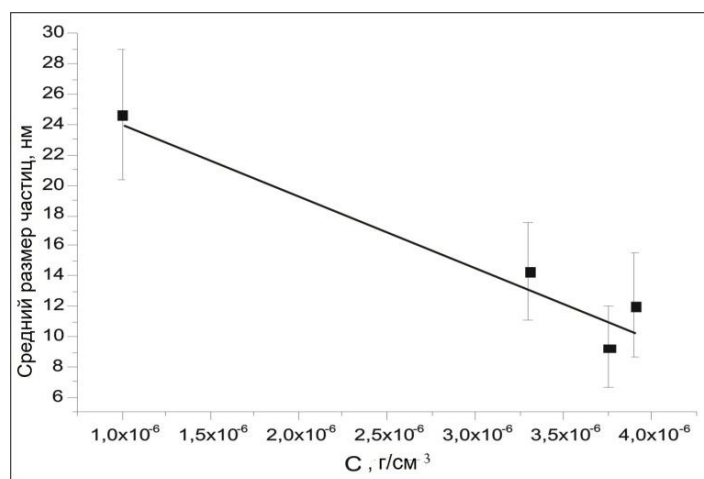


Рисунок 5 – Зависимость среднего размера наночастиц от количества подаваемого реагента ( $Q_{\text{He}}=2400$ мл/мин, значение мощности, поглощаемой в плазме 23 Вт).

На основе полученных результатов сделано предположение о том, что, средний размер синтезируемых наночастиц, наиболее вероятно, определяется балансом двух конкурирующих процессов: зародышеобразованием и ростом зародышей, скорость которых определяется парциальным давлением реагента.

Анализ морфологии осадков, формирующихся на подложках из синтезированных наночастиц, свидетельствует об образовании конгломератов в виде длинных цепочек, состоящих из сотен отдельных частиц, при горении разряда в  $\gamma$ -режиме, тогда как в  $\alpha$ -режиме размер возникающих линейных комплексов не превышает десятка отдельных наночастиц (рисунок 6).

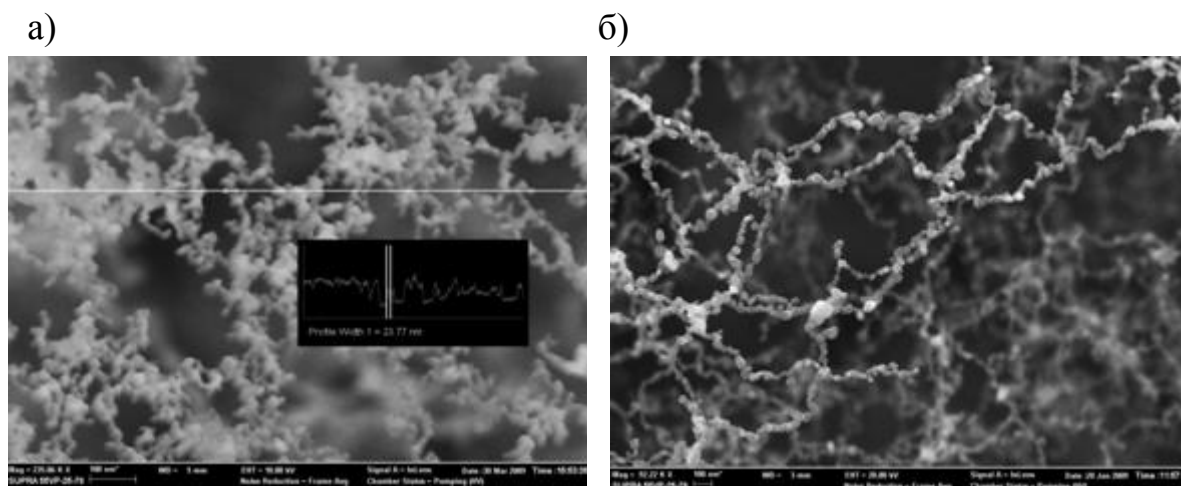


Рисунок 6 - СЭМ - изображения порошка нанодисперсных частиц полученного: а) в  $\alpha$ -режиме, б) в  $\gamma$ -режиме.

**В четвертой главе** представлены результаты исследования закономерностей синтеза наночастиц диоксида кремния в ВЧ разрядах, создаваемых в

плоскопараллельной конфигурации сетчатых и перфорированных электродов в газовых смесях на основе гелия и аргона, содержащих тетраэтоксисилан.

Проведенные на первом этапе исследования вольтамперных характеристик ВЧ разрядов, также показали наличие  $\alpha$ - и  $\gamma$ -режимов горения разрядов, отличие состояло лишь в более резком переходе в  $\gamma$ -режим, сопровождающемся прогоранием электродов, поэтому все последующие эксперименты проводились в слабotoчном  $\alpha$ -режиме при низких уровнях поглощаемой мощности. Температура нейтральной компоненты плазмы практически не зависела от поглощенной ВЧ мощности и состава газовых смесей и находилась в интервале 300 – 350 К, что совпадает с результатами, полученными для коаксиальной конфигурации электродов.

Степень превращения ТЭОС при линейных скоростях потока до 5 см/с находится в интервале значений 80-90 % и незначительно растет с увеличением среднего времени пребывания в области разряда, ростом поглощаемой ВЧ мощности и уменьшением парциального давления ТЭОС (рисунки 7,8)

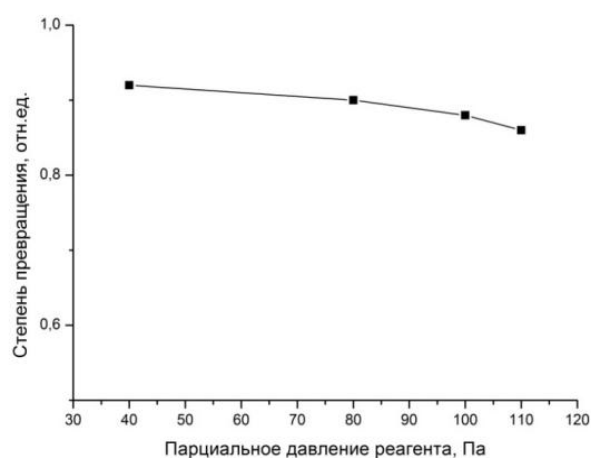


Рисунок 7. Зависимость степени превращения от парциального давления ТЭОС ( $Q_{He} = 250$  мл/мин,  $T_{исп.} = 25-40^{\circ}C$ ,  $P = 15 \pm 3$  Вт).

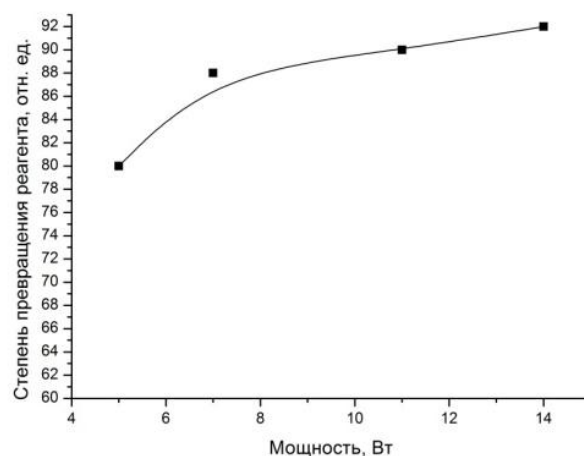


Рисунок 8. Зависимость степени превращения ТЭОС от мощности поглощаемой в плазме (парциальное давление ТЭОС = 40 Па,  $Q_{He} = 250$  мл/мин).

Результаты экспериментальных исследований, в которых реакционная газовая смесь пропусклась через область ВЧ разряда, создаваемого между плоскопараллельными сетчатыми электродами, показали, что на поверхности

подложки в зависимости от условий синтеза осаждаются наночастицы размером 10 – 60 нм, состав которых по результатам Фурье ИК-спектроскопии и РФЭС близок к диоксиду кремния.

Средний размер синтезированных наночастиц уменьшался с увеличением расхода плазмообразующего газа (рисунок 9), уменьшением концентрации ТЭОС (рис.10) и слабо зависел от поглощаемой мощности.

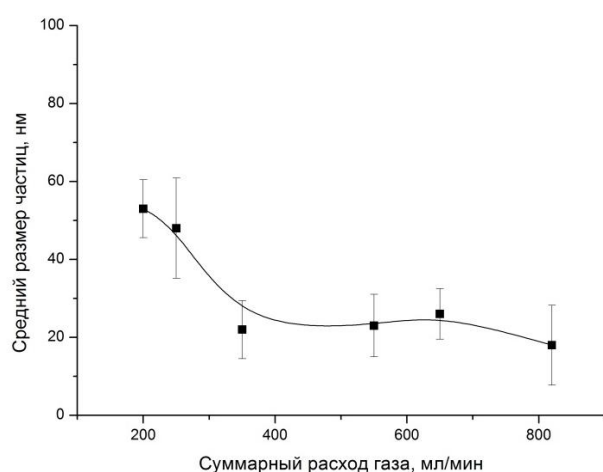


Рисунок 9 - Зависимость среднего размера наночастиц от расхода газовой смеси через область ВЧ-разряда ( $C_{\text{ТЭОС}}=6 \times 10^{-5} \text{ г/см}^3$ ,  $P=15 \pm 3 \text{ Вт}$ )

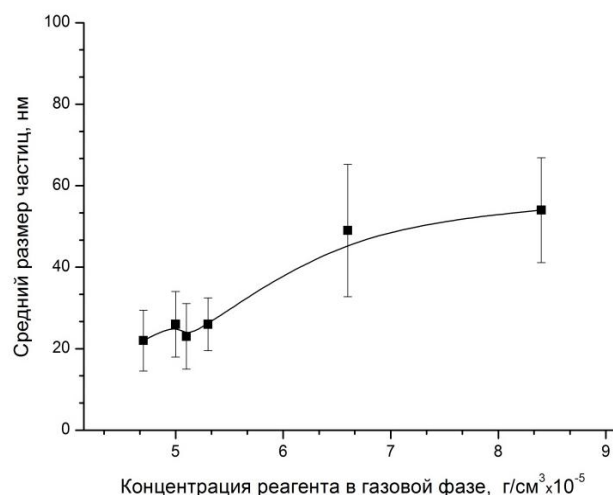


Рисунок 10 - Зависимость среднего размера наночастиц от концентрации ТЭОС в исходной газовой смеси ( $Q_{\text{He}} = 250 \text{ мл/мин}$ ,  $P=14 \pm 2 \text{ Вт}$ ).

Приведены результаты исследования процессов агломерации наночастиц. Установлен факт образования фрактальных структур наночастицами (рисунок 11), осаждаемыми на поверхность проводящих подложек, и разработаны модельные представления удовлетворительно описывающие этот процесс. Модель основана на предположении о возникновении неоднородности электрического потенциала на поверхности осадка в результате электрических пробоев, обуславливающей перемещение заряженных наночастиц по поверхности и перестройку ее рельефа под действием возникающих электростатических сил (рисунок 12).

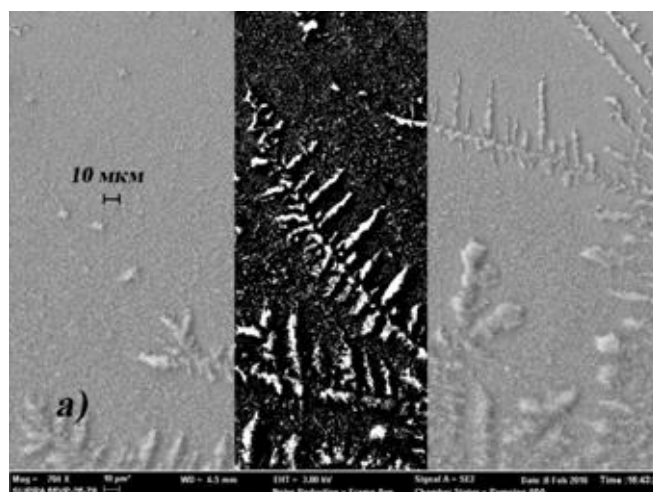


Рисунок 11- СЭМ изображение фрактального кластера на поверхности подложки.

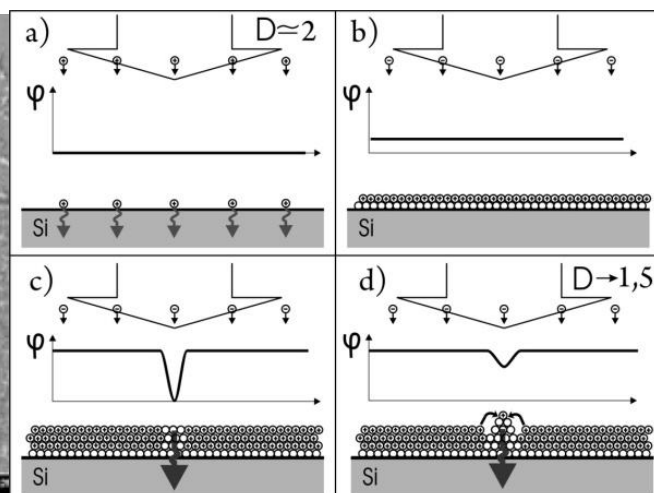


Рисунок 12 - Этапы образования фрактальных структур на поверхности образца.

Значительное внимание в работе уделено исследованию закономерностей образования наночастиц в ВЧ разряде создаваемом в плоскопараллельной системе перфорированных электродов с нанесенным электроизолирующим покрытием. Показано, что в этом случае характер влияния технологических параметров на средний размер образующихся частиц не изменился по сравнению с использованием сетчатых электродов, однако средний размер увеличился на 25 до 50 % в зависимости от условий синтеза, что, вероятнее всего, обусловлено увеличением среднего времени пребывания частиц в плазме из-за турбулентности газового потока.

Использование электродов, покрытых электроизолирующим слоем, позволило получать тлеющий разряд ( $\alpha$ -режим горения разряда) в среде относительно недорогого аргона. Закономерности синтеза наночастиц диоксида кремния из ТЭОС при использовании, как гелия, так и аргона отличаются незначительно. Наиболее вероятно, получение наночастиц с размерами в интервале 100-150 нм происходит в области горения разряда, однако по мере перемещения потоком газов за пределами области плазмы они агломерируют. Размер образующихся агломератов преимущественно определяется временем одновременного пребывания наночастиц в движущемся потоке газа.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

– На основе результатов исследования ВЧ разрядов, создаваемых при атмосферном давлении между электродами различных конструкций, с целью оценки перспективности их использования для синтеза наночастиц, показано, что



плоскопараллельные перфорированные электроды, имеющие на поверхности электроизолирующие покрытия, обеспечивают стабильное горение разряда в среде не только гелия и его смесях, но и чистом аргоне.

– На основе результатов экспериментальных исследований характеристик ВЧ разряда, создаваемого в гелии, установлены два режима его существования при атмосферном давлении: слаботочный  $\alpha$ -режим, характеризующийся низкими температурами нейтральной компоненты (300-350 К), и сильноточный  $\gamma$ -режим, обеспечивающий повышение этой температуры до 1200 К.

– В результате изучения основных закономерностей процесса образования нанопорошков железа в реакторе с коаксиальной конструкцией электродов показано, что степень превращения реагента приближается к 100 % уже в  $\alpha$ -режиме ВЧ разряда, скорость образования наночастиц приблизительно на порядок выше при горении разряда в  $\gamma$ -режиме, а размер получаемых наночастиц находится в интервале 10-60 нм и в основном определяется парциальным давлением реагента.

– Результаты исследования основных закономерностей процесса образования нанопорошков диоксида кремния в реакторе с плоскопараллельной конструкцией сетчатых электродов свидетельствуют о том, что при линейных скоростях потока до 5 см/с степень превращения реагента (ТЭОС) находится в интервале значений 80-90 % и незначительно растет с увеличением среднего времени пребывания в области разряда, ростом поглощаемой ВЧ мощности и уменьшением парциального давления ТЭОС, а средний размер образующихся наночастиц  $\text{SiO}_2$  прежде всего определяется концентрацией высокореакционных радикалов и временем их совместного пребывания в области ВЧ разряда.

– Экспериментально установлен факт образования нескольких различающихся типов агломератов из наночастиц, синтезированных в реакторе с плоскопараллельной конструкцией сетчатых электродов. Процесс формирования фрактальных структур наночастицами, осаждаемыми на поверхности проводящих подложек, удовлетворительно описывается моделью, учитывающей возникновение неоднородности электрического потенциала на поверхности осадка в результате электрических пробоев, обуславливающей перемещение заряженных наночастиц по поверхности и перестройку ее рельефа под действием возникающих электростатических сил.

– Результаты исследования закономерностей процесса образования нанопорошков диоксида кремния в реакторе с плоскопараллельной конструкцией перфорированных электродов с электроизолирующим покрытием свидетельствуют о возможности создания в этом случае тлеющего разряда ( $\alpha$ -

режим горения разряда) в среде аргона. Закономерности синтеза наночастиц диоксида кремния из ТЭОС при использовании как гелия, так и аргона имеют общий характер. Наиболее вероятно, что получение наночастиц с размерами в интервале 100-150 нм происходит в области горения разряда, однако по мере перемещения потоком газов за пределами области плазмы они агломерируют. Размер образующихся агломератов преимущественно определяется временем одновременного пребывания наночастиц в движущемся потоке газа.

### **ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ**

1. Alexandrov S., Kretusheva I., Mishin M. Atmospheric Pressure Plasma Enhanced CVD of Fe Nanoparticles // ECS Transactions.- 2009.-V. 25.- pp. 943 – 951.
2. Мишин М.В., Александров С.Е., Кретушева И.В., Боричева И.К. Формирование фрактальных структур микрометрового размера из наночастиц диоксида кремния // Научно-технические ведомости СПбГПУ .— СПб., 2012 .— № 4(159) : Наука и образование. – С. 105-110.
3. Alexandrov S. E., Kretusheva I. V., Mishin M. V., Yasenovets G. M. Formation of Fractal Structures from Silicon Dioxide Nanoparticles Synthesized by RF Atmospheric Pressure Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition // J. Nanoscience and Nanotechnol. – 2011. – Vol. 11. – P. 7969–7973.
4. Мишин М.В., Александров С.Е., Кретушева И.В., Боричева И.К. Некоторые закономерности получения наночастиц диоксида кремния в низкотемпературной плазме атмосферного давления // Научно-технические ведомости СПбГПУ .— СПб., 2013 .— № 2(171): Наука и образование. – С. 159-164.