

Синергетика пылевой плазмы и технологические аспекты применения криогенной пылевой плазмы

Д. Н. Поляков, Л. М. Василяк, В. В. Шумова

Объединенный институт высоких температур РАН,
ул. Ижорская, 13, строение 2, г. Москва, 125412, Россия, e-mail: cryolab@ihed.ras.ru

Представлены основные достижения в области исследований криогенной пылевой плазмы и обзор состояния проведенных исследований в данной области. Рассмотрены особенности криогенной плазмы газовых разрядов, влияющие на процессы самоорганизации плазменно-пылевых структур. Показано, что исследование криогенной пылевой плазмы является перспективным направлением для ряда разделов фундаментальной и прикладной физики, в том числе в области нанотехнологий.

Ключевые слова: пылевая плазма, криогенные температуры, кластеры, плазмохимический синтез, наночастицы, нанотехнологии.

УДК 533.922, 537.525

1. СИНЕРГЕТИКА ПЫЛЕВОЙ ПЛАЗМЫ ГАЗОВОГО РАЗРЯДА

Под синергетикой плазмы понимается взаимосвязь динамических и диссипативных процессов в плазме, происходящих при переходе вкладываемой извне в плазму энергии в энергию элементарных и коллективных процессов ее самоорганизации. К газоразрядной плазме подводится энергия от источника тока или напряжения, с помощью которых формируется плазма и обеспечиваются условия ее поддержания.

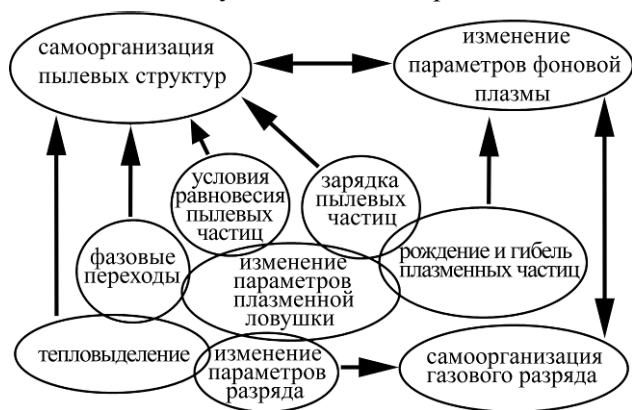


Рис. 1. Синергетика пылевой плазмы газового разряда.

Взаимосвязь наиболее значимых процессов, описывающая синергетику пылевой плазмы в газовом разряде, показана на рис. 1. В общем виде эти процессы можно представить следующим образом. Самоорганизация плазменно-пылевых структур наблюдается, как правило, в плазменно-пылевых ловушках, которыми в тлеющем разряде являются страты положительного столба. Взаимодействие пылевых частиц между собой и с плазмой определяется их зарядом, который образуется вследствие гибели электронов и ионов на пылевых частицах. Условие равновесия пылевой структуры определяется балансом сил элект-

рического поля, ионного увлечения, термофореза и гравитации. Дополнительная гибель частиц плазмы на пылевых частицах вызывает нарушение равновесия в положительном столбе разряда между ионизацией и гибелью заряженных частиц на стенке разрядного устройства, которое при низких давлениях хорошо описывается в рамках диффузионно-дрейфового приближения. Гибель ионов и электронов на пылевых частицах приводит к росту величины продольного электрического поля, что определяется условием сохранения полного тока разряда.

С ростом электрического поля растет температура электронов, вследствие чего растет ионизация плазмы. Изменение концентрации электронов приводит к изменению параметров плазменной ловушки, что может привести к изменению самоорганизации пылевой структуры (размера, формы, фазового и структурного состояния) или повлиять на самоорганизацию разряда: изменить период страт, вызвать развитие бегущих страт, или вызвать переход к однородному свечению положительного столба разряда, или привести к погасанию разряда. Развитие неустойчивостей разряда или переход к однородной форме может инициировать высыпание пылевых частиц и переход к автоколебательному разряду. Изменение тока разряда приводит к изменению тепловыделения в плазме, что влияет на равновесие структур в радиальном направлении через изменение величины силы термофореза. Изменение условий равновесия приводит к изменению радиальных размеров пылевой структуры, плотности частиц и образованию тепловых войдов, что в свою очередь при определенных плотностях пылевых частиц и параметрах фоновой плазмы может изменить условия протекания тока и зарядки пылевых частиц.

При получении и использовании пылевой плазмы при низких температурах необходимо учитывать сложные процессы, происходящие в криогенной газоразрядной плазме. Рассмотрим роль наиболее известных явлений, которые могут влиять на кинетику процессов в криогенных разрядах с пылевой компонентой.

2. ОСОБЕННОСТИ КРИОГЕННОЙ ПЛАЗМЫ ГАЗОВЫХ РАЗРЯДОВ

Криогенная плазма газовых разрядов исследовалась в основном в гелии, азоте и неоне [1–5]. При температурах до 4,2 К изучены свойства криогенной плазмы гелия. Особенности криогенной плазмы заключаются в том, что при низкой температуре газа на характеристики пылевой плазмы существенное влияние могут оказывать метастабильные атомы и молекулы, которые накапливаются в разряде, связанные с ними процессы ионизации [1, 3–6] и их дополнительная гибель на пылевых частицах. Например, в кинетике криогенной плазмы гелия значительную роль играют метастабильные атомы последнего, концентрация которых при уменьшении температуры резко возрастает из-за снижения скорости их разрушения атомами в основном состоянии и уменьшения скорости диффузии метастабильных атомов. Парные столкновения метастабильных атомов гелия, например, в процессе ассоциативной ионизации, приводят к инжекции в плазму электронов с энергиями от 15 до 17,6 эВ, заметно воздействуя на функцию распределения электронов [4]. Этим фактом можно объяснить, в частности, наблюдаемое снижение приведённой напряжённости электрического поля тлеющего разряда в гелии в области малых токов ($I < 0,5$ мА) и приведенных давлений (везде далее по тексту) $P > 7$ Торр при температурах 77 К [5] и 4,2 К. Эффект аномального поведения ВАХ (уменьшение приведенной напряжённости электрического поля при понижении тока), связанный с кинетикой метастабильных атомов, зарегистрирован также для неона при температуре 77 К для $P > 14$ Торр и $I < 0,1$ мА [5]. В аргоне и неоне при понижении температуры газа наблюдается уменьшение приведенной напряжённости электрического поля (рис. 2), что объясняется уменьшением амбиполярной диффузии заряженных частиц на стенки разрядной трубки [5]. В этом случае для поддержания разряда требуются меньшая скорость образования заряженных частиц и соответственно меньшая величина электрического поля в разряде, необходимая для восполнения диффузионных потерь.

На возможное влияние электронов, образованных при парных столкновениях метастабиль-

ных атомов неона, на функцию распределения электронов по энергиям в плазме криогенного тлеющего разряда в неоне указывалось также в работах [2, 6]. Накопление метастабильных частиц при понижении температуры происходит также вследствие того, что их диффузия обратно пропорциональна квадратному корню из температуры газа. Например, для гелия уменьшение коэффициента диффузии метастабильных атомов наблюдается вплоть до температур 10 К [3].

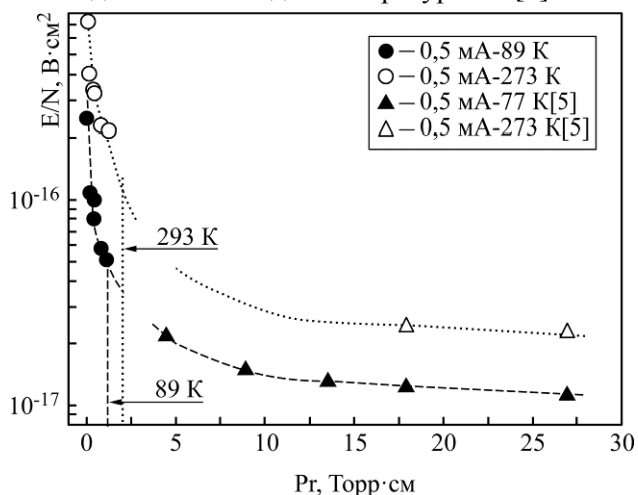


Рис. 2. Приведенная напряженность электрического поля E/N в положительном столбе тлеющего разряда в неоне в зависимости от приведенного давления Pr при криогенной и комнатной температуре, при токе разряда $I = 0,5$ мА совместно с данными из работы [5]. Стрелками показаны примерные границы существования пылевой плазмы.

3. ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В КРИОГЕННОЙ ПЫЛЕВОЙ ПЛАЗМЕ

Если пылевую плазму в газовом разряде обнаружил нобелевский лауреат Ирвинг Ленгмюр с соавторами еще в 1924 году [7], то криогенную плазму с пылевыми частицами впервые экспериментально получили авторы данной статьи сравнительно недавно [9]. Криогенная пылевая плазма была исследована при температуре кипения жидкого азота (77 К) в тлеющем и высокочастотном разрядах в воздухе [8–10, 15]. Были обнаружены сверхплотные пылевые образования с расстояниями между пылевыми частицами, близкими к ионному радиусу Дебая (10–30 мкм), при размере пылевых частиц несколько микрон. Фотография плотной структуры, полученной в пылевой плазме высокочастотного разряда в воздухе при температуре 77 К в экспериментах [8–10], представлена на рис. 3а.

В тлеющем разряде обнаружены нерегулярные пылевые кластеры, состоящие из нескольких пылевых частиц, с расстояниями между последними в кластерах 30–80 мкм и 100–200 мкм – между кластерами и частицами (рис. 3б). Обнаружено, что уменьшение давления газа в тлею-

шем разряде приводило к разбиению протяженной пылевой структуры на слои толщиной 700 мкм (рис. 4). В высокочастотном разряде уменьшение давления газа сопровождалось образованием периодической структуры из слоев толщиной 150 мкм, каждый слой которой состоял из трех продольных слоев пылевых частиц. Измеренная скорость пылевого звука в 2–3 раза превышала скорость звука при комнатной температуре и соответствовала скорости звука в структуре с получаемой плотностью пылевых частиц.

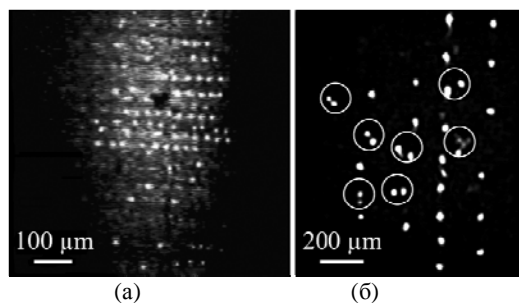


Рис. 3. Фрагменты характерных изображений пылевого облака (аксиальное сечение) в криогенной плазме в воздухе: в высокочастотном (а) и тлеющем (б) разрядах. Кругами обведены кластеры.

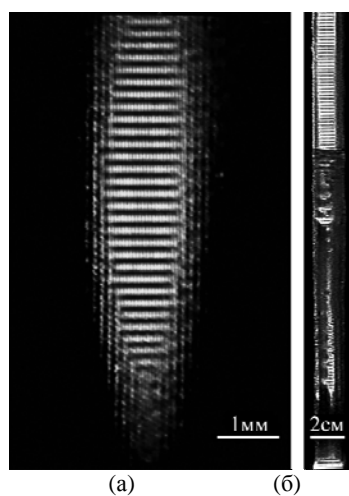


Рис. 4. Фрагмент изображения слоистых пылевых структур в криогенной плазме в воздухе в тлеющем разряде (б) и ВЧ разряде (а).

Экспериментально было обнаружено, что при самоорганизации плазменно-пылевых структур (при определенных размерах пылевых частиц и параметрах плазмы) значительную роль играют термофоретические силы [11, 12]. Микрочастица в газе или плазме с градиентом температуры испытывает действие силы, называемой термофоретической силой, в случае, когда энергия подводится к частице средним тепловым движением молекул окружающего газа. Термофоретическая сила вызывает движение частицы от более теплых к более холодным областям газа, то есть возникает под воздействием температурного градиента [13, 14]. С помощью продольного гра-

диента температуры порядка 10 К/см для частиц микронного размера можно реализовать ловушки нового типа – тепловые [15]. В работе [15] получена протяженная (30 см) пылевая структура в криогенном тлеющем разряде, удерживаемая в электростатически-тепловой ловушке в вертикальном направлении.

В последующих работах была получена и исследована криогенная пылевая плазма в тлеющем разряде в гелии при температурах 77 и 4,2К [16–19]. Получена [18] зависимость межчастичного расстояния от температуры стенки T_c разрядного устройства. Криогенная пылевая плазма в радиочастотном разряде в гелии при температурах 77 и 4,2К исследована в [20, 21], где приведены экспериментальные зависимости заряда пылевых частиц от температуры. Обнаружено уменьшение заряда пылевых частиц eZ (Z – зарядовое число, e^- – элементарный заряд электрона) при уменьшении температуры газа, например для частиц диаметром 0,4 мкм при понижении температуры от 300 до 77К заряд уменьшился от 1100 до 600 e^- , и для частиц диаметром 0,75 мкм – от 1600 до 600 e^- , при понижении температуры от 300 до 4,2К соответственно. Показано [22], что, когда размер пылевой частицы сравним с дебаевским радиусом, необходимо учитывать квантовые эффекты и поляризационные механизмы в моделях зарядки пылевых частиц. Обнаруженное уменьшение степени зарядки пылевых частиц в гелиевой плазме объясняется конденсацией гелия с образованием пленки жидкого гелия на поверхности частиц. Это явление ограничивает зарядку пылевых частиц электронами плазмы, так как гелиевая пленка является малопроницаемой для электронов [22].

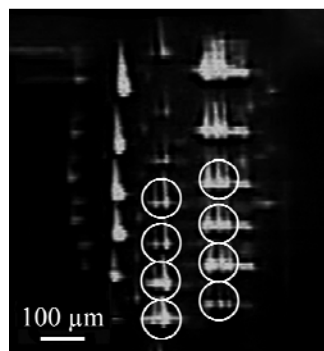


Рис. 5. Упорядоченные кластеры (обведены кружками) в неоне при $T_c = 89\text{K}$.

В неоне криогенную пылевую плазму впервые экспериментально получили при температуре кипения жидкого азота $T = 77\text{K}$ [23]. Обнаружено, что расстояния между пылевыми частицами, виды и формы пылевых образований имели сложную зависимость от температуры тяжелой компоненты, давления газа и параметров разря-

да. Охлаждение пылевой плазмы приводило к уменьшению расстояния между пылевыми частицами [24]. Были обнаружены фазовые переходы и упорядоченная кластеризация пылевых структур при уменьшении температуры газа (рис. 5, 6) [25–27].

Получена зависимость расстояния между пылевыми частицами от температуры стенки разрядного устройства в диапазоне температур 77–295К [24, 25] (рис. 6). Измеренные минимальные расстояния между пылевыми частицами (25–40 мкм) близки к значению радиуса Дебая. Продольный градиент температуры, возникавший при охлаждении плазмы разряда, приводил к развитию продольных колебаний пылевых частиц.

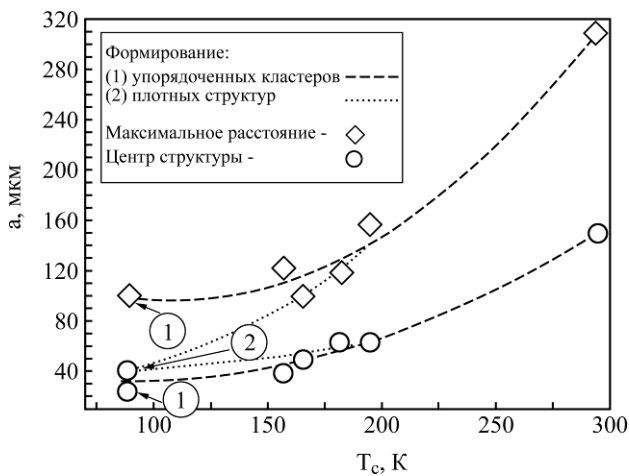


Рис. 6. Зависимость расстояний между пылевыми частицами от температуры стенки разрядного устройства (неон, $P = 0,63$ Торр, $I = 0,61$ мА) и различные направления самоорганизации пылевых структур.

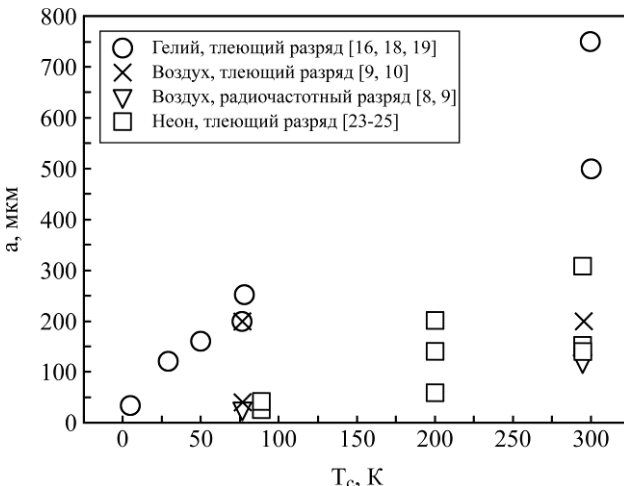


Рис. 7. Расстояния между пылевыми частицами в зависимости от температуры стенки разрядного устройства, полученные разными авторами.

На рис. 7 показаны экспериментальные данные разных авторов по измерению расстояний между пылевыми частицами в криогенной плазме различных газов (воздух, неон, гелий) и раз-

личных типов электрического разряда. Во всех экспериментах наблюдалось уменьшение расстояний между пылевыми частицами с уменьшением температуры газа (принимается равной T_c).

4. НЕИДЕАЛЬНОСТЬ И ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ КРИОГЕННОЙ ПЫЛЕВОЙ ПЛАЗМЫ

Основной характеристикой системы взаимодействующих частиц в плазме является параметр неидеальности, равный отношению потенциальной энергии кулоновского взаимодействия между соседними частицами к их средней кинетической энергии $\Gamma = (eZ)^2/akT$ [28], где eZ – заряд пылевых частиц; $a = n_d^{-1/3}$ – среднее расстояние между частицами; n_d – концентрация пылевых частиц; T – кинетическая температура пылевых частиц; k – константа Больцмана. Для пылевой криогенной плазмы параметр неидеальности может достигать рекордно высоких значений (свыше 10^5).

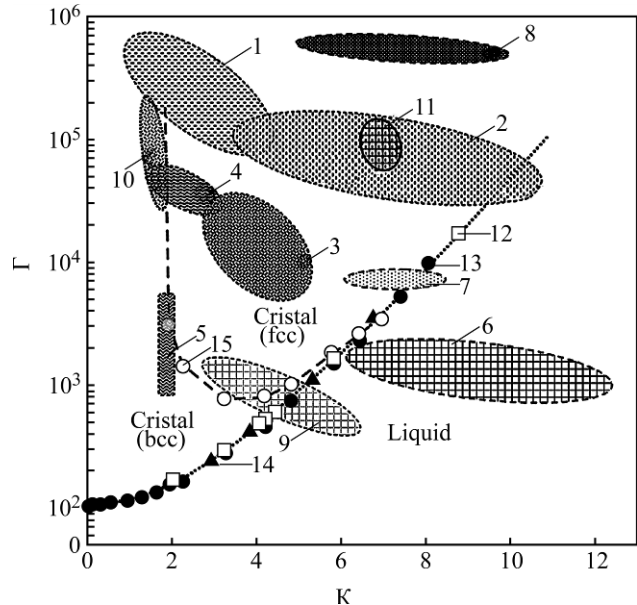


Рис. 8. Области существования пылевой плазмы на фазовой диаграмме систем с экранированным кулоновским потенциалом для разрядов в разных газах: 1–5 – оценки экспериментальных данных [8–10, 15] для воздуха; 6–8 – оценки экспериментальных данных [18, 19, 28, 34] для гелия; 9–11 – оценки экспериментальных данных [23–27] для неона; 12–14 – численный расчет границ перехода между фазами [33].

Большинство теорий, описывающих пылевую плазму, используют модель взаимодействия между частицами, где это взаимодействие определяется посредством изотропного экранированного кулоновского потенциала Дебая-Хюккеля $U = (eZ)^2 \exp(-K)/a$ до расстояний $(3-5)\lambda_D$, которые наблюдаются в плазме между пылевыми частицами [28] ($K = a/\lambda_D$ – параметр экранирования, или безразмерный структурный параметр; λ_D – дебаевская длина). Для экранированного кулоновского потенциала параметр неидеальности

Параметры пылевой плазмы в тлеющем разряде в гелии (название структур взяты из цитируемых работ)

| Пылевые структуры | T_c , К | λ_{Di} , мкм | Z | a , мкм | Источник |
|--|-----------|----------------------|------------|---|----------|
| Анизотропные кристаллические из вертикально ориентированных цепочек частиц | 300 | 40 | – | 500–750 | [28] |
| | | 60–80 | – | | [18] |
| | 293 | 37 | 3701, 6558 | | [19] |
| Хаотически двигающиеся частицы | 300 | – | – | 250–300 | [34] |
| Упорядоченные цепочки частиц, ориентированных в вертикальном направлении | | 20 | – | 200–250 | [28] |
| | | 30–40 | – | | [18] |
| | 77 | 21 | 2752 | | [19] |
| Цилиндрическое пылевое облако с поверхностным натяжением | 77 | 15 | – | 20 | [34] |
| Вибрирующая сфера | 4,2 | 4 | – | $a \sim \lambda_{Di} \approx 4$ < 20–30 | [28] |
| | | | – | | [18] |
| С винтовым вращением | 4,2 | 3–4 | – | 10 | [18] |
| С вихревым движением | 4,2 | 3–4 | 2009 | 30 | [19] |
| Вращающаяся сфера | 4,2 | 4 | 20 | 5–6 при $(a/\lambda_{Di})_{4,2K} \approx (a/\lambda_{Di})_{77K}$ | [34] |

Γ_D записывается с кулоновской поправкой, учитывающей, что взаимодействие пылевых частиц друг с другом ослаблено экранирующим действием притягивающихся к отрицательно заряженным пылевым частицам ионов, и $\Gamma_D = \Gamma_{exp}(-K)$ [29], который для криогенной пылевой плазмы составляет величину $\sim 10^2-10^3$. Сильное межчастичное кулоновское взаимодействие $\Gamma > 1$ может приводить к образованию упорядоченных пылевых структур – кулоновских жидкостей, а при $\Gamma > 106$ – кулоновских кристаллов [28]. Свойства таких систем исследованы методами численного моделирования, из результатов которого следует, что фазовые переходы определяются двумя безразмерными параметрами – Γ и K [30–32]. Примерные области, занимаемые криогенной пылевой плазмой и пылевой плазмой при комнатной температуре, полученные нами путем оценок по экспериментальным данным разных авторов, и данные численных расчетов межфазных границ, взятые из работы [33], нанесены на фазовую диаграмму пылевой плазмы (рис. 8).

Области 1–5 получены в результате оценок параметров пылевой плазмы по результатам экспериментов [8–10, 15] в воздухе: 1 – тлеющий разряд при 77К (для частиц в кластерах); 2 – тлеющий разряд при 77К; 3 – тлеющий разряд при 295К; 4 – ВЧ разряд при 77К; 5 – ВЧ разряд при 295К. Для результатов, полученных в гелиевой плазме, характерны сильный разброс предлагаемых параметров и различные описания наблюдаемых пылевых структур (см. таблицу). Поэтому параметры для построения областей 6–8 пылевой плазмы для тлеющего разряда в гелии выбраны так, чтобы эти области менее всего противоречили описаниям фазового состояния [18, 19, 28, 34] относительно фазовой диаграммы по данным [30–32]. Области 6–8 построены по

экспериментальным данным из работ [18, 19] с учетом расчета заряда пылевых частиц из работы [19] и оценок из [18] для λ_D для экспериментов в тлеющем разряде в гелии: 6 – при 300К; 7 – при 77К; 8 – при 4,2К (см. таблицу). Области 9–11 получены в результате оценок параметров пылевой плазмы по результатам экспериментов [23–27] в тлеющем разряде в неоне: 9 и 11 – при 295 и 89К соответственно, 10 – при 89К для частиц в кластерах. 12 [30], 13 и 15 [31], 14 [32] – численный расчет границ перехода между фазами, где bcc (body-centered cubic) – твердая фаза с объемно-центрированной кубической решеткой, и fcc (face-centered cubic) – твердая фаза с гранецентрированной кубической решеткой. Из диаграммы (рис. 8) видно, что в криогенной пылевой плазме реализуются рекордно высокие параметры неидеальности. В этом случае межчастичное взаимодействие, приводящее к структурному упорядочению, на порядки превосходит разрушающее структурное тепловое движение с характерной энергией kT .

На рис. 9 приведена диаграмма состояния криогенной пылевой плазмы в тлеющем разряде диаметром 16,5 мм в неоне при температуре $T = 89К$ в диапазоне давлений $P = 0,14-1,4$ Торр при токах разряда $I = 0,01-3,2$ мА, где показаны области фазовых переходов в пылевых структурах [23]. Обнаружено, что структурные фазовые переходы «упорядоченные кластеры – однородные структуры» определяются в основном давлением газа, а плавление структур, состоящих из кластеров, и разрушение кластеров наблюдаются при увеличении разрядного тока, то есть при увеличении энергозклада в плазму, сопровождающемся нагревом газа и увеличением заряда пылевых частиц [24–27] (рис. 9). Экспериментально наблюдалось, что от температуры газа также за-

висит направление структурных переходов в плазменно-пылевых образованиях [24–27].

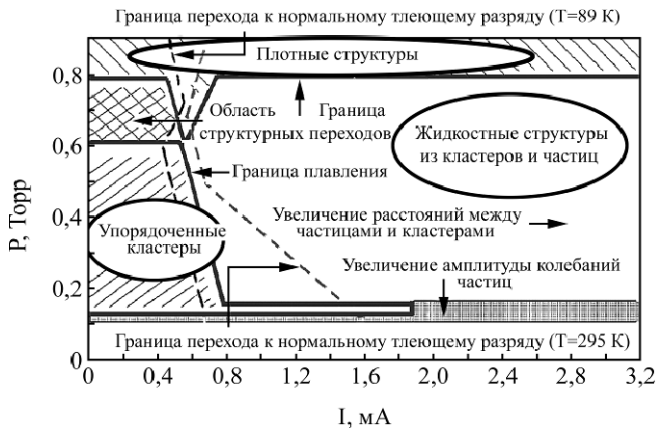


Рис. 9. Диаграмма состояния криогенной пылевой плазмы в неоне при 89К в тлеющем разряде диаметром 16 мм.

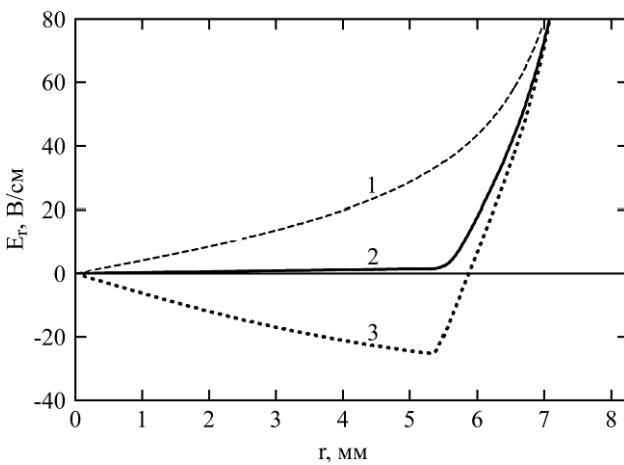


Рис. 10. Распределения радиальной компоненты электрического поля при токе 0,5 мА, давлении неона 0,35 Торр и различных значениях концентраций микрочастиц ($n_d \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$: 1 – 0; 2 – 2,4; 3 – 3,8) на оси разряда.

5. ВЛИЯНИЕ ПЫЛЕВЫХ ЧАСТИЦ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАЗМЫ

Вопросы влияния пылевых частиц на положительный столб тлеющего разряда при комнатной и криогенной температурах рассмотрены, например в работах [35–37]. Обнаружено, что увеличение плотности пылевых частиц приводит к инверсии радиального электрического поля и возникновению уплотнения частиц вблизи границы пылевой структуры, которое вызвано действием электрической силы, направленной от ее центра. Эта сила, направленная из пылевой структуры наружу, совместно с силой электрического поля, направленной к центру пылевой структуры, удерживает и сжимает последнюю в радиальном направлении (рис. 10) и повышает плотность пылевых частиц на ее границе. С увеличением концентрации пылевых частиц концентрация электронов в области, заполненной пылевыми частицами, уменьшается. Пылевое облако с концентрацией микрочастиц

$n_d = 3,8 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$ снижает равновесную концентрацию электронов на оси разряда более чем в 3 раза, в результате чего напряженность продольного электрического поля возрастает более чем на 50% [36].

Теория тлеющего разряда при низких давлениях и комнатных температурах газа показывает слабую зависимость его свойств от температуры газа при сохранении плотности, тогда как при переходе к криогенным температурам электрические характеристики такого разряда, как указывалось выше, претерпевают в ряде газов существенные изменения [1, 5]. Речь идет в первую очередь о роли метастабильных атомов, которые при низких температурах являются дополнительным интенсивным источником свободных электронов, компенсирующим их гибель в объеме плазмы и на стенках разрядного устройства. Эти дополнительные электроны, изменяя потоки в пылевые частицы, изменяют их заряд, тем самым влияют на параметр межчастичного взаимодействия. Одновременно уменьшение диффузионной гибели частиц, связанное с уменьшением температуры, и увеличение концентрации свободных электронов могут приводить к существенным изменениям напряженности электрического поля в разряде, что в свою очередь приводит к изменению температуры электронов и соответственно к изменению ионизации в плазменном объеме. Изменение параметров фоновой плазмы влечет за собой изменение свойств образующихся пылевых структур (фазовые переходы и пр.) и направления процессов их самоорганизации. При этом последнее влечет изменение свойств фоновой плазмы (электрического поля, концентрации заряженных частиц, температуры электронов, функции распределения и пр.) [35, 36]. В этой взаимосвязи процессов заключается синергетичность пылевой плазмы [35]. Напряженность приведенного электрического поля E/N является одной из важнейших характеристик плазмы, которая определяет величину электронной температуры и соответственно интенсивность ионизационных процессов в плазме. Изучение изменения электрического поля в пылевой плазме – важный инструмент в исследовании свойств пылевой плазмы и анализе процессов ее самоорганизации. В работе [38] рассматривалось поведение приведенной продольной напряженности электрического поля E/N в зависимости от тока разряда и температуры газа. Обнаружено уменьшение E/N в положительном столбе разряда при увеличении общего напряжения на разряде при охлаждении газа. Оказалось, что области существования упорядоченных кластеров и структурного перехода характеризуются более высокими значениями приведенной напря-

женности продольного электрического поля, чем области их плавления и области перехода к однородным структурам.

6. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ КРИОГЕННОЙ ПЛАЗМЫ С ПЫЛЕВОЙ КОМПОНЕНТОЙ

Исследование пылевой плазмы при охлаждении до криогенных температур представляет фундаментальный интерес для физики низкотемпературной плазмы с точки зрения изучения сильнонеидеальных систем [28] и физики нуклеации [39]. Как отмечалось выше, свойства пылевой плазмы во многом определяются величиной параметра неидеальности. Охлаждение пылевой плазмы до криогенных температур приводит к уменьшению температуры тяжелых частиц и расстояний между пылевыми частицами, а также к значительному увеличению неидеальности плазмы [8]. Плазмохимические процессы при гомогенной нуклеации, приводящие к образованию пылевой плазмы, или гетерогенной нуклеации при газофазном осаждении стимулированной плазмой (PECVD), подчиняются термодинамическому принципу подвижного равновесия Ле Шателье–Брауна. Граница равновесия между синтезом продуктов реакции и их распадом подчиняется температурной зависимости. Здесь исключительно важны фундаментальная и прикладная стороны вопроса, связанные с кинетикой фазового перехода. Процессы фазового перехода первого рода начинаются с возникновения критического зародыша новой фазы, изучение развития которого является основной фундаментальной задачей в физике нуклеации. Кинетика развития зародыша определяет ход процессов агломерации и распада кластеров, что важно при разработке технологий, использующих регулирующую конденсацию при нанесении кластерных и нанопокровов. Здесь необходимо управлять скоростью нуклеации, поскольку она оказывает влияние на вид функции распределения по размерам осаждающихся кластеров и, как следствие, на характеристики получаемого покрытия или выращенной микрочастицы.

Экспериментальное подтверждение зависимости кинетики нуклеации в гомогенных химических реакциях в пылевой плазме при процессах плазмохимического синтеза наночастиц от температуры газа получено в работах [39, 40]. Здесь изучалась кинетика гомогенной нуклеации кремния и образования наночастиц кристаллического кремния при плазменно-химическом разложении смеси силана (Ar/SiH_4) в радиочастотном разряде при изменении температуры газа. Начало времени зародышеобразования кремния

принято за индикатор развития кинетики при изменении газовой температуры. Показано, что увеличение температуры газа приводит к экспоненциальному запаздыванию начала фазообразования. Уменьшение температуры T сопровождается увеличением радиуса частиц нитрометана, являющихся зародышами кристаллизации кремния. Этот радиус зависит от температуры, как $1/T$, что предсказано в соответствии с теорией гомогенной нуклеации, и быстро увеличивается, когда газовая температура становится ниже 0°C . Такой характер зародышеобразования соответствует теории нуклеации перенасыщенных систем, где критический радиус соответствует максимальному свободному теплосодержанию, и увеличивается, когда температура уменьшается.

В случае охлаждения равновесие процессов синтеза и распада смещается в сторону увеличения выхода продуктов синтеза, что также наблюдается при увеличении давления. Это связано с увеличением плотности газа при понижении его температуры. Поэтому исследование, например, процессов плазмохимического синтеза при криогенных температурах является весьма перспективной фундаментальной задачей, потенциально включающей в себя множественные технологические аспекты. Например, в технологиях получения ориентированных покрытий, где необходимо управление процессами конденсации: образования зародышей новой фазы и роста кластеров. Управление скоростью нуклеации позволит получать необходимый размер осаждающихся кластеров и управлять процессами их агломерации, что соответственно будет задавать необходимые характеристики получаемых покрытий и свойства синтезируемых микрочастиц. Изменением температуры также можно изменять фазовые состояния получаемых покрытий, например в PECVD процессах гетерогенного осаждения аморфных кремниевых и углеродных покрытий [41].

Получение однородных либо ориентированных покрытий необходимой толщины, например на пылевых частицах, и реализация максимального выхода порошковых материалов с заданными поверхностными свойствами зависят, в частности, от технологически допустимой концентрации пылевых частиц, зависящих в реакционном объеме, которая определяет возможность одновременного нанесения покрытий на множество микрочастиц. Эта концентрация зависит от пространственной формы плазменно-пылевого облака и задается средней плотностью частиц, которая зависит и от температуры газа. Изменение температуры реакционного объема, например охлаждение до криогенных температур, поз-

воляет управлять плотностью частиц в пылевых структурах [42].

Таким образом, пылевая плазма может быть использована для реализации прикладных задач в различных областях техники и технологии. Например, для плазмохимического синтеза частиц (с уникальными физическими свойствами), в области нанотехнологий [39, 43] и микроэлектроники [41, 44], а также нанесения ориентированных покрытий [44–48].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование криогенной пылевой плазмы является перспективным направлением для ряда разделов фундаментальной и прикладной физики. Физические предпосылки, определяемые результатами изучения криогенной плазмы и пылевой плазмы в криогенных газовых разрядах, дают основание для их возможного применения в достаточно важных областях, в первую очередь использующих нанотехнологические процессы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Асиновский Э.И., Кириллин А.В., Раковец А.А. *Криогенные разряды*. М.: Наука, 1988. 64 с.
2. Loneková H. Experimental Study on Influence of Cooling on Glow Discharge Parameters. I. Results of Probe Measurements. *Czech J Phys.* 1975, **25**(11), 1231–1239.
3. Fugol' I.Ya., Pakhomov P.L. Diffusion of Metastable Helium Atoms in a Cryogenic Plasma. *J Exp Theor Phys Lett+*. 1966, **3**(10) 254–256.
4. Белевцев А.А., Мнацаканян А.Х. Влияние ионизирующих столкновений метастабилей на функцию распределения электронов в криогенном гелиевом разряде. *ТВТ*. 1975, **13**(5), 943–946.
5. Раковец А.А. *Влияние элементарных процессов с участием метастабильных частиц на характеристики плазмы тлеющего разряда*. Автореф. дис. к.ф.-м.н. М., 1985.
6. Hrachová-Řežáčová V. and Loneková H. Experimental Study on Influence of Cooling on Glow Discharge Parameters. II. Study of the Electron Distribution Function. *Czech J Phys.* 1975, **25**(12), 1355–1361.
7. Langmuir I., Found C.G., Dittmer A.F. A New Type of Electric Discharge: The Streamer Discharge. *Science*. 1924, **LX**(1557), 392–394.
8. Fortov V.E., Vasilyak L.M., Vetchinin S.P., Zimnukhov V.S., Nefedov A.P. and Polyakov D.N. Plasma-Dust Structures at Cryogenic Temperatures *Doklady Physics*. 2002, **47**(1), 21–24.
9. Fortov V.E., Vasilyak L.M., Vetchinin S.P., Zimnukhov V.S., Polyakov D.N. Dusty Structures in Cryogenic Plasma. *9-th Workshop on the Physics of Dusty Plasmas (Iowa, May 21–23 2001)*, URL: <http://dusty.physics.uiowa.edu/~goree/workshop/03oralsessions.pdf>, P.2.
10. Vasilyak L.M., Vetchinin S.P., Zimnukhov V.S., Nefedov A.P., Polyakov D.N., Fortov V.E. Dusty Structures in Cryogenic Plasma. *Proceedings XXV ICPIG (July 17–22 2001, Nagoya, Japan)*, Nagoya University 2001, **3**, P. 55–56.
11. Jellum G.M., Daugherty J.E. and Graves D.B. Particle Thermophoresis in Low Pressure Glow Discharges. *J Appl Phys.* 1991, **69**(10), 6923–6934.
12. Balabanov V.V., Vasilyak L.M., Vetchinin S.P., Nefedov A.P., Polyakov D.N. and Fortov V.E. The Effect of the Gas Temperature Gradient on Dust Structures in a Glow-Discharge Plasma *J Exp Theor Phys+*. 2001, **92**(1), 86–92.
13. Green H.L. and Lane W.R. *Particulate Clouds: Dusts, Smokes and Mists*. Second Edition, Spon Ltd., London, 1964.
14. Gallis M.A., Rader D.J. and Torczynski J.R. Thermophoresis in Rarefied Gas Flows. *Aerosol Sci Technol.* 2002, **36**, 1099–1117.
15. Vasilyak L.M., Vetchinin S.P., Zimnukhov V.S., Polyakov D.N., Fortov V.E. Dust Particles in Thermophoretic Trap in Plasma. *J Exp Theor Phys+*. 2003, **96**(3), 436–439.
16. Asinovskii E.I., Fortov V.E., Kirillin A.V., Markovets V.V., Nefedov A.P., Petrov O.F. Dusty Structures in Helium Plasma at Temperatures of 300, 77 and 4,2K. *Contr. Pap. IV Int. Conf. Plasma Physics and Plasma Technology (Minsk 2003)*, **2**, 849–852.
17. Uotani N., Kubota J., Sekine W., Chikasue M., Shindo M. and Ishihara O. Dust Charging in Collisional Plasma in Cryogenic Environment. *Journal of Plasma and Fusion Research SERIES*. 2010, **9**, 404–409.
18. Antipov S.N., Asinovskii E.I., Fortov V.E., Kirillin A.V., Markovets V.V., Petrov O.F. and Platonov V.I. Dust Structures in Cryogenic Gas Discharges. *Phys Plasmas*. 2007, **14**, 090701(4).
19. Antipov S.N., Asinovskii E.I., Kirillin A.V., Maiorov S.A., Markovets V.V., Petrov O.F. and Fortov V.E. Charge and Structures of Dust Particles in a Gas Discharge at Cryogenic Temperatures. *J Exp Theor Phys+*. 2008, **106**(4), 830–837.
20. Kubota J., Kojima C., Sekine W. and Ishihara O. Coulomb Cluster in a Plasma under Cryogenic Environment. *Journal of Plasma and Fusion Research SERIES*. 2009, **8**, 286–289.
21. Ishihara O. Low-dimensional Structures in a Complex Cryogenic Plasma. *Plasma Phys Contr F.* 2012, **54**, 124020(7).
22. Dyugaev A.M., Grigor'ev P.D., Lebedeva E.V. Charged Macroparticles Over Liquid Helium. *Low Temp Phys+*. 2012, **38**, 1001–1004.
23. Vasilyak L.M., Petrov O.F., Polyakov D.N., Shumova V.V., Fortov V.E. Dense Dust Clouds Formation in Cryogenic Plasma of Glow Discharge in Neon. *XXV International Conference on Equations of State for Matter (March 1–6, 2010, Elbrus)*, Book of Abstracts, 170–171.

24. Polyakov D.N., Shumova V.V., Vasilyak L.M. and Fortov V.E. Structural Phase Transitions in Cryogenic Dust Plasma of Glow Discharge. *Strongly Coupled Coulomb Systems SCCS-2011*. Final programme & Book of abstracts, P. 129.
25. Поляков Д.Н., Василяк Л.М., Шумова В.В. Сверхплотные пылевые структуры в криогенной плазме тлеющего разряда в неоне. *Физическая электроника. Материалы VI Всероссийской конференции по физической электронике ФЭ-2010*. ДГУ, Махачкала 2010, 164–169.
26. Polyakov D.N., Shumova V.V., Vasilyak L.M. Second Order Phase Transitions in Cryogenic Dust Plasma of Glow Discharge. *XXVII International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter (March 1–6, 2012, Elbrus, Kabardino-Balkaria, Russia)*, Book of Abstracts, P. 147.
27. Polyakov D.N., Shumova V.V., Vasilyak L.M. The Electric Field Alteration in Self-organizing of Dusty Plasma under Cryogenic Temperatures. *Dusty Plasmas in applications. 4th International Conference on the Physics of Dusty and Burning Plasmas (Odessa, Ukraine, 25–29 August 2013)*, Book of articles, 101–104.
28. Fortov V.E., Morfill G.E. *Complex and Dusty Plasmas From Laboratory to Space*. CRC Press, Taylor&Francis Group, Boca Raton, 2009. 418 p.
29. Ikezi H. Coulomb Solid of Small Particles in Plasmas. *Phys Fluids*. 1986, **29**, 1764–1766.
30. Stevens M.J. and Robbins M.O. Melting of Yukawa Systems: A Test of Phenomenological Melting Criteria. *J Chem Phys*. 1993, **98**, 2319–2324.
31. Hamaguchi S., Farouki R.T., Dubin D.H.E. Triple Point of Yukawa Systems. *Phys Rev. E*. 1997, **56**, 4671–4682.
32. Meijer E.J. and Frenkel D. Melting Line of Yukawa System by Computer Simulation. *J Chem Phys*. 1991, **94**, 2269–2271.
33. Fortov V.E., Khrapak A.G., Khrapak S.A., Molotkov V.I., Petrov O.F. Dusty Plasmas. *Usp Fiz Nauk+*. 2004, **47**(5), 447–492.
34. Антипов С.Н., Кириллин А.В., Низовский В.Л. *Криогенная плазма газового разряда*. М.: ЯНУС-К, 2011. 132 с.
35. Polyakov D.N., Shumova V.V., Vasilyak L.M. Positive Column of Glow Discharge with Dust Particles. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2013, **49**(2), 114–124.
36. Vasilyak L.M., Polyakov D.N., Shumova V.V. Glow Discharge Positive Column with Dust Particles in Neon *Contrib Plasm Phys*. 2013, **53**(4–5), 432–435.
37. Vasilyak L.M., Polyakov D.N., Shumova V.V. Dust Particles Influence on Cryogenic Plasma of Glow Discharge in Neon. *AIP Conf Proc*. 2011, **1397**, 401–402.
38. Polyakov D.N., Vasilyak L.M., Shumova V.V. On the Reduced Electric Field in the Region of Phase Transitions in Cryogenics Dust Plasma of Glow Discharge. *XXVIII International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter (March 1–6, Elbrus 2013, Russia)*, Book of Abstracts, 158.
39. Boufendi L., Jouanny M.Ch., Kovacevic E., Berndt J. and Mikikian M. Dusty Plasma for Nanotechnology. *J Phys D Appl Phys*. 2011, **44**, 174035 (6).
40. Cavarroc M., Mikikian M., Couedel L., Boufendi L. Formation of Single-crystal Silicon Nanoparticles at Very Low Gas Temperature in a RF Silane-based Discharge. *Europhysics Conference Abstracts*. 2006, **30**(I), P-4.043.
41. Bogaerts A., Neyts E., Gijbels R., van der Mullen J. Gas Discharge Plasmas and their Applications. *Spectrochimica Acta*. 2002, **57**(B), 609–658.
42. Василяк Л.М., Ветчинин С.П., Поляков Д.Н., Форттов В.Е. Способы изменения плотности частиц в кулоновских структурах КДФ в плазме. *Вестник Дагестанского университета (естественные науки)*. 2007, **4**, 24–28.
43. Cavarroc M., Mikikian M., Tessier Y. and Boufendi L. Nanostructured Silicon thin Films Deposited under Dusty Plasma Conditions. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2008, **36**(4), 1016–1017.
44. Tsyтович V.N., Morfill G.E., Vladimirov S.V. and Thomas H.M. *Elementary Physics of Complex Plasmas. Springer Series on Lect. Notes Phys.*, 2008, Springer, Berlin Heidelberg, 2008. 370 p.
45. Konuma M. *Film Deposition by Plasma Techniques. Springer Series on Atoms+Plasmas*. 1992, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992. 224 p.
46. Kersten H., Thieme G., Frohlich M., Bojic D., Tung D. H., Quaas M., Wulff H. and Hippler R. Complex (Dusty) Plasmas: Examples for Applications and Observation of Magnetron Induced Phenomena. *Pure Appl Chem*. 2005, **77**(2), 415–428.
47. Vasilyak L.M., Vasiliev M.N., Vetchinin S.P., Polyakov D.N., Fortov V.E. Vapor Phase Deposition of Coatings onto Dust Particles in Combined Plasma. *Tech Phys Lett+*. 2005, **31**(10), 827–829.
48. d'Agostino R., Favia P., Oehr C., Wertheimer M.R. *Plasma Processes and Polymers*. Wiley-VCH, 2005. P. 455.

Поступила 02.12.13
После доработки 17.01.14

Summary

The main achievements in the field of cryogenic dusty plasma research and the review of the status of the study in this area are represented. The features of the cryogenic gas discharge plasmas affecting the self-organization processes of dust structures in dusty plasma are considered. It is shown that the study of cryogenic dusty plasma is a promising direction for a number of branches of fundamental and applied physics, including application in nanotechnologies.

Keywords: dusty plasma, cryogenic temperature, cluster, plasma-chemical synthesis, nanoparticle, nanotechnology.