

УДК 537.523: 66.088

И.В. Кретушева, М.В. Мишин, А.С.Александров

**НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ
ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ
В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ**

I.B. Kretusheva, M.V. Mishin, S.E. Alexandrov

**SOME REGULARITIES OF FORMATION
OF SILICON DIOXIDE NANOPARTICLES
IN LOW TEMPERATURE ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMA**

Исследуются некоторые закономерности образования наночастиц диоксида кремния в низкотемпературной плазме атмосферного давления. Показано, что применение перфорированных электродов, покрытых диэлектриком, позволяет использовать чистый аргон для получения тлеющего высокочастотного разряда (α -режим разряда). Основные закономерности синтеза наночастиц близки при использовании гелия и аргона в качестве плазмообразующего газа. Вероятно, что образование наночастиц происходит в области горения разряда, а их агломерация — в области реактора, расположенной далее по потоку.

ВЧ-РАЗРЯД АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ. НАНОЧАСТИЦЫ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ.

In this paper some regularities of formation of silicon oxide nanoparticles from TEOS in atmospheric pressure low temperature plasma are experimentally studied. It was demonstrated that the use of perforated flat electrodes covered with dielectric allows to use of pure argon to get glow RF discharge (α -region of discharge). The main regularities of nanoparticle synthesis process are common for helium and argon atmosphere. It is very probably that formation of nanoparticles occurs in the plasma generation region and formation of their agglomerates happens in the afterglow region.

RF-DISCHARGE ATMOSPHERIC PRESSURE. SILICON DIOXIDE NANOPARTICLES.

Процессы химического осаждения из газовой фазы относятся к универсальным нанотехнологиям XXI века, так как позволяют решать широкий круг задач как по формированию слоев (в том числе нанометровой толщины) различных материалов на разнообразных подложках, так и получать уникальные наноматериалы, такие, как нанопорошки, нанотрубки, нановолокна и т. д. Суть процесса состоит в получении продукта в результате химических реакций между реагентами, подаваемыми в газо(паро)образном состоянии в реакционный объем. Характер и вид получаемого продукта определяется условиями осуществления реакций, конфигурацией аппаратуры и методом активации этих реакций.

Как показывают полученные нами экспериментальные результаты по активированию процесса химического осаждения из газовой фазы

наночастиц, целесообразно использовать низкотемпературную плазму, созданную с помощью электрического разряда в реакционной газовой среде. Именно благодаря пространственной локализации плазмы удается получать наночастицы с высокой однородностью их распределения по размерам. Большинство плазмохимических процессов, применяемых для синтеза наночастиц, осуществляются при пониженных давлениях, когда легко реализовать тлеющий высокочастотный (ВЧ) разряд, характеризующийся высокой степенью неравновесности. Однако такие процессы требуют использования дорогостоящей вакуумной аппаратуры, а кроме того, характеризуются низкой степенью использования реагентов из-за высоких скоростей газовых потоков. В этой связи для активации гомогенного синтеза наночастиц более эффективно исполь-



зование низкотемпературной плазмы, создаваемой с помощью ВЧ разрядов в реакционной газовой фазе при атмосферном давлении [1–3]. Действительно, можно ожидать более высоких скоростей гомогенных реакций только за счет на три порядка более высоких парциальных давлений реагентов. Кроме того, возможность уменьшения пространственной области плазмы в этом случае обеспечит и лучшую однородность распределения синтезируемых наночастиц по размеру.

На предварительном этапе исследований [4] ВЧ разряд (13,56 МГц) инициировался между двумя плоскими электродами диаметром 21 мм, выполненными из металлической сетки (нержающей сталь) с прозрачностью 99 %, через которые пропускалась реакционная смесь. Расстояние между электродами варьировалось в пределах 1–3 мм. При такой конфигурации электродов тлеющий разряд (α -режим разряда) удавалось получить только при использовании гелия в качестве плазмообразующего газа. Даже небольшие добавки аргона (более 3 %) приводили к переходу разряда в γ -режим, при котором разряд локализовался в виде дуги.

Интерес представлял экспериментальный поиск конструкций электродов и условий процесса, при которых обеспечивался устойчивый α -режим горения разряда в среде существенно более дешевого аргона, а также предварительная проверка возможности синтеза в таких условиях наночастиц диоксида кремния.

Экспериментальная часть

На рис. 1 представлено схематичное изображение реактора, использованного в работе. ВЧ-разряд инициировался между двумя плоскими параллельными электродами 1 диаметром 50 мм, выполненными из перфорированных алюминиевых пластин с коэффициентом прозрачности 62 %. Электроды глубоко анодировались для создания диэлектрического барьера, снижающего вероятность перехода разряда из α -режима в γ -режим. Расстояние между электродами составляло 1,5–2 мм. К одному из электродов подводилась ВЧ-мощность на рабочей частоте 13,56 МГц, в то время как второй был заземлен. С целью согласования нагрузки использовался вариометр, позволявший компенсировать реактивную составляющую полно-

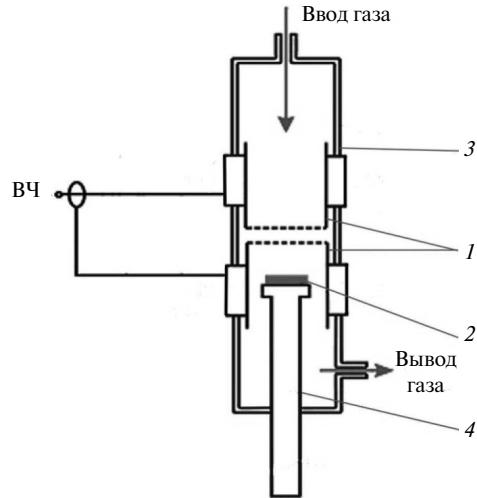
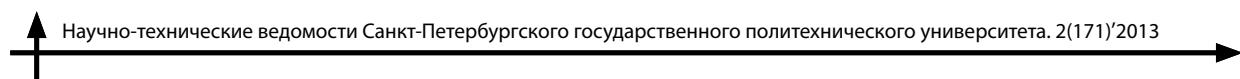


Рис. 1. Схематичное изображение реактора для получения наноматериалов в плазме атмосферного давления:
1 — электроды; 2 — подложка; 3 — кварцевый корпус; 4 — пьедестал

го тока в ВЧ-тракте. Ток разряда измерялся с помощью токового трансформатора, напряжение на разрядном промежутке — с помощью емкостного делителя. Мощность варьировалась в пределах 5–20 Вт. В качестве плазмообразующих газов использовались как аргон, так и гелий. Общий расход газа варьировался в пределах 2,5–8 л/мин. В качестве реагента для получения наночастиц диоксида кремния применялся тетраэтоксисилан (ТЭОС), пары которого подавались в реактор газом-носителем (аргон или гелий) с расходом 0,05–0,2 л/мин. Для поддержания неизменной линейной скорости газа для варьирования концентрации реагента в потоке к газу-носителю добавлялся разбавитель с расходом 0,2–0,35 л/мин.

Для определения степени превращения реагента применялась ИК Фурье-спектрометрия (ФСМ-1201, оснащенный кюветой с длиной оптического пути 4,8 м). Анализировалась газовая смесь на выходе из реактора. Степень превращения оценивалась сопоставлением парциальных давлений реагента при прохождении его через область горения разряда и при отсутствии плазмы.

Образующиеся продукты осаждались на кремниевые подложки, размещаемые ниже по потоку на специальном пьедестале на расстоянии 25–65 мм от нижнего электрода. Размерные



характеристики продуктов определялись с помощью сканирующей электронной микроскопии (Supra 55 VP с использованием детектора вторичных электронов).

Результаты

Результаты предварительных экспериментов показали, что создание диэлектрического барьера на поверхности электродов действительно обеспечивает возможность получения α -режима горения разряда не только в чистом гелии, но и в его смесях с аргоном, а также в чистом аргоне. Однако следует отметить, что на стадии инициирования разряда требовалось введение в аргон добавки гелия (около 50 %). После стабилизации разряда подачу дополнительного гелия прекращали. Кроме того, установлен верхний предел расхода аргона, приблизительно равный 8 л/мин, выше которого разряд переходил в γ -режим.

ИК Фурье-спектроскопия синтезированного наноматериала показала, что его состав соответствует диоксиду кремния. Полученные осадки состояли как из отдельных наночастиц со средним размером 80–150 нм, так и из кластеров с размерами до 2,6 мкм, образованных этими наночастицами. Интересно отметить, что по сравнению с выполненными нами ранее исследованиями образования наночастиц в сходных условиях [4], но при использовании гелия в качестве плазмообразующего газа и электродов в виде металлических сеток с прозрачностью около 99 % средний размер полученных наночастиц увеличился приблизительно на порядок.

Варьирование технологических параметров процесса приводило к значительным изменениям структуры образующихся осадков. На рис. 2, *a*, *b* представлены изображения поверхности осадков, синтезированных при различных парциальных давлениях реагентов. Средний размер наночастиц оставался практически неизменным и составлял 100–130 нм. Однако достаточно отчетливо проявляется тенденция к формированию наночастицами кластерных образований, средний размер которых постепенно увеличивается от 1 мкм при парциальном давлении реагента 3 Па до 1,6–2 мкм при 8,8 Па, а поверхностная плотность при этом приблизительно удваивается. Неизменность среднего размера синтезированных наночастиц, вероятнее всего, свидетельствует о том, что они преимущественно синтезируются в области плазмы, а их размер

определяется средним временем пребывания реагентов в этой области. На рис. 2, *c* представлен график зависимости степени превращения реагента от его парциального давления во входящем газовом потоке. Видно, что увеличение парциального давления в 3 раза сопровождается двукратным уменьшением степени превращения реагента.

Увеличение расхода плазмообразующего газа (и, соответственно, уменьшение времени пребывания реагента в зоне плазмы) при неизменной концентрации реагента в газовом потоке также приводило к снижению степени превращения ТЕОС (рис. 3).

Повышение ВЧ мощности, поглощаемой в разряде, с 8 до 20 Вт сопровождалось увеличением степени превращения реагента с 15 до 45 %. Интересно отметить, что синтез нанопорошков из ТЕОС в реакторе с сетчатыми электродами в сходных условиях, но при использовании гелия в качестве плазмообразующего газа характеризовался значительно более высоким значением степени превращения реагента, достигавшим 80 % [4].

Что касается формирования кластеров из наночастиц, то, вероятнее всего, этот процесс преимущественно происходит в газовой фазе при перемещении наночастиц вдоль реактора после области плазмы. На это указывают результаты, приведенные на рис. 4, иллюстрирующие влияние на поверхностную структуру осаждаемого материала расстояния от нижнего электрода до подложки. Представленные данные отчетливо свидетельствуют о том, что увеличение указанного расстояния, а следовательно, и времени совместного пребывания в газовом потоке наночастиц, синтезированных в области плазмы, приводит к увеличению средних размеров кластеров от 0,6–0,7 мкм при расстоянии от нижнего электрода до подложки 25 мм (рис. 4, *a*) до 1,2–1,4 — при 45 мм (рис. 4, *b*), при этом их поверхностная плотность увеличивается.

Предположение о преимущественном образовании кластеров во время движения наночастиц после области плазмы подтверждается и характером влияния расхода плазмообразующего газа на размерные характеристики наноструктур образующихся на поверхности подложки (рис. 5). На этом рисунке изображения осадков, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, показывают, что увеличение расхода аргона приводит к умень-

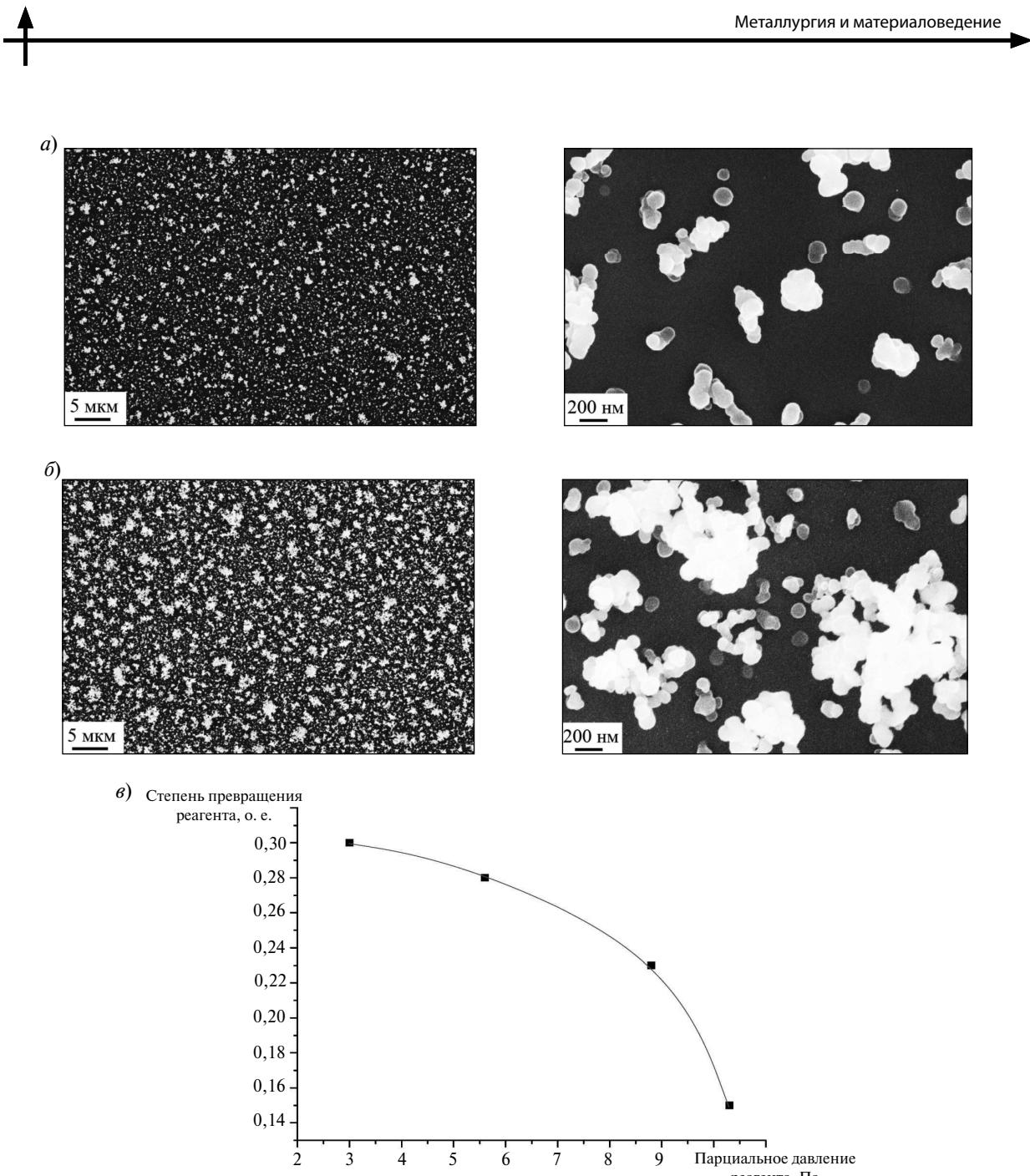


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности образцов, полученных при разных парциальных давлениях реагента в системе (условия получения: расход плазмообразующего аргона — 4000 мл/мин; расстояние от нижнего электрода до пьедестала — 45 мм; парциальное давление реагента 3 (а) и 8,8 (б) Па) и график зависимости степени превращения реагента от его парциального давления при пропускании реагента через зону горения разряда (в)

шению размеров до 200 нм практически к их исчезновению кластеров. Интересно отметить, что при этом размер наночастиц остается приблизительно постоянным.

В связи с тем, что обнаружились существенные различия в размере наночастиц, полученных

в среде аргона как плазмообразующего газа и при использовании нового типа электродов, по сравнению с выполненными ранее исследованиями, при которых синтез осуществлялся в атмосфере гелия между сетчатыми электродами, было интересно выяснить их причину.

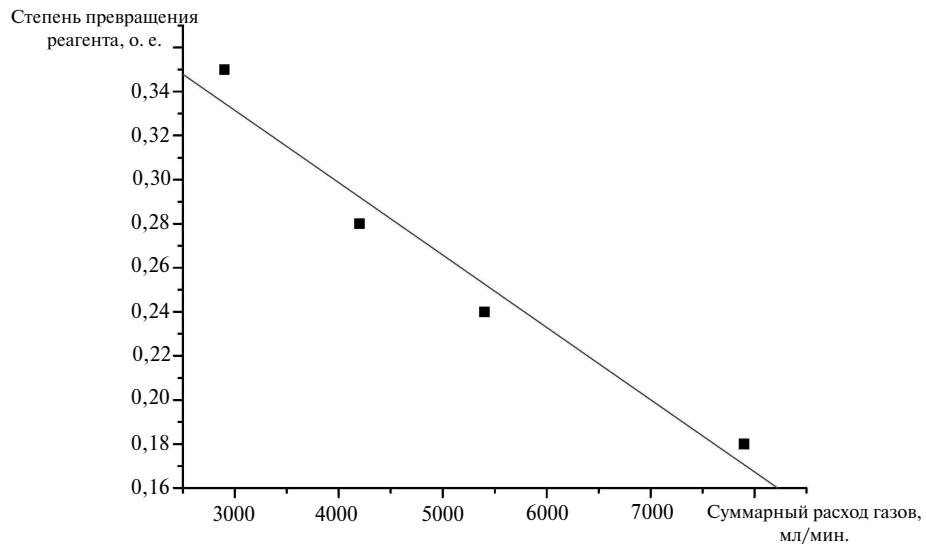


Рис. 3. График зависимости степени превращения реагента (TEOC) от линейной скорости газа

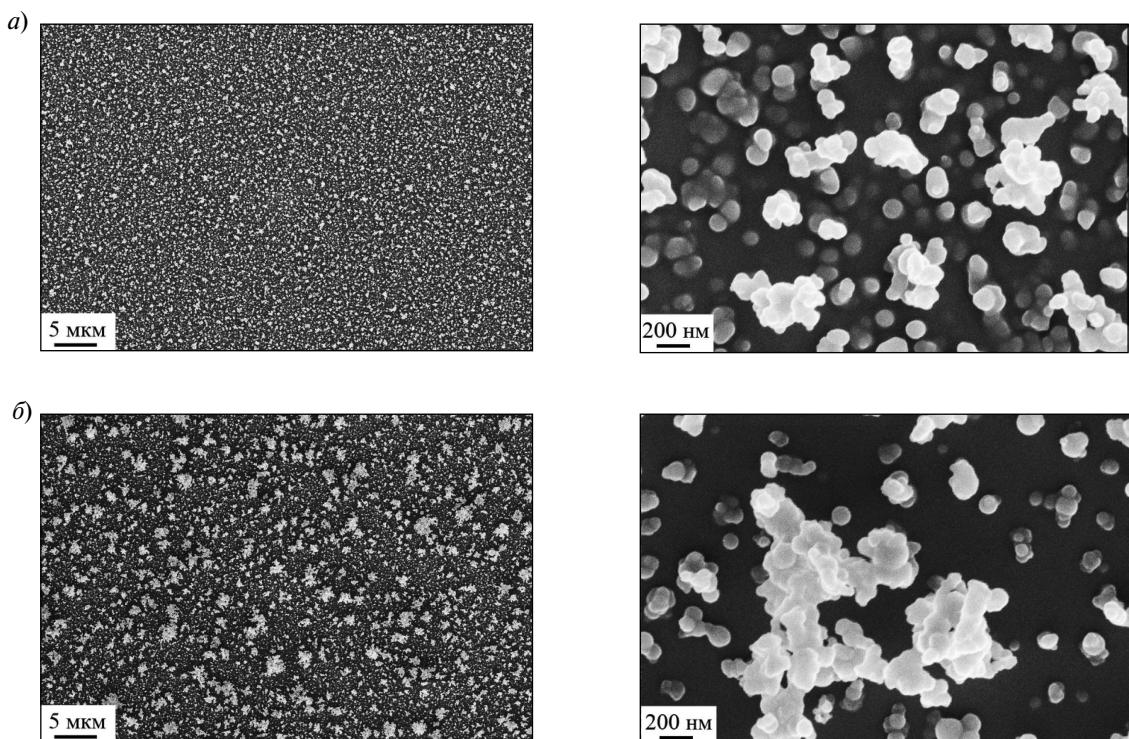


Рис. 4. СЭМ-изображения поверхности образцов, полученных при разных расстояниях от области горения разряда до подложки (условия получения: расход плазмообразующего аргона — 4000 мл/мин; расход аргона через испаритель + разбавитель — 400 мл/мин; расстояние от нижнего электрода до подложки — 25(а) и 45 (б) мм

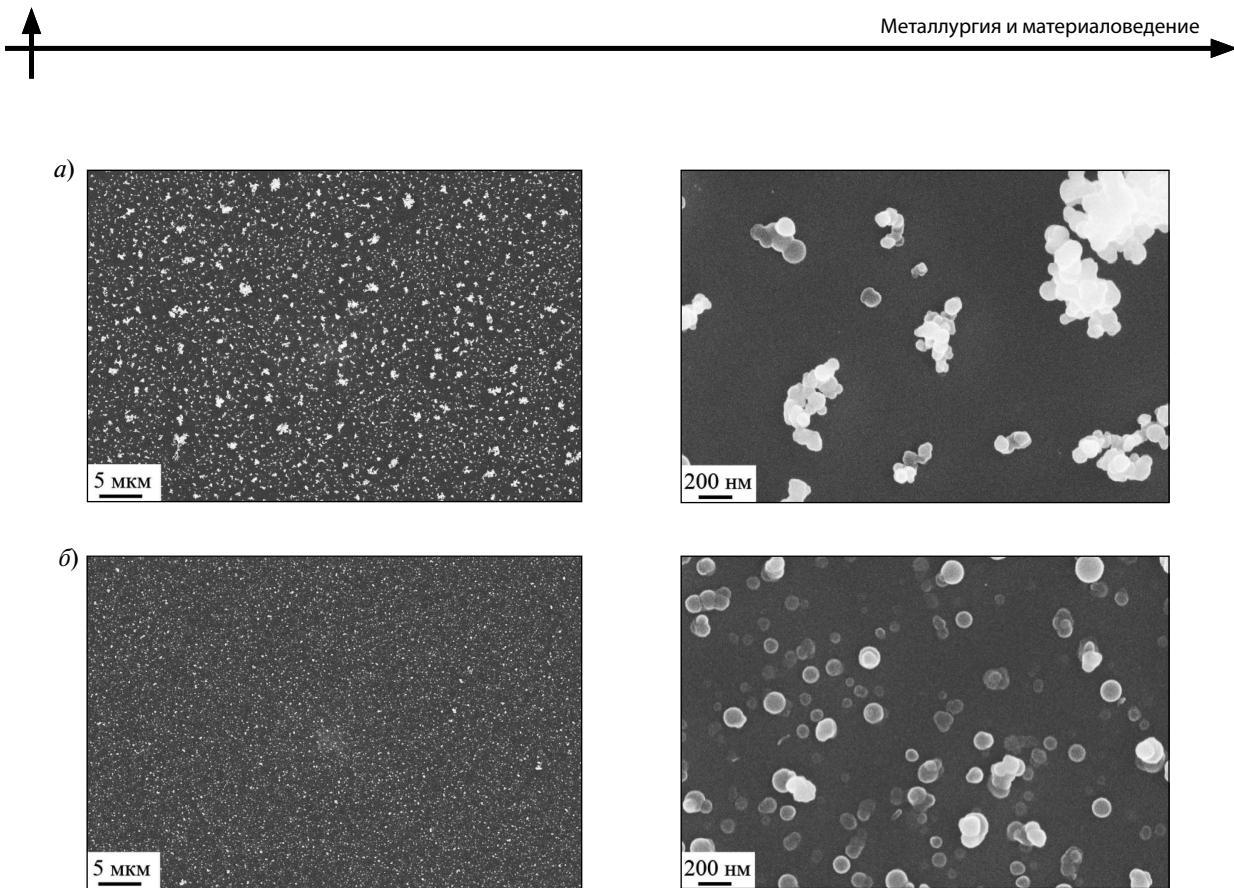


Рис. 5. СЭМ-изображения поверхности образцов, полученных при различных расходах плазмообразующего газа (парциальное давление реагента в обоих случаях одинаково — 3,5 Па; расход плазмообразующего аргона — 2500 (а) и 5000 (б) мл/мин

Для решения этой задачи провели эксперименты, в которых аргон был заменен на чистый гелий в качестве плазмообразующего газа. На рис. 6 — изображения полученных осадков. Результаты свидетельствуют о том, что синтезированные в гелии наночастицы имеют приблизительно такой же размер (120–130 нм), как и в среде аргона. Кроме того, они

также могут образовывать кластеры или агломераты, но имеющие явно выраженную форму цепочек. Оценка степени превращения реагента методом просвечивающей ИК Фурье-спектрометрии показала, что при переходе от аргона к гелию для одинаковых условий в пределах погрешности эксперимента она не изменялась.

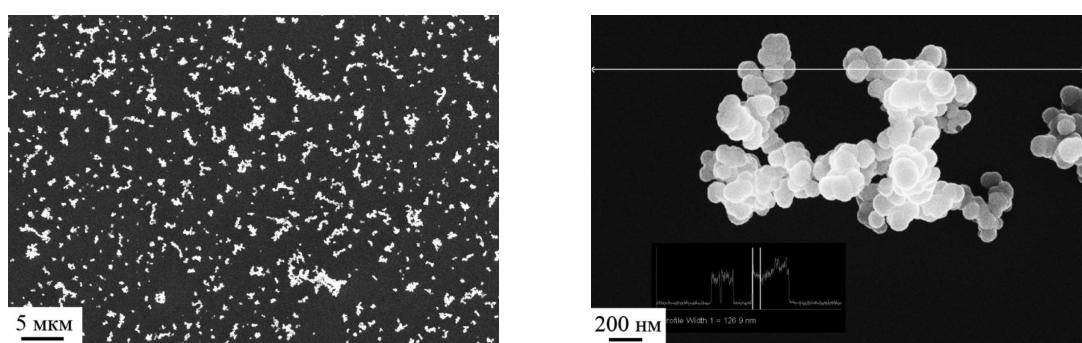
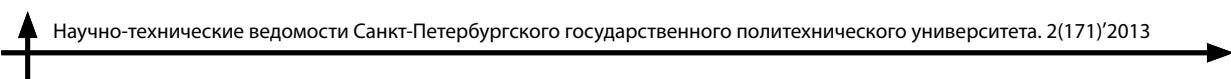


Рис. 6. СЭМ-изображения поверхности образцов, полученных в чистом гелии (без добавления аргона). Условия получения: расход плазмообразующего гелия — 4000 мл/мин; расход гелия через испаритель + разбавитель — 400 мл/мин, расстояние от нижнего электрода до подложки — 45мм



Полученные данные свидетельствуют о том, что основной причиной различий являются конструктивные особенности использованных электродов. Применение в качестве электродов двух анодированных пластин с отверстиями, вероятнее всего, приводит к возникновению значительных турбулений потока в области между ними, что сопровождается увеличением среднего времени пребывания частиц и, соответственно, увеличением их размеров по сравнению со случаем, когда использовались сетчатые электроды с высоким коэффициентом прозрачности. Возможно, именно этим объясняется и сходство всех результатов, полученных при использовании как гелия, так и аргона в качестве плазмообразующих газов.

Использование электродов, покрытых электроизолирующим слоем, позволяет получать тлеющие разряды (α -режим горения разряда)

в среде существенно более дешевого аргона. Закономерности синтеза наночастиц диоксида кремния из ТЕОС 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. Увеличение размера наночастиц от 8–16 нм в случае использования сетчатых электродов до 100–150 нм при использовании электродов с отверстиями, вероятнее всего, обусловлено увеличением времени пребывания реакционной газовой среды в области горения разряда вследствие турбулентции потока.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen, C. Continuous generation of TiO₂ nanoparticles by an atmospheric pressure plasma-enhanced process [Текст] / C. Chen, H. Bai, H.M. Chein // Aerosol Science and Technology.— 2007. Vol. 41.— P. 1018–1028.
2. Zhu, H. RF plasma synthesis of YBa₂Cu₃O_{7-x} powders [Текст] / H. Zhu, Y.C. Lau, E. Pfender // Journal of Superconductivity.— 1990. Vol. 3, № 2.— P. 171–175.
3. Barankin, M.D. Synthesis of nanoparticles in an atmospheric pressure glow discharge [текст] / M.D. Barankin, Y. Creyghton, A. Schmidt // Journal of Nanoparticle Research. 2006.— Vol. 8.— P. 511–517.
4. 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 J // Nanosci. Nanotechnol.— 2011. Vol. 11.— P. 7969–7973.

КРЕТУШЕВА Ирина Васильевна — аспирант кафедры физико-химии и технологии микросистемной техники института металлургии, машиностроения и транспорта Санкт-Петербургского государственного политехнического университета, младший научный сотрудник проблемной научно-исследовательской лаборатории СПбГПУ.

195251, Политехническая ул., 29, Санкт-Петербург, Россия
(812) 552-61-71
kresch86@mail.ru

МИШИН Максим Валерьевич — кандидат физико-математических наук, доцент докторант кафедры физико-химии и технологии микросистемной техники института металлургии, машиностроения и транспорта Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.
195251, Политехническая ул., 29, Санкт-Петербург, Россия
тел. (812) 552-61-71
maximvmishin@gmail.com, mmishin@spbstu.ru

АЛЕКСАНДРОВ Сергей Евгеньевич — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физико-химии и технологии микросистемной техники института металлургии, машиностроения и транспорта Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.
195251, Политехническая ул., 29, Санкт-Петербург, Россия
тел. (812) 297-38-33
salexandrov@spbstu.ru