

УДК 538.975, 66.017

## СИНТЕЗ НАНО- И МИКРОЧАСТИЦ УГЛЕРОДА НА ОСНОВЕ ПРИМЕНЕНИЯ ГАЗОФАЗНОГО МЕТОДА

М.Т. Габдуллин, С.А. Оразбаев, М.К. Досболаев, Т.С. Рамазанов, Д.Б. Омирбеков

ННЛОТ, КазНУ им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

### Аннотация

В данной работе были разработан и исследован метод синтеза нано- и микрочастиц углерода и зависимость их роста от параметров плазмы. Синтез нано- и микрочастиц углерода проводился в плазме ВЧ разряда в смеси газов метана (2%) и аргона (98%) при разных значениях давления, мощности и времени синтеза. На основе графических и математических расчетов были построены зависимости напряжения самосмещения и концентрации электронов от параметров плазмы. Также были получены графики зависимости времени зарождения наночастиц от температуры газа при разных параметрах плазмы и распределение диаметра и концентрации наночастиц от времени синтеза в плазме Ag/CH<sub>4</sub>. Температура газа варьировалась в пределах от 100 °С до – 30 °С. Было определено, что время формирования и роста наночастиц увеличивается при нагревании плазмобразующего газа, а при снижении температуры оно уменьшается.

**Ключевые слова:** наночастицы, пылевая плазма, наноматериалы, газовые разряды.

### Введение

Наночастицы и наноструктурные материалы нашли широкое применение в человеческой деятельности, начиная от лакокрасочной продукции, заканчивая пищевой промышленностью. Наночастицы и наноструктурные материалы стали основой медицины и фармацевтики, энергетики, электроники, автомобильной промышленности и т.д. Например, наночастицы кремния могут быть использованы для борьбы с раковыми клетками [1]. Особенностью раковых клеток является тот факт, что размеры пор у них больше чем у здоровых и наночастицы проникают вовнутрь этих пор и накапливаются. После этого насыщенные клетки облучаются светом лазера, и запускается реакция по уничтожению опухоли. Другое приложение этих частиц – катализаторы при выработывании водорода из воды [2]. Последние результаты показали, что скорость реакции может быть увеличена в сотни раз. Получение наноматериалов конструкционного и функционального назначения является одной из важнейших научных и прикладных задач, определяющих развитие нанотехнологий. Сами наноматериалы делятся на несколько разновидностей [3]:

- 1) консолидированные материалы;
- 2) нанополупроводники;
- 3) нанополимеры;

- 4) нанобиоматериалы;
- 5) фуллерены и нанотрубки;
- 6) наночастицы и нанопорошки;
- 7) нанопористые материалы;
- 8) супрамолекулярные структуры.

Существуют множество методов получения наноматериалов [4-11]. Число этих методов возрастает с каждым днем в зависимости от качества и количества, состава и структуры синтезируемых наноматериалов. В нанотех-нологии методы получения наноструктур и наноматериалов можно разделить на две большие группы: «снизу-вверх» и «сверху вниз». Таковую классификацию проводят с учетом стадии образования наноструктур.

В методе «снизу-вверх» (на английском «bottom-up» nanotechnology) наноматериалы образуются из атомов, молекул и мелких кластеров. Этот процесс основан на каталитической химической реакции, где атомы и молекулы сами по себе образуют нанораз-мерные частицы. А в методе «сверху-вниз» наноструктуры в основном получают путем измельчения макрообъектов разными способами. В методе «сверху-вниз» (на английском «top-down» nanotechnology) в основном применяют физико-механическое измельче-ние.

Плазмохимический синтез является одним из основных методов, используемых в данный момент в нанопромышленности во всем мире. Это, прежде всего, связано с высокой

производительностью. Однако, несмотря на это, метод плазмохимического синтеза все еще требует доработок. В первую очередь, это относится к физическим аспектам метода, таким как состав и свойства плазмы, методы генерации плазмы, и структурные и транспортные свойства окружающей среды в которой получают наночастицы и наноматериалы. Поэтому все еще в мировом научном сообществе является актуальным исследование электрических, оптических и термодинамических свойств газовых разрядов используемых при данном методе.

Возможности плазменных технологий в области материаловедения и получения наноматериалов с новыми свойствами очень перспективны и требуют дальнейшего исследования и новых разработок. В связи с чем, улучшение методов плазменных технологий и создание физических основ требует нового подхода к этой проблеме. К примеру, до не давних пор, в производстве интегральных схем существовала большая проблема, связанная с осаждением нано- и микрочастиц на их поверхность после завершения процесса плазмохимического травления, в итоге это приводило к множественным бракам конечной продукции. Для устранения проблемы загрязнения плазменной среды были предприняты различные меры, повышали показатели чистой комнаты, высокого вакуума и т.д., но такие меры не помогали, практически 40% продукции интегральных схем содержали брак. В конце 20 века было найдено решение, связанное не с проблемой чистой комнаты, а с самим процессом плазмохимического травления. Исследование показало, что нано- и микрочастицы являются не внешним фактором, а наоборот они зарождаются в процессе плазмохимического травления и вырастают до нескольких микронов. Понимание процессов роста и зарождения конденсированных частиц в плазме газового разряда, механизма их транспортировки и их влияние на свойства газового разряда стало актуальной задачей не только современной микроэлектроники, но и астрофизики, материаловедения, нанотехнологии и в целом для физики конденсированных сред. Изучение процессов зарождения пылевых частиц и их зарядки и является одной из важных задач в области низкотемпературной плазмы. Поэтому актуально изучается влияние параметров плазмы и газа на формирование и рост наночастиц [12-14]. И также в работах [15-19] было

исследовано влияние синтеза наночастиц на интенсивность свечения плазмы. Более глубокое понимание формирования частиц может помочь нам понять основные проблемы исследуемой плазмы. С другой стороны, интересно иметь возможность контролировать производство частиц. Влияние температуры газа на формирование и рост частиц было исследовано во многих работах в плазме смеси газов аргона и силана [20-22]. Как показано экспериментально, небольшие отклонения параметров плазмы и газа (давления, мощность и концентрации электронов) могут полностью изменять закон роста кластеров, формирование частиц и их поведения [23-24].

### Экспериментальная установка

Плазма высокочастотного емкостного разряда зажигается в цилиндрической трубке (размером 130x30 мм) расположенной в вакуумной камере. На рисунке 1 представлена схема экспериментальной установки на основе высокочастотного емкостного разряда, используемая для осуществления метода газофазного осаждения нано- и микрочастиц, которая состоит из рабочей камеры, ВЧ генератора с самосогласующим устройством. Внутри камеры расположен основной электрод на который подается высокочастотное переменное напряжение и силовой электрод, который заземлен. Таким образом, образуется поджиг плазмы ВЧ разряда в объеме камеры. Для охлаждения и нагревания газа составляющую плазму, вдоль цилиндрической трубки расположена система охлаждения и нагрева. Нагрев газа происходит за счет печки, а охлаждение за счет жидкого азота. Для контроля и управления температурой газовой среды используются специальные датчики.

В данной работе используется газофазный метод получения плазмы с наночастицами, далее рассматриваются механизмы роста нано- и микрочастиц из газовой фазы.

Наночастицы в плазме синтезируются в ходе химических реакций по известному механизму, состоящей из фазы зарождения и полимеризации, насыщения, коагуляции и роста поверхности наночастиц.

В момент времени  $t = 0$  образуются нанокластеры из атомов углерода (фаза зарождения и полимеризации), затем наступает фаза насыщения  $t_1$  при котором эти нанокластеры вырастают до критических размеров и начи-

нают агломерировать друг с другом,  $t_2$  (фаза коагуляции), средний размер наночастиц образованных в результате агломерации равен 50 нм, далее начинается фаза роста поверхности наночастиц, при этом концентрация пылевых

частиц остается постоянной, изменяется только размер наночастиц [24].

Полученные наночастицы данным методом изображены на рисунке 2.

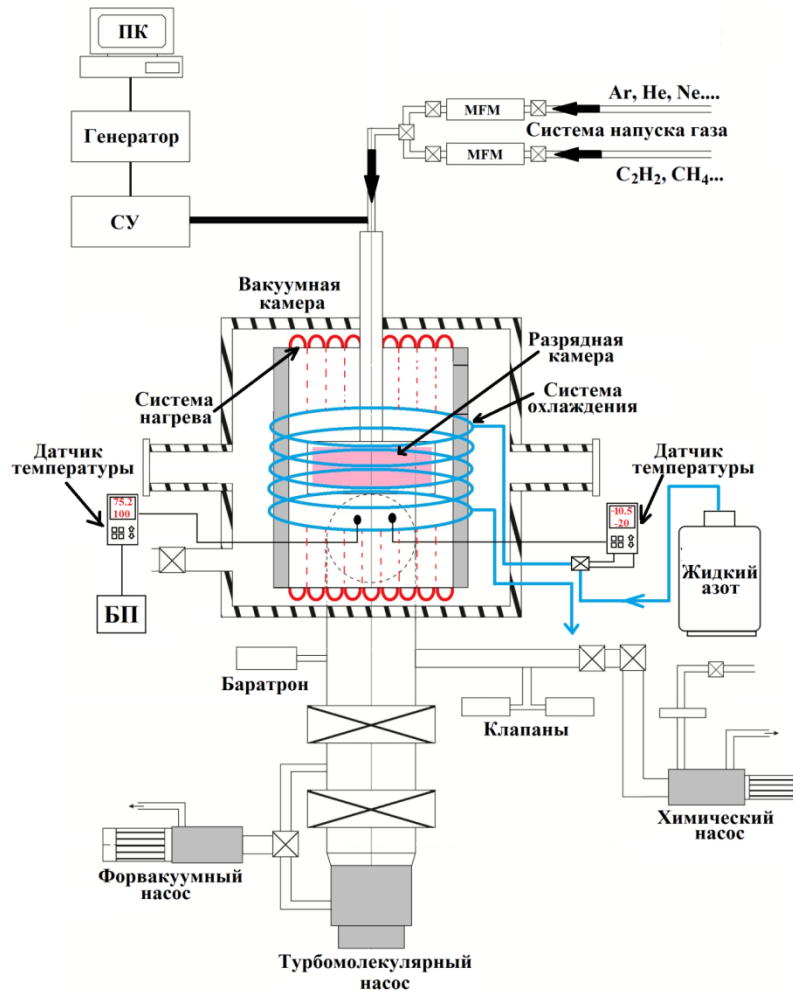


Рис. 1– Схема установки для синтеза nano- и микрочастиц углерода на основе применения газозфазного метода

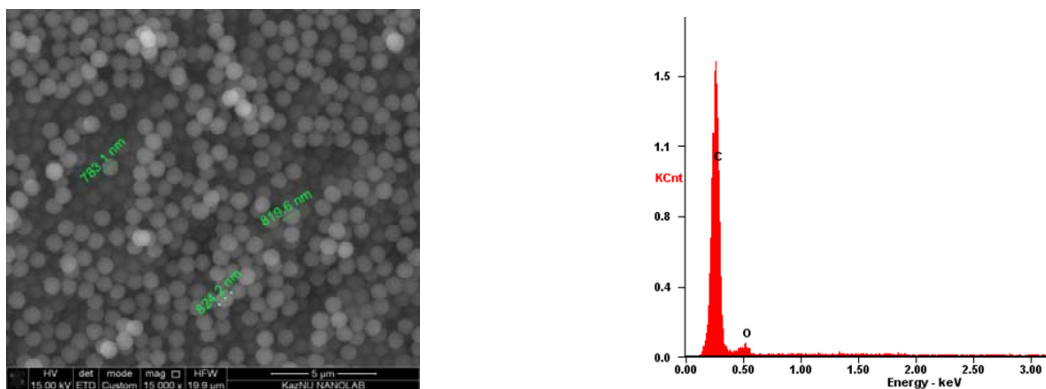


Рис. 2 – Синтезированные наночастицы углерода и ее химический состав при мощности разряда 30 Вт и давлении газа 0,6 Торр

В зависимости от подаваемой мощности разряда можно получить наночастицы определенного размера. С увеличением мощности разряда, энергия электронов повышается и увеличивается скорость ионизации газа, за счет этого концентрация ионов и скорость осаждения ионов выше, что ведет к быстрому росту наночастиц. Данный процесс хорошо

описывается на кривых, представленных на рисунке 3. Как видно из рисунка 4, при малых мощностях зарождение частиц требует больше времени, так как сам процесс ионизации нуждается в определенном времени. А при большой мощности процесс ионизации газа происходит быстрее, и на зарождение частиц уходит меньше времени.

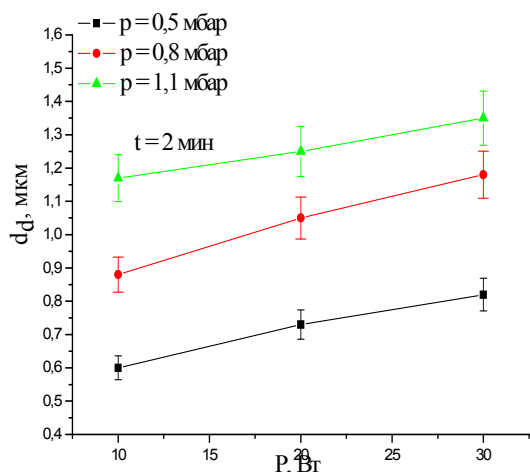


Рис. 3 – Зависимость диаметра синтезированных частиц от мощности разряда

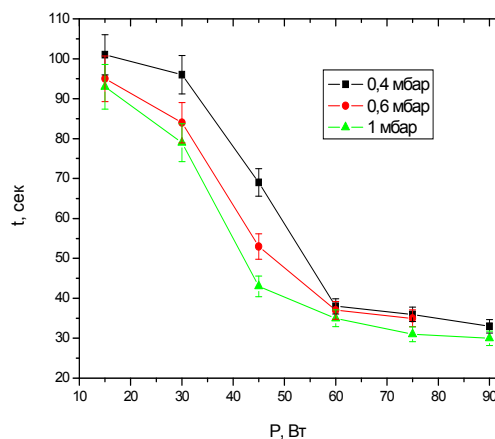


Рис. 4 – Зависимость времени зарождения частиц от мощности разряда

Также были исследованы процессы зарождения и роста частиц в постоянном потоке газа. Изучены зависимости концентрации и диаметра частиц от давления рабочего газа и мощности разряда.

На ниже представленных рисунках показаны напряжения самосмещения и концентрации электронов от параметров плазмы, характеризующие зарождения и рост частиц. На рисунках 5 и 6 представлены зависимости напряжения самосмещения от давления рабочего газа и мощности ВЧ разряда. Из рисунков видно, что при увеличении давления газа напряжения самосмещения уменьшается, а при увеличении мощности ВЧ разряда наоборот увеличивается. Это можно объяснить поведением отрицательно заряженных частиц при различных параметрах плазмы. Также можем заметить, время кристаллизации частиц ускоряется, что связано с увеличением давления газа и мощности разряда. При увеличении давления газа и мощности ускоряется процесс ионизации, соответственно увеличивается концентрация ионов и радикалов, а также при-

липание ионов на поверхность частиц. Данный процесс воздействует на быстрый рост частиц.

Напряжение самосмещения и концентрация электронов в зависимости от времени дает возможность определить диаметр ( $\phi_d$ ) и концентрацию наночастиц ( $n_d$ ). Зависимость диаметров частиц от времени синтеза при различных параметрах плазмы Ar/CH<sub>4</sub> показана на рисунках 7 и 8.

Также были получены зависимости диаметра и концентрации наночастиц от времени синтеза в постоянной среде (рис. 9) и в потоке газа 40 см.куб.с. (рис. 10).

Как показано экспериментально, небольшие отклонения параметров плазмы и газа (температура газа, давления и концентрации электронов) могут полностью изменять закон роста кластеров, формирование частиц и их поведения. Когда температура газа увеличивается, формирование частиц задерживается по времени.

На рисунках 11 представлена зависимость напряжения самосмещения от температуры плазмообразующего газа.

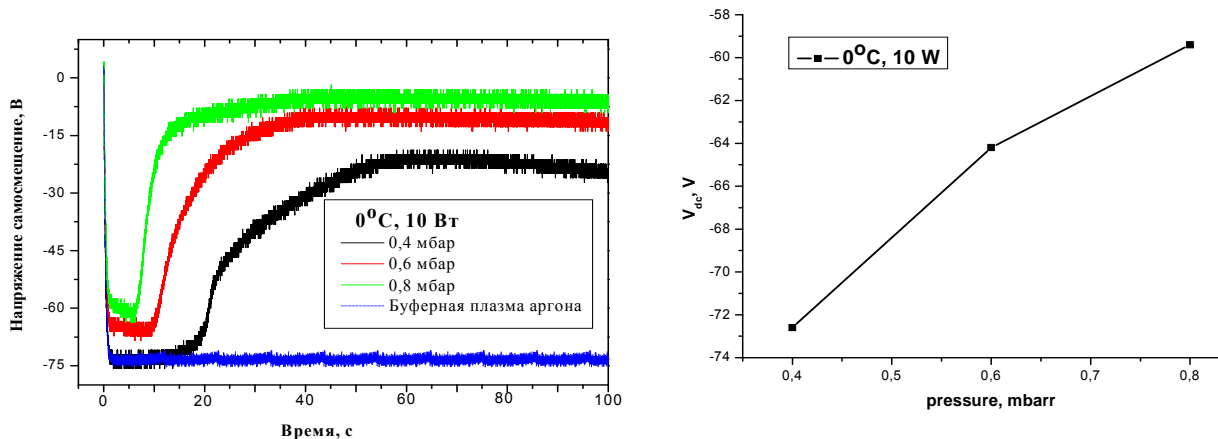


Рис. 5 – Зависимость напряжения самосмещения от давления смеси газов.

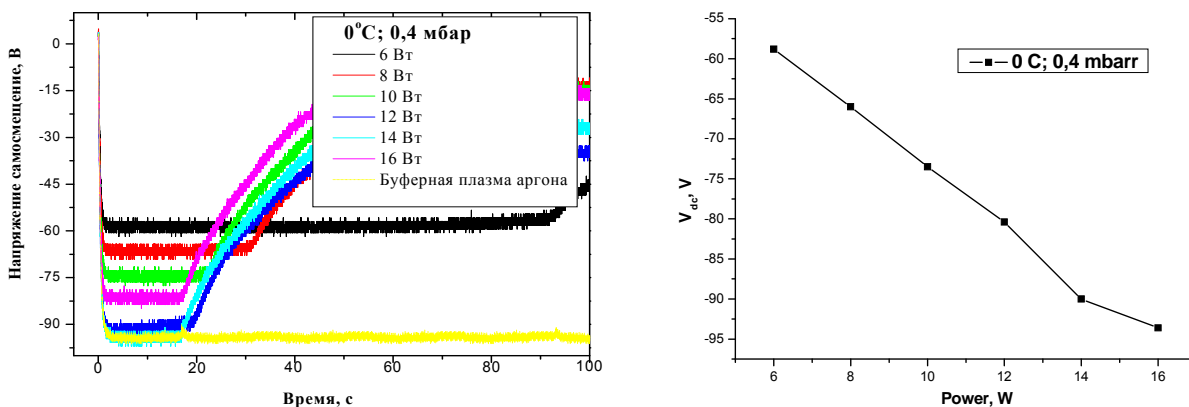


Рис. 6 – Зависимость напряжения самосмещения от мощности ВЧ разряда.

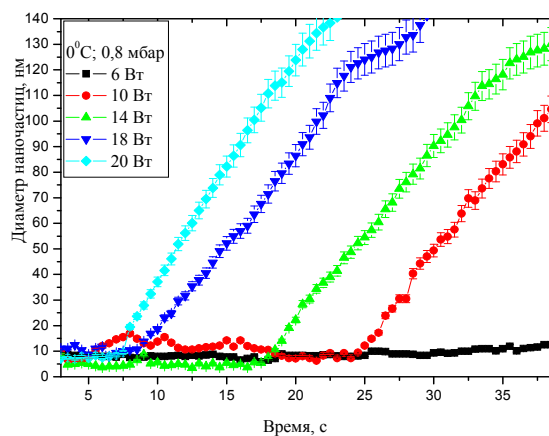
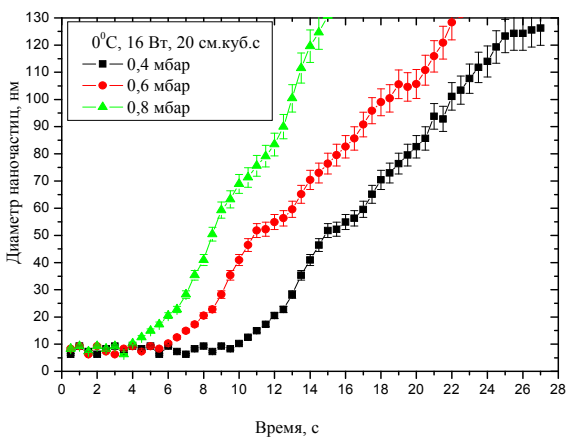


Рис. 7 – Распределение диаметра наночастиц от времени синтеза в плазме Ar/CH<sub>4</sub> при разных давлениях газа.

Рис. 8 – Распределения диаметра наночастиц от времени синтеза в плазме Ar/CH<sub>4</sub> при разных мощностях ВЧ разряда.

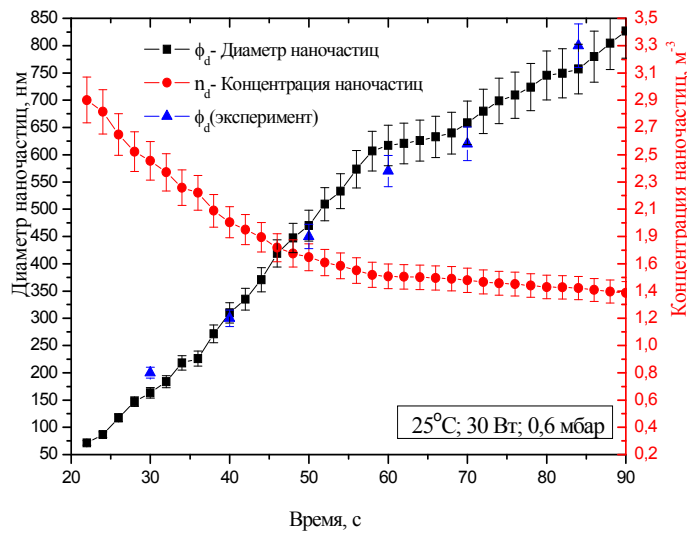


Рис. 9 – Распределения диаметра и концентрации наночастиц от времени синтеза в плазме Ar/CH<sub>4</sub> без газового потока.

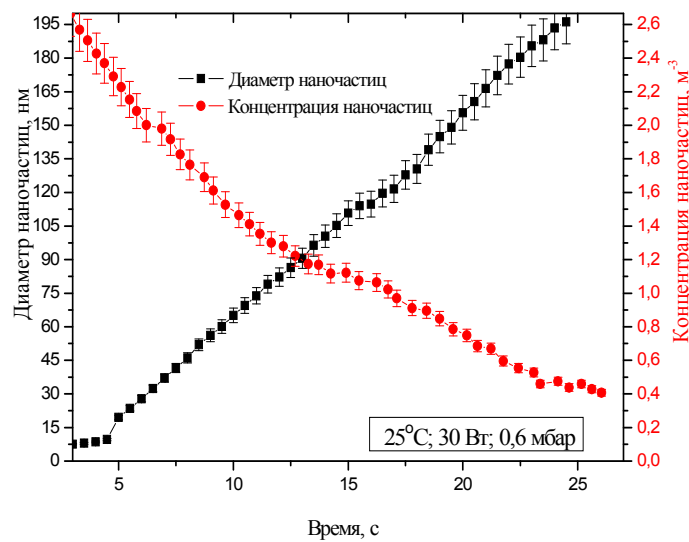


Рис. 10 – Распределения диаметра и концентрации наночастиц от времени синтеза в плазме Ar/CH<sub>4</sub>.

Из рисунка видно, что при увеличении температуры плазмообразующего газа увеличение напряжения самосмещения требует больше времени, которые характеризуют параметры формирования и роста частиц. На рисунках 12 и 13 представлены зависимости зарождения частиц от температуры газовой сре-

ды при различных параметрах давления газа и мощности разряда.

С помощью выше представленных напряжений самосмещения и концентрации электронов были построены зависимости диаметра частиц и их концентрации от времени синтеза в Ar/CH<sub>4</sub> плазме (рис. 14 и 15) при разных температурах.

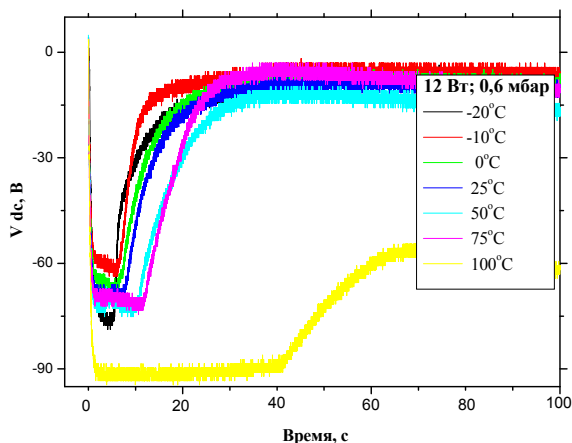


Рис. 11 – Зависимость напряжения самосмещения от температуры газа.

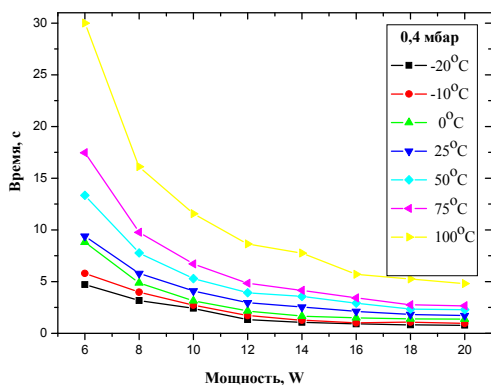


Рис. 12 – Зависимости времени зарождения наночастиц от мощности разряда.

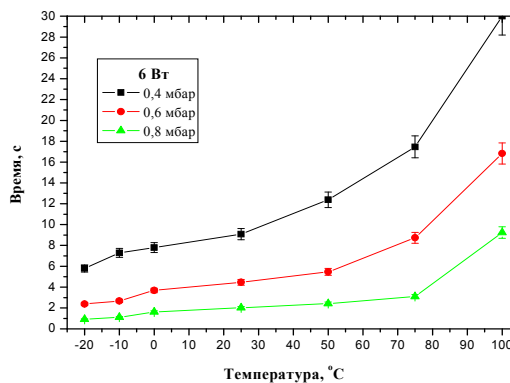


Рис. 13 – Зависимости времени зарождения наночастиц от температуры газа при разных давлениях газа.

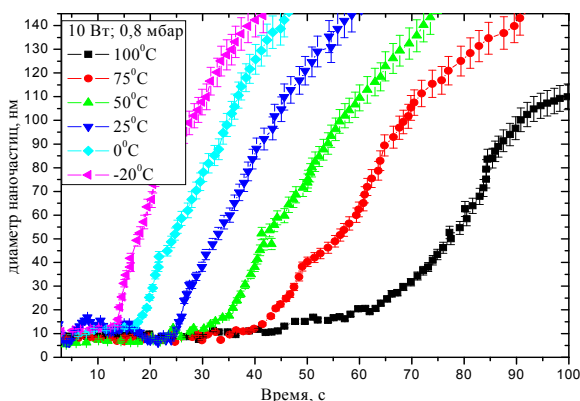


Рис. 14 – Распределение диаметров наночастиц от времени синтеза в плазме Ag/CH<sub>4</sub> при разных температурах газа.

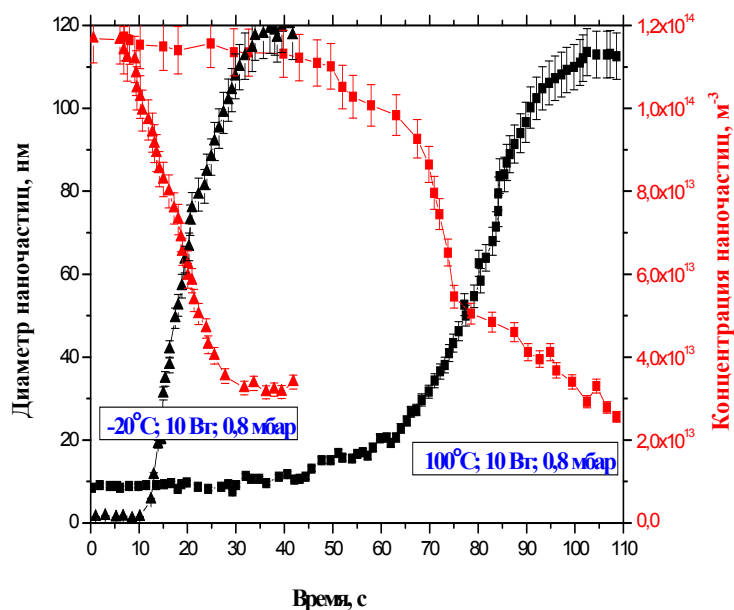


Рис. 15 – Распределение диаметров и концентрации наночастиц от времени синтеза в плазме Ag/CH<sub>4</sub>.

Выше перечисленные результаты показали, что время синтеза, формирование и рост наночастиц зависит от параметров плазмы, то есть от мощности разряда, давления газа, времени синтеза и температуры плазмообразующего газа. Было определено, что с увеличением мощности разряда и давления газа время формирования и роста наночастиц уменьшается, также, при нагревании плазмообразующего газа от 25 °С (комнатной температуры) до 100 °С время формирования частиц увеличивается, а при снижении температуры от комнатной 25 °С до -30 °С оно уменьшается.

## Литература

- [1] Merget R1, Bauer T, Küpper HU, Philippou S, Bauer HD, Breitstadt R, Bruening T. Health hazards due to the inhalation of amorphous silica // *Arch Toxicol.* 2002 – 75(11-12):625-34.
- [2] Erogbogbo F., Tao Lin T., Tucciarone P.M., LaJoie K.M., Lai L., Patki G.D., Prasad P.N., Swihart M.T. On-Demand Hydrogen Generation using Nanosilicon: Splitting Water without Light, Heat, or Electricity // *Nano Lett.*, 2013, 13 (2), pp 451–456
- [3] Осипов В.В., Котов Ю.А., Иванов М.Г., Саматов О.М. Смирнов П.Б. Применение мощного импульсно-периодического CO<sub>2</sub>-лазера с высоким КПД для получения наноразмерных порошков // *Изв. АН. Сер. Физическая.* – 1999. – Т. 63, № 10. – С. 1968-1971.
- [4] Andrew S.H., Mark J.F., and Brian S.M., Mechanochemical Synthesis of Blue Luminescent Alkyl/Alkenyl-Passivated Silicon Nanoparticles // WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim/ -*Adv. Mater.* – 2007, №19, – pp.3984–3988.
- [5] Ермакова Ж.С., Мансуров З.А., Мукасян А.С. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез субмикронного порошка кремния // *Горение и Плазмохимия.* – 2009. – Т.7, №1. – С.1-6.
- [6] Benjaram M. Reddy, Gunugunuri K. Reddy, Ibram Ganesh Jose M.F. Ferreira. Single step synthesis of nanosized CeO<sub>2</sub>-MxOy mixed oxides (MxOy = SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) by microwave induced solution combustion synthesis: characterization and CO oxidation // *J. of Materials Science Letters.* – 2009. – Vol. 44, № 11. – P. 2743-2751.
- [7] Hiromichi H. and Yukiya H., Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water // *Materials* – 2010, №3, – pp. 3794-3817.
- [8] Dorothee V. S., Sabine S., Microwave Plasma Synthesis of Materials – From Physics and Chemistry to Nanoparticles: A Materials Scientist's Viewpoint// *Inorganics* – 2014, 2, – pp. 468-507.



- [9] Boufendi L. and Bouchoule A. Particle nucleation and growth in a low – pressure argon-silane discharge // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 1994. – Vol. 3. – P. 262.
- [10] Номоев А.В., Бардаханов С.П., Синтез, строение наночастиц металл/полупроводник Ag/Si, полученных методом испарения-конденсации // *Письма в ЖТФ*, – 2012, том 38, вып. 8. С. 46-53.
- [11] Orazbayev S.A., Ramazanov T.S., Gabdullin M.T., Dosbolayev M.K., Batryshev D.G. Synthesis of nano- and microparticles from gaseous phase in the RFCD plasma// *Book of Abstracts of the 6th International Conference on Advanced Nanomaterials, (ANM)*. – Aveiro, Portugal, 2015. – P.110.
- [12] Orazbayev S.A., Ramazanov T.S., Dosbolayev M.K., Gabdullin M.T., Batryshev D.G., Silamiya M. Synthesis of nanoparticles and nanofilms in dusty plasma for obtaining of composite materials // *Book of Abstracts of the 7th International Conference on the Physics of Dusty Plasmas (ICPDP)*. – New Delhi, India, 2014. – P. 99.
- [13] Gabdullin M.T., Orazbayev S.A., Slamiya M., Batryshev D.G., Dosbolayev M.K., Ramazanov T.S., Investigation of the process of synthesis of carbon nano and microparticles in RF plasma discharge // *Abstracts of the III International Scientific Conference "Modern problems of condensed matter physics, nanotechnology and nanomaterials"*. – Almaty, Kazakhstan, 2014. – P. 121. (In Russian)
- [14] Оразбаев С.А., Рамазанов Т.С., Досболаев М.К., Батрышев Д.Г., Буфенди Л. Көміртегі нанобөлшектер синтезінің ЖЖ разряд плазмасының параметрлеріне тәуелділігін зерттеу // *Журнал Известия НАН РК, серия физико-математическая*. – 2015. – №3. – С.186-190.
- [15] Orazbayev S.A., Ramazanov T.S., Dosbolayev M.K., Nurbolat K. Spectroscopic diagnostics of Ar/CH<sub>4</sub> and Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> gas mixtures plasma// *Book of Abstracts of the 15th International Conference on the Physics of Non-Ideal Plasmas, Almaty, Kazakhstan*. – 2015. – С. 121.
- [16] Ramazanov T.S., Jumabekov A.N., Orazbayev S.A., Dosbolayev M.K., and Jumagulov M.N., Optical and kinetic properties of the dusty plasma in radiofrequency discharge // *Phys. Plasmas* 19, 023706 (2012); doi: 10.1063/1.3690103
- [17] Orazbayev S.A., Ramazanov T.S., Dosbolayev M.K., Silamiya M., Optical diagnostics of plasma in a gaseous mixture of RF discharge//*Abstract Booklet of the XXII Europhysics Conference on Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases (ESCAMPIG)*. – Greifswald, Germany, 2014. – P.P1-05-12.
- [18] Orazbayev S.A., Ramazanov T.S., Dosbolayev M.K., Silamiya M., Jumagulov M.N. Spectroscopic diagnostics of plasma gas mixtures in radio frequency discharge // *Book of abstracts of the 14th International Conference on the Physics of Non-Ideal Plasmas*. – Rostock, Germany, 2012. – P.152.
- [19] Orazbayev S.A., Dosbolayev M.K., Silamiya M., Jumagulov M.N., Ramazanov T.S. Optical properties of the dusty plasma in RF discharge//*16th Book of abstracts of the International Congresses on Plasma Physics and 39th European Physical Society Conference on Plasma Physics (EPS/ICPP)*. – Stockholm, Sweden, 2012. – P.2.130.
- [20] Bouchoule A. and Boufendi L. Particulate formation and dusty plasma behaviour in argon-silane RF discharge // *Plasma sources Sci. Technol.* – 1993. – Vol. 2. – P. 204.
- [21] Bhandarkar U., Kortshagen U. and Girshick S. L. Numerical Study of the Effect of Gas Temperature on the Time for Onset of Particle Nucleation in Argon-Silane Low Pressure Plasmas // *Journal of Physics D*. – 2003. – Vol. 36. – P. 1399.
- [22] Cavarroc M., Jouanny M. Ch., Radouane K., Mikikian M., Boufendi L. Self-excited instabilities occurring during the nanoparticle formation in an Ar-SiH<sub>4</sub> low pressure radiofrequency plasma // *J. Appl. Phys.* – 2006. – Vol. 99. – P. 064301
- [23] Wattieaux G., Mezeghrane A., Boufendi L. Electrical time resolved metrology of dust particles growing in low pressure cold plasmas// *Physics of Plasmas*. – 2011. – Vol. 18. – P.093701.
- [24] Orazbayev S.A., Gabdullin M.T., Ramazanov T.S., Dosbolayev M.K., Slamiya M. The method for synthesis nanoparticles from gas phase// *Book of Abstracts of the 8th International conference on Plasma Physics and Plasma Technology (PPPT)*. – Minsk, Belarus, 2015. – P. 490.

**SYNTHESIS OF NANO- AND MICRO PARTICLES OF CARBON BASED  
ON THE USE OF THE GAS-PHASE METHOD****M.T. Gablullin, S.A. Orazbayev, M.K. Dosbolaev, T.S. Ramazanov, D.B. Omirbekov**

NNLOT, al-Farabi KazNU, Almaty

**Abstract**

In this paper, a method for the synthesis of nano- and microparticles of carbon and the dependence of their growth on the plasma parameters have been developed and studied. Synthesis of nano- and microparticles of carbon was carried out in the plasma of a high-frequency discharge in a mixture of methane gases (2%) and argon (98%) at different pressures, power and synthesis times. Based on graphical and mathematical calculations were constructed self-bias voltage dependence, and the electron density on the plasma parameters. Also, graphs of the time dependence of the nucleation of nanoparticles on the gas temperature at different plasma parameters and the distribution of the diameter and concentration of nanoparticles on the time of synthesis in the Ar/CH<sub>4</sub> plasma were obtained. The gas temperature ranged from 100 °C to -30 °C. It was determined that the time of formation and growth of nanoparticles increases with heating of the plasma-forming gas, and with decreasing temperature it decreases.

**Key words:** nanoparticles, nanomaterials, plasma, dusty gas level

**ГАЗФАЗАЛЫ ӘДІСІН ҚОЛДАНУ АРҚЫЛЫ КӨМІРТЕКТИҢ НАНО- ЖӘНЕ  
МИКРОБӨЛШЕКТЕРІН СИНТЕЗДЕУ****М.Т. Габдуллин, С.А. Оразбаев, М.К. Досболаев, Т.С. Рамазанов, Д.Б. Омирбеков**

ННЛОТ, Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы

**Аннотация**

Бұл жұмыста көмуртектің нано-микробөлшектерін синтездеудің әдісі және олардың плазманың параметрлеріне байланысты өсу заңдылығы зерттелді және жасалды. Көміртектің нано-микробөлшектерінің синтезі метан (2%) және аргон (98%) газдарының қоспасының әр түрлі қысым, қуаты және синтездеу уақыты мәндері кезінде жоғары жиілікті (ЖЖ) плазмада жүргізілді. Математикалық және графикалық есептеулер негізінде плазманың параметрлеріне байланысты кернеудің ауытқуынан және электрондар концентрациясына тәуелділіктер құрылды. Сонымен қатар Ar/CH<sub>4</sub> плазмадағы синтездеу уақытынан нанобөлшектер концентрациясы мен таралу диаметрі және плазманың әр түрлі параметрлері кезінде газдың температурасынан нанобөлшектер түзілу уақытына байланысты графиктер алынды. Газ температурасы 100 °C-тан 30 °C-қа дейінгі аралықта болды. Плазма түзуші газды қыздыру кезінде нанобөлшектердің өсуі және түзілуі уақыты жоғарылайды, ал төмен температурада азаяды.

**Түйінді сөздер:** нанобөлшектер, шаңды плазма, наноматериалдар, газ разрядтар