



УДК 533.9

*М.В. Мишин, С.Е. Александров***РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА В РЕАКТОРЕ  
С УДАЛЕННОЙ ПЛАЗМОЙ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ***M.V. Mishin, S.E. Alexandrov*St. Petersburg State Polytechnical University,  
29 Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia**ELECTRICAL POTENTIAL DISTRIBUTION ALONG THE REACTOR  
WITH ATMOSPHERIC PRESSURE REMOTE PLASMA**

Разработана оригинальная конструкция электрического зонда и методика, позволяющая производить измерения параметров ионного потока в реакторе с источником удаленной плазмы, стимулированной высокочастотным емкостным разрядом (13,56 МГц) в гелии при атмосферном давлении. Приведены экспериментальные данные по распределению концентрации ионов и потенциала пространства вдоль оси реактора, вне разрядного промежутка.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ, УДАЛЕННАЯ ПЛАЗМА, ВЧ-РАЗРЯД, АТМОСФЕРНОЕ ДАВЛЕНИЕ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЗОНД, ИОННЫЙ ПОТОК.

The original design of electrical probe and the investigation techniques for ion flux characteristics have been developed. The measurements were carried out in the reactor equipped remote low temperature plasma generated by radio-frequency (RF) helium discharge (13.56 MHz) at atmospheric pressure. The experimental data on distributions of ion concentrations and electrical potential along the reactor, outside of the discharge gap were given.

ELECTRICAL POTENTIAL, REMOTE PLASMA, RF-DISCHARGE, ATMOSPHERIC PRESSURE, ELECTRICAL PROBE, ION FLUX.

Среди многообразия методов синтеза различных нанообъектов особый интерес представляют процессы низкотемпературного плазмохимического осаждения из газовой фазы при атмосферном давлении [1–5]. Использование атмосферного давления обладает преимуществом, по сравнению с работой в условиях вакуума, поскольку позволяет применять более высокие значения парциальных давлений реагентов, а это приводит к значительному увеличению скоростей химических реакций. Благодаря такому увеличению плазмохимические процессы, основанные на гомогенном взаимодействии газообразных высокорационных частиц (радикалы, атомы, ионы), происходящем при атмосферном давлении, весьма перспективны в плане их использования для получения различных функцио-

нальных материалов в виде наночастиц.

Предполагается, что в процессах формирования наночастиц, их переноса из области синтеза на подложку и распределения осаждаемого материала на ее поверхности важную роль играет пространственная геометрия электрического потенциала [6, 7] в той области реактора, где потоком газа осуществляется транспорт наночастиц из разрядного промежутка.

Настоящая работа посвящена апробации методики, позволяющей измерять концентрацию заряженных частиц и исследовать распределение электрического потенциала в пространстве между разрядным промежутком и подложкой в реакторе с удаленной плазмой высокочастотного (ВЧ) разряда, которая создается в атмосфере гелия.

### Методика измерений

Высокочастотный (ВЧ) разряд инициировался и поддерживался в атмосфере гелия в емкостном зазоре, образованном двумя плоскопараллельными сетчатыми электродами из нержавеющей стали. Диаметр электродов – 24 мм, а расстояние между ними составляло 2 мм. К одному из электродов подводилась ВЧ мощность на рабочей частоте 13,56 МГц, а второй электрод был заземлен. Для согласования с нагрузкой использовался вариометр, позволявший компенсировать реактивную составляющую полного тока в ВЧ тракте. Ток разряда измерялся с помощью токового трансформатора, напряжение на разрядном промежутке – с помощью емкостного делителя. Мощность, поглощаемая в плазме, поддерживалась во всех измерениях постоянной и составляла 15 Вт. В качестве плазмообразующего газа использовался гелий марки «А» (ГОСТ ТУ0271 135 31323949 2005), расход

которого составлял 350 мл/мин. Перед измерениями осуществлялась предварительная продувка системы гелием в течение 15 мин.

Для измерения электрического тока, переносимого ионами из разрядного промежутка, использовался специальный выносной зонд, располагающийся по оси прибора (рис. 1), представляющий собой плоский цилиндр с площадью поверхности 1,2 см<sup>2</sup>. Он помещался в полусферический экран, выполненный из сетки из нержавеющей стали с ячейкой 0,7 × 0,7 мм (прозрачность сетки – 99 %). Радиус полусферы составлял 7 мм, объем – около 1,5 см<sup>3</sup>. Расстояние от нижней сетки разрядного промежутка до зонда варьировалась в пределах от 5 до 100 мм.

Схема измерений с выносным зондом представлена на рис. 1, б. Зонд выдавал сигнал пилообразной формы с амплитудой  $U_1$  до ± 50 В и частотой 10 Гц. Потенциал

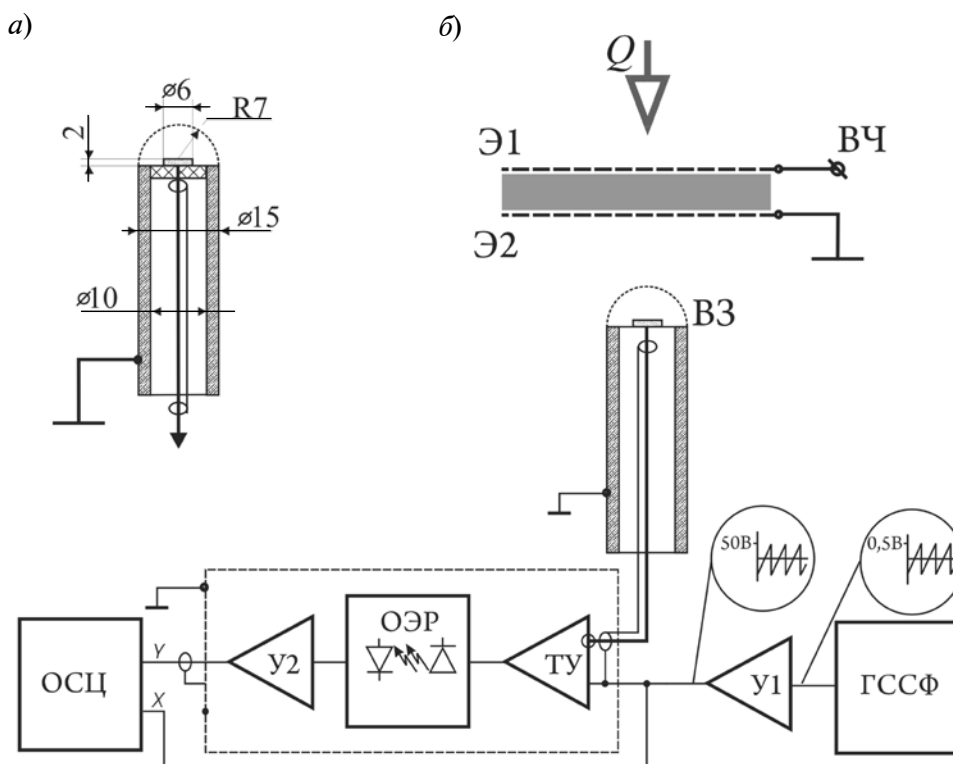


Рис. 1. Конструкция выносного зонда (а) и схема измерения электрического тока с его помощью (б)  
 Условные обозначения: Э1, Э2 – плоскопараллельные электроды; Q – направление потока газа (гелий); ВЗ – выносной зонд; ТУ – трансимпедансный усилитель; ОЭР – оптоэлектронная развязка; У1, У2 – усилители; ГССФ – генератор сигналов специальной формы; ОСЦ – осциллограф

пилообразной формы формировался с помощью генератора сигналов специальной формы ГССФ и усилителя У1. Ток зонда поступал на вход трансимпедансного усилителя ТУ (его коэффициент преобразования (усиления) составлял 1 В/нА). Нулевой уровень усилителя мог смещаться относительно «земли» на измеряемый потенциал  $U_{ext}$ . Таким образом, потенциал зонда и нулевой уровень усилителя могли быть установлены в пределах  $\pm 50$  В относительно «земли». Сигнал  $U_2$  с усилителя У1 поступал на один из каналов осциллографа ОСЦ через гальваническую оптоэлектронную развязку ОЭР и усилитель У2 и измерялся относительно «земли». На второй канал осциллографа подавался потенциал смещения  $U_{ext}$ . Таким образом, осциллограф записывал вольтамперную характеристику (ВАХ) зондируемой области, регистрируемую прибором с частотой, определяемой генератором сигналов. Это позволяло в ходе одного эксперимента получать сразу несколько зондовых характеристик, что давало возможность судить о влиянии случайной погрешности.

### Результаты и их обсуждение

Вольтамперные характеристики пространства дрейфа были получены с помощью выносного зонда при различных расстояниях от разрядного промежутка. ВАХ для любых расстояний  $d$  характеризуются тремя ярко выраженными областями (рис. 2):

двумя прямолинейными частями в области положительных и отрицательных потенциалов зонда  $|U_{ext}| \geq 10 - 20$  В;

$s$ -образной частью характеристики в диапазоне  $10 - 20 \text{ В} \geq U_{ext} \geq -(10 - 20) \text{ В}$ .

Приведем анализ полученных данных в предположении, что положительный ток был обусловлен ионами гелия  $\text{He}^+$ , а отрицательный — ионами кислорода  $\text{O}_2^-$ , образующимися в результате присоединения низкоэнергетичных электронов к молекулам примесного кислорода [8]. Предварительной откачки реактора не проводилось, что могло приводить к сохранению в реакторе газов, содержащихся в атмосферном воздухе. Кроме того, отрицательно заряженный кислород мог появляться в результате ионизации примесей с концентрацией кис-

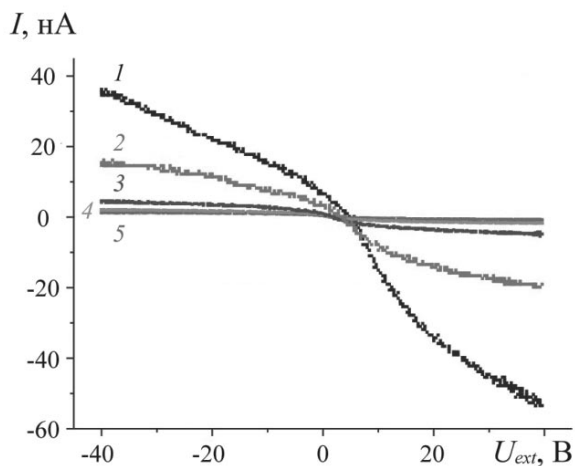


Рис. 2. Вольтамперные характеристики пространства дрейфа, полученные с помощью выносного зонда на разных расстояниях  $d$  от нижней сетки разрядного промежутка; значения  $d$ , см: 1 (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5)

лорода на уровне 0,0001%, воды — 0,0005%; данные концентрации характерны для газов, соответствующих по чистоте марке «А».

Рассмотрим баланс токов, поступающих на выносной зонд. Суммарный ток зонда описывается следующим уравнением:

$$i = s(j_+ + j_-), \quad (1)$$

где  $s$  — площадь поверхности зонда;  $j_+$ ,  $j_-$  — плотности токов положительных и отрицательных ионов, поступающих на зонд.

Поток частиц на зонд складывается из трех основных составляющих:

$$j_{\pm} = j_{dr\pm} + j_{diff\pm} + j_{fl\pm}, \quad (2)$$

где  $j_{dr\pm}$  — плотность тока, обусловленная дрейфом ионов в электрическом поле между зондом и полусферическим экраном (находящимся под «земляным» потенциалом);  $j_{diff\pm}$  — плотность тока, обусловленная диффузией разноименных ионов;  $j_{fl\pm}$  — плотность тока, связанная с переносом зарядов потоком газа.

«Дрейфовая» составляющая плотности зондового тока определяется выражением:

$$j_{dr} = \frac{Vne}{st}, \quad (3)$$

где  $V$  — объем, ограниченный полусферическим экраном зонда;  $n$  — концентрация

положительных или отрицательных ионов в области расположения зонда;  $e$  – заряд частиц;  $t$  – время, за которое ион проходит от экрана до зонда.

Время  $t$  определяется подвижностью ионов и напряженностью поля:

$$t = \frac{r_{scr}}{\mu E}, \quad (4)$$

где  $\mu$  – подвижность положительных или отрицательных ионов;  $r_{scr}$  – радиус экрана;  $E$  – напряженность электрического поля.

Напряженность поля в области зонда примерно равна:

$$E \approx \frac{U_{ext}}{r_{scr}}. \quad (5)$$

Таким образом, выражение для «дрейфовой» составляющей зондового тока будет выглядеть следующим образом:

$$j_{dr} = \frac{2\pi}{3} \cdot \frac{e\mu r_{scr}^2 \cdot n}{s} U_{ext}. \quad (6)$$

Рассмотрим часть плотности тока, обусловленную диффузией разноименных ионов. В предположении малой концентрации носителей заряда можно пренебречь амбиполярной диффузией, и тогда выражение для «диффузионной» составляющей можно записать следующим образом:

$$j_{diff} = eD \frac{dn}{dx}. \quad (7)$$

Если принять, что коэффициент диффузии  $D$  следует выражению

$$D = \frac{1}{3} e\bar{v}\lambda, \quad (8)$$

где  $\bar{v}$  – средняя тепловая скорость,  $\lambda$  – длина свободного пробега, то получаем:

$$j_{diff} = \frac{1}{3} e\lambda \sqrt{\frac{3kT}{m}} \cdot \frac{dn}{dx}. \quad (9)$$

Составляющая плотности тока, определяемая переносом частиц потоком газа, может быть описана следующим образом:

$$j_{fl} = env_{fl}; \quad (10)$$

скорость потока  $v_{fl}$  в рассматриваемом случае определяется выражением:

$$v_{fl} = \frac{Q}{S_r}, \quad (11)$$

где  $Q$  – объемный расход газа,  $S_r$  – площадь сечения реактора.

Тогда получим:

$$j_{fl} = en \frac{Q}{S_r}. \quad (12)$$

Таким образом, плотность потока заряженных частиц на зонд будет описываться следующим выражением:

$$(j_+ + j_-) = \pm \frac{2\pi e\mu_{\pm} r_{scr}^2 n_{\pm}}{3s} \cdot U_{ext} + \frac{1}{3} e\lambda_{\pm} \sqrt{\frac{3kT}{m_{\pm}}} \cdot \frac{dn_{\pm}}{dx} + en_{\pm} \frac{Q}{S_r}. \quad (13)$$

Соответственно получим выражение для суммарного зондового тока:

$$i = s(j_+ + j_-) = \pm \frac{2\pi e\mu_{\pm} r_{scr}^2 n_{\pm}}{3} U_{ext} + \frac{1}{3} e\lambda_{\pm} s \sqrt{\frac{3kT}{m_{\pm}}} \cdot \frac{dn_{\pm}}{dx} + esn_{\pm} \frac{Q}{S_r}. \quad (14)$$

Сравним вклады диффузионной и дрейфовой составляющих тока для положительной ветви ВАХ:

$$\frac{i_{dr}}{i_{diff}} = \frac{\frac{2}{3} \pi e\mu r_{scr}^2 n_+ U_{ext}}{\frac{1}{3} e\lambda_+ s \sqrt{\frac{3kT}{m_+}} \cdot \frac{dn_+}{dx}} \approx \frac{2\pi\mu r_{scr}^2 n_+ U_{ext}}{\lambda_+ s \sqrt{\frac{3kT}{m_+}} \cdot \frac{n_+}{r_{scr}}} = \frac{2\pi\mu r_{scr}^3 U_{ext}}{\lambda_+ s \sqrt{\frac{3kT}{m_+}}}. \quad (15)$$

В первом приближении Чепмена – Энскога можно получить выражение для подвижности ионов в собственном газе с учетом эффекта перезарядки [9]:

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

где  $m$  – масса иона или атома.

С учетом соотношения (15) получаем:

$$\frac{i_{dr}}{i_{diff}} = \frac{3\pi^{\frac{3}{2}}}{8\sqrt{6}} \cdot \frac{er_{scr}^3 U_{ext}}{skT}. \quad (17)$$

Подставляем в данное выражение геометрические параметры выносного зонда и считаем температуру газа близкой к 300 К; тогда получаем:

$$\frac{i_{dr}}{i_{diff}} \approx 0,4U_{ext}. \quad (18)$$

Таким образом, при потенциале зонда

$U_{ext} > 25$  В диффузионная составляющая тока становится много меньше дрейфовой:

$$i_{diff} \ll i_{dr}.$$

Оценим вклад составляющей тока, определяемой потоком для положительной ветви ВАХ:

$$\frac{i_{dr}}{i_{fl}} = \frac{\frac{2}{3} \pi e \mu_{scr}^2 n_{\pm} U_{ext}}{e s n_{\pm} \frac{Q}{S_r}} = \frac{2 \pi \mu_{\pm} r_{scr}^2 S_r U_{ext}}{3 s Q}. \quad (19)$$

Это отношение при используемом расходе газа  $Q$ , равном 350 мл/мин, и внутреннем диаметре реактора 3 см составляет:

$$\frac{i_{dr}}{i_{fl}} \approx 1,5 U_{ext}. \quad (20)$$

На основании этих результатов можно утверждать, что в областях ВАХ, характеризующихся линейной зависимостью тока от напряжения, ток определяется преимущественно дрейфовой составляющей:

$$i \approx i_{dr} = \pm \frac{2 \pi e \mu_{\pm} r_{scr}^2 n_{\pm} U_{ext}}{3}. \quad (21)$$

Для гелия при комнатной температуре сечение резонансной перезарядки и длина пробега равны, соответственно:

$$\sigma_{res} \approx 4 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2, \lambda = 9,25 \cdot 10^{-6} \text{ см}. \quad (22)$$

С помощью выражения (16) и значений (22) получим подвижность ионов гелия в гелии:

$$\mu_{\text{He}^+ - \text{He}} = 5,7 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с}). \quad (23)$$

Для оценки подвижности ионов кислорода  $\text{O}_2^-$  используем выражение с чисто поляризационным сечением.

В том случае, когда резонансная перезарядка отсутствует [10], справедливо выражение:

$$\mu_i = \frac{36 \sqrt{1 + m / m_i}}{\sqrt{(\alpha / a_0^3) A p}} \text{ (см}^2/(\text{В} \cdot \text{с))}, \quad (24)$$

где  $A$  — молярная масса газа;  $p$ , атм — давление газа;  $m/m_i$  — отношение масс атома и иона;  $\alpha/a_0$ , отн. ед. — поляризуемость молекул в основном состоянии  $\alpha$ , отнесенная к борновскому радиусу  $a_0$ .

Тогда выражение для оценки подвижности ионов кислорода  $\text{O}_2^-$  в атмосфере гелия

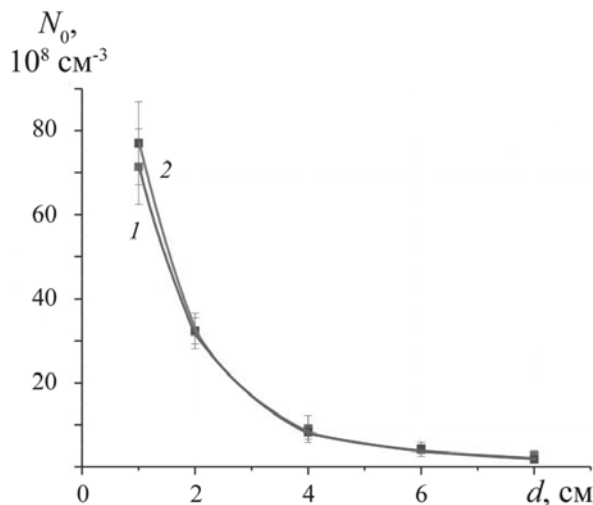


Рис. 3. Распределения концентраций положительных (1) и отрицательных (2) ионов вдоль оси экспериментального прибора в области вне разрядного промежутка

будет выглядеть следующим образом:

$$\mu_{\text{O}_2^- - \text{He}} = 5,86 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с}). \quad (25)$$

Воспользовавшись выражениями (21)–(25), находим распределение концентрации положительных и отрицательных ионов вдоль оси экспериментального реактора в области вне разрядного промежутка (рис. 3).

В первом приближении можно предположить, что выносной зонд, закрытый экраном, который находится под нулевым

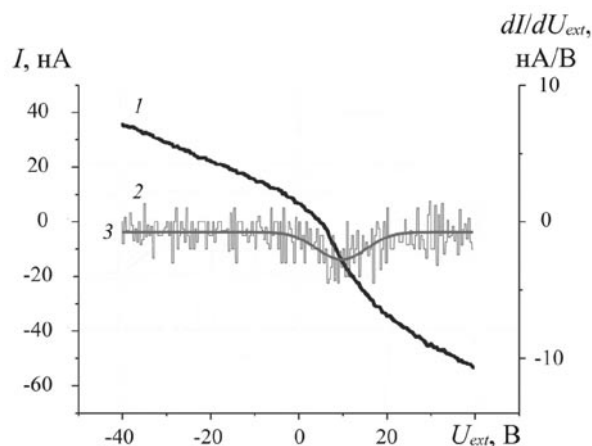


Рис. 4. Экспериментальные зависимости от потенциала зонда для ионного тока  $I$  (1) и его производной  $dI/dU_{ext}$  (2) с аппроксимацией функцией Гаусса (3)

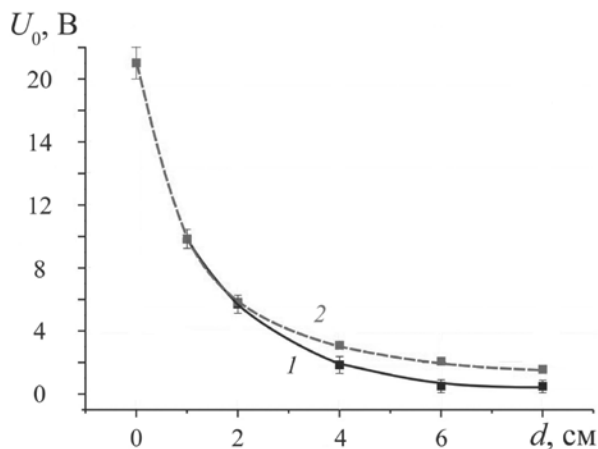


Рис. 5. Экспериментальная зависимость потенциала зондируемого пространства (1) от расстояния между зондом и разрядным промежутком, а также ее аппроксимация (2) функцией по формуле (26)

потенциалом, не вносит возмущения в распределение потенциала в пространстве. Смещение положения максимума производной от величины ионного тока по напряжению относительно нуля, составляющее несколько вольт, соответствует потенциалу пространства в области зонда с точностью порядка  $kT_i/e \sim 10^{-2}$  В (рис. 4).

График зависимости потенциала пространства от расстояния до разрядного промежутка приведен на рис. 5 (кривая 1).

Предположим, что в плоскости, расположенной на расстоянии  $h$  от разрядного промежутка, положительный заряд сгруппирован в бесконечно тонком цилиндре с радиусом  $R$ , равным радиусу электрода. Тогда распределение потенциала по оси прибора будет описываться следующим уравнением:

$$U = C \int_0^R \frac{rdr}{(x^2 + r^2)^{\frac{1}{2}}} = C \left[ (x^2 + R^2)^{\frac{1}{2}} - x \right], \quad (26)$$

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Alexandrov, S.** Atmospheric pressure plasma enhanced CVD of Fe nanoparticles [Текст] / S. Alexandrov, I. Kretusheva, M. Mishin // ECS Transactions. —2009. —Vol. 25. —P. 943–951.
2. **Chen, C.** Continuous generation of TiO<sub>2</sub> 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.

где  $C$  – константа.

Кривая распределения потенциала, соответствующая приведенному выражению, представлена на рис. 5 (кривая 2). Расхождение между аппроксимирующей и экспериментальной кривыми в области больших значений  $d$  можно объяснить тем, что не учитывалось радиальное распределение зарядов, а также ряд других факторов, например таких, как диффузия, взаимодействие поля пространственного заряда с потоком ионов, наличие зеркального изображения зарядов на электроде и некоторых прочих.

Таким образом, разработана оригинальная конструкция электрического зонда, позволяющая производить измерения параметров ионного потока в реакторе с источником удаленной плазмы, стимулированной высокочастотным емкостным разрядом в гелии при атмосферном давлении. Анализ вольтамперных характеристик, регистрируемых с помощью зонда, выявил в пространстве реактора, но вне области плазмы наличие положительных и отрицательных ионов с максимальной концентрацией порядка  $10^8 - 10^9$  см<sup>-3</sup>. Показано, что газовый поток, содержащий ионы, движется в ниспадающем положительном потенциале с максимумом вблизи +20 В. Измерены пространственные распределения концентрации ионов и электрического потенциала вдоль оси реактора вне разрядного промежутка.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (14.В37.21.0810).

3. **Zhu, H.** RF plasma synthesis of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> powders [Текст] / H. Zhu, Y.C. Lau, E. Pfender // Journal of Superconductivity. —1990. —Vol. 3. —№ 2. —P. 171–175.
4. **Barankin, M.D.** Synthesis of nanoparticles in an atmospheric pressure glow discharge [Текст] / M.D. Barankin, Y. Creighton, A. Schmidt // Journal of Nanoparticle Research. —2006. —Vol. 8. —P. 511–517.

5. **McIlroy, D.N.** Nanoparticle formation in microchannel glass by plasma enhanced chemical vapor deposition [Текст] / D.N. McIlroy, J. Huso, Y. Kranov, [et al.] // *Journal of Applied Physics*. –2003. –Vol. 93. – № 9. –P. 5643–5649.

6. **Nitter, T.** Levitation of dust in rf and dc glow discharges [Текст] / T. Nitter // *Plasma Sources Sci. Technol.* –1996. – № 5. – P. 93–111.

7. **Michau, A.** Modeling carbonaceous particle formation in an argon graphite cathode dc discharge [Текст] / A. Michau, G. Lombardi, L. Colina

[et al.] // *Plasma Phys. Control. Fusion.* –2010. – № 52. – P. 124014(1–10).

8. **Месси, Г.** Отрицательные ионы [Текст] / Г. Месси; пер. с англ. –М.: Мир, 1979. – 429 с.

9. **Смирнов, Б.М.** Физика слабоионизованного газа в задачах с решениями [Текст] / Б.М. Смирнов; 3-е изд., –М.: Наука, 1985. – 424 с.

10. **Райзер, Ю.П.** Физика газового разряда [Текст] / Ю.П. Райзер; 3-е изд., перераб. и доп. –Долгопрудный: Изд. дом «Интеллект», 2009. – 734 с.

#### REFERENCES

1. **Alexandrov S., Kretusheva I., Mishin M.** Atmospheric pressure plasma enhanced CVD of Fe nanoparticles, *ECS Transactions*, 2009, Vol. 25, pp. 943–951.

2. **Chen. C., Bai H., Chein H.M.** Continuous generation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by an atmospheric pressure plasma enhanced process, *Aerosol Science and Technology*, 2007, Vol. 41, pp. 1018–1028.

3. **Zhu H., Lau Y.C., Pfender E.** RF plasma synthesis of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> powders, *Journal of Superconductivity*, 1990, Vol. 3, No. 2, pp. 171–175.

4. **Barankin M.D., Creighton Y., Schmidt A.** Synthesis of nanoparticles in an atmospheric pressure glow discharge, *Journal of Nanoparticle Research*, 2006, Vol. 8, pp. 511–517.

5. **McIlroy D.N., Huso J., Kranov Y., Marchinek J.** et al. Nanoparticle formation in microchannel glass

by plasma enhanced chemical vapor deposition, *Journal of Applied physics*, 2003, Vol. 93, No. 9, pp. 5643–5649.

6. **Nitter T.** Levitation of dust in rf and dc glow discharges, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 1996, № 5, pp. 93–111.

7. **Michau A., Lombardi G., Colina Delacqua L., Redolfi M. et al.** Modeling carbonaceous particle formation in an argon graphite cathode dc discharge, *Plasma Phys. Control. Fusion*, 2010, № 52, pp. 124014-1–10.

8. **Messi G.** Negative ions. Moscow, Mir, 1979. 429 p. (rus)

9. **Smirnov B.M.** Physics of weakly ionized gas. Moscow, Nauka, 1985. 424 p. (rus)

10. **Raiser Yu.P.** Gas Discharge Physics. Moscow, Intellect, 2009. 734 p. (rus)

**МИШИН Максим Валерьевич** – кандидат физико-математических наук, докторант кафедры «Физикохимия и технологии микросистемной техники» Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29  
maximvmishin@gmail.com

**АЛЕКСАНДРОВ Сергей Евгеньевич** – доктор химических наук, заведующий кафедрой «Физикохимия и технологии микросистемной техники» Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29  
salexandrov@spbstu.ru.