

## ФИЗИКА ПЛАЗМЫ И ЭЛЕКТРОФИЗИКА

УДК 537.523.9; 533.924

### ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВОЙ ПЛАЗМЕННОЙ НАГРУЗКИ МИКРОВОЛНОВОГО ФАКЕЛА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ НА НАНОУГЛЕРОДНОЕ ПОКРЫТИЕ

Е. С. Куликов, З. А. Заклецкий, И. В. Моряков, В. И. Жуков

*В работе проведено исследование воздействия плазмы микроволнового факела Ar/CO<sub>2</sub> атмосферного давления на наноуглеродные пленки, осажденные на поверхность кремниевых подложек методом вертикального вытягивания из этилового коллоидного раствора углеродных наночастиц. Было получено пространственное распределение температуры плазмы микроволнового факела для оптимального режима плазменной обработки, при котором не происходит значительных морфологических изменений поверхности. В результате было показано, что наноуглеродное покрытие обладает высокой устойчивостью к плазменной нагрузке.*

**Ключевые слова:** микроволновый факел, осаждение из газовой фазы, углеродная пленка, газовый разряд, плазма.

*Введение.* Исследование взаимодействия плазмы с поверхностью твёрдого тела представляет собой важную фундаментальную и прикладную задачу. На протяжении многих лет в промышленности используются газоплазменные методы обработки поверхности [1–4]: плазменная сварка и резка, переработка твердых бытовых отходов, плазмохимическое упрочнение и модификация поверхности (создание покрытий и тонких пленок). На сегодняшний день внимание уделяется прикладным исследованиям контролируемых непрерывных газовых разрядов. Одним из самых перспективных видов газового разряда, используемого для обработки поверхности твердых тел, является микроволновый разряд в потоке газа, который обладает рядом преимуществ: отсутствие

---

ИОФ РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: kulikoves.kir@gmail.com.

электродов в области поддержания плазменного разряда, высокие газовые температуры (более 5000 К) и резкие пространственные градиенты параметров плазмы (перепад концентрации электронов от  $10^{14}$  до  $10^{17}$  см $^{-3}$  на расстояниях менее 100 мкм) [5], большой объем поддерживаемой плазмы, возможность доступной диагностики и контроля параметров плазмы, работа при атмосферном давлении. Данный вид плазмы газового разряда позволяет осуществлять различные плазмохимические реакции и осаждать их продукты на функциональную поверхность.

В настоящий момент плазма атмосферного давления рассматривается в качестве эффективного метода очистки различных поверхностей. В отличие от плазмы разряда низкого давления в плазме атмосферного давления объект очистки в меньшей степени подвергается ультрафиолетовому воздействию и ионной бомбардировке, к которым особенно чувствительны современные конструкционные материалы – полимеры, например, ABS-пластик [6]. Температура атмосферной плазмы существенно выше плазмы низкого давления, однако правильный подбор расстояния до объекта позволяет сохранить достаточно большое количество активных радикалов, не перегревая объект. Например, в недавней работе [7] было продемонстрировано, что с помощью микроволновой плазмы (частота 2.45 ГГц и мощность 600 Вт) можно успешно очищать поверхность алюминия от машинного масла, при этом авторы отмечают как пользу теплового, так и окислительного воздействия плазмы.

Интерес нашей работы связан с испытанием под плазменной нагрузкой нового типа функционального покрытия – пленки, полученной методом испарения коллоидного раствора наноструктурированного углерода в этаноле высокой чистоты [8]. Данное покрытие может быть использовано в целом ряде интересных прикладных задач. Например, для создания датчиков высокоэнергетического или ионизирующего излучения на основе алмазно-углеродных матриц, стойких к внешним воздействиям [9]. Это особенно актуально при учете, что в микроволновом разряде высокого давления можно получать поликристаллические алмазные наночастицы [10]. Также известно, что для роста алмазных пленок используются первичные засевы для более однородного роста пленок, которые выполняются из наноалмазных порошков в ультразвуковых ваннах, однако перспективным направлением является использование более дешевых и доступных углеродных наночастиц в виде коллоидов. Также коллоидные наноуглеродные пленки могут быть использованы для уменьшения вторичной эмиссии космических аппаратов и мощных электровакуумных приборов. Таким образом, в большинстве этих задач

функциональное покрытие будет подвергаться плазменным нагрузкам как тепловым, так и плазмохимическим.

Настоящей целью нашей работы является исследование оптимальных параметров для теплового, плазменного испытания коллоидной наноуглеродной пленки на кремниевой подложке, при котором будет произведена минимальная модификация и эрозия кремния.

*Экспериментальная установка.* На рис. 1 приведена схема эксперимента.

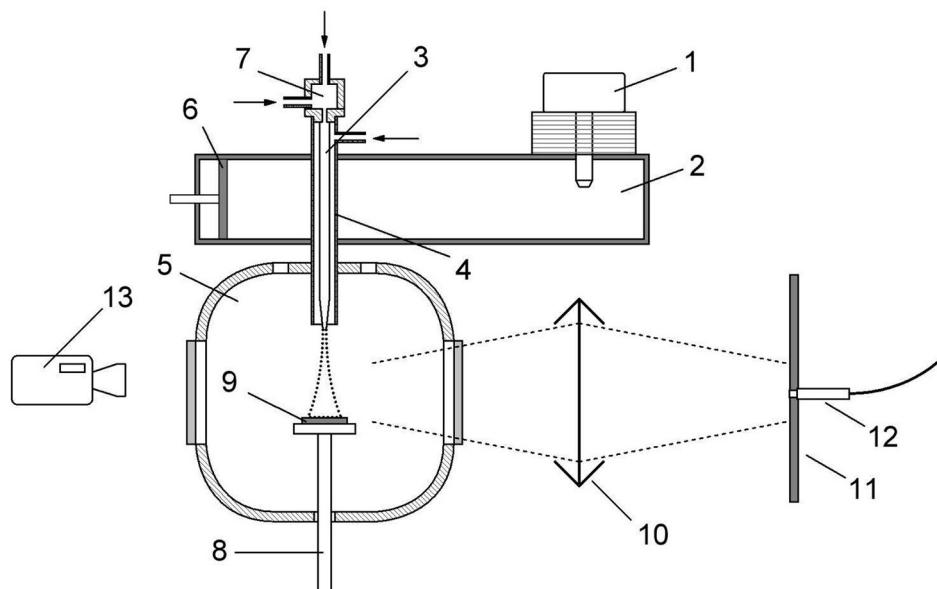


Рис. 1: Принципиальная схема эксперимента: 1 – магнетрон *OM75P*; 2 – прямоугольный волновод с возбуждением волны *TE10*; 3 – медная трубка с соплом; 4 – кварцевая трубка, изолирующая пространство реактора от атмосферы; 5 – камера реактора; 6 – подстраиваемый поршень; 7 – смеситель для рабочих газов; 8 – перемещаемый держатель с предметным столом; 9 – образец; 10 – линза; 11 – экран; 12 – коллиматор и световод; 13 – видеокамера.

Установка состоит из магнетрона (1) с паспортной мощностью 1 кВт, прямоугольного волновода (2), плазмогенератора (3-4), размещенного в пучности волновода и реакторной камеры (5) с контролируемой атмосферой. В торец волновода вмонтирован подстречный поршень (6). К камере подключена вытяжка, а система подачи газов позволит заместить атмосферу в камере на чистый инертный газ. Плазмогенератор представляет собой коаксиальную линию, образованную медной трубкой (3), вложенной в диэлектрическую трубку (4). По внутренней трубке через смесительный узел (7) подается атомарный газ

для ядра факела, а по внешней – молекулярный газ для так называемой “рубашки”. Медная трубка оканчивается заостренным соплом. Разряд создаётся на кончике сопла СВЧ-полем, но не нагревает его значительно, если создан достаточный набегающий поток газа. Рубашка препятствует втягиванию разряда внутрь коаксиальной системы. При правильно подобранных режимах материал медной трубки не испаряется. В данной работе расход газа в ядре составлял 5 л/мин, а в рубашке 2 л/мин. В качестве газа ядра факела выбран аргон, как доступный инертный атомарный газ с достаточно низким потенциалом ионизации. В качестве газа рубашки выбран  $\text{CO}_2$ , так как его производные в факеле излучают в видимом диапазоне, их полосы проще зафиксировать и обработать, чем полосы других молекул.

Факел состоит из горячего ядра (около 5000 К) аргона и более холодной периферии (около 1000 К) углекислоты. Благодаря наличию дополнительных степеней свободы молекулярный газ эффективно рассеивает энергию ядра, создавая большой градиент температур на границе разряда и помогая формировать его вытянутую форму.

В ядре идут процессы диссоциации, ионизации и возбуждения молекул и атомов подаваемых газов, в рубашке – процессы объединения радикалов, рекомбинации, релаксации. Влияя на основные параметры процесса: температуру, концентрацию, состав газов, а также выбирая зону для размещения образцов, можно управлять ходом реакций и параметрами выходного продукта. Под факелом размещен предметный стол (8), который можно регулировать по высоте и в горизонтальной плоскости. На нем устанавливается образец (9).

Фотографии факела получены при помощи камеры ELP-USB8MP02G с разрешением  $1024 \times 720$  и выдержкой 33 мс в оптическом диапазоне. Фотографии приведены на рис. 2.

Для оптических измерений параметров плазмы использовались спектрометры AvaSpec. Излучение выводилось из камеры реактора через кварцевые стекла. Для фокусировки изображения на экран использовалась кварцевая линза (10) с известным профилем пропускания излучения. Изображение факела проецировалось на экран (11) без масштабирования, в экране размещался коллиматор (12) для сбора излучения и передачи его в спектрометр через световод. Коллиматор можно было перемещать вдоль и поперек изображения при помощи микровинтов, что позволило снять спектры с геометрической точностью 1 мм. Спектры с расшифровкой приведены на рис. 3. Оптический спектр излучения плазмы был получен с помощью спектрометра AvaSpec-3648-U80-USB2 с разрешением 0.45 нм и диапазоном 371–920 нм, двухканального спектро-

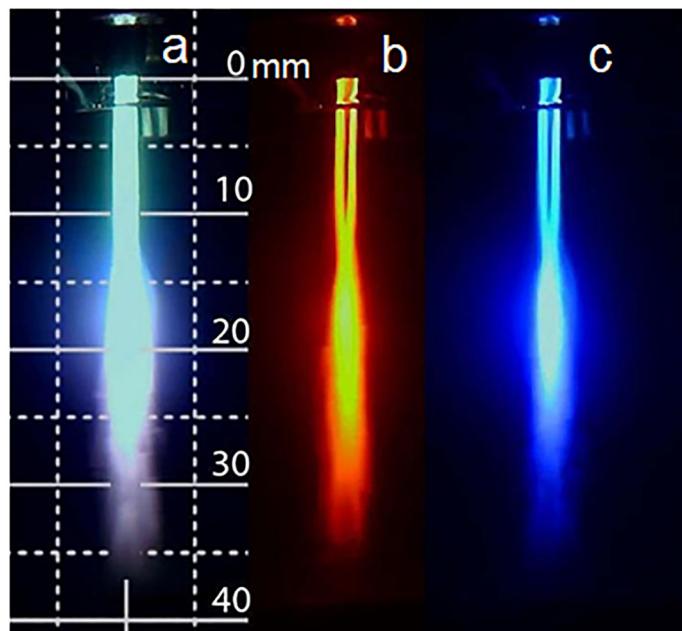


Рис. 2: (a) общий вид факела, (b) и (c) – через красный и синий светофильтры.

метра AvaSpec-ULS4096CL-2-EVO с разрешением 0.1 нм и диапазонами 219–381 нм и 379–523 нм, спектрометр AvaSpec-ULS2048CL-EVO с разрешением 0.3 нм и диапазоном 520–739 нм. Аппаратная функция оптической системы была измерена при помощи точечного источника света оптического и ультрафиолетового диапазонов ATG1020H. Полученные спектры использовались для расчета газовой температуры с помощью трехпараметрической подгонки экспериментальных и рассчитанных спектров.

Наноуглеродная пленка была нанесена на кремниевые подложки размером  $10 \times 10 \times 1$  мм<sup>3</sup> методом вертикального осаждения из коллоидного раствора частиц наноструктурированного углерода. При этом подложка располагалась под углом 30 градусов к горизонтали, скорость вытягивания составляла 2 мкм/с. Подробно методика получения покрытий приведена в работе [11].

Для подложек кремния с нанесенным наноуглеродным покрытием был получен трехмерный профиль рельефа на профилометре ZYGO New View 6300 и проведена микроскопия на сканирующем электронном микроскопе Melytec SM-32. Оптический профилометр ZYGO MewView 6300 снимает профиль высот в диапазоне от 1 нм до 200 мкм (вертикальное разрешение до 0.1 нм), работает при атмосферном давлении, подготовки образцов не требует. Профили покрытия до и после обработки снимались на участках размером 1–3 мм. Профиль позволил оценить, как изменилась высота ре-

льефа поверхности при обработке факелом. Электронная микроскопия в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектрометрией проводилось при пониженном давлении (55 Па). При помощи программного обеспечения от производителя микроскопа Melytec проведён элементный анализ образцов. Он позволил оценить характер химического воздействия факела на материалы пленки.

*Результаты.* Фотография плазмы микроволнового факела приведена на рис. 2(а) вместе с масштабной линейкой. На рис. 2(б)-(в) приведена фотография плазмы микроволнового факела через узкополосные светофильтры (50 нм) на длинах волн 400 нм и 700 нм. На фотографиях хорошо заметна область филаментации факела на расстоянии 0–10 мм от сопла. Филаментация разряда не связана с природой плазмообразующих газов факела, а является результатом выбранной геометрии сопла с рубашкой, в которой происходит завихрение потоков газов. Область смешения двух филаментов находится на расстоянии 15–25 мм от сопла. Оптическое излучение уже слабо регистрируется на расстоянии 35 мм от сопла.

Характерный оптический спектр излучения плазмы микроволнового факела приведен на рис. 3 для трех пространственных областей, находящихся на расстоянии 5, 15 и 25 мм. Можно отметить, что излучательный спектр состоит в основном из полос молекулы  $C_2$  и атомарного аргона. В различных пространственных областях относительная интенсивность группы линий аргона и молекулярных полос варьируется. Вблизи сопла преобладает аргоновый спектр, а вблизи пространственной области смешения потоков – молекулярный.

Для определения газовой температуры необходимо разрешить вращательные и колебательные полосы двухатомных молекул (радикалов)  $C_2$ ,  $CN$ ,  $CH$  или других. Полосы  $C_2$  находятся в видимом спектре, наиболее интенсивный кант молекулярной полосы приходится на длину волны 516.7 нм, поэтому именно  $CO_2$  факелы были наиболее удобны для исследований. По проведенному расчету максимальная вращательная и колебательная температура молекулы  $C_2$  равна 5600 К (рис. 4) на расстоянии от сопла 10–15 мм.

Для оценки вращательной и колебательной температуры использовался метод, приведенный в [12], основанный на трехпараметрической аппроксимации экспериментального спектра.

Вблизи сопла вращательная температура отрывается от колебательной, что связано с пространственной неоднородностью распределения концентрации молекул  $C_2$  и аргона. Из-за преобладания аргона вблизи сопла происходит дезактивация вращатель-

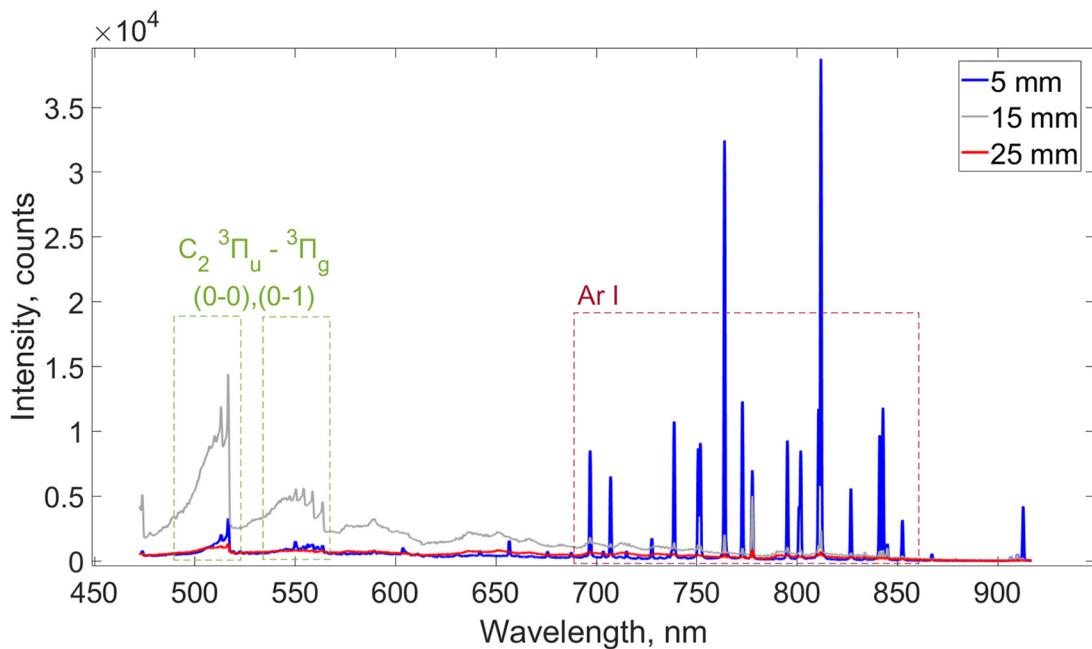


Рис. 3: Оптический спектр излучения плазмы микроволнового факела на расстоянии 5, 15 и 25 мм от сопла.

ных степеней свободы из-за столкновения с атомарным аргоном. При этом также важно отметить, что образование  $C_2$  происходит в результате плазмохимических реакций, скорость которых напрямую связана с вкладываемой в плазменный разряд мощностью и концентрацией компонентов реакции. Требуется время, чтобы материал, движущийся в ядре и рубашке, смешался по средствам диффузии, и компоненты реакции оказались в ядре факела, где энергетическое воздействие разряда на них максимально. В нашем эксперименте молекула CN не чувствительна к изменению условий и всегда соответствует одинаковой температуре порядка 6000 К. После 20 мм температуру плазмы микроволнового факела уже нельзя рассчитать по молекулярным спектрам из-за их быстрого девозбуждения в окружающей атмосфере. Однако, несмотря на разреженную плазменную область, температура газа является достаточно высокой из-за теплопроводности.

По результатам оптической диагностики плазмы микроволнового факела было подобрано оптимальное пространственное расположение кремниевой подложки на расстоянии 50 мм от сопла. Фотографииnanoуглеродной пленки до и после проведения испытания приведены на рис. 5. Красная пунктирная линия на рис. 5(а) отображает область осаждения коллоидных частиц. Для данной области также было получено характерное распределение высоты рельефа, рассчитан коэффициент шероховатости  $Ra$

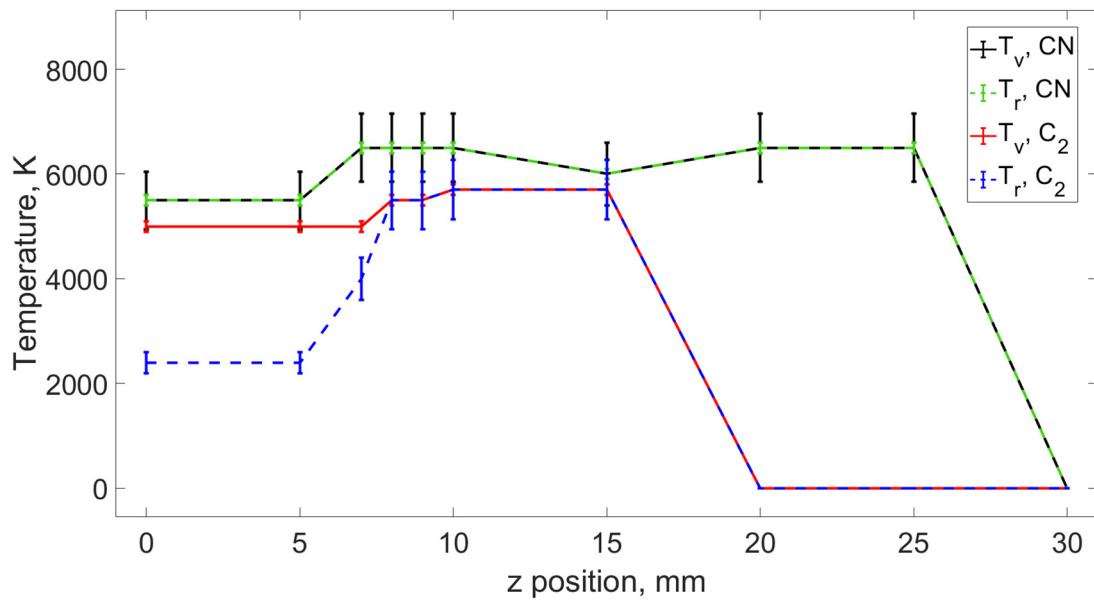


Рис. 4: Расчетные показатели температуры плазмы по вращательному ( $T_r$ ) и колебательному ( $T_v$ ) излучению молекул  $C_2$  и  $CN$  на различном расстоянии от сопла.

по всей площади образца, а также получен качественный элементный анализ (рис. 7, табл. 1). Наличие примесей Fe, Ni, Cr связано с методом приготовления коллоидного раствора [8].

#### Таблица 1

Количественные данные элементного анализа поверхности кремниевого образца с наноуглеродной пленкой после обработки в фажеле

Spectrum 2				
Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
C	K series	12.56	1.19	23.66
O	K series	12.34	0.41	17.44
Si	K series	71.10	1.03	57.26
Cr	K series	0.76	0.08	0.33
Fe	K series	2.81	0.13	1.14
Ni	K series	0.43	0.10	0.17
Total		100.00		100.00

Визуальный анализ показывает, что исходная пленка претерпела незначительные морфологические изменения. После первого 10-минутного воздействия плазмой мик-

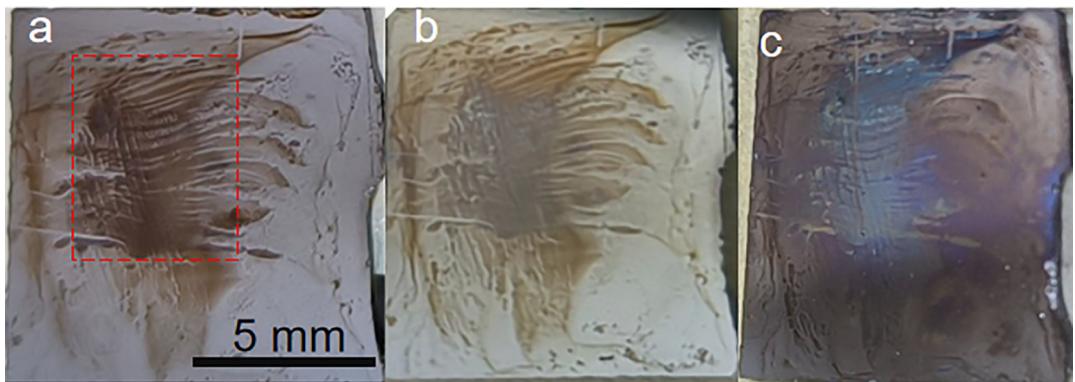


Рис. 5: Фотографии поверхности образца: (a) до обработки, (b) после 10 минут обработки, (c) через 50 минут обработки.

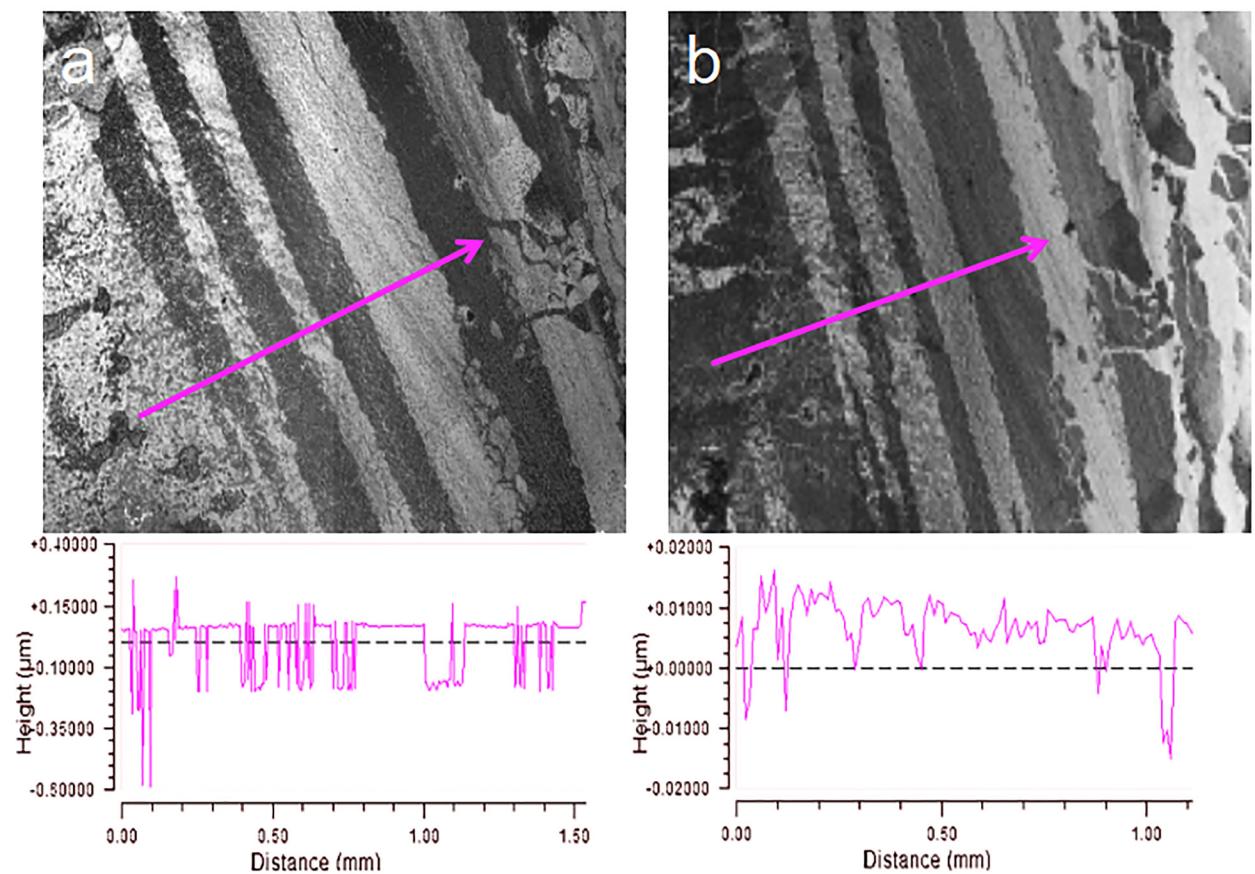


Рис. 6: Фотографии наноуглеродной пленки до (слева) и после (справа) обработки в факеле с соответствующей им профилометрией.

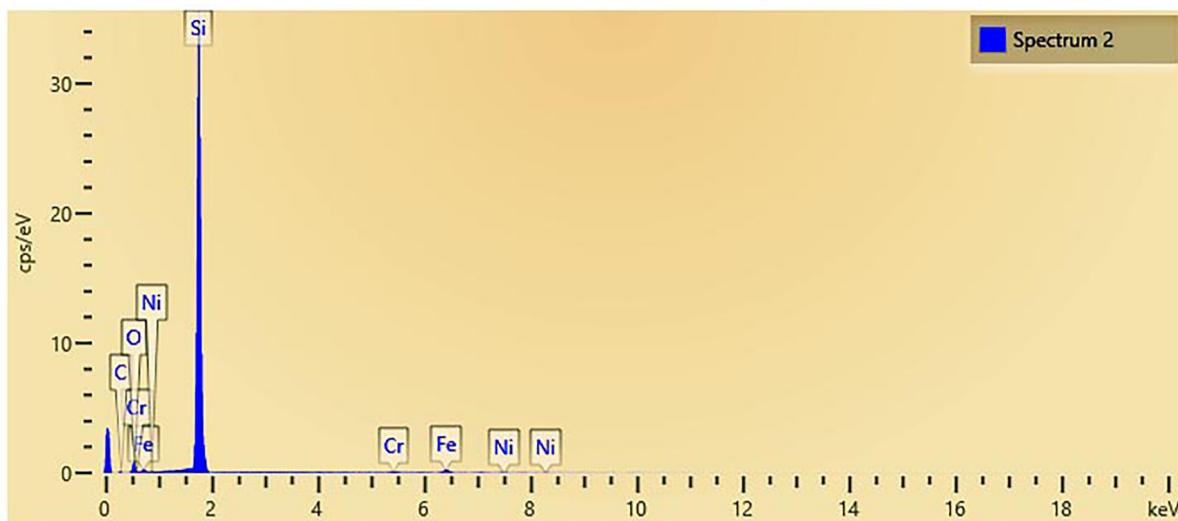


Рис. 7: Элементный анализ поверхности кремниевого образца с наноуглеродной пленкой после обработки в факеле.



Рис. 8: Результат обработки кремния, покрытого сажей, в факеле: (a) образцы до обработки, (b) после обработки.

роволнового факела поверхность образца не изменилась, коэффициент шероховатости рельефа  $Ra$  изменился от 0.1 мкм к 0.02. После 50-минутного воздействия видны следы побежалости, что свидетельствует о том, что образец был перегрет, и кремний стал окисляться, что подтверждается элементным анализом. При этом разброс высот на поверхности наноуглеродной пленки стал меньше на порядок (рис. 6). Элементный состав пленки остался без изменений.

Также приводятся результаты очистки кремниевых образцов от углеродной сажи при воздействии плазмы микроволнового факела в течение 120 секунд и 15 секунд на том же расстоянии 50 мм от сопла, чтобы продемонстрировать уникальные свойства пленки на основе коллоидного наноуглеродного раствора к адгезии и устойчивости к

тепловой плазменной нагрузке. На рис. 8(b) красным выделена пространственная область воздействия плазмы в течение 15 секунд, то есть образец не был очищен полностью. Однако нескольких минут хватает для полной очистки всей поверхности образца от сажи. Сажа содержит простые формы углерода с небольшим процентом кислорода и водорода, полученные путем естественного горения органики при нормальном давлении в атмосфере.

**Заключение.** Из полученных результатов следует, что коллоидная наноуглеродная пленка на кремнии, полученная методом вертикального осаждения из коллоидного раствора обладает высокой устойчивостью к тепловым плазменным нагрузкам, сохраняя исходную линию и элементный состав. При этом химической реакционной способности плазмы в пространственной области расположения кремниевой подложки также недостаточно для очистки поверхности от наноуглеродной пленки, а температурное воздействие не играет роли.

Если рассматривать пленку как углеродное загрязнение, то можно сделать вывод, что плазма атмосферного микроволнового факела Ar/CO<sub>2</sub> не способна очистить кремниевые поверхности полностью без значительной эрозии материала подложки. Но очистка проходит успешно в случаях более простых углеродных загрязнений (сажа).

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] H. Dong, Y. Cai, Z. Li, et al., *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **119**, 2589 (2022).  
<https://doi.org/10.1007/s00170-021-08607-w>.
- [2] V. Colombo, A. Concetti, E. Ghedini, et al., *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **32**(3), 411 (2012). DOI: 10.1007/s11090-011-9338-8.
- [3] D. Kovács, I. Quintana, J. Dobránszky, *J. of Materi. Eng. and Perform.* **28**, 5485 (2019).  
<https://doi.org/10.1007/s11665-019-04292-9>.
- [4] L. Martinu, D. Poitras, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **18**(6), 2619 (2000). DOI: 10.1116/1.1314395.
- [5] Z. Zakletskii, S. Andreev, S. Kuznetsov, et al., *Phys. Plasmas* **32**, 063508 (2025).  
<https://doi.org/10.1063/5.0255090>.
- [6] З. А. Заклецкий, Д. В. Малахов, С. Е. Андреев, *Физика плазмы* **51**(5), 554 (2025).
- [7] M. J. Shenton, G. C. Stevens, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 2761 (2001).
- [8] E. M. Barkhudarov, I. A. Kossyi, A. M. Anpilov, et al., *Nanomaterials* **10**(2130), 1 (2020). DOI: 10.3390/nano10112130.

- [9] A. Porter, K. Kanxheri, I. Lopez Paz, et al., *Diamond & Related Materials* **133**, 109692 (2023). DOI: 10.2139/ssrn.4274485.
- [10] К. Ф. Сергейчев, Н. А. Лукина, Н. Р. Арутюнян, *Физика плазмы* **45**(6), 513 (2019).
- [11] И. В. Моряков, З. А. Заклецкий, Д. В. Малахов и др., *Краткие сообщения по физике ФИАН* **51**(11), 61 (2024). <https://doi.org/10.3103/S1068335624601080>.
- [12] S. Kreuznacht, M. Böke, A. von Keudell, *Plasma Process Polym.* (2024). DOI: 10.1002/ppap.202400089.

Поступила в редакцию 4 сентября 2025 г.

После доработки 3 октября 2025 г.

Принята к публикации 6 октября 2025 г.