

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

НИИ ядерной физики имени Д. В. Скобельцына

*На правах рукописи*

Рябинкин Алексей Николаевич

ДИНАМИКА МИКРОЧАСТИЦ В ПЛАЗМЕННО-  
ПЫЛЕВЫХ ЛОВУШКАХ

01.04.08 — физика плазмы

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Москва

2011

Работа выполнена в отделе микроэлектроники НИИ ядерной физики имени

Д. В. Скобельцына МГУ имени М. В. Ломоносова

Научный руководитель: доктор физико-математических наук  
Александр Фридрихович Паль

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор  
Александр Валентинович Елецкий  
(ФГУ РНЦ «Курчатовский институт», г. Москва),

доктор физико-математических наук  
Николай Иванович Трушкин  
(ФГУП «ГНЦ РФ ТРИНИТИ», г. Троицк)

Ведущая организация Объединенный институт высоких температур РАН  
(ОИВТ РАН)

Защита состоится 5 октября 2011 г. в 16:30 на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д.501.001.45 при Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, Россия, г. Москва, Ленинские горы, д. 1., стр. 5 (19-й корпус НИИ ядерной физики имени Д. В. Скобельцына МГУ имени М. В. Ломоносова), аудитория 2-15.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИИ ядерной физики имени Д. В. Скобельцына МГУ имени М. В. Ломоносова.

Автореферат разослан 2 сентября 2011 г.

Ученый секретарь

совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д.501.001.45

кандидат физико-математических наук

О. М. Вохник

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Пылевая плазма — ионизованный газ, содержащий частицы микронного или субмикронного размера (пылевые частицы). Пылевая плазма широко распространена: она играет важную роль в образовании звёзд и планет, встречается в хвостах комет, планетарных кольцах, межзвёздных пылевых облаках, шаровой молнии, верхних слоях атмосферы, вблизи искусственных спутников земли и термоядерных реакторах.

Большой интерес, возникший к исследованию пылевой плазмы около 20 лет назад, был связан с развитием микроэлектроники, где пылевая плазма образовывалась в процессах плазменного и плазмохимического травления. Попадая в плазму, продукты травления приобретают отрицательные заряды и могут левитировать в плазменно-пылевых ловушках — областях плазмы, где реализуются условия для удержания частиц. Концентрация пыли в ловушках достигает  $10^7 \text{ см}^{-3}$ , а средний размер частиц составляет 0.1—1 мкм. В процессе травления или по его окончании эти структуры теряют устойчивость и содержащиеся в них высокодисперсные частицы осаждаются на обрабатываемую поверхность, резко снижая качество готового продукта. Частицы в ловушках могут образовывать кристаллические структуры, которые можно наблюдать невооружённым глазом, что делает их удобным объектом для изучения процессов самоорганизации.

Хаотические движения частиц в ловушке могут приводить к их коагуляции. Обычно выделяют три стадии коагуляции: стадию начального роста частиц, стадию быстрого роста и стадию насыщения [1]. Частицы увеличиваются в размерах от 1 до 150 нм, после чего, согласно существующим представлениям, коагуляция прекращается из-за возросшего кулоновского отталкивания частиц, заряд которых пропорционален их размеру. Экспериментальных данных о коагуляции частиц микронных размеров в литературе не встречается. В этой связи исследование коагуляции частиц больших размеров, обладающих значительными отрицательными зарядами, представляет большой интерес.

Частицы в плазменно-пылевых ловушках могут совершать как индивидуальные (спиновое, орбитальное), так и коллективные движения (движение кластера или кристалла как целого), в том числе вызванные наличием внешнего магнитного поля.

До настоящего времени считалось, что причиной движения частиц в магнитном поле является передача им импульса в столкновениях с ионами, дрейфующими в электрических и магнитных полях [2]. Импульс, передаваемый частице в столкновениях электронами, незначителен (из-за их малой массы) и обычно не учитывается. Соответствующие теоретические модели, давая качественное согласие с экспериментом, не объясняют наблюдаемых величин скоростей частиц, расходясь на порядки с экспериментальными данными. Понимание динамики движения частиц в магнитном поле в настоящее время является неполным.

Орбитальное движение частиц в отсутствие магнитного упоминается лишь в небольшом числе работ, отчасти в связи с тем, что такие движения зачастую наблюдались случайно и воспринимались как некая аномалия. В [3] впервые предложен механизм движения частицы, связанный с асимметрией её формы, приводящей к асимметрии плазменных потоков на её поверхность. Это описание представляется не вполне полным в деталях. Так, в случае палочкообразных частиц, по-прежнему нет ответа на вопрос о причинах их наклонной ориентировки, необходимой для их движения. Таким образом, вопрос о движении частиц в отсутствие магнитного поля требует дальнейшего изучения.

Сегодня единственное практическое использование пылевой плазмы связано с удалением образующихся пылевых частиц в процессах травления при производстве микроэлектронных устройств. Другие потенциально возможные практические применения крайне немногочисленны. Одно из самых перспективных из них — нанесение покрытий потоком атомов на левитирующие в ловушке частицы [4]. В этом случае значительные отрицательные заряды частиц препятствует их нежелательной коагуляции, являющейся основной проблемой при обработке частиц микронных размеров. К достоинствам плазменного метода также относятся химическая чистота процесса и его независимость от химического состава частиц и покрытий. Самым существенным недостатком существующей схемы процесса является очень малая

производительность, делающая её практическое применение нецелесообразным. Разработка метода нанесения покрытий, свободного от этого и других недостатков, является важной задачей.

## **Цели и задачи исследования**

Целью настоящей работы является исследование процессов, происходящих в плазменно-пылевой ловушке в присутствии и отсутствие внешнего магнитного поля и разработка, по результатам исследования, метода нанесения покрытий на поверхность микрочастиц в плазменно-пылевой ловушке.

Основные задачи:

1. Исследование движения частиц в плазменно-пылевой ловушке ВЧ разряда в магнитном поле магнетронного типа, а также в ловушке без магнитного поля в ВЧ разряде, близком по форме свечения к магнетронному. Это позволяет выделить особенности движений частиц, как вызванные наличием магнитного поля, так и электрическими полями, связанными только с характерной формой приэлектродного слоя магнетронного разряда и формой частиц.
2. Исследование коагуляции полидисперсных частиц в ловушке магнетронного типа двумя методами: *in situ* — основанным на измерении функции распределения частиц по размерам в плазменно-пылевой ловушке на основе анализа рассеянного частицами лазерного света, и *ex situ* — основанным на анализе микрофотографий скоагулировавших частиц, осаждённых на подложку из ловушки.
3. Разработка способа нанесения покрытий на поверхность микрочастиц в плазменно-пылевой ловушке.

## **Научная новизна работы**

Впервые экспериментально и теоретически показана возможность возникновения в процессе коагуляции узкого распределения частиц по размерам из изначально широкого распределения частиц с большими отрицательными зарядами.

Впервые показано, что при движении пылевых частиц в магнитном поле необходимо учитывать передачу импульса от электронов и ионов через нейтральную компоненту плазмы. Предложен механизм движения частиц в кольцевой ловушке, связанный с асимметрией их формы.

Показано, что ван-дер-ваальсовский механизм релаксации приводит к более быстрой термализации расплывённых атомов, чем при использовании приближения модели твёрдых сфер.

### **Основные положения, выносимые автором на защиту**

1. В плазменно-пылевой ловушке возможна коагуляция частиц микронных размеров, имеющих отрицательные заряды  $10^4$ — $10^5 e$ , с образованием макрочастиц, размерами порядка 1 мм.
2. В пылевой плазме, содержащей полидисперсные частицы, в результате коагуляции возможно образование устойчивого узкого распределения частиц по размерам.
3. Наклонная ориентация цилиндрических частиц в плазменно-пылевой ловушке в отсутствие магнитного поля, вызывающая их движение, связана с градиентной зарядкой частицы в вертикальном направлении.
4. Основным механизмом орбитального движения частиц в аргоновой плазме магнетронного разряда является передача импульса частицам от нейтрального газа, ускоренного дрейфовыми потоками электронов и ионов в скрещенных электрическом и магнитных полях.
5. Потери энергии расплывённых в магнетронном разряде атомов в результате столкновений с атомами газа определяются сечением Ванн-дер-Ваальса, которое на порядок больше сечения модели столкновений твёрдых сфер с радиусами атомов, полученных из квантовых расчетов отталкивающего кора.
6. Плазменно-пылевые ловушки можно использовать для нанесения наноразмерных покрытий потоком атомов на микрочастицы размером 5—10 мкм и получения дисперсных композиционных материалов с уникальными характеристиками.

## **Научная и практическая значимость**

Основная ценность работы состоит в расширении знаний о динамике частиц в плазменно-пылевой ловушке и процессов в ней. Результаты работы могут использоваться при исследовании плазменно-пылевых систем, проектировании плазменных установок и их оптимизации.

Разработанные методы нанесения покрытий на поверхности микрочастиц в плазменно-пылевой ловушке могут найти применение в микроэлектронике и в процессах получения композиционных материалов с уникальными свойствами.

## **Личный вклад автора**

Все результаты диссертации получены автором лично либо при его непосредственном участии. Автор участвовал в постановке, проведении и обработке результатов экспериментов, проведении численных расчетов. Им самостоятельно предложены идеи экспериментов и сконструированы и изготовлены узлы экспериментальных установок и программно-аппаратный комплекс для исследования коагуляции.

## **Апробация результатов работы**

Результаты диссертации опубликованы в 16 работах, из них 9 — в рецензируемых журналах, 6 — в трудах международных конференций.

Основные результаты, изложенные в диссертации, докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Школа молодых учёных, Петрозаводск, Россия 2002, 2003, 2009; Всероссийская конференция ФНТП-2004, Петрозаводск, Россия; XLVIII научная конференция МФТИ "Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук", 2005, Москва, Россия; 18th Europhysics Conference on the Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases. 2006. Lecce, Italy; 2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup> International Conference on the Physics of Dusty and Burning Plasmas. Odessa, Ukraine, 2007, 2010; The Eleventh International Conference on Plasma Surface Engineering 2008, Garmisch-Partenkirchen, Germany; 5<sup>th</sup> and 6<sup>th</sup> International Conference on the Physics of Dusty Plasmas 2008, 2011.

## Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, выводов и списка литературы из 138 наименований, изложена на 127 страницах и содержит 61 рисунок и 13 таблиц.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Введение** содержит обоснование выбора темы диссертационной работы и её актуальности. Сформулированы цель и решаемые задачи, научная новизна, практическая значимость и основные положения, выносимые на защиту, описана структура и объём диссертации.

**Глава 1** содержит обзор литературы по теме коагуляции частиц в плазме, где рассматривается механизм зарядки частиц в плазме и условия, необходимые для их удержания в плазменно-пылевых ловушках. Рассмотрены силы, действующие на частицы в плазменно-пылевой ловушке. Обсуждается максимальный размер частиц, которые в принципе могут находиться в ловушке. Рассматриваются различные механизмы коагуляции частиц и различные стадии коагуляции.

Экспериментальная часть Главы 1 начинается с описания экспериментов в ВЧ разряде над плоским электродом, где изучалась коагуляция частиц микронного размера, образующих, в результате коагуляции, фрактальные структуры миллиметрового размера, практически не меняющиеся со временем.

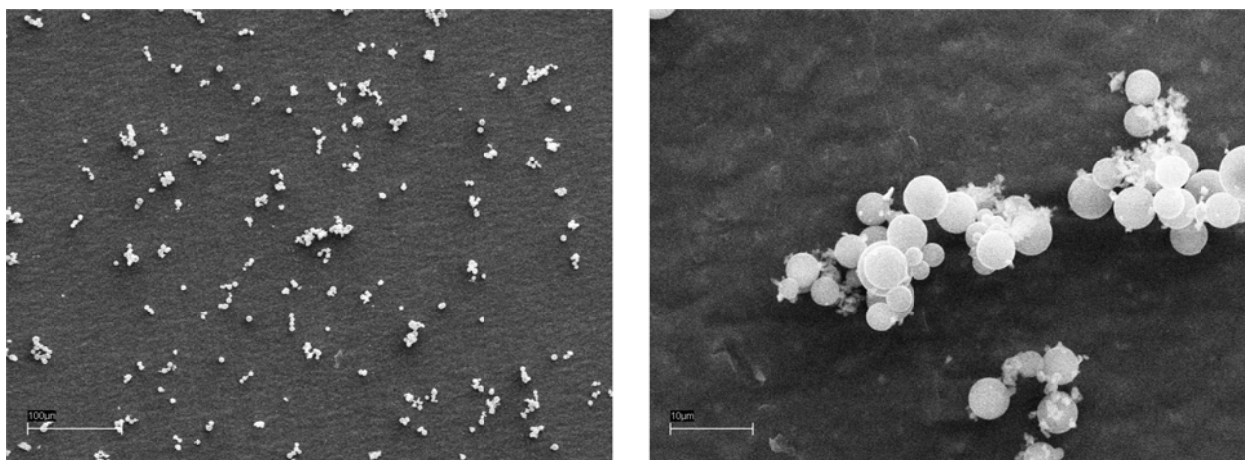
Далее в рамках диффузионной модели коагуляции А. С. Иванова и И. А. Белова на основании данных численного расчёта показана возможность возникновения устойчивого распределения частиц по размерам, образующегося в результате коагуляции из исходного широкого распределения частиц. Такое распределение не возникает в случае коагуляции незаряженного аэрозоля и является характерной особенностью коагуляции в плазме.

В следующем параграфе описаны эксперименты по изучению динамики коагуляции частиц по размерам в плазменно-пылевой ловушке в плазме магнетронного ВЧ разряда. Эксперименты проводились с двумя сортами порошков, сильно различающихся по размеру частиц: 0.5—1 мкм (алмазных) и средним 6 мкм



(стеклоуглеродных). Исследование проводилось двумя методами: 1) изучение результатов коагуляции *ex situ* с помощью сканирующего электронного микроскопа. 2) исследование функции распределения частиц по размерам *in situ* на основе анализа рассеянного частицами лазерного излучения. Определение функции распределения частиц по размерам осуществлялось на основе анализа угловой зависимости интенсивности рассеянного света. Используемая измерительная схема позволяла регистрировать рассеянное излучение в конусе углов вплоть до 15 градусов.

В экспериментах *ex situ* установлено, что присутствие мелкой и крупной фракций частиц стимулирует образование цепочек, состоящих из нескольких крупных частиц стеклоуглерода и множества мелких алмазных (Рис. 1). Если концентрация частиц невелика, частицы мелкой фракции налипают на крупные. Изучение динамики распределения частиц по размерам *in situ* при введении пробных частиц показало, что одновременное присутствие частиц обеих фракций в ловушке приводит к быстрому (в течение нескольких секунд) исчезновению частиц субмикронной фракции.

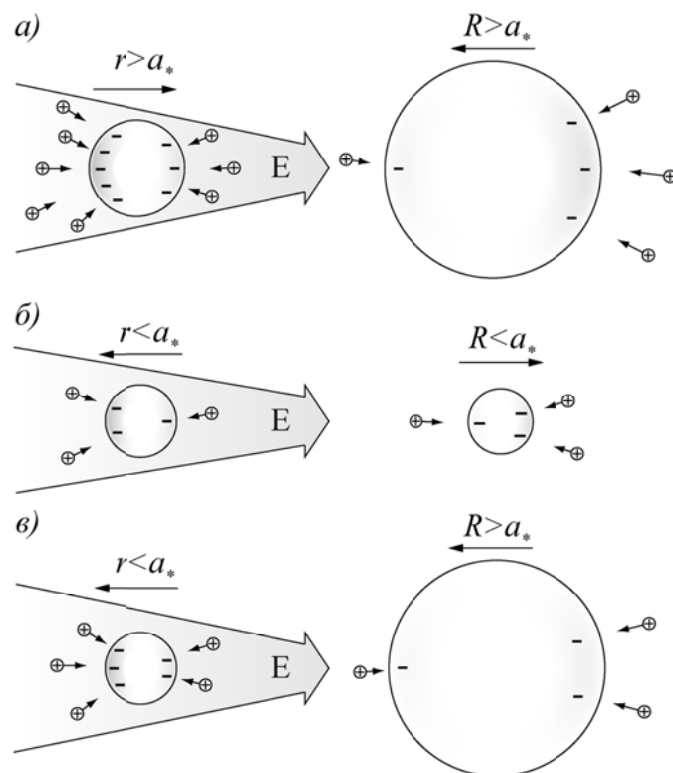


**Рис. 1.** Частицы, выпавшие из ловушки, в которую были инжестированы стеклоуглеродный и алмазный порошки. Соответствующая концентрация частиц в облаке —  $10^5 \text{ см}^{-3}$ .

Визуально была обнаружена существенная зависимость динамики размеров частиц в ловушке от разрядных условий, главным образом, от давления рабочего газа. Исследование коагуляции *in situ* проводилось при низком и высоком давлении. При низком давлении (меньше 10 Па), облако мелких частиц в течение нескольких минут

расслаивается на две части, заметно отличающихся друг от друга размером и плотностью частиц. Затем верхнее облако перестает регистрироваться визуально, после чего в нижнем облаке выстраивается кластер из крупных неподвижных частиц. При давлениях выше 10 Па плотное облако частиц, заполняющих ловушку, не изменяется в течение значительного времени (более 1 часа). Эксперименты показали, что динамика отдельных частиц в ловушках различна в случае, когда распределение частиц по размерам — стационарное, и в случае, когда происходит коагуляция частиц. Так, при более высоких давлениях газа частицы колеблются с малой амплитудой вблизи положения равновесия, определяемого их массой и распределением электрического поля по высоте. При этом частицы существенно отличающихся размеров находятся на разных высотах, то есть достаточно большом расстоянии друг от друга, чтобы не было возможности для начала коагуляционных процессов. Наоборот, при низком давлении частицы в ловушке совершают колебания с большой амплитудой, в том числе в вертикальной плоскости.

Для описания наблюдавшегося процесса коагуляции была использована модель, учитывающая поляризационное взаимодействие частиц, связанное и поляризационно-индуцированной асимметрией ионных потоков (ПАИП) [5], основная идея которой состоит в том, что, будучи помещенной в электрическое поле, создаваемое соседней частицей, пылевая частица поляризуется, что в свою очередь приводит к асимметрии ионного потока на ее поверхность, что создаёт дополнительную силу, действующую на частицу со стороны плазменных потоков в направлении вектора электрического поля, и эта сила оказывается пропорциональна величине поля, так же как и сила кулоновского отталкивания. Ключевой параметр модели — критический радиус — определяет знак взаимодействия (притяжение или отталкивание). Частица, больше этого радиуса, притягивается к другим частицам, меньше — отталкивается. В рамках модели оказалось возможным описание основных экспериментальных результатов коагуляции или ее отсутствия, наблюдавшиеся в наших экспериментах. Механизм взаимодействия частиц представлен на Рис. 2.

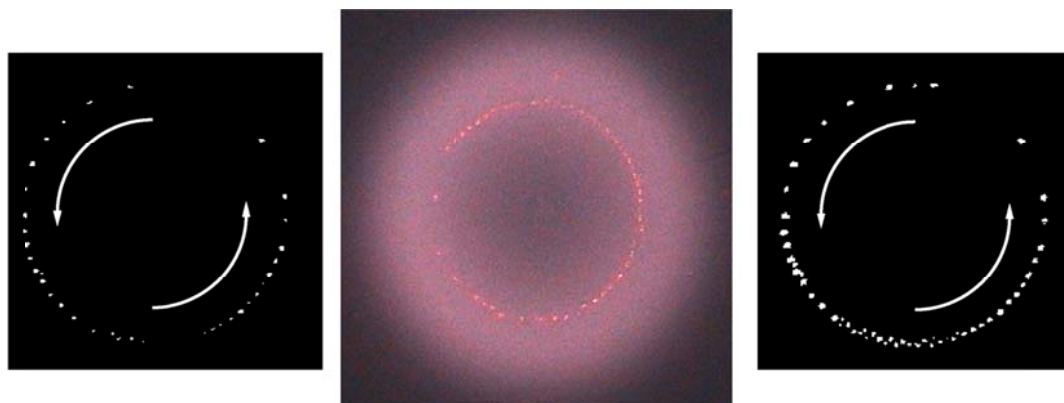


**Рис. 2.** Схема взаимодействия двух частиц радиусами  $r$  и  $R$  в рамках модели ПАИП. Стрелками показано направление действующих на частицу сил, вызванных асимметрией ионных потоков, возникающей в результате её поляризации полем  $E$  другой частицы (показано только для левой частицы): а) — обе частицы с радиусом больше критического, на каждую действует сила в направлении другой частицы (частицы притягиваются); б) — обе частицы с радиусом меньше критического, на каждую действует сила в направлении от другой частицы (частицы отталкиваются); в) — частица с радиусом меньше критического ( $r < a^*$ ) “убегает” от крупной частицы ( $R > a^*$ ).

**Глава 2** посвящена исследованию орбитального движения частиц в плазменно-пылевых ловушках в присутствии и отсутствие внешнего магнитного поля. В обзоре литературы описываются различные типы движений частиц, существующие в плазменно-пылевой ловушке, и их причины. Спиновое движение частиц может возникать из-за различного рода асимметрий [6, 7]. Орбитальное движение частиц может быть вызвано внешним воздействием, нерегулярностью формы частиц [8] (в этом случае движения частиц носят нерегулярный характер). Присутствие внешнего магнитного поля может сильно изменить свойства плазменно-пылевых ловушек и движение частиц в них, приводя к возникновению упорядоченного движения частиц в

одном направлении [2]. Сравнение результатов, даваемых различными теоретическими моделями с полученными в экспериментах, показывает, что они или не очень хорошо согласуются с экспериментом, или плохо согласуются результатами, полученными в других экспериментальных условиях. Орбитальному движению в отсутствие магнитного поля посвящено очень малое количество работ, при этом возможный механизм такого движения остаётся неизвестным.

В экспериментальной части статьи описаны исследования по изучению вращения частиц в ВЧ разряде в магнитном поле магнетронного распылителя. Кроме этого, описаны исследования орбитального движения частиц в отсутствие магнитного поля в ВЧ разряде над электродом специальной формы, создающей картину свечения разряда, похожую на ту, что возникает над электродом в присутствии магнитного поля, что позволило понять некоторые особенности движения частиц в магнетронном разряде. Было обнаружено, что в магнетронном ВЧ разряде частицы размерами 5—7 мкм в ловушке кольцевой формы совершают орбитальное вращательное движение вдоль её окружности с частотой 0.1—0.5 Гц, в зависимости от разрядных условий (Рис. 3).



**Рис. 3.** Фотографии частиц в плазменно-пылевой ловушке. Вид сверху электрода, стрелками показано направление вращения частиц.

Направление вращения совпадает с направлением кольцевого магнетронного тока, и меняет знак в случае противоположной ориентации полюсов магнитной системы. Изучение распределения магнитного поля в области ловушки показало, что

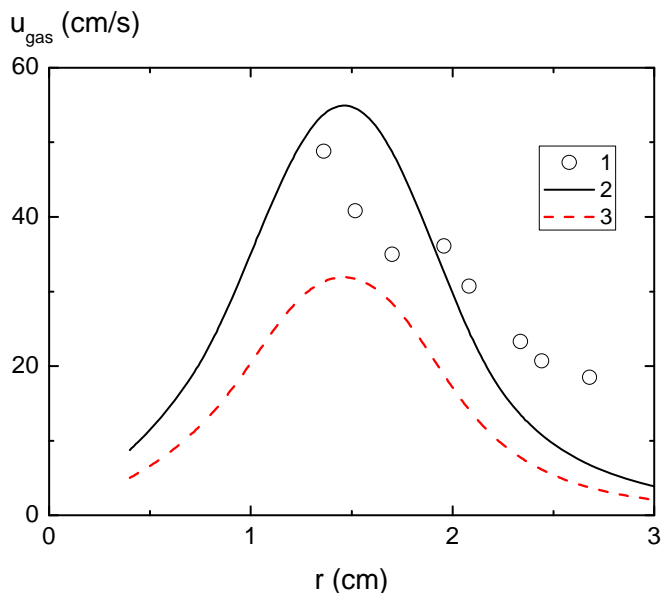
горизонтальная составляющая магнитного поля в ней много больше вертикальной, и именно она определяет характер вращения.

Было проведено измерение скорости движения газа в ловушке магнетронного разряда с помощью крутильных весов, сделанных на основе подвижной системы микроамперметра с удаленной магнитной частью. Проведены эксперименты с крупными стеклянными сферами диаметрами до 130 мкм, позволившие непосредственно проводить измерение скоростей отдельных частиц и их диаметров.

В следующем параграфе представлена гидродинамическая модель движения частиц в магнетронном разряде, разработанная А. В. Филипповым. В этой модели впервые учтена возможность передачи импульса частицам от электронов через нейтральную компоненту плазмы. С помощью численных расчетов показано, что в аргоне в условиях наших экспериментов основной вклад в движение нейтрального газа вносит передача импульса от электронов, дрейфующих в скрещенных электрическом и магнитных полях. Величина скорости частиц, рассчитанная в рамках модели, оказывается примерно на порядок больше скорости частиц с учётом только ионного вклада (без учёта вклада электронов) и хорошо согласуется с экспериментальными данными (Рис. 4).

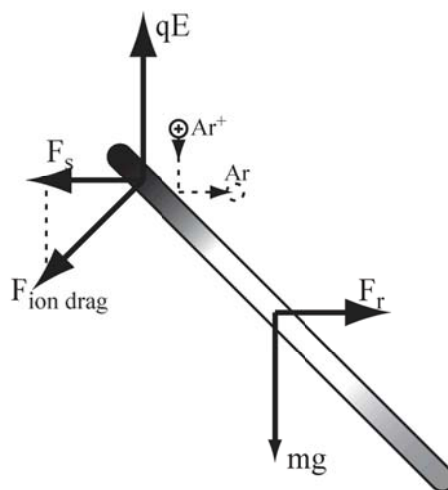
В экспериментах без магнитного поля в ловушке кольцевой формы, возникавшей над плоским электродом, закрытым слоем диэлектрика с осесимметричным кольцевым вырезом, похожей на ловушку в магнетронном ВЧ разряде. Установлено, что частицы с формой, близкой к шарообразной, с объемной плотностью  $1.1\text{—}3.5\text{ г/см}^3$  и размерами до 10 мкм, инжектированные в ловушку, либо неподвижны, либо колеблются около положения равновесия. Возникновение движения существенным образом связано с наличием асимметрии частиц. Захватывавшиеся в ловушку нитеобразные частицы размерами до 3 мм совершали орбитальное движение вдоль ловушки, причём направление движения оказывалось случайным, и могло изменяться в результате воздействия на частицу. Было обнаружено, что нитеобразные частицы при определённых условиях могут образовывать фрактальные структуры длиной более 1 см. Эти структуры также могут совершать орбитальное движение.

Проведённый расчёт точки равновесия цилиндрических частиц, аппроксимированных шариками, для условий, близких к экспериментальным, показал, что радиальная координата точки равновесия по горизонтали уменьшается с увеличением высоты, что совпадает с экспериментальными наблюдениями.



**Рис. 4.** Зависимость скорости движения газа от расстояния между концом лопатки и серединой свечения при  $V_{pp} = 600$  В и при давлении аргона  $p = 80$  мТорр. 1 — экспериментальные данные, 2 — усредненная скорость движения газа согласно расчетам при  $z = z_0$  и 3 — при  $z = z_0 + 0.25$  см ( $z_0$  — высота центра области протекания циклотронного тока).

В процессе движения частицы цилиндрической формы сохраняют следующую постоянную ориентацию: угол между осью частицы и горизонтальной плоскостью отличен от  $0^\circ$  и  $90^\circ$ , при этом проекция оси на горизонтальную плоскость направлена по касательной к траектории вращения, и передняя по ходу движения часть находится выше задней. В работе предложен механизм наблюдавшегося движения палочкообразных частиц. Силы, действующие на протяженную частицу, левитирующую в приэлектродном слое, показаны на Рис. 5. Ионы плазмообразующего газа в слое движутся в направлении отрицательного заряженного электрода и бомбардируют поверхность наклонной частицы, передавая ей продольную составляющую импульса.



**Рис. 5.** Изображение сил, действующих на протяженную частицу в ловушке.

Верхний конец частицы, находящийся в более слабом электрическом поле имеет существенно более высокий заряд, чем нижняя часть, которая находится в обедненной электронами области более сильных полей. По этой причине на верхнюю часть идет более интенсивный поток ионов и на нее действует сила ионного увлечения. На ориентированную вертикально частицу эта сила не оказывает заметного влияния, так как мала по сравнению с сонаправленной силой тяжести. Но при незначительном отклонении оси частицы от вертикали появится горизонтальная составляющая силы ионного увлечения, которая начнет ускорять частицу вдоль долины ловушки. Это вызовет появление силы сопротивления, которая действует равномерно по всей длине частицы. Поэтому появится момент сил, еще больше отклоняющий ось частицы от вертикали и приводящий к дальнейшему росту горизонтальной составляющей силы ионного увлечения. Ориентация частицы стабилизируется возрастающим по мере угла наклона частицы моментом силы тяжести.

**Глава 3** посвящена вопросам практического применения плазменно-пылевых ловушек для получения дисперсных композиционных материалов — порошков микрочастиц, покрытых оболочкой. Во введении приводится обзор существующих способов получения таких материалов, их достоинств и недостатков. Применяемые в

настоящее время способы получения ДКМ имеют ряд недостатков: нарушение сплошности получаемого покрытия, слабая адгезия наносимого компонента к поверхности исходного материала, образование агломератов, содержащих несколько частиц исходного материала, покрытых общей оболочкой. Это приводит к неоднородности получаемых порошков и, в конечном счёте, к ухудшению прочностных свойств изделий, полученных на их основе. Идея плазменно-пылевого метода заключается в следующем. Частицы порошка, на которые должно быть нанесено покрытие, диспергируются в плазменно-пылевую ловушку, где на них осаждается покрытие (потоком атомов или из газовой фазы). Магнетронное осаждение позволяет получать покрытия на сферических микрочастицах с меньшей шероховатостью поверхности, чем в коллоидных растворах [9]. В [4] наносили покрытие на частицы в ловушке ВЧ разряда, такой способ позволял получать порошки в микроколичествах. В работе предложен способ, являющийся развитием этой техники, позволяющий получать порошок в макроколичествах в реакторе специальной конструкции, где осуществлялось диспергирование и сбор порошка. Принципиальным отличием метода является непрерывность процесса, когда обрабатываемый порошок многократно проходит сквозь плазменно-пылевую ловушку, экспонируясь потоком атомов магнетронного распылителя. Такая схема имеет ряд преимуществ, одно из главных — большая производительность.

Осуществлен процесс осаждения металлических пленок толщиной до 12 нанометров на частицы порошка со средними размерами от 5 до 10 мкм. Производительность экспериментальной установки — около 5 мл порошка в час. Из порошка алмаза с кобальтовым покрытием Е.А. Екимовым методом спекания при высоких давлениях и температурах были изготовлены компакты с модулем Юнга большим, чем у лучших образцов, получаемых традиционными методами. ДКМ на основе окиси кремния с алюминий-палладиевым покрытием использовался в качестве катализатора ТНТ. Его каталитическая активность в расчете на 1 атом палладия превышала таковую для катализатора, синтезированного стандартным пропиточным способом. Из частиц порошка квазикристалла Al-Cu-Fe, покрытых нанооболочками никеля, методом холодного прессования с последующим спеканием в водороде при



температуре 750 °С был получен макрокомпозит с коэффициентом трения, близким к значениям коэффициента трения квазикристалла Al-Cu-Fe.

Описанный выше метод получения ДКМ позволяет получать обработанные порошки в макроколичествах, в то же время он не свободен от ряда ограничений. Используемая инерционная система диспергирования может повреждать частицы порошка, толщина покрытия может быть неодинаковой для разных частиц, возможно наличие агломератов частиц, покрытых общей оболочкой. Для производства катализаторов и порошков для производства компактов эти ограничения незначительны. Однако, существует ряд задач, в которых требуется нанести высококачественное покрытие на поверхность хрупких частиц, при этом количество получаемого порошка может быть небольшим. Металлизированные сферические частицы находят широкий круг применений для обработки сигналов (трансдукции) и в фотоэнергетике. Такие материалы, благодаря периодическому изменению коэффициента преломления, обладают уникальными оптическими свойствами фотонных кристаллов. Металлические наноплёнки на поверхности микросфер модифицируют электрическую проводимость, усиливают оптический отклик, изменяют механические свойства композитов. На плёнках может быть получено гигантское рамановское рассеяние. С их помощью увеличивается добротность оптических мод, в частности, шепчущей галереи на поверхности микросфер, что непосредственно используется в молекулярной спектроскопии, для разработки сверхчувствительных химических и биологических сенсоров. Для получения таких пленок был разработан другой способ нанесения покрытий, позволивший совместить преимущества метода нанесения покрытий на частицы в плазменно-пылевой ловушке при относительно высоких давлениях (отсутствие агломератов) с преимуществами метода магнетронного осаждения (высокая адгезия), а так же разработан способ неразрушающего диспергирования порошков.

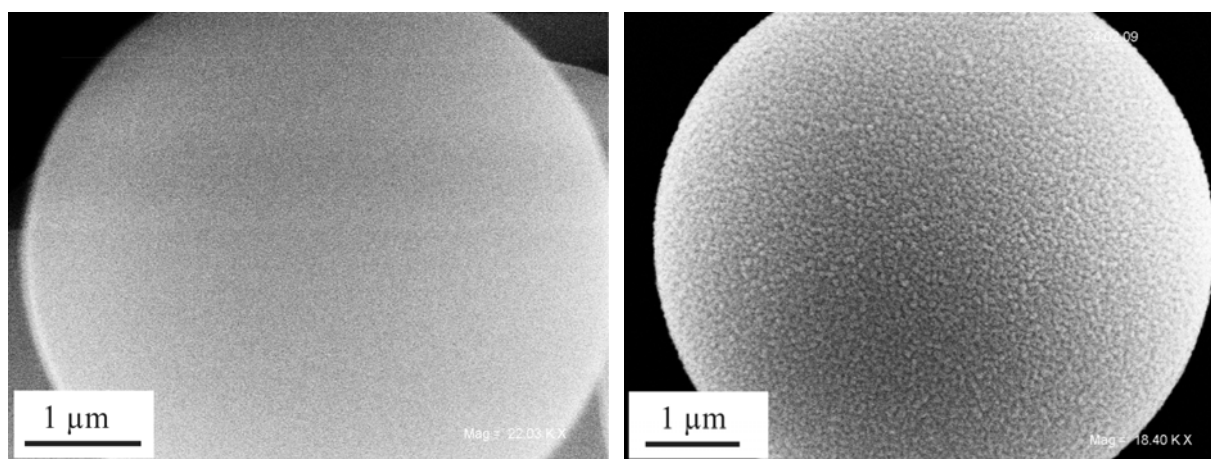
Морфология покрытия зависит от условий, в которых проводилось осаждение — от давления рабочего газа и температуры подложки, влияющих на подвижность и адсорбцию осаждаемых атомов. При магнетронном осаждении с увеличением давления падает скорость осаждения покрытия, уменьшается размер кристаллитов и

падает проводимость покрытия. Такой же эффект наблюдается при уменьшении скорости распыления при неизменном давлении. И при изменении давления, и при изменении скорости распыления, меняется энергия распылённых атомов, достигающих поверхности, и шероховатость формируемого ими покрытия. Упругие столкновения в буферном газе характеризуются длиной свободного пробега  $\lambda = \frac{1}{n\sigma}$ , где  $n$  — плотность газа и  $\sigma$  — сечение столкновений. При высоких энергиях справедлива модель столкновений твёрдых сфер (HS):  $\sigma_{HS} = \pi(r_1 + r_2)^2$ , где  $r_1, r_2$  — эффективные радиусы атомов, которые, как правило, получаются из квантовых расчетов. Однако, как показывается в Главе 3, при типичных энергиях магнетронного распыления важную роль играет дальнедействующий потенциал ван-дер-Ваальса, дающий на порядки меньшую  $\lambda$ , чем  $\lambda_{HS}$ . В связи с этим оказывается важным расчёт потерь энергии распылённых атомов, достигающих поверхности частиц и формирующих покрытие. Далее выводится интегро-дифференциальное уравнение потерь энергии распылённого атома и его приближённое аналитическое решение в предположении, что энергия распылённого атома много больше энергии атомов газа. Оказалось, что это решение практически совпадает с точным численным расчётом. Расчёты, выполненные совместно с А. Г. Рудацком, показывают, что распылённые атомы в условиях описываемых ниже экспериментов достигали теплового равновесия на расстоянии менее 2 мм.

Далее в Главе 3 описывается экспериментальная схема нанесения покрытий в ВЧ разряде магнетронного типа, когда и распыление электрода-мишени и удержание частиц осуществляются одним и тем же разрядом. Благодаря этому оказалось возможным удержание обрабатываемых частиц на границе области баллистической бомбардировки распылёнными атомами — на расстоянии 2—2.5 мм. Инжекция частиц в плазму осуществлялась с помощью подачи напряжения 150 В на дополнительный электрод, вблизи которого тонким слоем располагался обрабатываемый порошок. Такая техника диспергирования хорошо разделяет порошок сферических частиц различных материалов с размерами 5—22 мкм, не разрушая их.

Частицы в ловушке дрейфовали по связанным траекториям вдоль контура ловушки, в направлении кольцевого электронного тока магнетрона, кроме того, каждая частица могла вращаться вокруг своей оси, — всё это обеспечивало одинаковые условия напыления для каждой частицы и, соответственно, однородность покрытий.

Сбор обработанных частиц осуществлялся на специальную подложку, посещённую вблизи противоположного конца распыляемой области и закрытую в течение всего процесса подвижным экраном. Перемещение магнитной системы и наклон камеры позволяли перемещать ловушку и частицы в ней в область над подложкой.



**Рис. 6.** Исходная частица окиси кремния и частица с серебряным покрытием.

Использовались шарообразные частицы окиси кремния диаметром 5.35 мкм и полидисперсных шарообразные частицы стеклоуглерода, на которые осаждались сплошные серебряные и медные покрытия со скоростью роста порядка  $10^{-1}$  нм/с, шероховатостью поверхности в несколько нанометров при толщине около 50 нм (Рис. 6)

## **Основные выводы и результаты работы:**

1. Экспериментально показано, что в плазменно-пылевой ловушке возможна коагуляция частиц микронных размеров, имеющих значительные отрицательные заряды, с образованием протяженных частиц, размерами порядка 1 мм.
2. Механизм коагуляции в рамках модели ПАИП позволяет описать основные экспериментальные наблюдения коагуляции или ее отсутствия в различных плазменно-пылевых условиях и объяснить эффекты сильного притяжения и слияния частиц, несущих большой отрицательный заряд.
4. Экспериментально и теоретически установлено, что основной механизм орбитального движения частиц в аргоновой плазме магнетронного разряда связан с орбитальным движением нейтрального газа, ускоренного дрейфовыми потоками электронов и ионов в скрещенных электрическом и магнитных полях.
5. Исследована динамика частиц с характерными размерами от нескольких микрон до нескольких миллиметров, левитирующих в плазменно-пылевой ловушке кольцевой формы. Свечение разряда и форма ловушки подобны тем, что имеют в разряде магнетронного типа, где наблюдалось вращение пылевых частиц. Наблюдалось движение частиц несимметричной формы вдоль кольца ловушки в случайном направлении, которое могло меняться в результате внешних воздействий или столкновений с другими частицами. Предложен механизм, описывающий наблюдавшееся вращение частиц в плазменно-пылевой ловушке, связанный с ионной бомбардировкой их поверхности и указаны причины, приводящие к наклонной ориентации продолговатых частиц в ловушке.
6. Разработана и реализована техника получения ДКМ в плазменно-пылевой ловушке с нанесением наноразмерного покрытия потоком атомов от внешнего магнетронного распылителя в макроскопических количествах. Изготовленные на их основе материалы обладают уникальными характеристиками и представляют интерес для современных технологий:  
— Компакты ДКМ на основе алмаза с кобальтовым покрытием продемонстрировали экстремально высокие значения модуля Юнга.

— ДКМ катализаторы, состоящие из микронных частиц окиси кремния с покрытием Al-Pd, показали высокую каталитическую способность в реакции гидрирования тринитротолуола.

— Спечённые при температуре 750 °С ДКМ, состоящие из частиц порошка квазикристалла Al-Cu-Fe, покрытые наноболочками никеля, показали коэффициент трения, близкий к коэффициенту трения чистого квазикристалла.

7. Разработан метод осаждения тонких плёнок на поверхность сферических микрочастиц, удерживаемых в плазменно-пылевой ловушке ВЧ магнетронного разряда. Получены сплошные и гладкие металлические покрытия на сферических частицах стеклоуглерода и окиси кремния.

8. Дана теоретическая оценка роли ван-дер-ваальсовских столкновений и проведен численный расчет замедления атомов в газе. Показано, что потери энергии расплывённых атомов в результате столкновений с атомами газа определяются сечением Ванн-дер-Ваальса, которое на порядок больше сечения модели столкновений твёрдых сфер с радиусами атомов, полученных из квантовых расчетов отталкивающего кора.

### Список публикаций по теме диссертации в рецензируемых изданиях

1. I.A. Belov, A.S. Ivanov, A.F. Pal, A.N. Ryabinkin, and A.O. Serov, *Effect of selective coagulation of the like charged particles in a dusty plasma trap*. Physics Letters A, 2002. **306**: p. 52—56.
2. А.С. Иванов, В.С. Митин, А.Ф. Паль, А.Н. Рябинкин, А.О. Серов, Е.А. Скрылёва, А.Н. Старостин, В.Е. Фортов и Ю.М. Шульга, *Получение дисперсных композиционных материалов в пылевой плазме*. Доклады Академии наук, 2004. **395(3)**: с. 335-338.
3. Е.А. Екимов, А.С. Иванов, А.Ф. Паль, А.Н. Рябинкин, А.О. Серов, А.Н. Старостин, В.Е. Фортов, Р.А. Садыков, Н.Н. Мельник и А. Преш, *Поведение системы алмазных частиц с нанометрическим никелевым покрытием при*

- высоких давлениях и температурах в процессе спекания. Доклады Академии наук, 2005. 403(2): с. 189-192.*
4. A. Ivanov, V. Mitin, A. Pal, A. Ryabinkin, A. Serov, E. Skryleva, A. Starostin, V. Fortov, and Y. Shulga, *DCM Production in a Dusty-Plasma Trap*, in *Plasma Processes and Polymers*, R. d'Agostino, et al., Editors. 2005, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim. p. 455-464.
  5. А.С. Иванов, В.С. Митин, А.Ф. Паль, А.Н. Рябинкин, А.О. Серов и А.Н. Старостин, *Дисперсные композиционные материалы с нанопокрывтием. Нанотехника, 2008. 2(14): с. 21-25.*
  6. Ю.А. Манкелевич, М.А. Олеванов, А.Ф. Паль, Т.В. Рахимова, А.Н. Рябинкин, А.О. Серов и А.В. Филиппов, *Коагуляция пылевых частиц в аргоновой плазме ВЧ-разряда. Физика плазмы, 2009. 35(3): с. 219-228.*
  7. А.В. Гавриков, В.Г. Дорохов, А.С. Иванов, А.Ф. Паль, О.Ф. Петров, А.Н. Рябинкин, В.И. Савченко, А.О. Серов, Е.А. Скрылёва и А.Н. Старостин, *Гидрирование ТНТ в присутствии дисперсного композиционного материала (Pd+Al)SiO<sub>2</sub>, полученного с использованием пылевой плазмы. Доклады Академии наук, 2010. 430(4): с. 487–489.*
  8. А.Ф. Паль, А.Г. Рудавец, А.Н. Рябинкин и А.О. Серов, *Осаждение тонких металлических пленок на поверхность микрочастиц в плазме магнетронного ВЧ-разряда. Ученые записки Петрозаводского государственного университета, 2010. 113(8): с. 105-109.*
  9. A.G. Rudavets, A.N. Ryabinkin, and A.O. Serov, *Thin Metal Film Deposition on Microparticles Trapped in RF Magnetron Discharge Plasma. Plasma Processes and Polymers, 2011. 8(4): p. 346–352.*

## Список цитированной литературы

1. Y. Watanabe, *Formation and behaviour of nano/micro-particles in low pressure plasmas*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2006. **39**(19): p. R329.
2. U. Konopka, V. Samsonov, A.V. Ivlev, J. Goree, V. Steinberg, and G.E. Morfill, *Rigid and differential plasma crystal rotation induced by magnetic fields*. Physical Review E, 2000. **61**(2): p. 1890-1898
3. B.M. Annaratone and G.E. Morfill, *On the motion of particles in a plasma and in plasma sheaths in the absence of external forces*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2003. **36**: p. 2853—2858.
4. H. Kersten, R. Wiese, G. Thieme, M. Frohlich, A. Kopitov, D. Bojic, F. Scholze, H. Neumann, M. Quaas, H. Wulff, and R. Hippler, *Examples for application and diagnostics in plasma–powder interaction*. New Journal of Physics, 2003. **5**: p. 93.1-93.15.
5. М.А. Олеванов, Ю.А. Манкелевич и Т.В. Рахимова, *Механизмы коагуляции и роста пылевых частиц в низкотемпературной плазме*. Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики, 2004. **125**(2): с. 324-344.
6. V. Tsytovich and S. Vladimirov, *Spinning of spherical grains in dusty plasmas*. IEEE Transactions on Plasma Science, 2004. **32**(2): p. 659-662.
7. I.H. Hutchinson, *Spin stability of asymmetrically charged plasma dust*. New Journal of Physics, 2004 **6**(43).
8. G.V. Paeva, R.P. Dahiya, G.M.W. Kroesen, and W.W. Stoffels, *Rotation of particles trapped in the sheath of a radio-frequency capacitively coupled plasma*. IEEE Transactions on Plasma Science, 2004. **32**(2): p. 601-606.
9. C. Chujiang, Y. Xiaozheng, S. Zhigang, and X. Yushan, *A comparison of two methods for metallizing fly-ash cenosphere particles: electroless plating and magnetron sputtering*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007. **40**: p. 6026-6023.

Напечатано с готового оригинал-макета

Подписано в печать 29.08.2011 г.

Формат 60x90 1/16. Усл.печ.л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ 351.

Издательство ООО «МАКС Пресс»

Лицензия ИД N 00510 от 01,12,99 г.

Тел. 939-3890. Тел./Факс 939-3891.

119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ им. М.В. Ломоносова,  
2-й учебный корпус, 527 к.