

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
Факультет електроніки**

Кафедра мікроелектроніки

До захисту допущено:

Завідувач кафедри

_____ Дмитро ТАТАРЧУК

«___» _____ 2024_р.

Дипломна робота

на здобуття ступеня бакалавра

за освітньо-професійною програмою «Мікро- та наноелектроніка»

спеціальності 153 «Мікро- та наносистемна техніка»

**на тему: «Технологія синтезу наночастинок кремнію з використанням
тандемно-модульованої індукційної термічної плазми»**

Виконала:

студентка IV курсу, групи ДП-01

Буканова Тамара Євгеніївна _____

Керівник: проф.каф.МЕ, д.т.н.,

Якименко Юрій Іванович. _____

Консультант з нормоконтролю: доц.каф.МЕ, к.ф.-м.н., с.н.с.,

Свечніков Георгій Сергійович _____

Консультант з технічних питань: ст. викл. каф. МЕ, к.т.н

Лупина Борис Іванович _____

Рецензент: _____

Засвідчую, що у цій дипломній роботі
немає запозичень з праць інших авторів
без відповідних посилань
Студентка Буканова Т.Є.

Київ – 2024 року

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**

Факультет електроніки

Кафедра мікроелектроніки

Рівень вищої освіти – перший (бакалаврський)

Спеціальність – 153 «Мікро- та наносистемна техніка»

Освітньо-професійна програма – «Мікро- та наноелектроніка»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувача кафедри

_____ Дмитро ТАТАРЧУК

«__» _____ 20__ р.

ЗАВДАННЯ

на дипломну роботу студенту

Букановій Тамарі Євгеніївні

1. Тема роботи «Технологія синтезу наночастинок кремнію з використанням тандемно-модульованої індукційної термічної плазми», науковий керівник роботи Якименко Юрій Іванович, к.т.н., проф., затверджені наказом по університету від «__» _____ 20__ р. №

2. Строк подання студентом роботи 07.06.2024

Вихідні дані до роботи: індукційна термічна плазма, перенасичена пара кремнію, модуляція струму живлення котушки, нуклеація та коагуляція, сировинний матеріал – мікрочастинки кремній № 360 виробництва Yamaishi Metal Co, газова суміш-носії Ar+O₂, газ-носії Ar, вихідний матеріал – наночастинки, нанонитки, морфологія наночастинок та їх розподіл за розмірами, скануюча електронна мікроскопія.

Зміст (дипломної роботи) пояснювальної записки: 1) ознайомлення із термоплазмовою технологією, основні характеристики термічної та нетермічної плазми; 2) розгляд параметрів нанокремнію та його основних композитів, методик синтезу нанокристалічного кремнію та технологій дослідження морфології поверхні наносинтезованих структур; 3) опис технології синтезу нанокремнію за використання методу Tandem-MITP, експериментальної установки, умов проведеного експерименту та результатів дослідження за використання полеемісійного скануючого електронного мікроскопу (FE-SEM).

3. Перелік графічного (ілюстративного) матеріалу (із зазначенням плакатів, презентацій тощо): презентація, FE-SEM знімки, схема установки Tandem-MITP, графіки розподілу за розміром синтезованих нанотрубок, вихідний сигнал в нижній котушці установки Tandem-MITP, вхідний амплітудно-модуляційний сигнал для модульованої котушки, таблиця технологічних параметрів синтезу нанокремнію, схематичний процес формування наночастинок.

4. Консультанти розділів роботи*

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Розділ 1	к.т.н, ст. викл. каф. МЕ Б.І. Лупина		
Розділ 2	к.т.н, ст. викл. каф. МЕ Б.І. Лупина		
Розділ 3	к.т.н, ст. викл. каф. МЕ Б.І. Лупина		

5. Дата видачі завдання: 15.04.2024 р.

6. Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання дипломної роботи	Термін виконання етапів роботи	Відмітка про виконання
1.	Літературний огляд, аналіз актуальності роботи	15.04-28.04.2024	
2.	Проведення експериментальної частини, обробка експериментальних результатів.	29.04-19.05.2024	
3	Оформлення дипломної роботи	20.05-02.06.2024	

Студент

Тамара БУКАНОВА

Науковий керівник

Юрій ЯКИМЕНКО

*Якщо визначені консультанти. Консультантом не може бути зазначено керівника дипломної роботи

РЕФЕРАТ

Роботу викладено на 85 сторінках та складається з 3 розділів, 28 ілюстрацій, 9 таблиць та 34 джерел згідно з переліком посилань.

Об'єктом дослідження в роботі є наносинтезований кремній та експериментальна установка для синтезу.

Предметом дослідження є технологія синтезу наноструктурних частинок кремнію за методом тандемно-модульованої індукційної термічної плазми (Tandem-MITP) та вплив параметрів технологічного процесу на фізичні характеристики синтезованого матеріалу. Метод, його ґрунтовні математичну та фізичну моделі, а також технологічну установку в декількох варіантах конструкції розроблено в університеті міста Канадзава, Японія, та описано в низці наукових публікацій.

Мета роботи полягає в дослідженні технології синтезу наночастинок кремнію з використанням тандемно-модульованої індукційної термічної плазми (Tandem-MITP), впливу модуляції струму живлення нижньої котушки установки на результат формування та характеристики синтезованого матеріалу.

В роботі описано технологію синтезу нанокремнію з використанням Tandem-MITP, наведено конструкцію та параметри технологічного обладнання, покроково проаналізовано основні етапи технологічного процесу, запропоновано зміст експерименту, отримано зразки матеріалу, досліджено його морфологію та наведено аналіз отриманих результатів. Задіяна в роботі технологічна установка передбачає використання двох котушок із незалежно модульованими за амплітудою струмами живлення; кожна з котушок під'єднана до окремого радіочастотного джерела. В результаті установка генерує контрольоване високотемпературне часово-просторового поле термічної плазми для синтезу в ньому наночастинок технологічно прогнозованих розмірів. Досягнення стану перенасичення пари сировинного

матеріалу (мікрокристалічного кремнію) в полі високотемпературної плазми призводить до зародження більшої кількості наночастинок. Розмір частинок технологічно контрольований і не перевищує 70 нм. Експеримент проведено за двох циклів модуляції: цикл з періодом 60 мс (40 мс – живлення, 20 мс – зупинка) та з періодом 20 мс (13 мс – живлення, 7 мс – зупинка). За першої умови синтезовано більшу кількість кремнієвого нанопорошку за однаковий час проведення експерименту.

В першому розділі описується термоплазмова технологія та її характеристики, а також розглядаються основні відмінності між термічною та нетермічною плазмою.

В другому розділі розглядаються параметри нанокремнію та його основні композити, методи синтезу нанокристалічного кремнію та технології дослідження морфології поверхні наносинтезованих структур.

В третьому розділі описано технологію синтезу нанокремнію за використання методу Tandem-МІТР, експериментальну установку, умови проведеного експерименту та результати дослідження за використання полеемісійного скануючого електронного мікроскопу (FE-SEM).

Ключові слова:

Коагуляція, модуляція струму живлення електричної котушки, нанодріт, наночастинка кремнію, нуклеація, синтез нанокремнію, тандемно-модульована індукційна термічна плазма.

ABSTRACT

The work is laid out on 85 pages and consists of 3 chapters, 28 illustrations, 9 tables and 34 sources according to the list of references.

The object of the research is nanosynthesized silicon and an experimental set-up for the process of synthesis.

The subject of the research is the technology of synthesis of nanostructured silicon particles by the method of tandem-modulated induction thermal plasma (Tandem-MITP) and the influence of technological process parameters on the physical characteristics of the synthesized material. The method, its well-founded mathematical and physical models, as well as the technological installation, in several design options were developed at the University of Kanazawa, Japan, and described in a number of scientific publications of the university team.

The aim of the work is to study the technology of synthesis of silicon nanoparticles using tandem-modulated induction thermal plasma (Tandem-MITP), the influence of modulation of the supply current of the lower coil of the installation on the result of formation and characteristics of the synthesized material.

The work describes the technology of nanosilicon synthesis using Tandem-MITP, the construction and parameters of the technological equipment are given, the main stages of the technological process are analyzed step by step, the content of the experiment is proposed, material samples are obtained, its morphology is studied, and the analysis of the obtained results is given. The technological installation involved in the work involves the use of two coils with independently modulated amplitude power supply currents; each of the coils is connected to a separate RF source. As a result, the installation generates a controlled high-temperature time-space field of thermal plasma for the synthesis of nanoparticles of technologically predicted sizes in it. Achieving a state of supersaturation of the steam of the feedstock (microcrystalline silicon) in the high-temperature plasma field leads to the nucleation of a larger number of nanoparticles. The particle size is

technologically controlled and does not exceed 70 nm. The experiment was carried out with two modulation cycles: a cycle with a period of 60 ms (40 ms - power, 20 ms - stop) and with a period of 20 ms (13 ms - power, 7 ms - stop). Under the first condition, a larger amount of silicon nanopowder was synthesized for the same duration of the experiment.

The first section presents thermal plasma technology and its characteristics, also considers the main differences between thermal and non-thermal plasma.

In the second section, the parameters of nanosilicon and its main composites, methods of synthesis of nanosilicon and technologies for researching the morphology of nanosynthesized structures are considered.

The third chapter describes the technology of nanosilicon synthesis using the Tandem-MITP method, the experimental set-up, the conditions of the experiment and the results of the study using a field emission scanning electron microscope (FE-SEM).

Key words:

Coagulation, modulation of induction current coil, nanowire, silicon nanoparticle, nucleation, nanosilicon synthesis, tandem-modulated induction thermal plasma.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ	10
ВСТУП	13
1 ОПИС ТЕРМОПЛАЗМОВОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ЇЇ ОСНОВНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ.....	16
1.1 Основні властивості плазми	17
1.2 Різновиди плазми	18
1.2.1 Термічна плазма	19
1.2.2 Нетермічна плазма	20
1.3 Температура термічної плазми.....	21
2 НАНОКРИСТАЛІЧНИЙ КРЕМНІЙ ТА ЙОГО КОМПОЗИТИ	23
2.1 Основні властивості і характеристики нанокристалічного кремнію ..	24
2.2 Методи синтезу наночастинок	27
2.2.1 Індукційно зв'язана термічна плазма	28
2.2.2 Імпульсно-модульована індукційна термічна плазма та контролер часу подачі сировини.....	29
2.2.3 Tandem-МІТР	32
2.3 Методи дослідження морфології поверхні нанокристалічного матеріалу	34
2.3.1 Електронні та іонні методи аналізу поверхні наноматеріалів.....	37
2.3.2 Електронна мікроскопія	40
2.3.3 Атомно-силовий мікроскоп.....	42
3 ТЕХНОЛОГІЯ СИНТЕЗУ НАНОКРЕМНІЮ МЕТОДОМ TANDEM-МІТР	44
3.1 Фізична модель процесу синтезу наночастинок за технологією Tandem-МІТР	44
3.1.1 Принцип та процес методу Tandem МІТР+ТСFF	44
3.1.2 Розрахункова модель для потоку термічної плазми.....	46
3.1.3 Розрахункова модель для частинок вихідної сировини	47
3.1.4 Розрахункова модель для генерації та росту наночастинок	47

3.2	Опис експериментальної установки Tandem-МІТР	48
3.3	Умови експерименту	53
3.3.1	Значення температури в плазмотроні під час експерименту.....	61
3.3.2	Формули для аналізу отриманих експериментальних результатів	63
3.4	Експериментальний опис технології синтезу наночастинок кремнію методом Tandem-МІТР	64
3.4.1	Технологічний опис проведеного експерименту	65
3.4.2	Аналіз даних, отриманих під час експерименту, з циклом модуляції 60 мс.....	67
3.4.3	Аналіз даних, отриманих під час експерименту, з циклом модуляції 20 мс.....	71
3.5	Дослідження FE-SEM та розподіл діаметру наноструктур за розміром	75
	ВИСНОВКИ.....	80
	ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	82

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

- АСМ – Атомно-силовий мікроскоп
- ЕМ – Електронний мікрозонд
- ЕСМ – Електросилова мікроскопія
- МСМ – Магнітно-силова мікроскопія
- НЧ – Наночастинка
- РК-дисплей – Рідкокристалічний дисплей
- РФЕС – Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія
- РЧ – Радіочастота
- СЗМ – Скануюча зондова мікроскопія
- СОМБЛ – Скануюча оптична мікроскопія ближнього поля
- СТМ – Скануюча тунельна мікроскопія
- ФЕС – Фотоелектронна спектроскопія
- AES – Atomic emission spectroscopy (електронна оже-спектроскопія)
- CVD – Chemical vapor deposition (хімічне осадження з парової фази)
- DF – Duty factor (коефіцієнт робочого циклу)
- FE-SEM – Field emission scanning electron microscope (полеемісійний скануючий електронний мікроскоп)
- FL – Fermi level (рівень Фермі)
- HCL – Higher current level (найвище значення струму)
- ICTP – Inductively coupled thermal plasma (індуктивно зв'язана термічна плазма)
- IGBT – Insulated gate bipolar transistor (біполярного транзистора з ізолюваним затвором)
- LCL – Lower current level (нижній рівень струму)

LEED – Low energy electron diffraction (дифракція низькоенергетичних електронів)

LIB – Lithium-ion battery (літій-іонна батарея)

LTE – Local thermodynamic equilibrium (локальна термодинамічна рівновага)

MITP – Modulated induction thermal plasma (модульована індукційно-термічна плазма)

MOM – Method of moment (метод моментів)

MOSFET – Metal-oxide semiconductor field emission transistor (металооксидний напівпровідниковий польовий транзистор)

NRA – Nuclear reaction analysis (аналіз із використанням ядерних реакцій)

Nc-Si – Nanocrystal silicon (нанокристалічний кремній)

OLED – Organic light-emitting diode (органічний світлодіод)

PMITP – Pulse modulated induction thermal plasma (імпульсивно-модульована індукційна термічна плазма)

PSDF – Particle size distribution effect (функція розподілу частинок)

PWM – Pulse width modulation (широтно-імпульсна модуляція)

RBS – Rutherford backscattering spectrometry (резерфордівське зворотнє розсіяння іонів)

RHEED – Reflection high-energy electron diffraction (дифракція відбитих високоенергетичних електронів)

RMS – Root mean square (середньоквадратична величина)

SCL – Shimmer current level (рівень мерехтіння струму)

SIMS – Secondary ion mass spectrometry (вторинна іонна мас-спектроскопія)

STEM – Scanning transmission electron microscope (скануюча просвітчаста електронна мікроскопія)

Tandem MITP – Tandem-modulated induction thermal plasma (тандемно-модульована індукційна термічна плазма)

TCFF – Time-controlled feeding of feedstock (контролер подачі сировини за часом)

TEM – Transmission electron microscope (скануюча електронна мікроскопія)

TFT – Thin-film transistor (тонкоплівковий транзистор)

XRD – X-ray diffraction (рентгенівська дифракція)

ВСТУП

Запровадження новітніх технологій, серед яких синтез та практичне використання наноматеріалів, протягом останнього періоду грають одну з ключових ролей, дозволить Україні ефективно вибудовувати провідні галузі промисловості, аграрного сектору, фармацевтики, медицини та підтримувати обороноздатність в умовах зростаючих зовнішніх конкурентних викликів, загроз та агресій.

Важливу роль у розробці сучасних джерел автономного енергоживлення для застосування в мобільних пристроях та підвищення їх енергоемності відіграють технології синтезу нанорозмірних структур. Наночастинки (НЧ) мають характерний розмір 100 нм або менше. Вже відбулась велика кількість відкриттів у сфері нанотехнологій на початку ХХІ століття, але очікується, що наноструктурні складові частинки лежатимуть в основі майбутнього енергетичного суспільства. Перспектива розвитку нанотехнологій полягає в тому, що сфера не потребує значних енергетичних затрат, великої робочої площі та багато матеріалу [1].

На сьогодні існує декілька основних методів синтезу наночастинок, а саме:

- 1) хімічне осадження з парової фази (CVD);
- 2) лазерна абляція;
- 3) електрохімічний синтез.

Метод тандемно-модульованої індукційної термічної плазми є видом класу CVD і базується на фазових та структурних перетвореннях твердої вихідної сировини у полі високотемпературної термічної плазми. Процес синтезу НЧ реалізується в основній частині установки, а саме у плазмотроні, який слугує генератором плазми. Тут частинки сировинного матеріалу спочатку зазнають наступних перетворень: нагрівання, плавлення, випаровування. Після охолодження пари сировини відбувається гомогенне

зародження ядер майбутніх наночастинок, які зростають у розмірах у ході гетерогенного осадження. Процес завершується коагуляцією синтезованих НЧ. Отже, головними процесами, які варто виділити під час вищеописаного синтезу, є [2]:

- 1) випаровування;
- 2) зародження ядра;
- 3) осадження НЧ.

Науковцями університету м.Канадзава в попередніх роботах розглянуто досить детально метод РМІТР+ТСФФ [3-5]. РМІТР представляє собою імпульсно-модульовану індукційну термічну плазму. Установа працює за допомогою радіочастотної (РЧ) котушки із електричним струмом, який модулюється за амплітудою прямокутним сигналом. В той же час, установка ТСФФ модулює також цикли подачі сировини до установки РМІТР. В ході цього процесу вихідна сировина має всі умови для випаровування у термічній плазмі. Під час описаного періодичного процесу синтезується досить велика кількість НЧ. Але у цього методу виявляються свої побічні дефекти, а саме – установка РМІТР є не досить надійною при інтенсивному живленні з метою масового виробництва НЧ [6, 7]. Цей дефект став поштовхом до розробки абсолютно нової установки. Single-МІТР складається з одного плазмотрону та однієї незалежно модульованої котушки. Але згодом і цей метод мав тенденцію розвиватись надалі. Наразі новітня установка Tandem-МІТР має таку ж саму конструкцію як і Single-МІТР, але з двома модульованими котушками (верхньою та нижньою). Установка була розроблена з метою синтезу більшої кількості наноматеріалу. Автоматично-контрольований спосіб постачання струму до котушок має властивість генерувати термічну плазму з більш якісною просторово-часовою модуляцією. Тож великою перевагою методу Tandem-МІТР над методом РМІТР+ТСФФ є покращена стабільність та надійність установки РМІТР, яка в свій час не оперувалась модульованою котушкою струму. Ще однією головною перевагою методу

Tandem-MITP є абсолютне випаровування сировини через утворення довгого аксіального високотемпературного поля в середині плазмотрону.

Вперше установка була детально описана японськими науковцями з університету м. Канадзава у 2021 році [2]. І на сьогодні має перспективне майбутнє, особливо для розвитку другого покоління літій-іонних акумуляторів або нових матеріалів, які зроблять революцію в автономності та будуть вкрай необхідними військовим завдяки своїм цінним характеристикам.

Досить довгий час науковці шукали матеріал, який буде заміною при виробництві графітових електролітів для акумуляторів, і вибір був зупинений на кремнії. Кремнієві електроліти відрізняються такими ефективними характеристиками, які суттєво покращують попередні покоління графітових, а саме: демонструють значно вищу ємність, відрізняються безпечністю використання та досить довгим терміном служби. Ці якості є вкрай важливими у розвитку промисловості.

Все вказує на те, що синтезовані наноматеріали Si матимуть велике майбутнє та вже знаходять своє місце у виготовленні анодних матеріалів для літій-іонних батарей (LIB) наступного покоління, електродів та електролітів.

З попередніх наукових дослідницьких робіт нам відомо, що на середній діаметр синтезованої структури, рівень коагуляції та нуклеації наноматеріалу впливає велика кількість умов експерименту, серед них коефіцієнт завантаження DF_{valve} , модуляція струму в індукційній котушці та тип оболонкового газу. Однак в цій роботі досліджується і підтверджується значний вплив циклу постачання сировини до плазмотрону, де відбувається зародження, на формування та діаметр НЧ.

1 ОПИС ТЕРМОПЛАЗМОВОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ЇЇ ОСНОВНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

За останні роки розвиток термоплазмової технології вийшов на новий рівень і продовжує привертати особливу увагу науковців з різних куточків світу своєю унікальністю, багатофункціональністю та універсальністю. Зазначена технологія виступає дуже привабливою у багатьох сферах використання. Ось деякі перелічені галузі: обробка матеріалів, включаючи добувну металургію, плавлення та рафінування металів і сплавів, плазмохімічне осадження тонких плівок з парової фази, плазмохімічний синтез, плазмове винищення токсичних відходів, плазмове та дугове напилення і плазмовий синтез сучасної кераміки. Але, не дивлячись на кількість галузей виробництва, які вже застосовують цей метод у розробці нового забезпечення, очікується розширення сфер використання синтезованих НЧ у більшій кількості технологічних областей [8].

Існує досить багато труднощів у виготовленні чистого синтезованого наноматеріалу із застосуванням плазми на сьогодні. Для вивчення та удосконалення термоплазмової технології потрібна велика кількість знань з різних галузей, таких як термодинаміка, фізика плазми, науки з вивчення матеріалів, електронна інженерія, кінетика. Науковці та інженери групуються задля однієї цілі – зробити метод більш доступним та затребуваним на світовому ринку, та йдуть покроково до чітко поставленої мети, про що свідчить прорив за останнє десятиліття у сфері нанотехнологій, а саме синтезу наночастинок за допомогою плазмохімічного осадження з парової фази.

1.1 Основні властивості плазми

Вже доведено вченими, що 99.9% всесвіту складається із плазми і, як відомо, є одним із чотирьох основних станів матерії, які описуються як рідкий, твердий, газоподібний та плазмовий стани [9]. На сьогодні вид матерії, описаний в даній роботі, є менш дослідженим, але в той же час привертає до себе все більше уваги та зацікавлює науковців і дослідників вмістом могутньої енергії, яка не притаманна іншим станам матерії.

Ми спостерігаємо плазмове явище щодня, але не часто задумуємось, який саме стан матерії нас оточує. Основними прикладами плазмового явища є блискавка, ядерна вогняна куля, полярне сяйво, люмінесцентні лампи та неонові знаки, матерія яких складається із збуджених газів низького тиску, сонячні вітри, зварювальні дуги, іоносфера планети Земля, зірки, включаючи Сонце, хвіст комети та міжзоряні газові хмари [10].

Стан плазми описується як електрифікований газ із хімічно реактивним середовищем, який складається з великої кількості різних видів частинок, таких як електрони, позитивні та негативні іони, вільні радикали, атоми та молекули в основному або іншому вищому стані будь-якої форми збуджених видів (рис. 1.1) [11].



Рисунок 1.1 – Складові плазми (перероблено з [11])

Плазмовий стан може існувати в надзвичайно широкому діапазоні температур і тиску. Його можна отримати за низького або атмосферного тиску шляхом зв'язку енергії з газоподібним середовищем.

Так як утворення плазми відбувається за досить високих температур, то саме цей критерій поки викликає достатню кількість труднощів під час роботи з матерією. Наприклад, температура ядра Сонця перевищує 15000000°C та оболонка зірки досягає 10000°C . Так як плазма утворюється за таких високих температур, то і обладнання потрібне відповідне, яке буде здатне підтримувати очікувані температурні значення. В той час, коли утворення плазми відбувається за наявності зазначених вище температур, інші три стани існують лише за температур, які не перевищують 10000°C .

Головними компонентами складу плазми являються іони, нейтрони, електрони, фотони та збуджені частинки, які рухаються хаотично. Оскільки маси іонів і нейтронів значно перевищують масу електрона ($m_{\text{H}}/m_{\text{e}}=1840$, де m_{H} – маса атома Н, а m_{e} – маса електрона), нейтрони та іони класифікуються як важкі частинки або важкий плазмовий компонент. Деякі з цих важких частинок перебувають у збудженому стані через високий вміст енергії. Коли частинки переходять зі збудженого до свого нейтрального стану, стається випромінювання фотонів, що сприяє яскравому освітленню матерії. Головним критерієм кваліфікації матерії як плазма є досягнення ефекту квазі-нейтральності, що означає отримання стану електронної нейтральності у матерії [8].

1.2 Різновиди плазми

Існує всього два основних розподіли плазми на класи: високотемпературна та низькотемпературна. На рисунку 1.2 показано класифікацію вищезазначених класів.

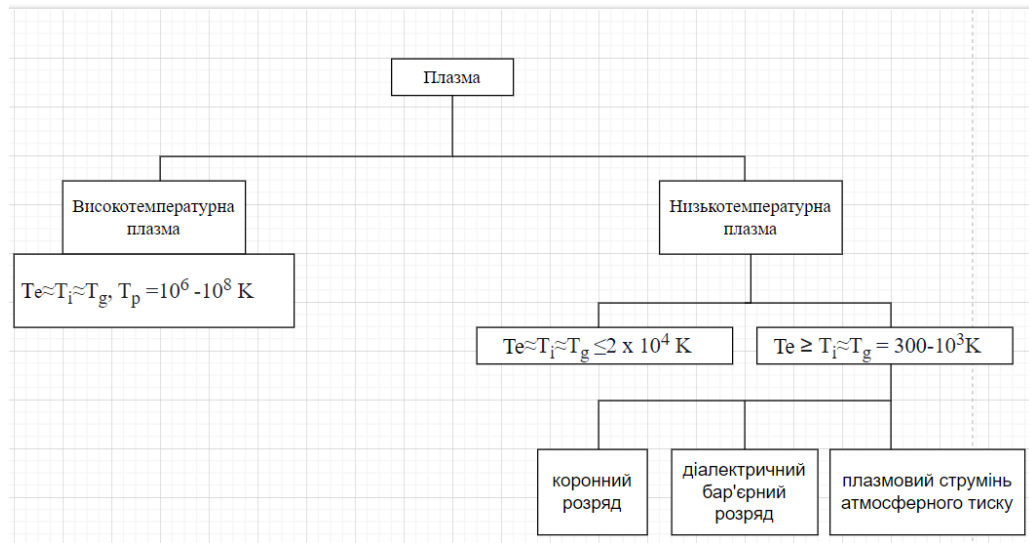


Рисунок 1.2 – Класифікація плазми (перероблено з [11])

Термічна (високотемпературна) плазма – це плазма, яка задовольняє умови локальної термічної рівноваги (LTE), температура якої складає приблизно 10000°C [8].

В свою чергу LTE – це стан, за якого температури є однаковими для всіх компонентів плазми та їх можливих реакцій. Вважається, що умови LTE зазвичай задовольняються в плазмі атмосферного тиску через достатню колізійну взаємодію між складовими елементами [12].

В літературі можна зустріти такі випадки, коли термічну плазму називають гарячою, а нетермічну – холодною або ж нерівноважною.

Далі описано відмінність між термічним та нетермічним станом плазми.

1.2.1 Термічна плазма

Вірогідність того, що у високотемпературній плазмі буде спостерігатись стан LTE, не дуже велика. Трапляються випадки, коли цей клас матерії існує без LTE, а головним нюансом, що призводить до цього, є відсутність розподілу Больцмана.

В таблиці 1.1 приведені основні не фізичні показники термічної плазми.

Таблиця 1.1 – Основні не фізичні характеристики термічної плазми [13]

Характеристики	Термічна плазма
Температура ^{°C}	>9800
Вміст розряджених частинок	Високий
Конверсія реакції	Висока
Вхідна швидкість потоку	Висока
Рівень складності праці з плазмою	Високий
Безпечність	Відносно небезпечна
Ціна установки	Дорого

З погляду на таблицю та порівнюючи з характеристиками нерівноважної плазми, тепла плазма потребує набагато більше вкладених ресурсів, компетентності оперування, підтримання стану установки та особливо затребуваних висококваліфікованих знань.

1.2.2 Нетермічна плазма

Цей вид плазми є досить сприятливим для застосування у газоподібних хімічно-синтезованих типах реакцій, таких як конверсія метану для виробництва синтезу газу. Частіше за все нерівноважна плазма має досить низьку кімнатну температуру. Ось деякі приклади цього виду плазми: діелектричний бар'єрний розряд, мікрохвильова плазма, радіочастотна плазма для виробництва озону та обробки поверхні [13].

Якщо питання стоїть у виборі відповідного типу плазми для конкретного завдання, то кінцеве рішення залежить від сфери застосування та від основних не фізичних характеристик матерії, які наведено у таблицях 1.1 та 1.2. Кожен тип плазми має свої переваги і недоліки, як видно з двох таблиць.

Таблиця 1.2 – Основні не фізичні характеристики нерівноважної плазми [13]

Характеристики	Нетермічна плазма
Температура °C	4800–9800
Вміст розряджених частинок	Низький
Конверсія реакції	Низька
Вхідна швидкість потоку	Низька
Рівень складності опрацювання	Низький
Безпечність	Відносно безпечна
Ціна установки	Дешева

1.3 Температура термічної плазми

Кінетична енергія плазми визначається середньою кінетичною енергією частинки (молекули, атома, іона або електрона) [8]:

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT, \quad (1.1)$$

де m – маса частинки, $\overline{v^2}^{\frac{3}{2}}$ – середньоквадратична величина (rms) ефективної швидкості, k зазначається як константа Больцмана, T – абсолютна температура у Кельвінах.

З формули (1.1) випливає, що на частинки діє розподіл Максвелла-Больцмана, як описується рівнянням, наведеним нижче:

$$dn_v = n f(v) dv, \quad (1.2)$$

де $f(v)$ визначається наступною формулою:

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{-\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right), \quad (1.3)$$

де $v_m = (2kT/m)^{\frac{1}{2}}$ – найбільш вірогідна швидкість, $\bar{v} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}$ – середня швидкість, $v_{rms} = \left(\frac{3kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$ – середньоквадратична швидкість.

На рисунку 1.3 зображено функцію розподілу $f(v)$.

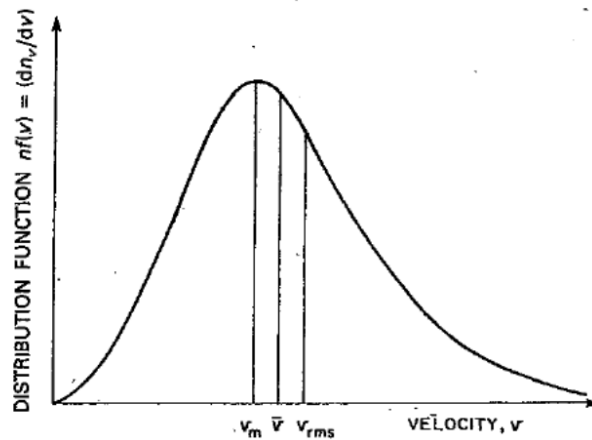


Рисунок 1.3 – Розподіл швидкості Максвелла-Больцмана [8]

Головним критерієм використання закону Максвелла-Больцмана у розрахунку кінетичної плазмової температури є взаємозв'язок між частинками матерії. Звертається увага на такі процеси, як передача енергії від частинки до іншої під час зіткнення та періодичність зіткнення. Тобто з цього випливає, що якщо прослідковується розподіл Максвелла-Больцмана між важкими частинками матерії, то досить легко визначити температуру плазми.

Частіше за все плазма генерується за допомогою електричного розряду. У такому розряді високорухливі електрони поглинають енергію від прикладеного електричного поля, а потім передають частину цієї енергії важким частинкам через пружні зіткнення. Але навіть за високої частоти зіткнень між електронами та важкими частинками завжди буде прослідковуватись різниця між температурами електронів і важких частинок у плазмі [8]. Енергія, що передається від електрона до важкої частинки за одне зіткнення, виражається через наступну формулу:

$$\frac{3}{2}k(T_e - T_h) \frac{2m_e}{m_h}, \quad (1.4)$$

де T_e – температура електрона, та T_h – температура важкої частинки .

Плазма, яка задовольняє ефект квазі-нейтральності і в якій діє розподіл Максвелла-Больцмана, відноситься до термічної плазми.

2 НАНОКРИСТАЛІЧНИЙ КРЕМНІЙ ТА ЙОГО КОМПОЗИТИ

Популярним та доступним анодним матеріалом у просторі науки та технологій для виготовлення літій-іонних батарей (LIB) є графіт. Матеріал наділений властивостями, які задовольняють всі необхідні потреби дослідників та винахідників для процесу виготовлення пристрою. Цією властивістю є затребувана висока теоретична розрядна здатність, яка досягає 372 мА-год/г. Проте, останні розробки LIB фактично перевершили показники теоретичної розрядної здатності, згаданої вище. Досягнути ліпших показників вийшло завдяки заміні графіту, як анодного матеріалу, на кремній. Кремній (Si) має всі підстави бути розглянутим як основний матеріал у виготовленні LIB наступного покоління [14].

Однак існує дві основні проблеми у використанні кремнію як анодного матеріалу для виготовлення LIB. Одна з них - це погіршення ємності через значну зміну об'єму Si під час повторного «заряду-розряду» акумулятора. Другою проблемою є те, що кремній сам по собі має досить низьку електропровідність. Для вирішення першої перешкоди було розглянуто варіант заміни пористого кремнію на нанокремній. Для подолання другої завади, а саме низької електропровідності, було запроваджено використання нанокompatитів Si/C, що складаються із карбону (C). Процес розглянуто у згаданій науковій роботі [15].

Пористий кремній має теоретичну розрядну здатність 4200 мА-год/г. Цей показник перевищує теоретичну розрядну здатність графіту у 10 разів. Однак під час режимів «заряду» та «розряду» в акумуляторах, об'єм матеріалу

змінюється на 400%, що є достатньо високим показником. Тож очікується, що наноструктурні матеріали Si будуть використані для уникнення різких змін об'єму [15].

Якщо порівнювати із звичайними пористими матеріалами, наноматеріали демонструють унікальні фізичні та хімічні властивості через їх помітно більшу питому поверхню. Крім того, вони мають змогу стимулювати хімічні реакції на поверхні частинок [16]. Очікується, що НЧ матимуть різноманітне застосування для різних галузей енергетики, навколишнього середовища та медицини.

2.1 Основні властивості і характеристики нанокристалічного кремнію

Нанокристалічний кремній (nc-Si) відноситься до нанофазних матеріалів, в яких впорядкування на атомному рівні здійснює суттєвий вплив на їх фізико-хімічні параметри, обумовлює появу нових властивостей, які пов'язані з процесами, що відбуваються як всередині нанорозмірних областей, так і на міжфазних границях. Плівки nc-Si представляють собою аморфний матеріал з нанорозмірними кристалічними включеннями (нанокристалітами), наявність яких передбачає покращення електричних, оптичних та деградаційних властивостей плівок (рис. 2.1) [17].

Розмір кристалів в nc-Si плівках варіюється від 1 до 20 нм. На рисунку 2.2 представлено зображення нанокристалічної кремнієвої плівки, яке отримано за допомогою ПЕМ (електронна мікроскопія) та АСМ (атомно-силовий мікроскоп).

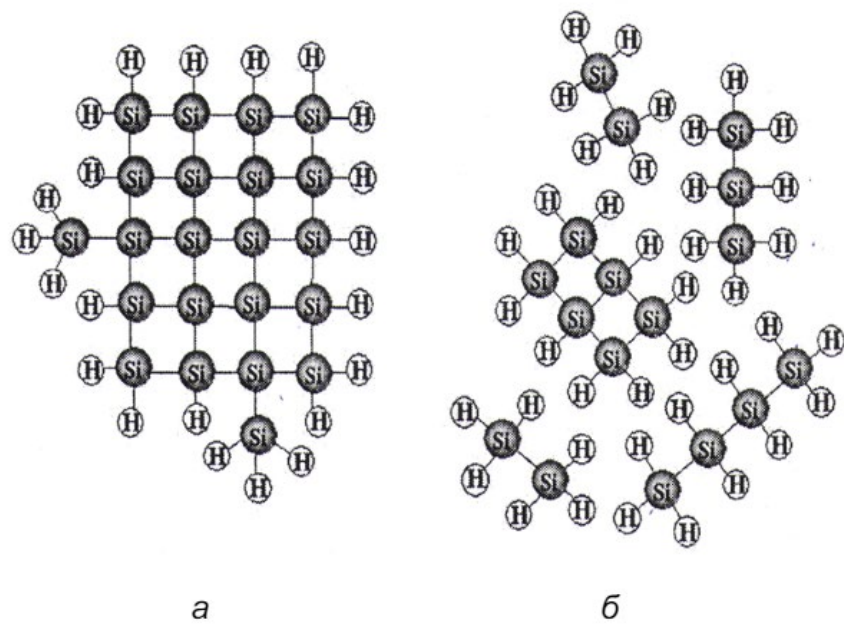


Рисунок 2.1 – Схематичне зображення аморфної матриці(б) та кремнієвого кристаліту в ній (а) [17]

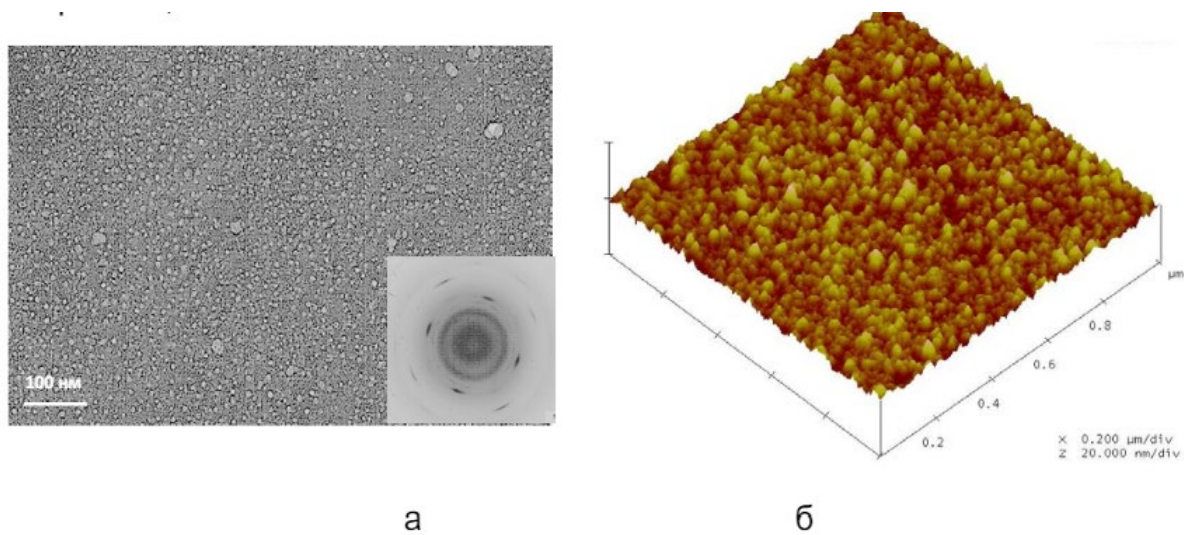


Рисунок 2.2 – ПЕМ (а) та АСМ-зображення (б) нанокристалічної кремнієвої плівки [17]

Наноматеріал наділений особливими властивостями, які дають можливість його застосовувати у виготовленні тонкоплівкових сонячних

елементів, напівпровідникових пристроїв, а саме тонкоплівкових транзисторів (TFT), які зазвичай використовуються в технологіях відображення, таких як рідкокристалічний дисплей (РК-дисплеї) та органічний світлодіод (OLED). Також завдяки регульованій ширині забороненої зони та сумісності з технологією на основі кремнію $nc\text{-Si}$ використовується у фотонних пристроях, таких як світлодіоди, фотодетектори та оптичні модулятори. Окрім цього розглядається застосування нанокристалічного кремнію у датчиках для різного застосування, таких як датчики тиску, газові датчики та біосенсори. Наразі проводяться дослідження щодо використання нанокристалічного кремнію в літій-іонних батареях для покращення ємності зберігання енергії та тривалості циклу. Завдяки своїй біосумісності та оптичним властивостям він має потенціал у біомедичних застосуваннях. Варто зазначити, що увагу дослідників привертають фоточутливі властивості нанокристалічного кремнію.

Метод отримання матеріалу не впливає на поведінку питомої фотопровідності та фоточутливості зі зростанням кристалічності [17].

Підсумовуючи вищезазначене, універсальні і унікальні властивості нанокристалічного кремнію роблять його придатним в широкому спектрі застосувань у різних галузях промисловості.

В таблиці 2.1 наведено параметри нанокристалічних кремнієвих плівок та аморфного кремнію у вигляді порівняння.

Таблиця 2.1 – Порівняння параметрів плівок аморфного та нанокристалічного кремнію [17]

Параметр матеріалу	Аморфний матеріал	Нанокристалічний кремній
Ширина забороненої зони, eV	1,75	1,4-2,0
Рухливість електронів, $\text{cm}^2/(\text{V}\times\text{c})$	0,1	40
Рухливість дірок, $\text{cm}^2/(\text{V}\times\text{c})$	0,001	0,2
Фоточутливість (σ_{ph}/σ_d)	7×10^3	5×10^5
Деградація фоточутливих характеристик	30%	10%

2.2 Методи синтезу наночастинок

Нанокристалічний кремній об'єднує в собі певні характеристики аморфного та монокристалічного кремнію. Отже для отримання нанокристалічних плівок науковці мають можливість використовувати ці ж самі методи, що і для синтезу аморфного кремнію шляхом забезпечення певних технологічних параметрів даного методу або шляхом перекристалізації аморфних плівок [17].

Для нанесення плівок нанокристалічного кремнію використовуються деякі спеціальні техніки, кожна з яких наділена певними перевагами та недоліками:

1) Хімічне газове осадження (CVD)

- CVD низького тиску (матеріал постачається в реакційну камеру за низького тиску та високої температури, що призводить до осадження кремнію на підкладці)

- Плазмовий метод CVD (використовується плазма для підвищення швидкості реакції, що дозволяє знизити температури осадження та краще

контролювати властивості плівки) – метод, за допомогою якого було синтезовано мікрокремнієвий порошок у нанокремнієвий у цій роботі

2) Фізичні методи

- Лазерне випаровування
- Іонно-плазмове розпилення
- Магнетронне розпилення

3) Фізико-хімічні методи

- Розклад силану в магнетронній камері

Далі у наступних підрозділах описуються основні методи для синтезу наночастинок кремнію, які відносяться до перспективної на сьогодні техніки, щ має назву «хімічне газове осадження», а саме «плазмовий метод CVD».

2.2.1 Індукційно зв'язана термічна плазма

Одним з методів синтезу нанокремнію є метод індукційно зв'язаної термічної плазми (ІСТР) [16]. В цьому методі тверда сировина постачається неперервно до високотемпературного поля термічної плазми, яка генерується у плазмотроні. Частинки сировини нагріваються і випаровуються миттєво. Випаруваний газ охолоджується під час транспортування, і згодом, через ефект перенасичення, відбувається зародження ядра у частинках. НЧ генеруються шляхом осадження та коагуляції. На рисунку 2.3 зображено схему реакційної камери установки індукційно-зв'язаної термічної плазми (ІСТР).

Але існує проблема, стосовно використання установки ІСТР. Пара, яка недостатньо охолоджена, призводить до надмірного зростання ядра частинок, і згодом утворюються НЧ з розміром понад 100нм, що не є перспективним результатом. Іншою складністю синтезу НЧ цим методом є те, що

мікрокристалічна сировина не може бути випарувана повністю, за умови, коли швидкість постачання сировини дуже висока.

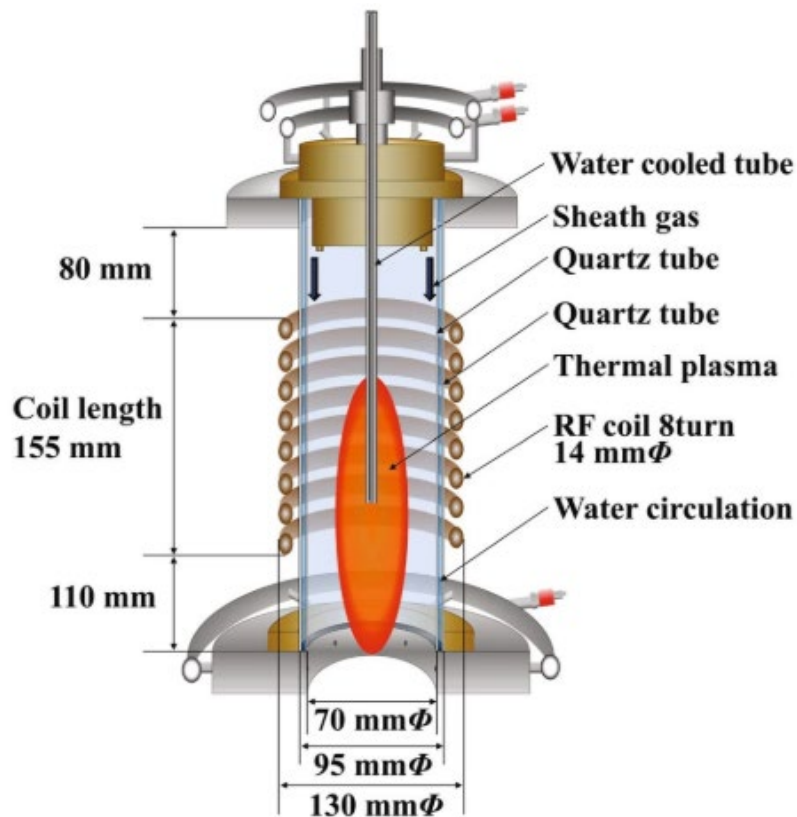


Рисунок 2.3 – Схема перерізу плазмотрону ІСТР [15]

Для вирішення цих питань було розроблено новий метод імпульсно-модульованої індукційної термічної плазми та контролер часу подачі сировини (РМІТР+ТСФФ).

2.2.2 Імпульсно-модульована індукційна термічна плазма та контролер часу подачі сировини

Для синтезу НЧ у великій кількості було розроблено метод імпульсно-модульованої індукційної термічної плазми (РМІТР) та контролер часу подачі сировини (ТСФФ) [3, 14, 18-23]. РМІТР працює за допомогою модульованого струму індукційної котушки, в якій створюється залежно від часу поле

термічної плазми. Кожна з індукційних котушок підключена окремо до РЧ джерела, амплітуда струму модулюється у прямокутну форму. До РМІТР подається вихідна сировина періодично, використовуючи метод ТСFF, коли струм котушки високий, тобто температура плазми відповідно також висока, що викликає зріст температурного поля до 10000-14000 К (9700-13700 °С) за декілька мілісекунд. Ця синхронна подача мікрокремнію до РМІТР дозволяє твердій сировині ефективно випаровуватись. Подача сировини припиняється протягом часу, коли струм котушки низький, і через це відбувається спад температури в плазмотроні за декілька мілісекунд до 5000-6000 К (4700-5700 °С). Створена пара вихідної сировини знаходиться в стані перенасичення, що сприяє зародженню НЧ. Така значна модуляція амплітуди струму в котушках призводить до змін не тільки температурного поля, але і поля газового потоку [23]. Велика кількість порошку подається до установки РМІТР лише під час режиму «увімкнення» за допомогою високошвидкісного клапану, який знаходиться між джерелом живлення та реакційною камерою.

Метод РМІТР+ТСFF надзвичайно ефективний для синтезу НЧ, оскільки відбувається отримання високотемпературного поля для забезпечення процесу випаровування вихідної сировини і низькотемпературного поля для забезпечення гасіння парів вихідної сировини.

На рисунку 2.4 представлено принципову діаграму установки РМІТР+ТСFF, включаючи дані про сигнал модуляції струму в котушці, сигнал подачі вихідної сировини, сигнал інжекції газу-гасіння.

Завдяки модуляції верхньої котушки зі струмом періодично утворюється високотемпературне поле в плазмі під час режиму «увімкнення» та низькотемпературне поле під час режиму «вимкнення». Під час моменту подачі сировини, мається на увазі «увімкнення», прослідковується найвище значення струму (HCL). І навпаки, під час припинення постачання сировини, прослідковується низький рівень струму (LCL). Термін подачі мікропорошку контролюється за допомогою ТСFF.

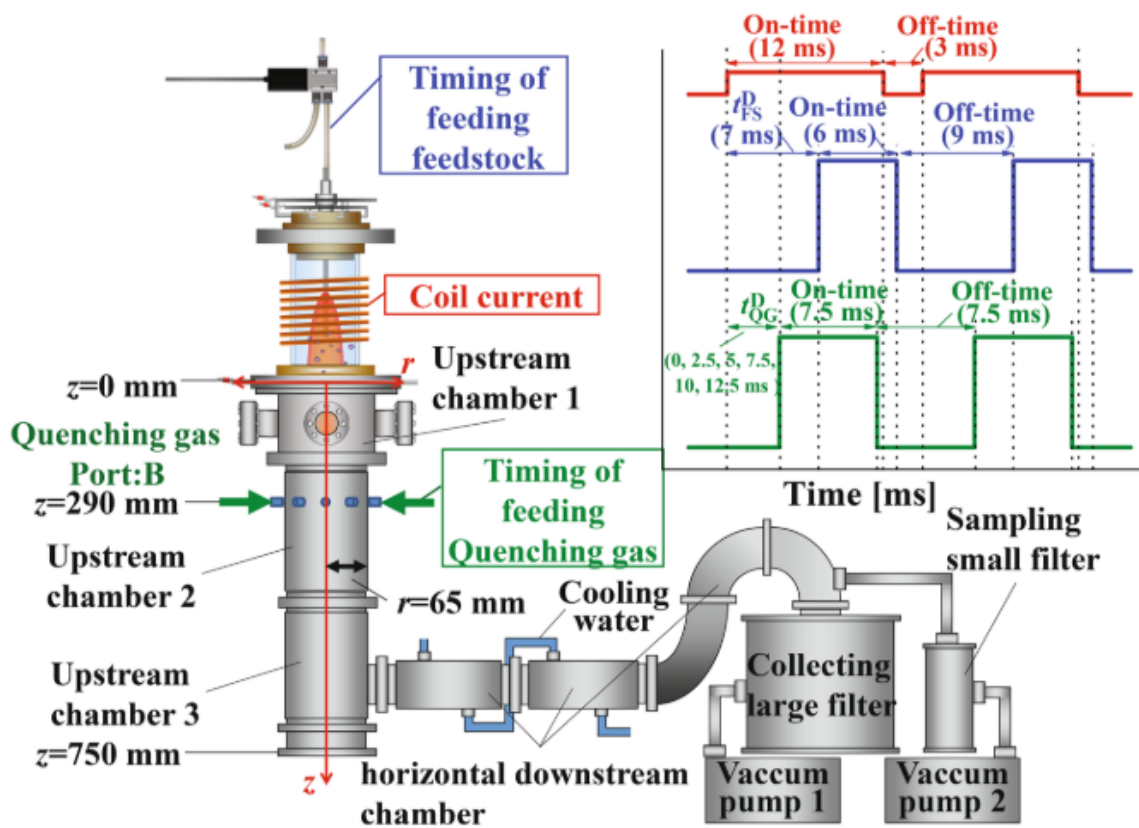


Рисунок 2.4 – Конфігурація установки РМІТР+ТСФФ [15]

Метод РМІТР+ТСФФ відбувається за послідовно описаних вище періодичних процесів, які призводять до більш ефективного синтезу НЧ, ніж попередній метод ІСТР.

Для удосконалення методики синтезу НЧ та покращення ефективності РМІТР був розроблений новітній метод, який має назву тандемно-модульована індукційна термічна плазма (Tandem-MITP).

2.2.3 Tandem-MITP

Установка складається із плазмотрону та двох незалежних індукційних послідовно-підключених котушок, які з'єднані з окремими РЧ джерелами. Tandem-MITP генерує аксіально довге поле термічної плазми в реакційній камері.

Схема установки зображена на Рисунку 2.5.

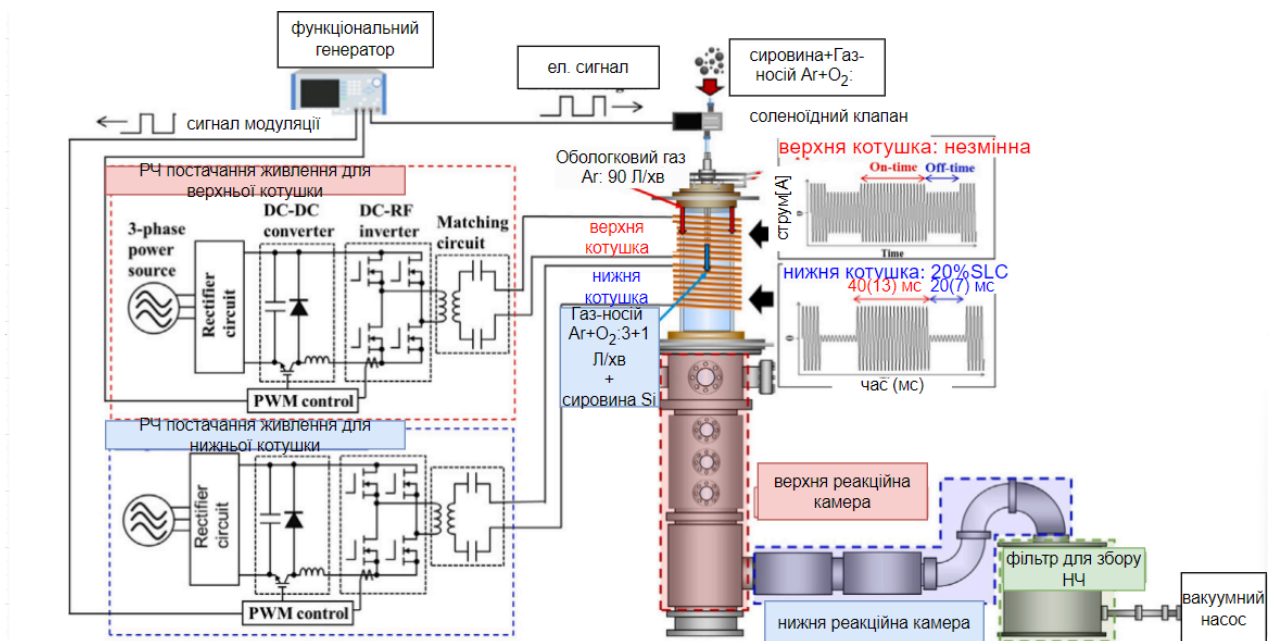


Рисунок 2.5 – Схематичне зображення експериментальної установки Tandem-MITP (перероблено з [16])

Контрольована модуляція кожної незалежної електричної котушки дозволяє генерувати просторово-часове кероване поле термічної плазми [16]. Струм у верхній котушці використовується для стабілізації роботи термічної плазми у верхній частині факела, в той час як струм у нижній котушці нижньої частини факела модулюється з метою отримання високого значення індукції порівняно з РMITP та ТСFF.

Метод був розроблений в лабораторії електроенергетики та навколишнього середовища в дослідницькому центрі стійкої енергетики та

технологій (RSET) факультету електротехніки та комп'ютерних наук Університету Канадзави, Японія.

Для дослідження цієї методики була розроблена тандемна система МІТР із двома котушками та двома радіочастотними джерелами живлення. Потім була досліджена стабільність установки Tandem-МІТР. Вплив модуляції струму двох котушок було досліджено експериментальним шляхом. Крім того, метод Tandem-МІТР+ТСФФ фактично був прийнятий для НЧ оксиду, легованого металевими іонами НЧ Si. Використовуючи чисельний підхід, була розроблена чисельна терморідина модель формування НЧ кремнію методом Tandem-МІТР+ТСФФ. Модель містить секцію термічної плазми, секцію частинок вихідної сировини та секцію формування наночастинок. Був проведений розрахунок залежності від часу електромагнітного термофлюїдного поля для РМІТР, поведінки та процесу випаровування порошку вихідної сировини з періодичним синхронним введенням до РМІТР, а також зародження та ріст НЧ, враховуючи взаємний вплив цих процесів [16].

Новизна і актуальність даного дослідження полягає в наступних трьох пунктах:

- 1) У цьому дослідженні використовувалась новітня розробка «метод Tandem-РМІТР+ТСФФ»;
- 2) Було досліджено вплив початкового параметра, тривалості подачі сировини на цей унікальний метод періодичної подачі сировини;
- 3) Вплив цього параметра, за допомогою методу Tandem-РМІТР+ТСФФ, було систематично досліджено як експериментально, так і чисельно.

Як чисельно, так і експериментально отримані результати показали, що контроль тривалості подачі вихідної сировини покращив ефект гасіння випаровуваної пари та збільшив кількість синтезованих наночастинок.

2.3 Методи дослідження морфології поверхні нанокристалічного матеріалу

У наш час велика увага приділяється дослідженню морфології наноструктур, наночастинок і наноматеріалів, адже вони багато в чому перевершують властивості пористих матеріалів. У згаданій науковій роботі було підтверджено, що на морфологію та шорсткість поверхні наноструктури впливає безліч факторів, а саме: час травлення, кількість компонентів в розчині та матеріал [24].

Після отримання синтезованого матеріалу за допомогою обраного методу, який задовольняє потреби і вимоги дослідника, відбувається наступна, не менш важлива, частина експерименту, а саме - дослідження морфології поверхні нанокристалічного матеріалу.

Під час дослідження морфології отриманого матеріалу звертається увага на такі нюанси, як розмір наночастинок, топологія, форма, співвідношення сторін НЧ. Дослідження морфології та приділення особливої уваги властивостям отриманого матеріалу є ключовим фактором для застосування матеріалу у подальших розробках новітніх технологій.

Наночастинки за співвідношенням сторін класифікуються, як [7]:

- наночастинки з високим співвідношенням сторін;
- наночастинки з низьким співвідношенням сторін.

До наночастинок з високим співвідношенням сторін відносяться нанотрубки та нанодроти різної форми, такі як спіралі, зигзаги, пояси. Морфологія НЧ з низьким співвідношенням сторін може бути сферичною, овальною, кубічною, призматичною, гвинтовою або стовпчастою. Сукупності багатьох частинок існують у вигляді порошків, суспензій або колоїдів.

Наночастинки також класифікують на основі їх розмірності, морфології, складу, однорідності та агломерації. Класифікація за розмірністю є узагальненим поняття співвідношення сторін [7]:

- 1D наноматеріали

Це одновимірні матеріали в нанометровому масштабі, як правило, тонкі плівки або поверхневі покриття, до яких відносяться схеми комп'ютерних чіпів, антивідблиск і тверде покриття на окулярах. Частіше за все використовуються в електроніці, хімії та машинобудуванні.

- 2D наноматеріали

Двовимірні наноматеріали, мають два виміри в нанометровому масштабі. До них відносяться 2D плівки з наноструктурами, які міцно прикріплені до підкладки, або нанопористі фільтри, які використовуються для відділення та фільтрації дрібних частинок. Прикладом двовимірних наночастинок є азбестові волокна.

- 3D наноматеріали

Матеріали, які є нанорозмірними у всіх трьох вимірах, вважаються тривимірними наноматеріалами. До них відносяться тонкі плівки, нанесені в умовах, що створюють пористість атомарного масштабу, колоїди та вільні наночастинок з різною морфологією.

Основні завдання мікроструктурного аналізу НЧ [17]:

- визначення морфології (топологічний устрій, розміри і форми частинок, пор, окремих фаз);
- визначення хімічного складу окремих фаз, частинок, структурних утворень;
- визначення атомно-молекулярної структури (кристалографічний порядок в кожній фазі, тобто тип решітки, її параметри, орієнтація, спектр структурних дефектів тощо).

Класифікація методів дослідження мікроструктури:

- активні методи
- пасивні методи.

Активні методи використовуються частіше ніж пасивні для дослідження структури матеріалу, в них застосовується інформація, отримана в результаті

взаємодії зовнішнього випромінювання (електрони, фотони, іони, нейтрони) із зразком. У пасивних методах реєструють і аналізують власне випромінювання матеріалу, яке виникає в результаті релаксації структури: акустичне, корпускулярне, електромагнітне (люмінесценція, інфрачервоне випромінювання) [17].

Для дослідження наноструктури потрібні більш інформаційні та точні методи, які будуть надавати необхідну інформацію щодо електронної властивості з атомною роздільною здатністю та можливість проведення діагностики наноматеріалу. Складність аналізу наноструктурного матеріалу полягає в тому, що для повноцінного дослідження морфології поверхні мають бути використані декілька методів одночасно.

Основні групи методів дослідження морфології поверхні наноматеріалів [17]:

1) Мікроскопічні методи візуалізації

- оптична (звичайна, конфокальна, ближнього поля) мікроскопія;
- електронна мікроскопія;
- рентгенівська мікроскопія;
- скануюча зондова мікроскопія (СЗМ) (скануюча тунельна мікроскопія (СТМ), атомна силова мікроскопія (АСМ), магнітно-силова мікроскопія (МСМ), електросилова мікроскопія (ЕСМ), скануюча оптична мікроскопія ближнього поля (СОМБЛ)).

2) Дифракційні методи структурного аналізу

- мікроскопія, заснована на дифракції рентгенівських променів;
- мікроскопія, заснована на дифракції електронів.

3) Спектроскопія

- інфрачервона спектроскопія;
- раманівська спектроскопія;
- флуоресцентна спектроскопія;

- люмінесцентна спектроскопія;
- фотоемісійна (фотоелектронна, оже-спектроскопія тощо);
- магнітна (ЕПР – електронний парамагнітний резонанс, ЯМР – ядерний магнітний резонанс) спектроскопія;
- мас-спектроскопія.

Далі будуть розглянуті основні методи дослідження морфології наноструктур.

2.3.1 Електронні та іонні методи аналізу поверхні наноматеріалів

Класифікація за принципом дії електронних та іонних методів аналізу матеріалу наведена у таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Принцип дії основних електронних та іонних аналітичних методів[17]

№ з/п	Частки, що падають	Продукти взаємодії	Аналітичний метод
1	М'які рентгенівські кванти	Фотоелектрони	XPS/ESCA – рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФЕС)
2	Електрони 2-10кеВ	Зворотньо розсіяні електрони	LEED – дифракція низькоенергетичних електронів
3		Вторинні електрони	AES – електронна оже-спектроскопія

Продовження таблиці 2.2

№ з/п		Продукти взаємодії	Аналітичний метод
4		Рентгенівське випромінювання	ЕМ – електронний мікрозонд
5	Електрони 0,01-2 MeV	Електрони, що пройшли	ТЕМ/STEM – просвітчаста/скануюча електронна мікроскопія
6		Електрони, що відбилися	RHEED – дифракція відбитих високоенергетичних електронів
7	Іони 0,5-50 keV	Зворотньо розсіяні іони	LEISS – низькоенергетичне розсіювання іонів
8		Розпилені атоми та іони	SIMS – вторинна іонна мас-спектроскопія (іонний зонд)
9		Фотони, що емітовані розпиленими збудженими частками	Спектроскопія світлового випромінювання збудженого розпиленими частками(атомами, іонами)
10	Іони 0,1-5 MeV	Зворотньо розсіяні іони	RBS – Резерфордівське зворотнє розсіяння іонів
11		Вторинні електрони	AIS – іонна оже-спектроскопія
12		Рентгенівське випромінювання	PIXE – іонно-індуковане рентгенівське випромінювання
13		Продукти ядерних реакцій	NRA – аналіз із використанням ядерних реакцій

фотоелектронна спектроскопія (ФЕС/XPS). ФЕС є незамінним методом дослідження поверхні матеріалу у сучасному світі науки. Дана техніка використовується у багатьох сферах наукового простору, а саме у хімії, матеріалознавстві, електронній інженерії, хімічній інженерії. Основною задачею при використанні цієї методики є оцінка хімії поверхні, структури зв'язку і співвідношення сторін частинок.

З рисунку 2.6 помітно значний зріст, майже у 15 разів, кількості наукових статей, в яких було описано методику ФЕС, за останні 30 років.

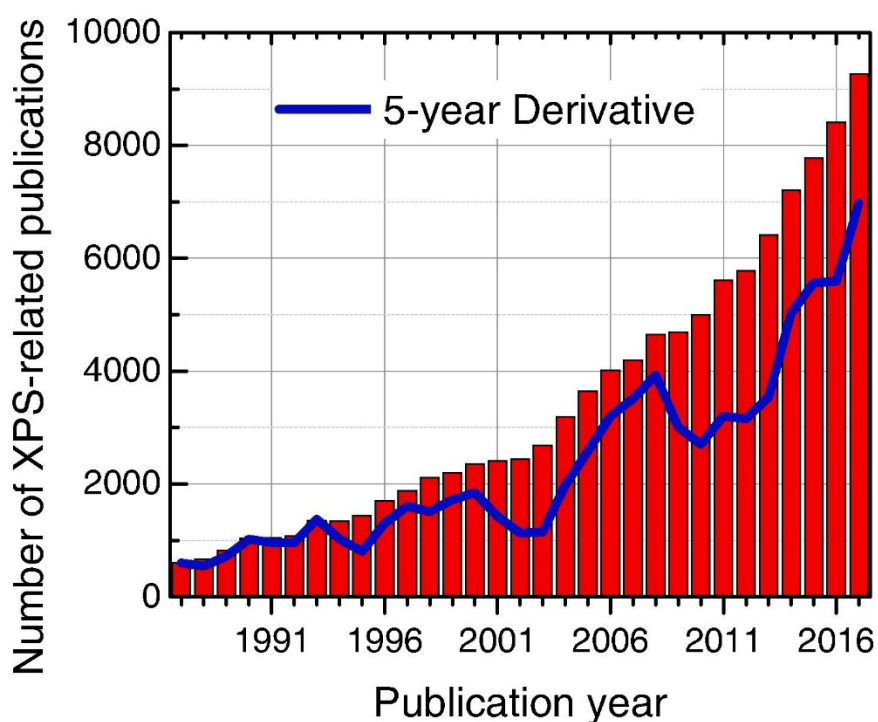


Рисунок 2.6 – Кількість наукових публікацій за рік, в яких метод XPS був використаний, на основі пошуку в базі даних Scopus, виконаного в 2018 році. Синя крива вказує на 5-річну похідну [26]

Наскільки вдалим буде отриманий результат використання техніки XPS залежить від хімічного середовища атома, яке має вплив на енергії зв'язку електронів основного рівня в структурі. Згаданий ефект має назву хімічний зсув. Це дає змогу визначити структуру з'єднання та її зміни в залежності від

параметрів обробки поверхні. Для з'ясування важливої інформації про існуючі облігації зазвичай виконується порівняння вимірних значень енергій зв'язку із базами даних наукової літератури.

Першою необхідною умовою для точного визначення енергій зв'язку за спектром XPS є відповідне калібрування енергетичної шкали спектрометра.

Завдяки значним зусиллям групи Seah процедура калібрування, яка базується на використанні первинних сигналів від металеві фолії, попередньо очищеної на місці пучками іонів Ag для видалення поверхневих забруднень, включена в стандарт ISO [27].

Після калібрування рівень Фермі металевих зразків, які все ще мають електричний контакт із спектрометром, повинен збігатись із «0eV» шкали енергій зв'язку, оскільки обидва тіла мають спільний рівень Фермі (FL), який є еталонним рівнем. Тож всі енергії зв'язку оцінюються відносно FL.

Під час методу XPS для опромінення досліджуваних зв'язків використовується м'яке рентгенівське випромінювання (200-2000eV) [17].

2.3.2 Електронна мікроскопія

Найпоширенішою технікою для дослідження наночастинок матеріалу є трансмісійна мікроскопія (ТЕМ) та електронна мікроскопія (STEM). Ці методи включають пропускання електронного променя через тонкий зразок. На рисунку (2.7) схематично зображено конструкцію електронного мікроскопа, що просвічує.

Зображення STEM або ТЕМ часто використовуються для виявлення НЧ усередині клітинних органел. Однак первинною умовою є тривала підготовка зразка (тобто фіксація, дегідратація, сушіння, заливання смоли та розрізання) [28].

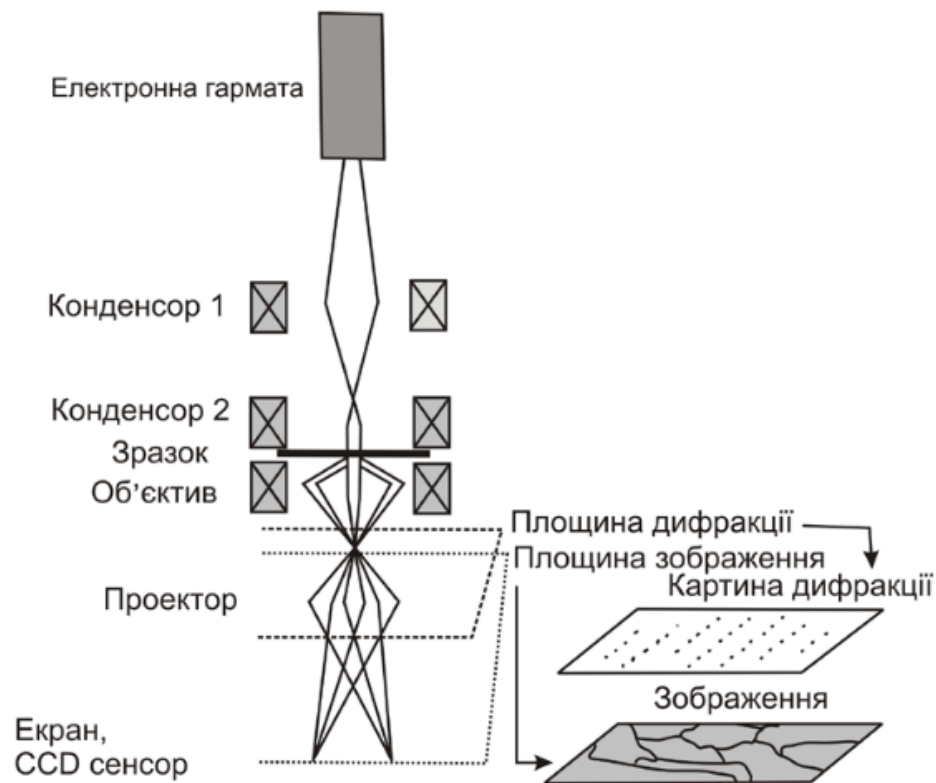


Рисунок 2.7 – Конструкція електронного мікроскопа, що просвічує [17]

Результатом згаданої в тексті експериментальної роботи було доведення, що полеемісійний скануючий електронний мікроскоп (FE-SEM) є наслідником TEM і може забезпечити детальну характеристику наночастинок без необхідності запровадження контрастного фарбування або металевого покриття зразка, як це вимагається при використанні XPS методу. Зображення, що демонструють внутрішньоклітинний розподіл НЧ разом із клітинною морфологією, надають важливу інформацію про біосумісність і демонструють також значний потенціал використання наночастинок у медицині [28].

Сьогодні вважається, що польово-емісійна скануюча електронна мікроскопія (FE-SEM) у поєднанні з аналізом енергодисперсійного рентгенівського випромінювання (EDX) і візуалізації зворотного розсіювання електронів (BEI) є ідеальною аналітичною технікою для характеристики та візуалізації елементного складу зразка. FE-SEM має просторову роздільну

здатність <1 нм і ряд інших переваг, включаючи значно покращену продуктивність при низьких прискорювальних напругах [28].

Надвисока роздільна здатність FE-SEM відкриває новий погляд на динамічні процеси взаємодії між наночастинками та клітинами. Підготовка зразків для дослідження методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) уникає потреби в деяких трудомістких етапах, необхідних у TEM, таких як заливка смоли та розділення. Крім того, непорушна форма фіксованих клітин дозволяє отримати деталі адсорбції та механізму поглинання. Метод має перспективне застосування у подальшій індустрії дослідження морфології поверхні наноматеріалів.

2.3.3 Атомно-силовий мікроскоп

Атомно-силова мікроскопія (АСМ) – це відома методика, яка дозволяє дослідити 3D-характеристику різних типів зразків (провідних, ізоляторів, неорганічних, органічних, біологічних сполук тощо). Враховуючи універсальність технології, АСМ можна поєднувати з іншими методами за допомогою спеціалізованого обладнання та типів зондів (наприклад, із скануючою термічною мікроскопією, силовою мікроскопією Кельвіна та інфрачервоною наноспектроскопією). Методика АСМ застосовується в таких областях науки, як хімія та фізика полімерів, хімія поверхні, клітинна біологія, наука про напівпровідники та метрологія [29].

Під час аналізу поверхні наноструктурного матеріалу методом АСМ висота може бути визначена з субнанометровою точністю та високою роздільною здатністю, тоді як на поперечну роздільну здатність впливає форма АСМ-зонда.

Синтезовані НЧ приймають різну форму, в залежності від фізичних та хімічних взаємодій на матеріал. Найбільш популярною формою є сферична, яка досягається досить легко за енергетично сприятливих причин. В той же

час, дослідження несферичних форм НЧ цим методом є більш складним завданням, оскільки аналіз складної геометрії НЧ може обмежуватись відповідно до форми зонда установки АСМ, яка сканує досліджувану поверхню матеріалу на досить близькій відстані. На рисунку 2.8 схематично зображено установку атомно-силового мікроскопу.

АСМ-зображення зазвичай асоціюють із 3D-зображеннями, хоча частіше за все це 2,5D-реконструкція. Топографія – це відображення висот, заданих двовимірним масивом чисел, які відповідають відхиленню кантилевера.

Для 3D-аналізу нанорозмірних структур використовуються різні методики, такі як скаттерометрія з моделюванням для метрології компакт-дисків і 3D-реконструкція SEM зі стереопари. АСМ – це широко використовувана інструментальна техніка, яка безпосередньо забезпечує 2,5D реконструкцію наноструктур і наночастинок [29].

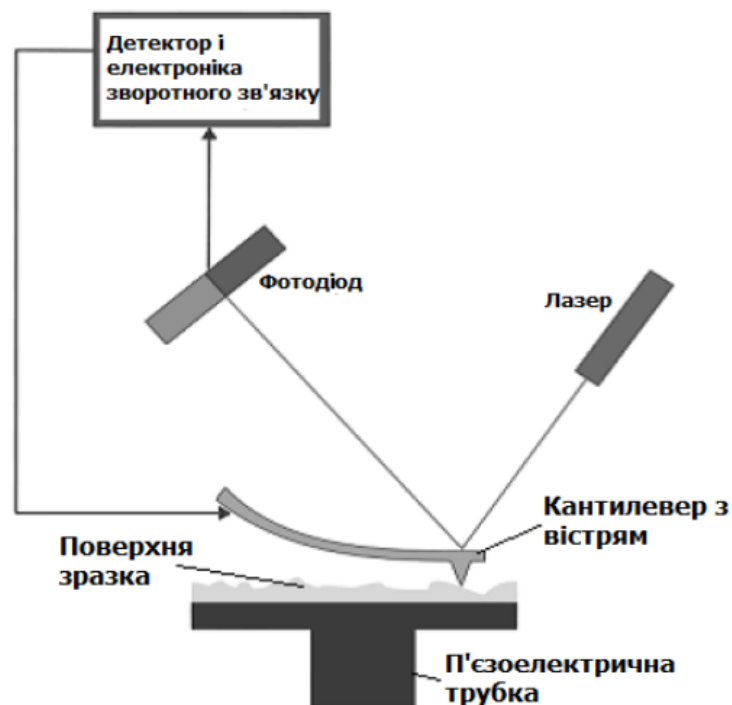


Рисунок 2.8 – Принципова схема атомно-силового мікроскопа [17]

3 ТЕХНОЛОГІЯ СИНТЕЗУ НАНОКРЕМНІЮ МЕТОДОМ TANDEM-MITP

3.1 Фізична модель процесу синтезу наночастинок за технологією Tandem-MITP

3.1.1 Принцип та процес методу Tandem MITP+TCFF

У 2021 році в Університеті Канадзава, в Японії, було проведено дослідження, щодо формування та росту наночастинок за допомогою методу, який має назву: двоспіральна тандемна модульована індукційна-термічна плазма (tandem modulated induction thermal plasma MITP) [30]. В цьому підрозділі наведено аналіз цієї експериментальної роботи.

Установка була розроблена з метою синтезу більшої кількості НЧ за менший час. Конструкція складається із реакційної камери та двох індукційних котушок. Tandem MITP працює за допомогою модульованих або немодульованих струмів кожної з котушок, з метою утворення індукційної термічної плазми за перехідного режиму. Для реалізації запланованого експерименту використовувався автоматизований контролер подачі сировини за часом (TCFF), який також був застосований під час проведеного експерименту, який описано у даній дипломній роботі.

Для методу Tandem MITP+TCFF було розроблено числову модель із трьома основними компонентами:

- 1) розрахунок температурних полів Tandem-MITP, змінних за часом;
- 2) розрахунок періодичного сировинного живлення, включаючи динамічний рух, нагрівання та випаровування частинок мікропорошку;
- 3) розрахунок формування та зростання НЧ з парів вихідної сировини у змінних за часом полях Tandem MITP.

Також було розглянуто взаємодію між трьома етапами процесу синтезу наноматеріалу. Проведено розрахунок зародження кремнієвих наночастинок з використанням технології Tandem MIPR та газу-носія Ar при періодичній подачі сировини до установки. Результати розрахунків показали, що установка Tandem MIPR, яка оперується двома індукційними котушками з одночасною модуляцією струмів верхньої та нижньої котушки, може призвести до більш швидкого та різкого спаду температурного поля в реакційній камері під час вимкнення. Також результати розрахунку показали, що швидке зниження температури позитивно сприяє зародженню НЧ і пригнічує ріст синтезованих частинок. Це дослідження вказує на те, що за допомогою установки Tandem MIPR можна утворити температурне поле з більшою варіацією, яке є більш сприятливим при синтезі НЧ.

Під час дослідження було отримано чисельні результати фундаментального явища цього методу з використанням Tandem MIPR+TCFF для синтезу НЧ кремнію. За розробленою чисельною моделлю було аналізовано залежність температури поля від часу та потоку газу в полі експериментальної установки Tandem MIPR, динамічний рух, нагрівання та випаровування мікропорошку Si, а також утворення та зростання наночастинок за допомогою методу моментів (MOM).

Новизна та оригінальність цього звіту полягає в наступних чотирьох пунктах:

1) Розроблена чисельна модель впливає на нижню модульовану індукційну котушку установки Tandem MIPR, а також використовується для утворення одночасної модуляції струму двох котушок.

2) Чисельна модель застосовується для періодичного синхронного постачання сировини до установки, тобто контрольованої за часом подачі сировини (time-controlled feeding of feedstock) у MIPR. Модель включає розрахунок динамічного руху, нагрівання від фонові плазми та випаровування, для уникнення «забруднення» плазми мікропорошком Si.

3) Нуклеація, осадження та коагуляція кремнієвих наночастинок розраховуються за допомогою МОМ у перехідних полях МІТР.

4) Розроблена модель поєднує наведені вище аспекти (1)–(3) з двосторонньою взаємодією, включаючи передачу маси, імпульсу та енергії між експериментальною установкою та порошком вихідної сировини.

Використовуючи розроблену модель, результати вказують на те, що Tandem МІТР може забезпечити більшу зміну температури в температурних полях та газовому потоці, через модуляцію струму в котушках, що призводить до помітного стану збудження у газовому потоці верхньої частини реакційної камери та згодом відбувається швидке зниження температури. Швидко знижена температура сприяє зародженню НЧ і пригнічує їх ріст у розмірі. Цей результат аналізу демонструє, що Tandem МІТР забезпечує більш змінну температуру, яка добре сприяє синтезу НЧ.

3.1.2 Розрахункова модель для потоку термічної плазми

Для розробленої моделі Tandem МІТР+ТСFF були зроблені наступні припущення:

- 1) Термічна плазма має осьову симетричну структуру.
- 2) Термічна плазма оптично тонка. Отже, ефект поглинання світла нехтується.
- 3) Потік газу є ламінарним. Для спрощення розрахунків і проведення експерименту ефекти турбулентності ігноруються.
- 4) Температури важких частинок і електронів були встановлені рівними температурі збудження. Термічна плазма знаходиться в стані локальної термодинамічної рівноваги (LTE).
- 5) Струм зміщення в плазмі нехтується, оскільки він набагато нижчий, ніж провідний струм для двох котушок.
- 6) Генерація тепла, спричинена через розсіюванням в'язкості, не

враховується.

7) Результируюче електромагнітне поле відтворюється за принципом суперпозиції протікаючим струмом у верхній котушці з кутовою частотою ω_1 і струмом нижньої котушки з кутовою частотою ω_2 .

3.1.3 Розрахункова модель для частинок вихідної сировини

У розробленій моделі частинки порошку вихідної сировини розглядаються як кратні числу Лагранжа.

Поведінка окремих частинок моделюється за таких припущень:

1) Частинки вихідної сировини є сферичними. Крім того, тепловий потік рівномірно поширюється на поверхню частинки.

2) Взаємодія частинка-частинка нехтується для спрощення розрахунків та проведення експериментальної роботи.

3) Розглядаються сила в'язкого опору, гравітаційні, відцентрові та термофорезні сили, що діють на частинки. Однак інші, такі як ракетна сила, ігноруються для спрощення.

4) Явище плавлення відбувається при температурі плавлення (T_{melt}) об'ємного кремнію.

5) Частинка вихідної сировини має рівномірний розподіл температури всередині.

6) Ефекти заряду частинки нехтуються.

7) Поглинанням випромінювання від плазми до частинки також знехтувано. Досліджено втрати теплового випромінювання від поверхні частинок.

8) Хімічні реакції на поверхні частинок не враховуються.

3.1.4 Розрахункова модель для генерації та росту наночастинок

Розглянуто модель генерації та зростання НЧ, яку була розроблено з деякими змінами на основі попередньої наукової роботи [34].

У нижній частині установки пара кремнію охолоджується і синтезується у наночастинки, оскільки тиск пари перевищує тиск насичення. Щоб описати це явище, було зроблено наступні припущення:

- 1) аерозольні частинки, які відповідають НЧ, є сферичними;
- 2) температура частинок дорівнює температурі навколишнього газу;
- 3) Явище заряджання частинок було проігноровано. Крім того, впливом зарядження на зародження НЧ також було знехтувано.
- 4) Частинки не мають інерції. Їх швидкість відповідає швидкості навколишнього газового потоку.
- 5) Функція розподілу частинок (PSDF) має логарифмічний нормальний розподіл.
- 6) Діаметр частинки менший за довжину вільного пробігу газу. Передбачається режим вільного молекулярного потоку.
- 7) Передбачається, що коагуляція частинок відбувається через зіткнення між частинками.

3.2 Опис експериментальної установки Tandem-MITP

Установка Tandem-MITP поділяється на три основні секції: плазмова секція, секція частинок вхідної сировини та секція, де відбувається формування НЧ. На рисунку 3.1 схематично зображено експериментальну установку.

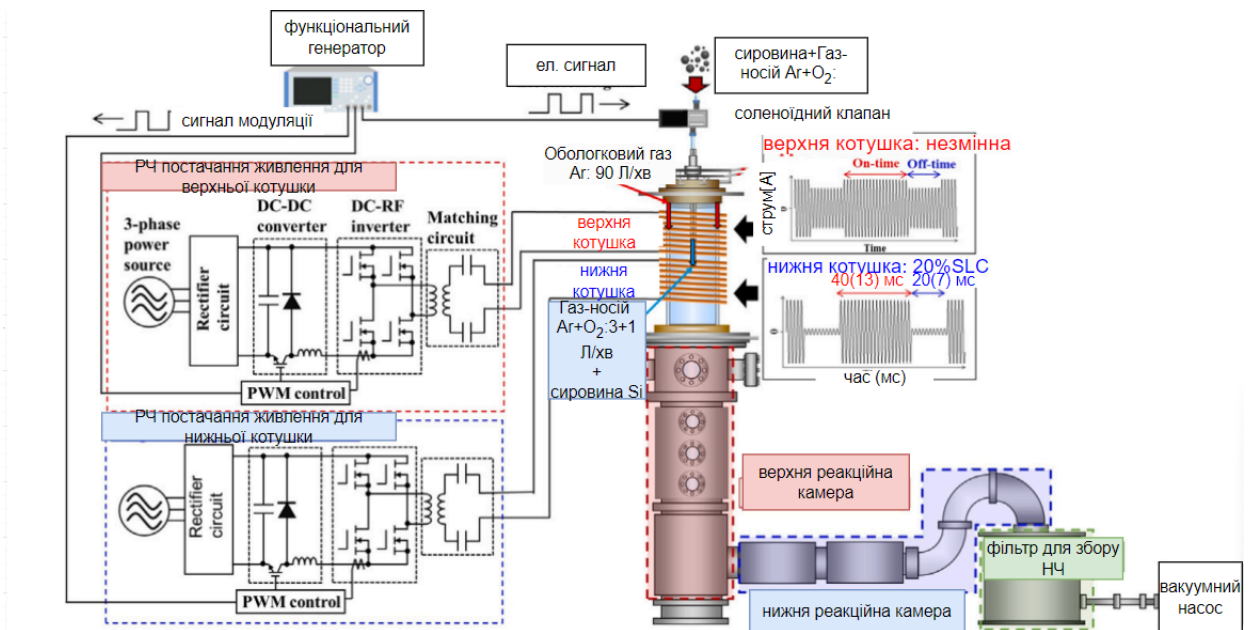


Рисунок 3.1 – Схематичне зображення експериментальної установки Tandem-MITP [16]

Основні компоненти установки Tandem-MITP:

- 1) дві індукційні котушки із струмом (рис 3.2.а);
- 2) два радіочастотні джерела живлення LC (Рис.3.2.б);
- 3) плазмотрон (генератор) (Рис. 3.2.а);
- 4) джерело постачання вхідної сировини (Micron Feeder TF-70-CT) (Рис. 3.2.в);
- 5) реакційна камера нижньої частини установки (Рис. 3.2.г);
- 6) реакційна камера верхньої частини установки (Рис. 3.2. г);
- 7) фільтр для збору синтезованих НЧ (Рис. 3.2.д);
- 8) вакуумний насос (Рис. 3.2.е);
- 9) генератор імпульсів, який подає сигнали про постачання сировини до установки (Рис 3.2.є);
- 10) генератор імпульсів для контролю електричного струму у приладі (Рис 3.2.ж).

Повністю укомплектована та зібрана установка Tandem-МІТР включає в себе плазмотрон, навколо якого обвито дві індукційні котушки, в яких протікає струм. Кожна котушка підключена окремо до РЧ джерела, частоти яких 420 кГц та 245 кГц відповідно для верхньої та нижньої; різниця в частотах дозволяє уникнути електричної взаємодії між котушками. РЧ джерела інвертують живлення за допомогою металооксидних напівпровідникових польових транзисторів (MOSFET) за середньої потужності 18 кВт (максимальна потужність 30 кВт). РЧ джерела мають відмінні електричні кола LC (де L відповідає за індуктивність кола та C відповідає за ємність кола) та контролюють амплітуди струмів у кожній котушці окремо. Варто зазначити, що ємність регулюється також окремо для кожного узгоджувального кола. У плазмотроні утворюється електромагнітне поле за роботи РЧ котушок із струмами.

Верхня котушка із електричним струмом не модулюється під час режиму включення установки та використовується з метою стабілізації роботи термічної плазми у верхній частині плазмотрону, тоді як нижня індукційна котушка модулюється впродовж експерименту для отримання високомодульованої індукції [16].

Тривалість режиму живлення за цикл модуляції та кількість сировини, яка постачається, досить сильно впливає на масу сировини, яка випаровується та на послідовний процес формування НЧ.

Вихідний електричний струм модулюється у прямокутну форму шляхом перемикання біполярного транзистора з ізольованим затвором (IGBT) у частині dc-dc перетворювача постійного струму за використання керованої широтно-імпульсної модуляції (PWM), яка реагує на імпульсні сигнали, що подаються від генератора.

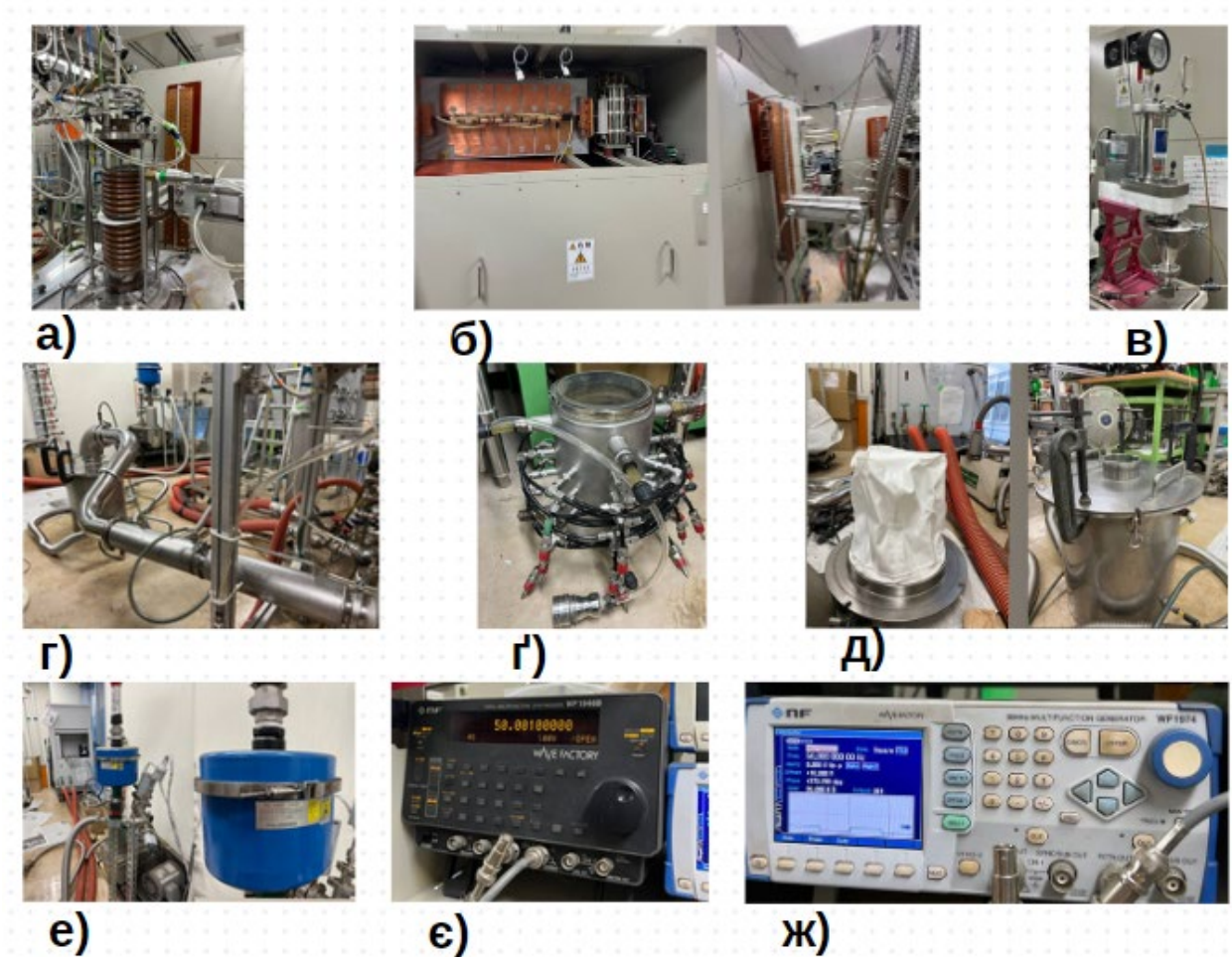


Рисунок 3.2 – а) плазмотрон, обвитий двома електричними котушками із протікаючим всередині струмом; б) РЧ джерела живлення LC; в) джерело постачання вхідної сировини (Micron Feeder TF-70-CT); г) реакційна камера нижньої частини установки; г) реакційна камера верхньої частини установки; д) фільтр для збору синтезованих НЧ; е) вакуумний насос; є) генератор імпульсів, який подає сигнали про постачання сировини до установки; ж) генератор імпульсів WAVE FACTORY:WF1974 для контролю постачання струму до приладу

На Рисунку 3.3 детально позначено схему установки Tandem-MITP із розмірами поперечних перерізів реакційної камери із електричними котушками. Кожна з котушок складається із 8 витків з діаметром 110 мм та кроком 20 мм. Плазмотрон складається із двох коаксіальних трубок довжиною

440 мм та внутрішнім діаметром 70 мм. Внутрішній діаметр верхньої реакційної камери складає 130 мм та висота 700 мм.

Під час проведення експерименту між стінками коаксіальних труб протікає холодна вода з метою охолодження плазмотрону, зовнішньої стінки реакційної камери та пристрою живлення. До верхньої частини плазмотрону підключено трубку, через яку подається вода для охолодження, а також кремнієвий порошок, носієм якого є газова суміш аргону та кисню ($\text{Ar}+\text{O}_2$). Трубка опускається у внутрішню камеру плазмотрону на 185 мм.

Аргон (Ar), як оболонковий газ, постачається до установки, протікаючи з поверхні пристрою в осьовому напрямку вздовж внутрішньої стінки плазмотрону. В той же час, газова суміш аргону та кисню вводиться в плазмотрон з центру поверхні установки через водоохолоджувальну трубку для подачі сировини. Ar є важливим компонентом для постачання кремнієвого порошку у середину плазмотрону для проведення синтезу НЧ.

Коли укомплектування завершено, підключається вакуумний насос до установки для отримання повного вакуумного простору в середині пристрою. Після завершального етапу конструкція Tandem-МІТР є повністю підготовленою до проведення експериментальної частини.

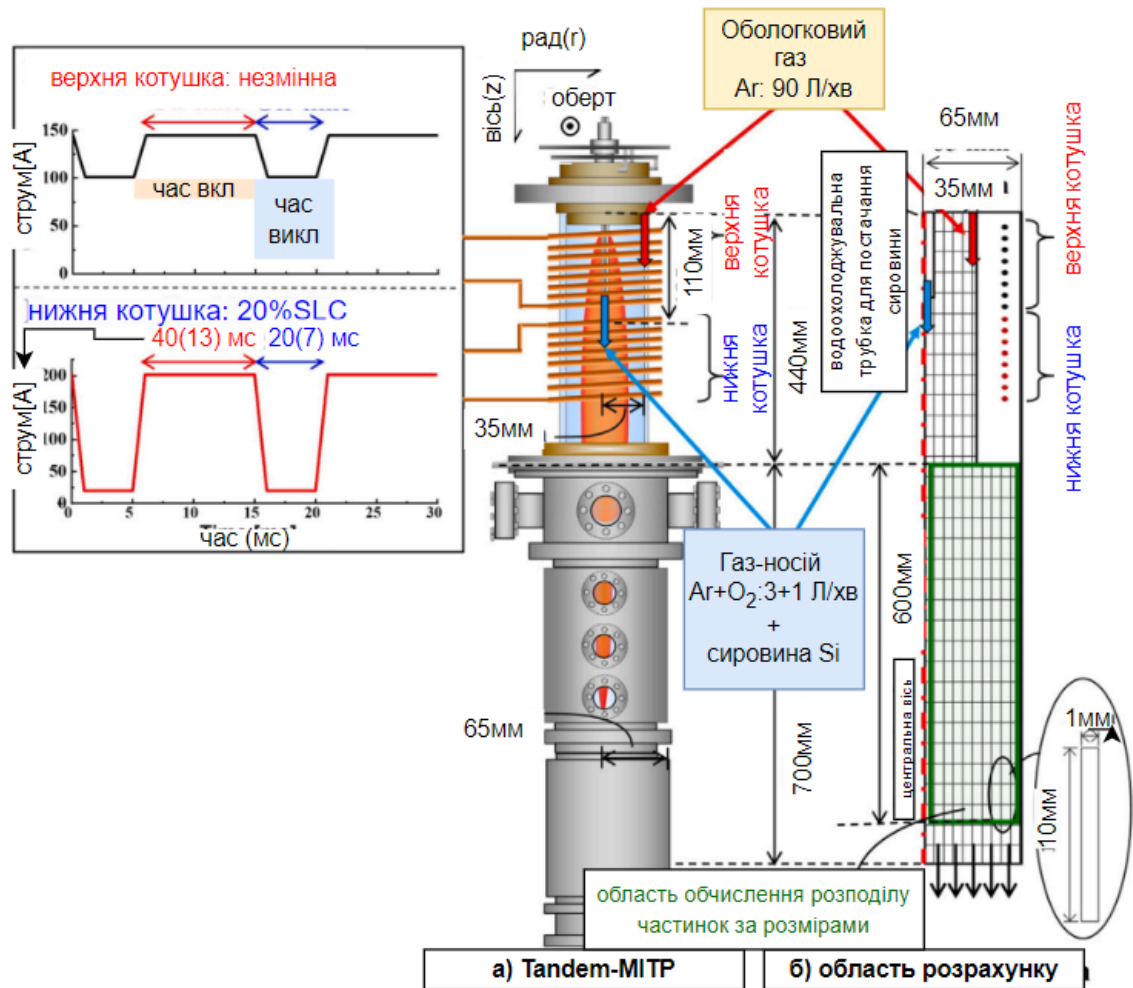


Рисунок 3.3 – Схема експериментальної установки Tandem-MITP із зазначеними розмірами перерізів реакційної камери та плазмотрону (перероблено з [16])

3.3 Умови експерименту

Експеримент проведений за двох умов:

- 1) Перша умова: цикл модуляції 60 мс (40 мс відбувається постачання сировини від джерела живлення Micron Feeder TF-70-CT (Рис.3.2.в) / 20мс припиняється постачання сировини).
- 2) Друга умова: цикл модуляції 20мс (13 мс відбувається постачання сировини / 7мс зупиняється процес живлення).

У таблиці 3.1 наведено відповідні умови проведеного експерименту синтезу кремнієвих НЧ методом Tandem-МІТР.

Таблиця 3.1 – Умови проведеного експерименту

Назва умови	Параметр
Вхідна потужність для верхньої котушки	10×10^3 Вт
Вхідна потужність для нижньої котушки	10×10^3 Вт
Частота верхньої котушки	$(410 \pm 5) \times 10^3$ Гц
Частота нижньої котушки	$(245 \pm 5) \times 10^3$ Гц
Кількість витків верхньої котушки	8 витків
Кількість витків нижньої котушки	8 витків
Модуляція верхньої котушки	100% SCL_{upper} ; незмінна
Модуляція нижньої котушки	26% SCL_{lower} /25% SCL_{lower} ;
(цикл:60/20) мс	66,6%DF/ 65%DF
Цикл модуляції (час увімкнення / вимкнення) – умова 1	60×10^{-3} с ($40/20$) $\times 10^{-3}$ с
Цикл модуляції (час увімкнення / вимкнення) – умова 2	20×10^{-3} с ($13/7$) $\times 10^{-3}$ с
Тиск в середині камери	40000 Па (300 Торр)
Оболонковий газ	Ar = 0.0015 м ³ /с
Газова суміш-носій	Ar+O ₂ = (5+1,6) $\times 10^{-5}$ м ³ /с ($(3+1)$ л/хв)
Метод постачання сировини	Переривчасте постачання
Установка для постачання сировини	TF-70-CT (Aishin Nano Technologies co.) (15Hz)

Продовження таблиці 3.1

Назва умови	Параметр
Сировина	Мікрокристалічний кремній № 360 виробництва Yamaishi Metal Co
Частота постачання сировини	15 Гц
Час проведення експерименту для однієї умови	5 хв
Коефіцієнт завантаження клапану	40% DF_{valve}

На рисунку 3.4 схематично зображено цикли постачання кремнієвого мікропорошку та живлення установки.

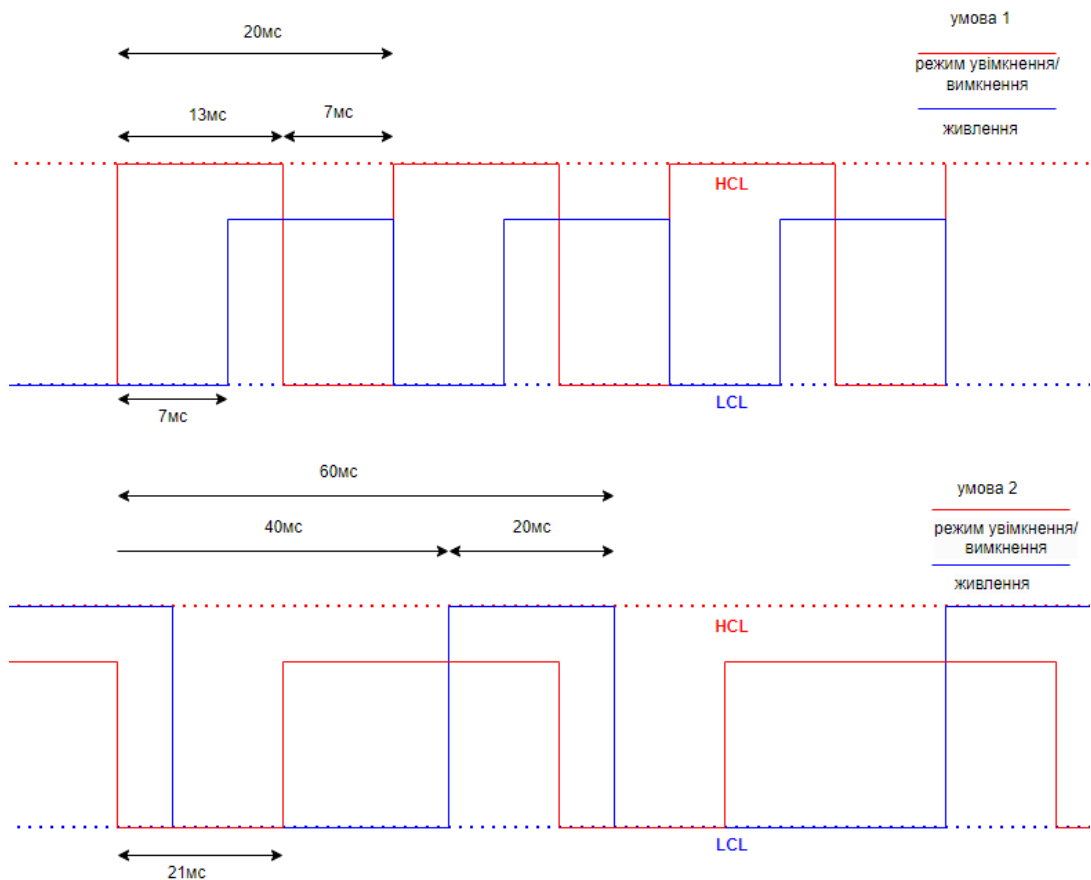


Рисунок 3.4 – Цикли постачання кремнієвого мікропорошку та живлення установки під час режиму роботи та зупинки

Найвище значення амплітуди струму визначається з графіку як верхній рівень струму (HCL). Нижнє значення визначається як нижній рівень струму (LCL). Співвідношення HCL до LCL відоме як рівень мерехтіння струму (SCL).

Значення 100% SCL відповідає немодульованому стану котушки із струмом. В нашому випадку, на верхній котушці установки Tandem MITP, рівень мерехтіння струму під час проведеного експерименту за двох різних умов дорівнював $100\%SCL_{upper}$. З цього слідує, чим менше значення SCL, тим вище значення модуляції амплітуди струму в котушках. Крім того, за один цикл, проміжок часу із HCL позначає режим подачі сировини та проміжок часу із LCL позначає режим припинення постачання сировини (Рис.3.4). Співвідношення між режимами подачі та зупинки сировини відоме як коефіцієнт робочого циклу (фактор робочого циклу) DF.

Індукційні котушки за один цикл модуляції для кожної умови регулювались відповідно до середнього часу вхідної прикладеної потужності, які не змінювались під час експерименту та залишались константами 10кВт.

Подача сировини відбувалась на завершальній стадії модуляції струму в котушці, тому що вихідна сировина має властивість випаровуватись, тож це дає нам можливість отримати вищу температуру плазми в кінці режиму подачі сировини.

На початку експерименту було використано 40 грамів кремнієвого мікропорошку для кожної з умов експерименту. Експеримент тривав 5 хвилин. У якості сировини використовувався кремнієвий порошок №350 виробництва Yamaishi Metal Co., Ltd. Порошок виготовляється шляхом механічного подрібнення з використанням металу з чистотою 96-98,5%. Матеріал використовується у формі пудри. Розподіл розмірів мікрочастинок – 25 ± 5 нм [31]. Отримані зображення матеріалу методом FE-SEM представлені на рисунку (3.5).

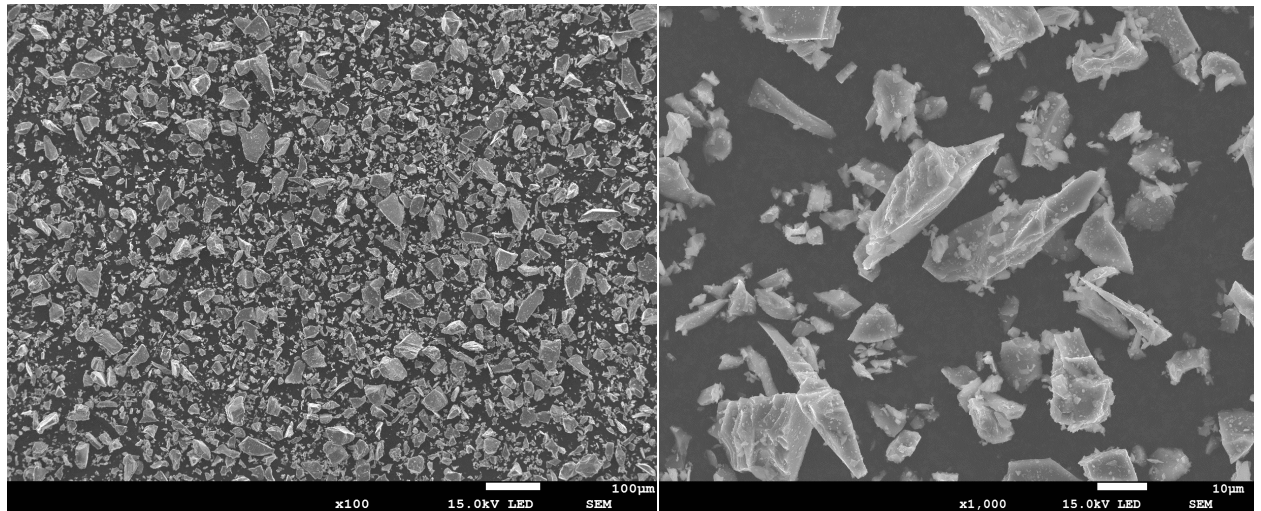
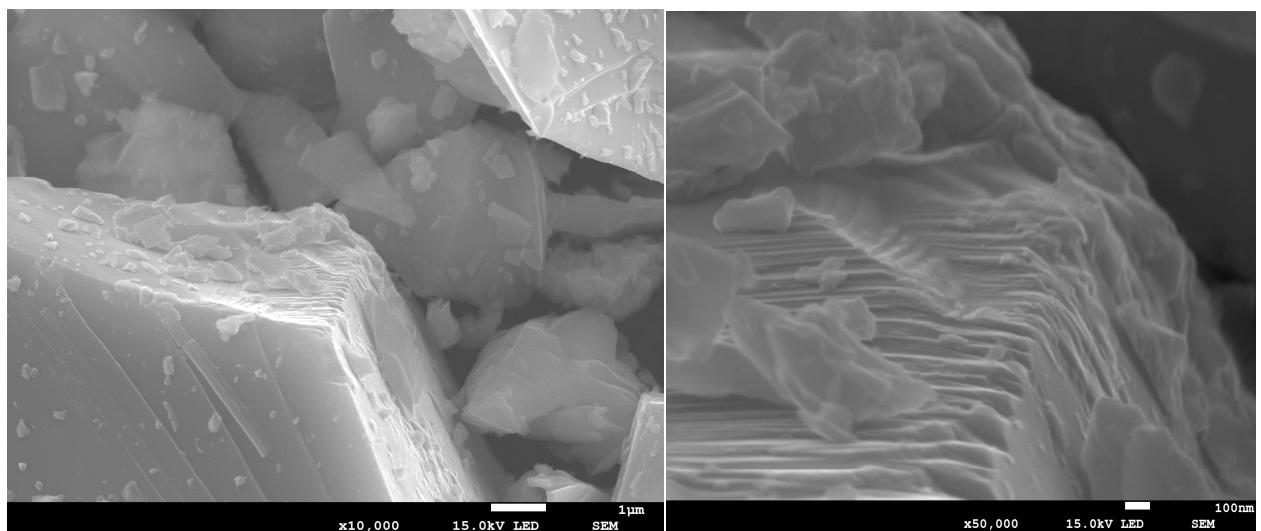
(a) $\times 100$ (б) $\times 1000$ (в) $\times 10000$ (г) $\times 50000$

Рисунок 3.5 – FE-SEM зображення кремнієвого порошку №350
виробництва Yamaishi Metal Co., Ltd

Тиск у середині камери був встановлений 40000 Па, що порівнюється 300 Торр. Частота верхньої котушки варіювалась від 405 до 415 кГц, а частота нижньої котушки від 240 до 250 кГц. РЧ джерела живлення контролюють частоти у кожній із котушок окремо.

У якості газу-носія було використано суміш аргону та кисню. Аргон та кисень подаються в камеру зі швидкістю (об'ємними витратами) відповідно 3

л/хв та 1 л/хв. Для оболонкового газу використовувався лише Аргон, який подавався до експериментальної установки зі швидкістю 90 літрів за хвилину.

Коефіцієнт постачання сировини до установки Tandem-MITP на час експерименту було встановлено на рівні 40% DF_{valve} (безпосередньо коефіцієнт постачання мікрокремнію до кожної з котушки відрізнявся через різні коефіцієнти модуляції і буде розрахований далі у звіті). Таке значення обрано за результатами попереднього дослідження науковців, в якому було порівняно п'ять основних умов постачання сировини, для яких DF_{valve} становив 100, 67,53, 40, та 27%. Експериментально та розрахунково отримані результати вказують на те, що найвищу швидкість та найменші розміри НЧ було отримано при коефіцієнті завантаження 40% DF_{valve} протягом тривалості подачі вихідної сировини [16]. Було доведено, що за п'яти вищезгаданих умов при коефіцієнті завантаження у 40% DF_{valve} є можливість отримати найменший середній діаметр НЧ, як показано на рисунку 3.6, де візуально наведено порівняння із однією з умов 67% DF_{valve} . За коефіцієнту завантаження у 40% DF_{valve} відбувається значний ріст нуклеації та сповільнення часу коагуляції отриманих синтезованих НЧ, що дає більш позитивний результат експерименту. Процес відбувається через те, що при зменшенні DF_{valve} зі 100% до 40% створюється вища щільність парів кремнію, які охолоджуються захопленням газом у нижній області, що, як наслідок, призводить до ефективного перетворення мікрочастинок у наночастинки. На рисунку 3.7 та 3.8 відповідно, наочно порівнюються розрахунково та експериментально отримані результати за п'яти вищезгаданих умов. Крім того, згідно з аналізом FE-SEM в експериментах, найефективніший синтез наночастинок був досягнутий при 40% DF_{valve} .

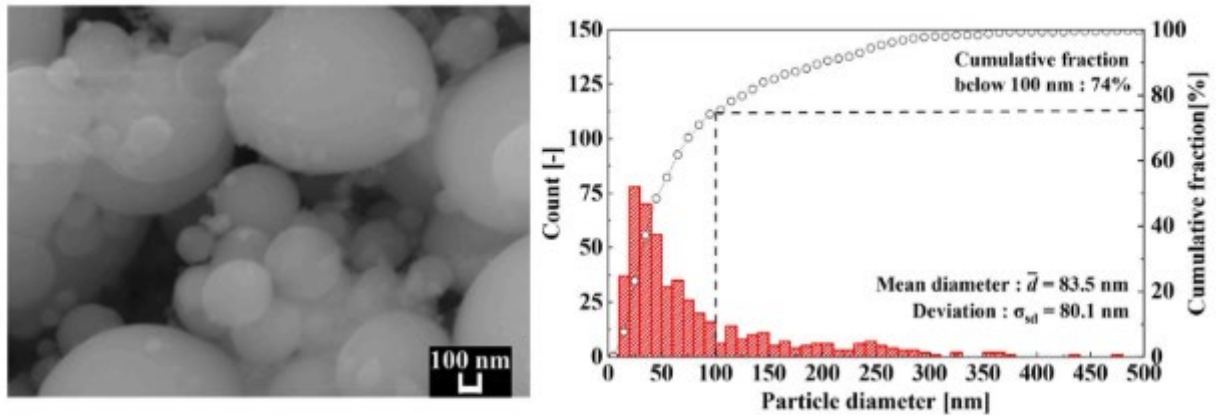
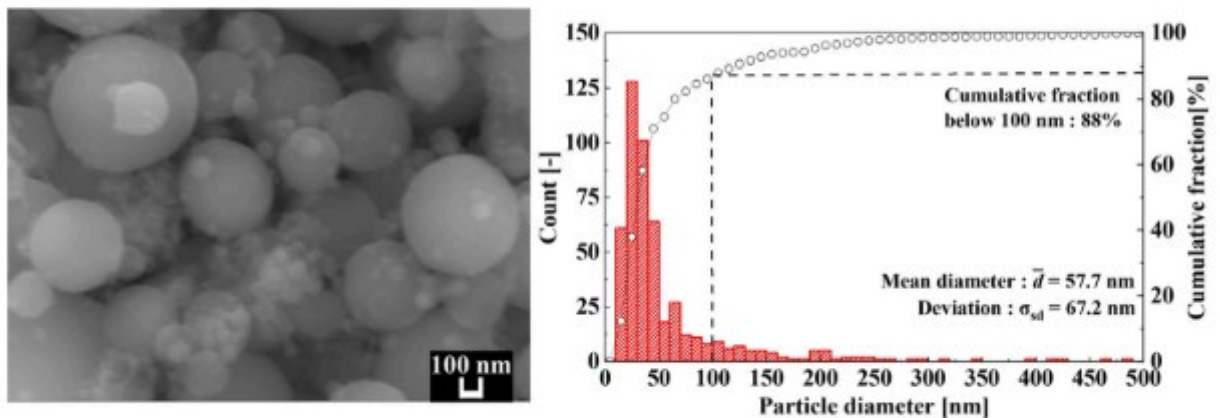
(a) condition (ii') of 67%DF_{valve}(b) condition (iv') of 40%DF_{valve}

Рисунок 3.6 – FE-SEM фото (зліва) та діаметр розподілу отриманих синтезованих наночастинок (справа) [16]

Експериментальний XRD аналіз показав, що розмір кристаліту Si, який відповідає первинному розміру частинок, був найменшим для клапана 67% DF_{valve}. Конкретно вивчаючи процес коагуляції, що сприяє росту наночастинок, було виявлено, що умова 40% DF_{valve} є найбільш пригнічуючою для росту наночастинок.

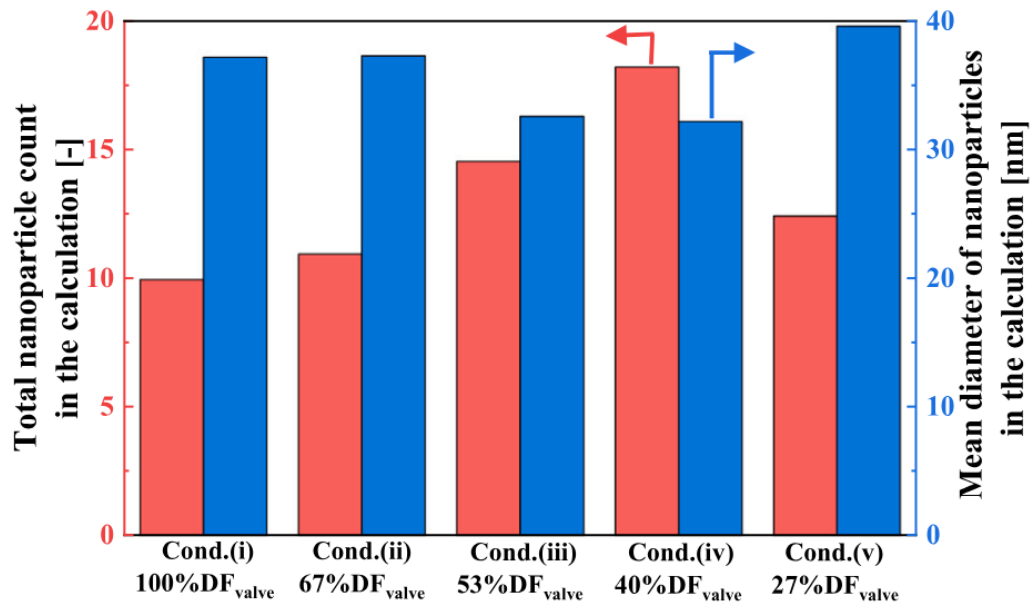
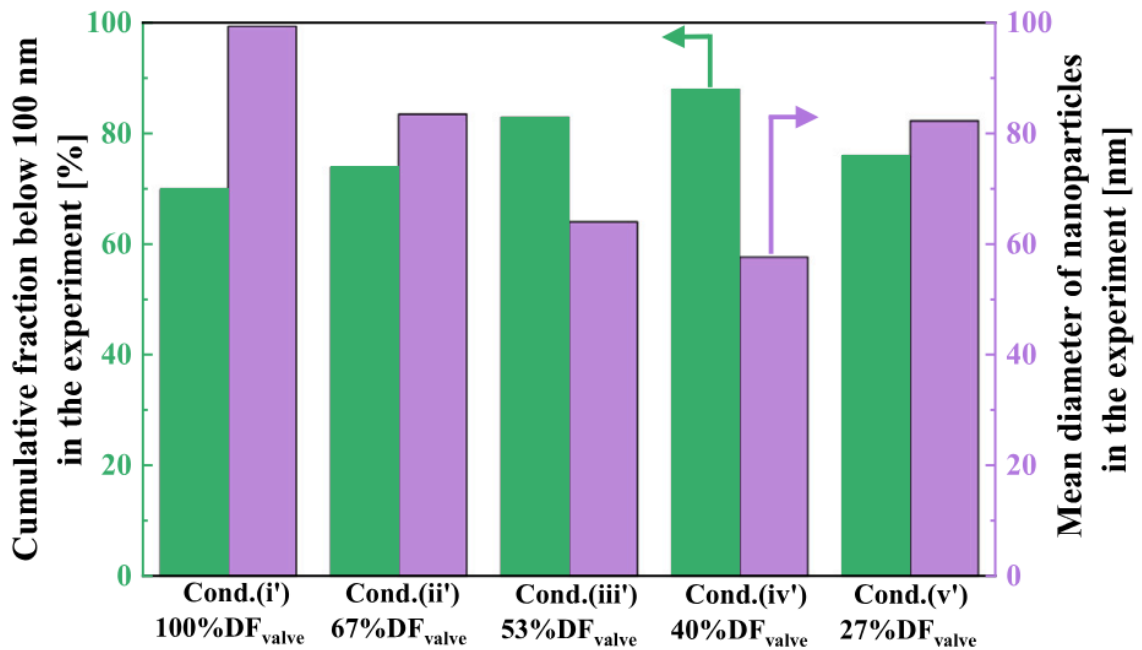


Рисунок 3.7 – Загальна кількість та середні діаметри синтезованих частинок, розраховані чисельно [16]



Δκ

Рисунок 3.8 – Кумулятивна частка менше 100 нм і середні діаметри синтезованих НЧ, отримані експериментальним методом [16]

3.3.1 Значення температури в плазмотроні під час експерименту

Температура відіграє важливу роль у процесі синтезу наночастинок. Швидкий спад температури призводить до процесу нуклеації, коли випарувана сировина перетворюється на ядра НЧ [16].

Японські науковці з університету м. Канадзава проводили раніше експеримент синтезу мікрокремнію у нанокремній із коефіцієнтом постачання сировини 40% DF_{valve} . На рисунку 3.9 зображено результат розподілу температури газу в плазмотроні за наступний час: (a) $t = 0$ мс, (b) $t = 3$ мс, (c) $t = 6$ мс, (d) $t = 9$ мс, (e) $t = 12$ мс. Сировина не постачалась від джерела живлення в період з $t = 0$ мс до $t = 5$ мс та режим постачання мікропорошку відбувався в період з $t = 5$ мс до $t = 15(0)$ мс.

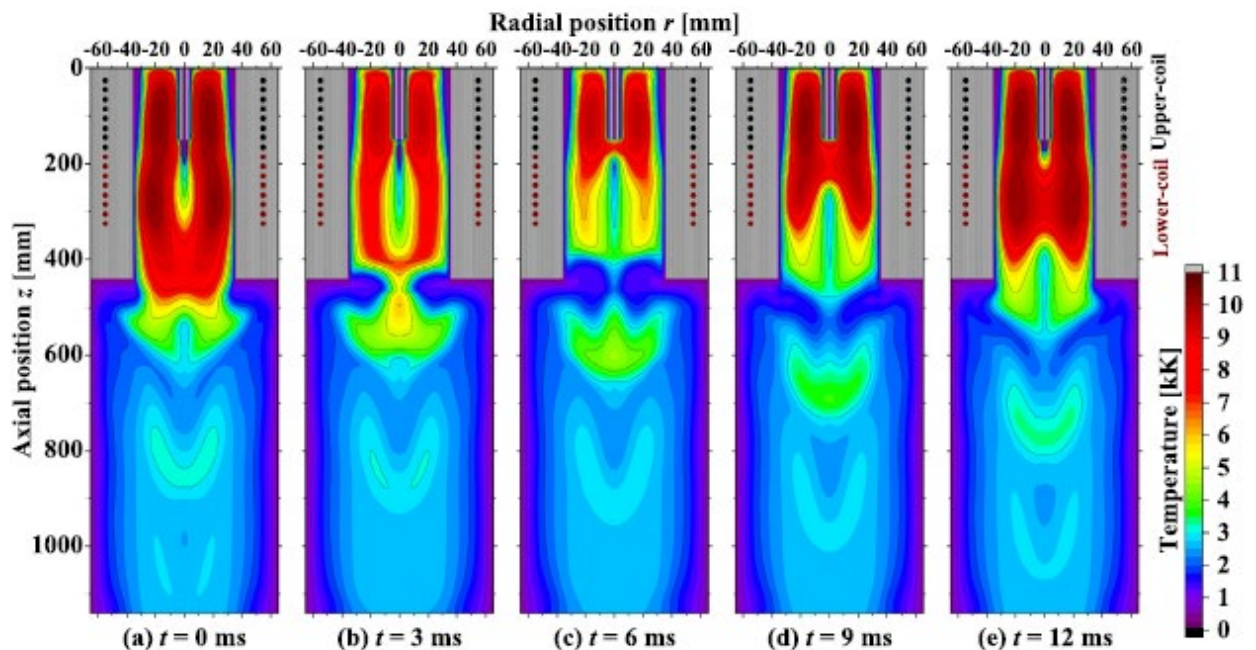


Рисунок 3.9 – Розрахований розподіл температури газу в Tandem-MITP із коефіцієнтом постачання сировини 40% DF_{valve} [16]

В усій області плазмотрону, яка має довжину 440 мм та радіус 35мм (z, r) – (440мм, 35мм), формуються вихрові струми у формі бублика через те, що

відбувається утворення електромагнітного поля за допомогою утвореної індукції в котушках. Джоулеве нагрівання відбувається через вихрові струми в плазмотроні і тим самим призводить до утворення високотемпературного поля з температурою вище 10000K під час режиму живлення ($t=5\text{мс}$ до $t=15(0)\text{мс}$) [16].

Якщо звернути увагу на $t=6$ та $t=9$ (Рис.3.9), то дуже помітно, що температура газу трохи нижче живильної трубки поступово відновлюється та досягає згодом $T=10000\text{K}$ ($\approx 10000^\circ\text{C}$).

Достатньо важливим фактором є взаємодія між DF_{valve} та швидкістю нагрівання плазми: чим нижчий коефіцієнт постачання сировини DF_{valve} (в цій роботі 40% DF_{valve}), тим довше повинна нагріватись термічна плазма перед початком процесу синтезу НЧ. Однак ефект охолодження також має вагому взаємодію із DF_{valve} , цей ефект прослідковується в температурному полі верхньої реакційної камери. Отже, із зниженням величини фактору подачі сировини зростає різниця температур між часом «увімкнення» та «вимкнення». Наприклад, на рисунку 3.9 в таких часових проміжках, як $t=6\text{мс}$ та $t=15(0)\text{мс}$, помітно, що висока температура термічної плазми зростає від нижньої до верхньої частини плазмотрону ($t=6-12\text{мс}$, та до $t=15(0)\text{мс}$). Для зниження температури під час періодичних режимів «вимкнення» ($t=0-5\text{мс}$), холодний газ стрімкіше тече в радіальному напрямку до центральної осі камери вздовж стінки коаксіальної трубки для зниження температури в плазмотроні. В нижній котушці прослідковується досить високий показник модуляції впродовж всього експерименту, що призводить до швидкої зміни температури. Під час режиму «вимкнення» температура трохи спадає та тим самим призводить до підвищення щільності плазмової маси. В той же час, підвищена щільність спричиняє потужний потік газу всередині, який забезпечує збереження маси трохи нижче реакційної камери. Швидкий спад температури, спричинений протікаючим газом нижче плазмотрону, який в

свою чергу відбувається завдяки модуляції, є дуже сприятливим для перетворення парів Si у НЧ [32].

Зміна температури газу також безпосередньо залежить від рівня модуляції в котушках: чим нижче SCL – тим відбувається більш різка зміна температури в котушці. Це є однією із основних переваг Tandem-МІТР над іншими методами синтезу НЧ, яка забезпечує стабільний рівень модуляції термічної плазми у верхній котушці і, в той же час, надає можливість модулювати нижню котушку та отримувати надзвичайно велику варіацію температури газу.

3.3.2 Формули для аналізу отриманих експериментальних результатів

Щоб розрахувати швидкість подачі сировини від джерела постачання до клапану, використовується формула:

$$V_{valve} = \frac{m_{feed}}{t}, \quad (3.1)$$

де V_{valve} – швидкість, з якою сировина постачається від джерела живлення до клапану, m_{feed} – маса сировини, яка надійшла за 5 хвилин до плазмотрона, t – час експерименту.

Розрахувати швидкість поданого порошку від клапану до плазмотрону можна за наступною формулою:

$$V_{torch} = V_{valve} \times DF_{valve}, \quad (3.2)$$

де V_{torch} відповідає за швидкість, з якою сировина надходить від клапану до плазмотрону, V_{valve} – швидкість, з якою сировина постачається від джерела живлення до клапану установки, DF_{valve} – коефіцієнт завантаження.

Рівень мерехтіння струму SCL визначається за наступної формули:

$$SLC = \frac{LCL}{HCL} \times 100[\%], \quad (3.3)$$

де HCL – верхній рівень струму, LCL – нижній рівень струму.

Співвідношення між режимами подачі та зупинки сировини відоме як коефіцієнт робочого циклу DF.

$$DF = \frac{HCL}{LCL} \times 100[\%], \quad (3.4)$$

де HCL – верхній рівень струму, LCL – нижній рівень струму.

$$DF_{valve} [\%] = \frac{T_{valv-open}}{T_{valv-open} + T_{valv-close}} \times 100, \quad (3.5)$$

де $T_{valv-open}$ – час постачання сировини за один цикл, $T_{valv-close}$ – час припинення постачання сировини за один цикл.

3.4 Експериментальний опис технології синтезу наночастинок кремнію методом Tandem-МІТР

Метод тандемно-модульованої індукційної термічної плазми базується на подачі твердої вихідної сировини (в цій роботі – мікрокристалічного кремнію) у високотемпературну термічну плазму. Процес відбувається в основній частині установки – плазмотроні, який слугує генератором.

НЧ формуються за наступних процесів у відповідній послідовності, як це зображено на рис. 3.10: плавлення сировинного порошку мікрокремнію, пароутворення, конденсація з пари та наступний можливий розвиток за двома умовами: осадження та утворення нанокристалічного кремнію c-Si або коагуляція отриманих НЧ та генерація аморфного матеріалу α -Si [33]. Під час охолодження попередньо розплавленої і випаруваної сировини відбувається гомогенне зародження НЧ, ядра зростають у розмірах у ході гетерогенного осадження. При наявності «гасіння» процес закінчується коагуляцією синтезованих НЧ (Рис. 3.10).

Імпульсно-модульована індукційна термічна плазма підтримується РЧ струмом котушок, амплітуда якого модулюється сигналом прямокутної форми. Така модуляція струму в мілісекундному часовому масштабі

періодично реалізує високотемпературне поле під час «ввімкнення» струму через котушку та низькотемпературне поле під час «вимкнення» струму.

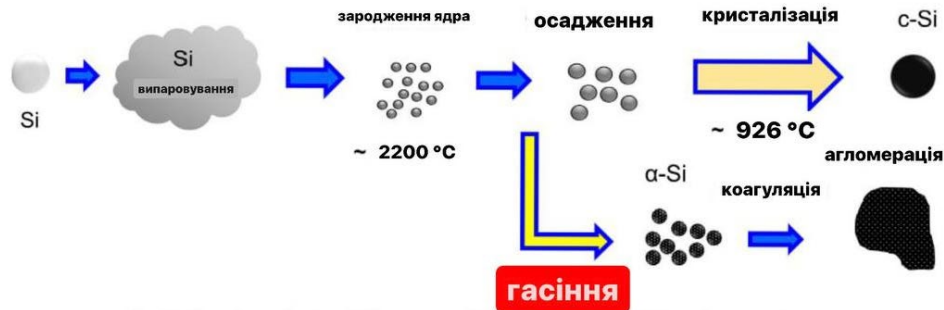


Рисунок 3.10 – Схематичний процес формування наночастинок [33]

Також забезпечується контрольована за часом подача вихідної сировини (мікропорошку кремнію), який ефективно випаровується в термічній плазмі. Технологічно важливим фактором процесу синтезу є високоефективне температурне гасіння випарованого матеріалу, що породжує стан перенасичення пари та позитивно сприяє зародженню більшої кількості НЧ.

3.4.1 Технологічний опис проведеного експерименту

Після успішної установки конструкції Tandem-МІТР, як описано у розділі 3.2, експеримент розпочинається із підключення вакуумного насосу (Рис.3.2.е) та утворення повного вакуумного середовища в середині установки. В той же час до плазмотрону під'єднується трубка, через яку циркулюється вода впродовж роботи пристрою, та також 20 хвилин після вимкнення пристрою, для повного охолодження всіх елементів установки.

Перед початком експерименту на мультифункціональному генераторі WAVE FACTORY:WF1974 (рис 3.2.ж), який контролює постачання струму до котушок, встановлюються сталі значення на наступних перемикачах: «frequency», «phase» та «duty». Під час проведення експерименту

регулювались та змінювались величини на перемикачах: «amplitude» та «offset».

Після встановлення всіх затребуваних величин та відповідної частоти на РЧ джерелах живлення для кожної з котушок починається постачання мікрокристалічного матеріалу до установки, після чого відбувається досить швидкий ріст температури в плазмотроні впродовж часу експерименту.

Інжекція мікропорошку до Tandem-МІТР відбувається за рахунок періодичного відкриття та закриття інжекційного клапану подачі газу-носія. У фінальній фазі експерименту відбувається високоефективне температурне гасіння випаруваного матеріалу.

Після вимкнення РЧ джерел живлення експеримент призупиняється на 40 хвилин для повного охолодження елементів установки. Після чого розпочинається збір наноматеріалу із фільтру, на який збираються синтезовані НЧ (Рис. 3.2.д).

Експеримент був проведений в двох технологічних режимах: перший передбачає період модуляції подачі матеріалу 60 мс (40 мс – подача сировини та 20 мс – зупинка), другий – з періодом модуляції 20 мс (13 мс – постачання сировини та 7 мс – припинення постачання).

Під час подачі сировини, що для першої умови триває 40 мс в кожному циклі модуляції та для другої умови – 13 мс, кремнієвий мікропорошок надходить до плазмотрону. Під час припинення подачі сировини, що для першої умови – 20 мс, а для другої умови – 7 мс, сировина не надходить до плазмотрону, а попадає до камери збереження відходів.

Порядок виконання технологічних операцій був ідентичним до першої та другої частини експерименту.

3.4.2 Аналіз даних, отриманих під час експерименту, з циклом модуляції 60 мс

Перша частина експерименту була проведена за наступних умов, як зазначено у таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Умови першої частини експерименту

Назва умови	Параметр
Вхідна потужність для верхньої котушки	$10 \times 10^3 \text{ Вт}$
Вхідна потужність для нижньої котушки	$10 \times 10^3 \text{ Вт}$
Частота верхньої котушки	$(410 \pm 5) \times 10^3 \text{ Гц}$
Частота нижньої котушки	$(245 \pm 5) \times 10^3 \text{ Гц}$
Модуляція верхньої котушки	$100\% \text{ SCL}_{\text{upper}}$; незмінна
Модуляція нижньої котушки	$26\% \text{ SCL}_{\text{lower}}$; $66,6\% \text{ DF}$
Цикл модуляції (час «увімкнення» / «вимкнення»)	$60 \times 10^{-3} \text{ с}$ ($(40/20) \times 10^{-3} \text{ с}$)
Тиск в реакційній камері	40000 Па (300Торр)
Оболонковий газ	$\text{Ar} = 1,5 \times 10^3 \text{ м}^3/\text{с}$
Газ-носій	$\text{Ar} + \text{O}_2 = (5 + 1,6) \times 10^{-5} \text{ м}^3/\text{с}$
Сировина	Мікрокристалічний кремній № 360 виробництва Yamaishi Metal Co
Швидкість подачі сировини від джерела живлення до клапану установки	7,32г/хв
Швидкість подачі сировини від клапану установки до плазмотрону	2,928г/хв

Продовження таблиці 3.2

Назва умови	Параметр
Час проведення експерименту	5хв
Коефіцієнт постачання сировини	40%DF _{valve}
Кількість поданого до клапану мікрокремнієвого порошку за час експерименту	0,0366кг

На рисунку 3.11 зображено вхідний амплітудно-модульований сигнал для нижньої котушки, та сигнал тривалості подачі сировинного матеріалу для другої умови експерименту.

Чорним кольором продемонстровано сигнал модуляції струму котушки та червоним кольором зображено тривалість подачі сировини. Струм котушок в цій роботі був модульований у прямокутну форму сигналу.

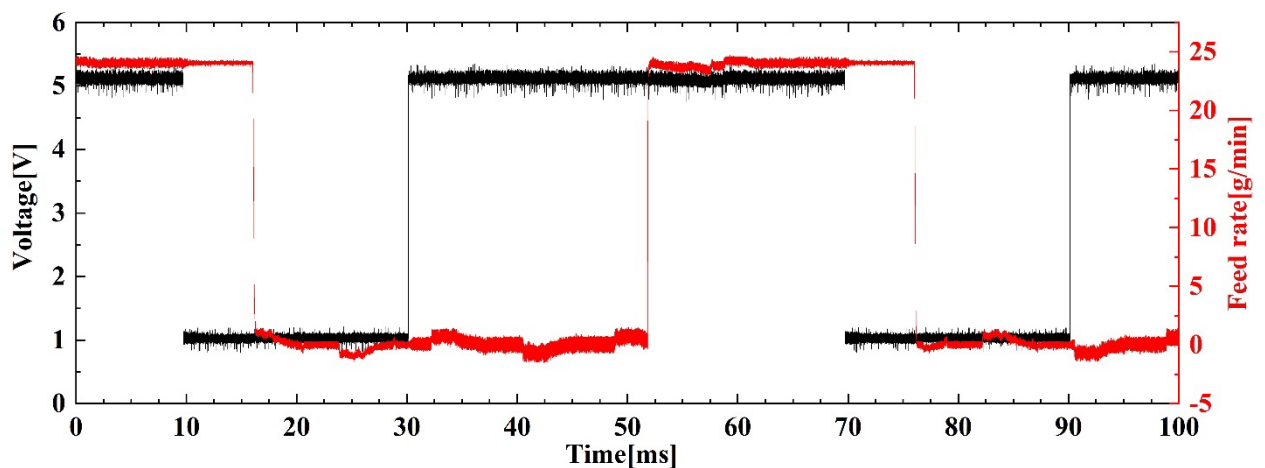


Рисунок 3.11 – Сигнал модуляції струму нижньої котушки (чорний графік, ліва вертикальна вісь) та тривалість подачі сировини (червоний графік, права вертикальна вісь) для відповідних технологічних умов

Як видно з Рис.3.11, час $t = 0 - 10$ мс, $t = 30 - 70$ мс та $t = 90 - 100$ мс відповідає режиму «увімкнення» – подача сировини до плазмотрону. Час $t = 10 - 30$ мс та $t = 70 - 90$ мс вказує на режим «вимкнення». За час проведеного експерименту відбулось 3×10^8 періодичних циклів по 60 мс.

Для розрахунку коефіцієнту робочого циклу DF скористаємось формулою (3.5). Знаючи цикл модуляції, підставляємо відповідні значення у формулу:

$$DF_{valve} = \frac{T_{valv-open}}{T_{valv-open} + T_{valv-close}} \times 100 \% = \frac{40[\text{мс}]}{40[\text{мс}] + 20[\text{мс}]} \times 100[\%] =$$

$$= \frac{40}{60} [\text{мс}] \times 100[\%] = 66,6[\%].$$

На рисунку 3.12 зображено вихідний сигнал в нижній котушці під час режиму модуляції.

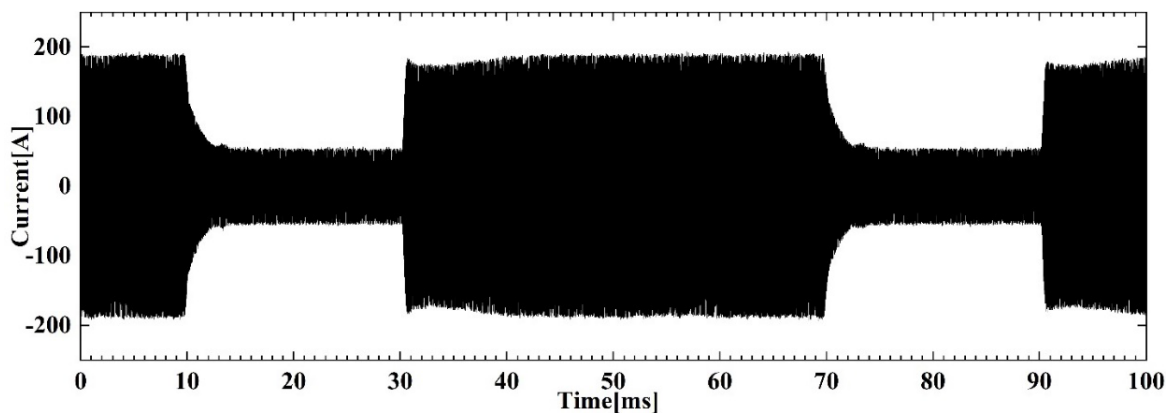


Рисунок 3.12 – Вимірний струм в нижній котушці установки Tandem-МІТР за експериментальної умови з періодом 60 мс

Щоб розрахувати рівень мерехтіння струму SCL скористаємось вищезгаданною формулою (3.3). З рисунку 3.12 визначаємо, що $LCL=50$ [A] та $HCL=190$ [A]:

$$SCL = \frac{50[\text{A}]}{190[\text{A}]} \times 100[\%] = 26\%. \quad (3.6)$$

За п'ять хвилин проведення експерименту від джерела постачання сировини до клапану експериментальної конструкції було подано 36,6 грамів кремнієвого мікропорошку. Масу поданого порошку до клапану за кожні 30 секунд наведено у таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 – Маса поданого порошку за кожні 30 секунд від джерела живлення до клапану експериментальної конструкції з періодом модуляції 60мс

Час(с)	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
маса(г)	0,1	2,2	3,3	7,5	14,1	18,7	23,0	25,9	28,7	32,8	36,6

Для знаходження швидкості постачання сировини від джерела живлення до клапану конструкції підставляємо величини у формулу (3.1) і отримуємо наступний результат:

$$V_{valve} = \frac{36,6[\text{г}]}{5[\text{хв}]} = 7,32 \left[\frac{\text{г}}{\text{хв}} \right]. \quad (3.7)$$

Далі розраховуємо швидкість транспортування порошку від клапану до реакційної камери. Використовуємо формулу (3.2), підставляємо актуальні величини та отримуємо відповідне значення:

$$V_{torch} = 7,32 \left[\frac{\text{г}}{\text{хв}} \right] \times 40 [\%DF_{valve}] = 7,32 \left[\frac{\text{г}}{\text{хв}} \right] \times \frac{40}{100} = 2,928 \left[\frac{\text{г}}{\text{хв}} \right]. \quad (3.8)$$

Тож швидкість надходження мікропорошку від джерела живлення до клапану установки Tandem-МІТР для експерименту з циклом модуляції 60мс, коефіцієнтом робочого циклу 66,6%DF та рівнем мерехтіння струму 26%SCL становить 7,32 грамів за хвилину, швидкість транспортування сировини від клапану до плазмотрону складає 2,928 грамів за хвилину.

3.4.3 Аналіз даних, отриманих під час експерименту, з циклом модуляції 20 мс

Після завершення першої частини експерименту, збору та сортування синтезованого кремнієвого наноматеріалу була проведена друга частина експерименту, умови наведені у таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 – Умови другої частини експерименту

Назва умови	Параметр
Вхідна потужність для верхньої котушки	$10 \times 10^3 \text{ Вт}$
Вхідна потужність для нижньої котушки	$10 \times 10^3 \text{ Вт}$
Частота верхньої котушки	$(410 \pm 5) \times 10^3 \text{ Гц}$
Частота нижньої котушки	$(245 \pm 5) \times 10^3 \text{ Гц}$
Модуляція верхньої котушки	$100\% \text{ SCL}_{\text{upper}}$; незмінна
Модуляція нижньої котушки	$25\% \text{ SCL}_{\text{lower}}$; $65\% \text{ DF}$
Цикл модуляції (час «увімкнення» / «вимкнення»)	$20 \times 10^{-3} \text{ с}$ ($(13/7) \times 10^{-3} \text{ с}$)
Тиск в реакційній камері	40000 Па (300Торр)
Оболонковий газ	$\text{Ar} = 1,5 \times 10^3 \text{ м}^3/\text{с}$
Газ-носії	$\text{Ar} + \text{O}_2 = (5 + 1,6) \times 10^{-5} \text{ м}^3/\text{с}$
Сировина	Мікрокристалічний кремній № 360 виробництва Yamaishi Metal Co
Швидкість подачі сировини від джерела живлення до клапану установки	7,0г/хв

Продовження таблиці 3.4

Назва умови	Параметр
Швидкість подачі сировини від клапану установки до плазмотрону	2,8г/хв
Час проведення експерименту	5хв
Коефіцієнт завантаження	40%DF _{valve}
Маса поданої сировини до клапану	0,035кг

На рисунку 3.13 зображено вхідний амплітудно-модуляційний сигнал для нижньої індукційної котушки (чорний графік) та сигнал управління подачею сировинного матеріалу (червоний графік).

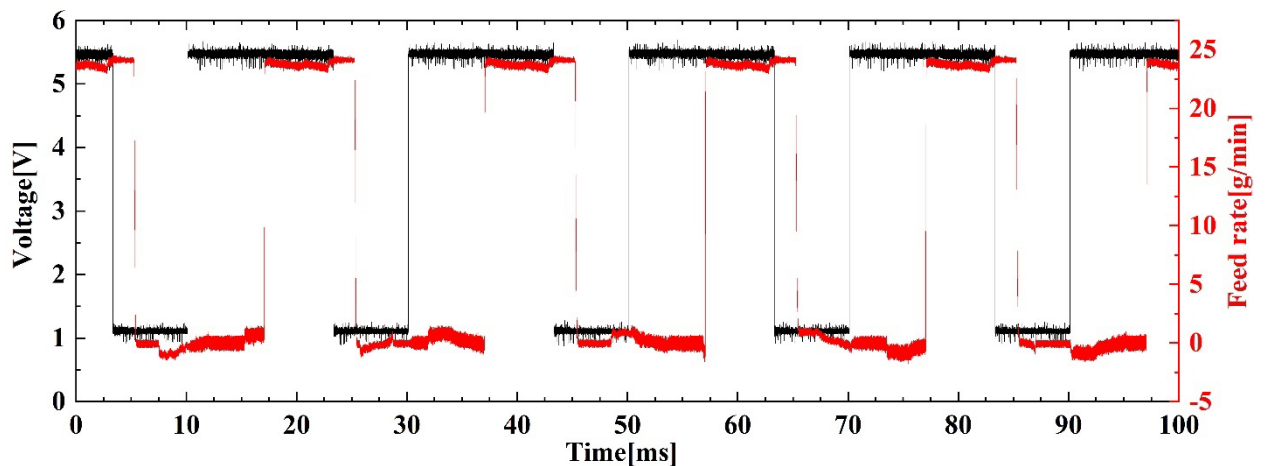


Рисунок 3.13 – Сигнал модуляції струму нижньої котушки (чорний графік, ліва вертикальна вісь) та тривалість подачі сировини (червоний графік, права вертикальна вісь) для відповідних технологічних умов

Як видно з Рис.3.13, час $t = 0 - 3$ мс, $t = 10 - 23$ мс, $t = 30 - 43$ мс, $t = 50 - 63$ мс, $t = 70 - 83$ мс та $t = 90 - 100$ мс відповідає режиму «увімкнення». Час $t = 3 - 10$ мс, $t = 23 - 30$ мс, $t = 43 - 50$ мс, $t = 63 -$

70мс та $t = 83 - 90$ мс вказує на режим зупинки подачі сировини. За час проведеного експерименту відбулось 9×10^8 періодичних циклів по 20 мс.

Для розрахунку коефіцієнту робочого циклу DF скористаємось формулою (3.5):

$$DF_{valve} = \frac{T_{valv-open}}{T_{valv-open} + T_{valv-close}} \times 100 \% = \frac{13[мс]}{13[мс] + 7[мс]} \times 100[\%] =$$

$$= \frac{13}{20} [мс] \times 100[\%] = 65[\%] \quad (3.9)$$

На рисунку 3.14 зображено вихідний сигнал в нижній котушці під час режиму модуляції за умов, зазначених попередньо у таблиці.

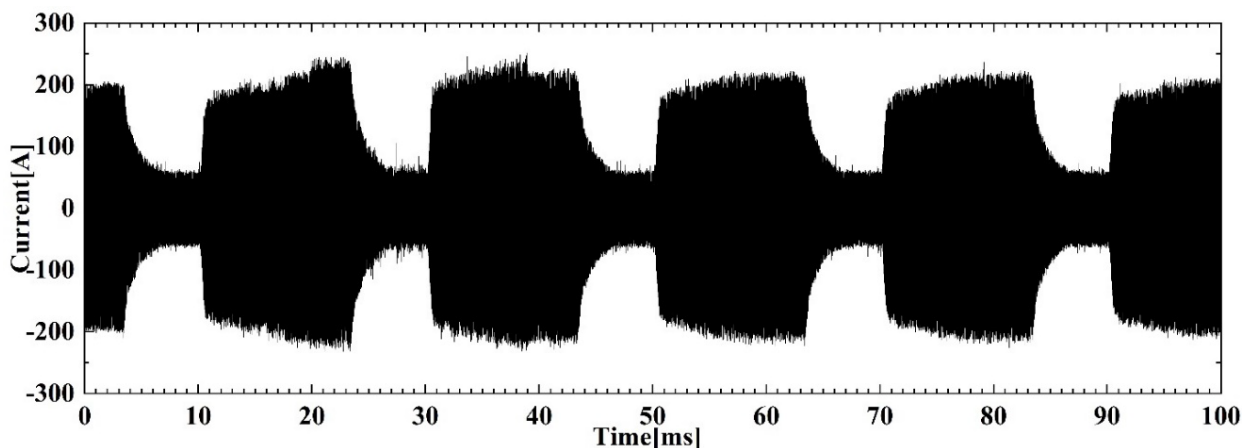


Рисунок 3.14 – Вимірний струм в нижній котушці установки Tandem-MITP за умови експериментальної частини з періодом 20 мс

Щоб розрахувати рівень мерехтіння струму SCL скористаємось формулою (3.3). З рисунку 3.14 визначаємо: $LCL=50[A]$ та $HCL=200[A]$:

$$SLC = \frac{50[A]}{200[A]} \times 100[\%] = 25\% \quad (3.10)$$

За 5 хвилин експерименту від Micron Feeder TF-70-CT до клапану експериментальної установки було подано 35,0 грамів кремнієвого порошку. Маса поданого порошку за кожні 30 секунд наведено у таблиці 3.5.

Таблиця 3.5 – Маса поданого порошку за кожні 30 секунд від джерела живлення до клапану; період модуляції 20мс

Час(с)	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
маса(г)	0,1	1,7	5,4	9,6	13,0	16,4	20,4	24,5	27,6	30,6	35,0

За рівнянням (3.1) знаходимо швидкість подачі сировини від джерела живлення до клапану. Підставляємо величини і отримуємо наступний результат:

$$V_{valve} = \frac{35[\text{г}]}{5[\text{хв}]} = 7,0\left[\frac{\text{г}}{\text{хв}}\right]. \quad (3.11)$$

Після отриманого результату підставляємо знайдене значення у формулу (3.2) та розраховуємо відповідну швидкість надходження сировини від клапану безпосередньо до плазмотрону:

$$V_{torch} = 7,0 \left[\frac{\text{г}}{\text{хв}}\right] \times 40[\%DF_{valve}] = 7,0 \left[\frac{\text{г}}{\text{хв}}\right] \times \frac{40}{100} = 2,8\left[\frac{\text{г}}{\text{хв}}\right]. \quad (3.12)$$

Отже швидкість подачі мікрокристалічного матеріалу від джерела живлення до клапану установки Tandem-МІТР для експерименту з циклом модуляції 20мс, коефіцієнтом робочого циклу $65\%DF_{valve}$ та рівнем мерехтіння струму $25\%SCL$ становить 7,0 грамів за хвилину, швидкість транспортування сировини від клапану до плазмотрону є 2,8 грамів за хвилину.

Отримані експериментальні результати двох проведених частин експерименту вказують на те, що зі збільшенням циклу модуляції збільшується швидкість синтезу НЧ.

3.5 Дослідження FE-SEM та розподіл діаметру наноструктур за розміром

Отриманий синтезований наноматеріал був досліджений за допомогою полеемісійного скануючого електронного мікроскопу (FE-SEM).

На Рисунках 3.15 та 3.16 відповідно зображено FE-SEM фото синтезованих наночастинок для двох умов проведеного експерименту. Перша технологічна умова: період модуляції струму живлення 60 мс (40мс – струм модуляції увімкнено / 20мс – струм модуляції вимкнено); друга умова: період модуляції 20мс (13мс – струм увімкнення / 7мс – струм вимкнено).

Наноматеріал був зібраний у фільтр для збору синтезованих НЧ по завершенню експерименту. Розподіл частинок за розміром оцінювався із 500 випадково вибраних частинок з отриманих зображеннях FE-SEM.

З наведених на рис 3.15 зображень FE-SEM встановлено, що в процесі з періодом модуляції 60 мс синтезовано велику кількість нанодротів, значно більшу ніж сферичних наночастинок. Також, із наведених нижче графіків (рис 3.17) розподілу діаметрів наноструктурних елементів видно, що менший діаметр нанодротів був отриманий за умови експерименту із меншим циклом модуляції.

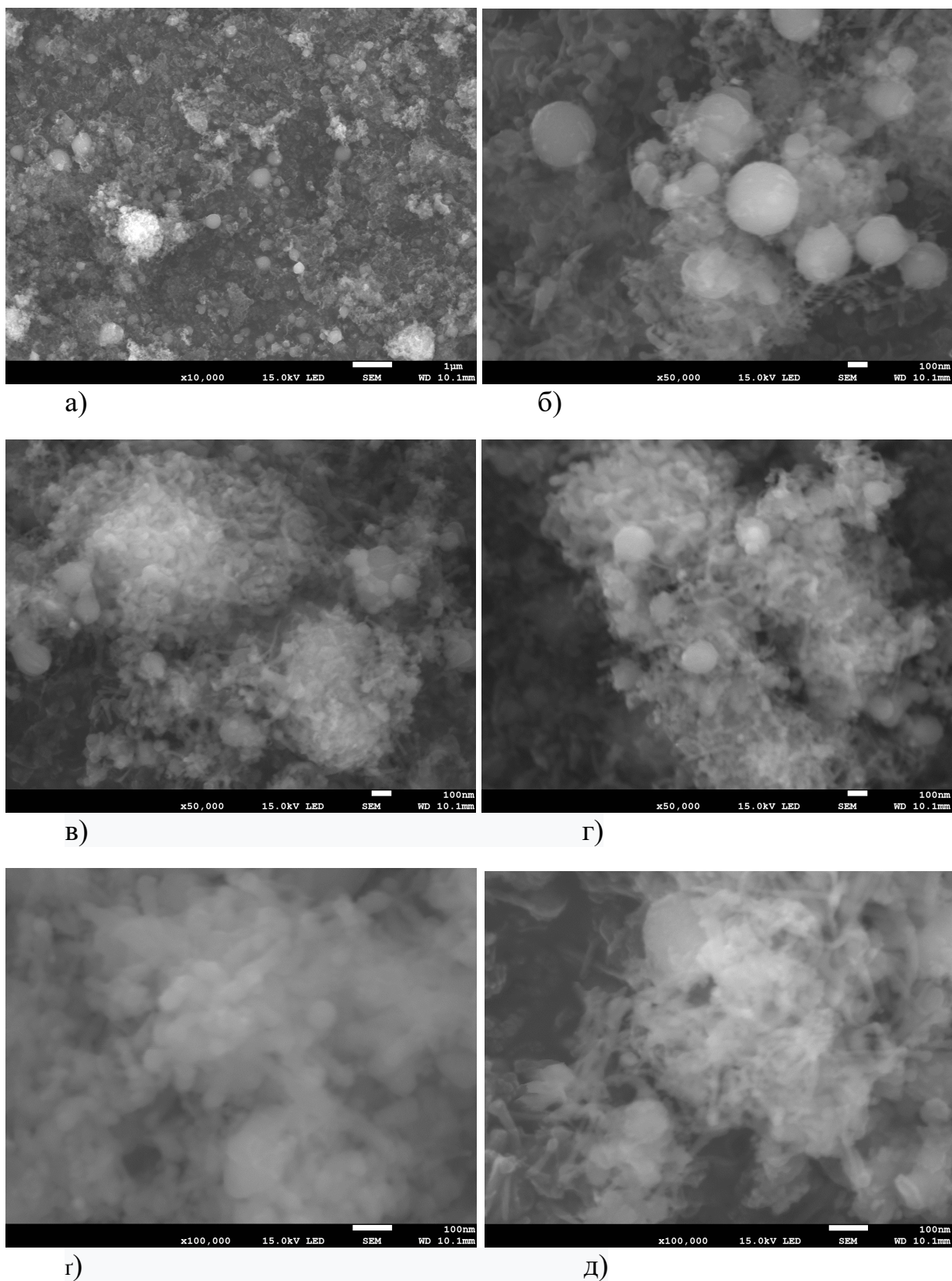


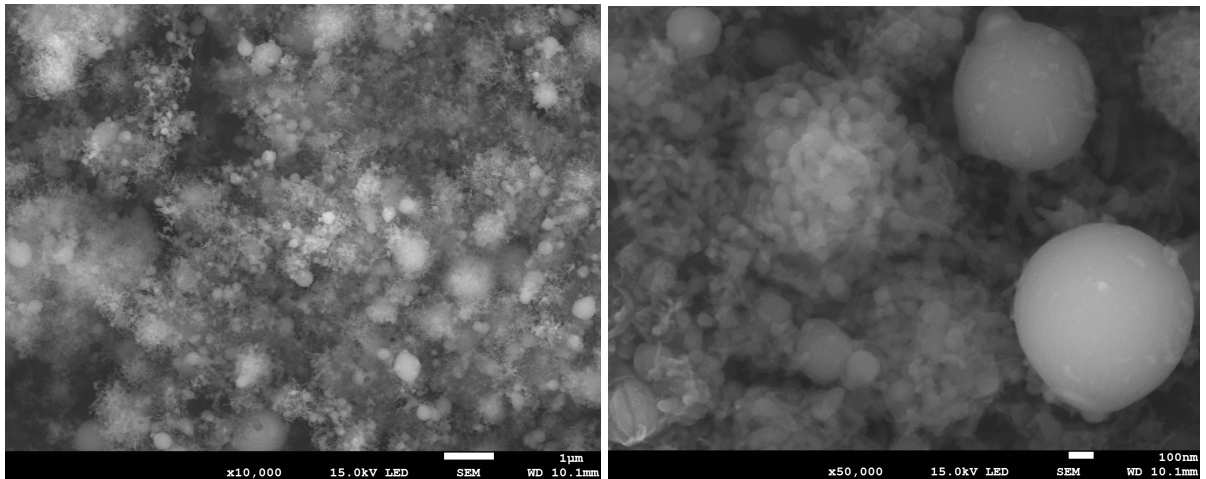
Рисунок 3.15 – Зображення FE-SEM синтезованого нанокристалічного кремнію за умови циклу модуляції 60 мс; (а) $\times 10000$, (б) $\times 50000$, (в) $\times 50000$, (г) $\times 50000$, (д) $\times 100000$, (е) $\times 100000$

Розрахунковий графік розподілу частинок за розміром включає інформацію про середній діаметр \bar{d} , стандартне відхилення σ та кумулятивну частку нижче 50 нм $f d < 50$. Наведені нижче на рис. 3.17 результати вказують на те, що за умови циклу модуляції 20 мс, середній діаметр 500 випадково вибраних нанодротів є 16,3 нм, що є меншим за середній діаметр нанодротів, які були отримані за умови циклу модуляції 60 мс, який є 20,7 нм. Також такі параметри як стандартне відхилення та кумулятивна частка нижче 50 нм, для умови з циклом модуляції 20 мс, є меншими отриманих результатів за другої умови. Кумулятивна частка нижча за 50 нм є 15,0 нм та 19,0 нм для циклу модуляції 20 мс та 60 мс відповідно.

Стандартне відхилення є відмінним в залежності від умов проведеного експерименту і становить 5,63 нм для циклу модуляції 20 мс та 8,41 нм для циклу модуляції 60 мс.

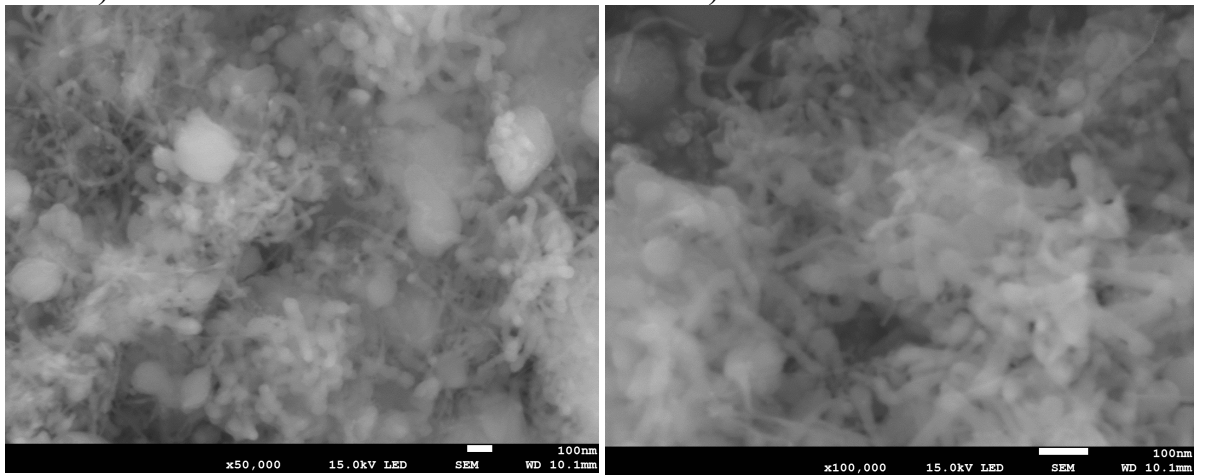
З аналізу результату, наведеного на рис 3.17 (а) з'ясовано, що найбільша кількість частинок вихідного наноматеріалу, майже 100 із 500, має діаметр 12-13 нм; також отримані частинки з діаметром менше ніж 10 нм, що є перспективним результатом для багатьох галузей, особливо для оптоелектроніки. Діаметр синтезованих нанодротів не перевищував 40 нм.

Аналізуючи графік 3.17(б), маємо зауважити, що в середньому було отримано більші діаметри нанодротів, ніж за попередньої умови. Майже не було прослідковано діаметрів менше ніж 10 нм, але прослідковуються поодинокі випадки, коли діаметр нанодротів досягає 70 нм.



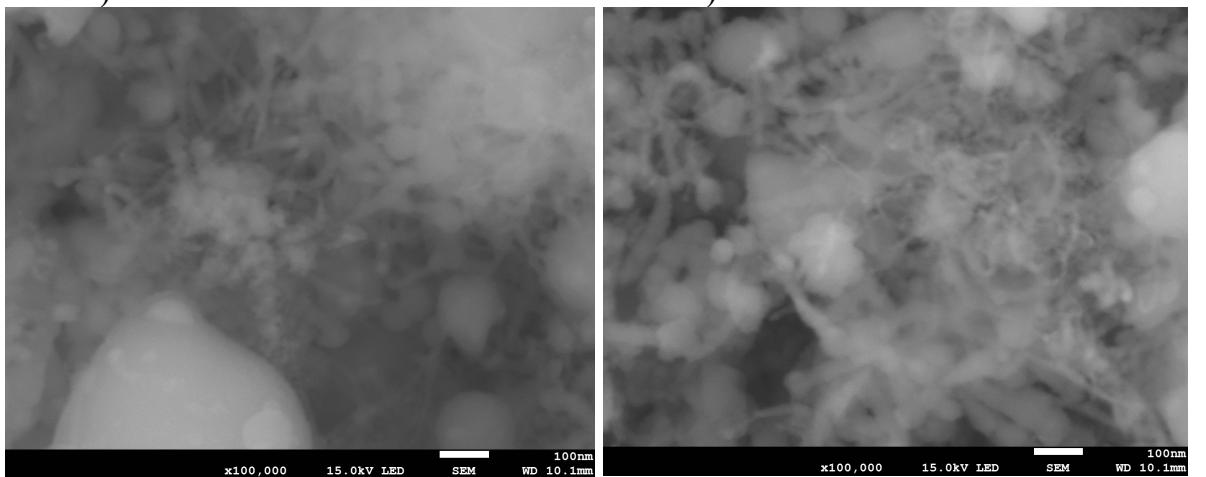
а)

б)



в)

г)



д)

е)

Рисунок 3.16 – Зображення FE-SEM синтезованого нанокристалічного кремнію за умови циклу модуляції 60 мс; (а) $\times 10000$, (б) $\times 50000$, (в) $\times 50000$, (г) $\times 100000$, (д) $\times 100000$, (е) $\times 100000$

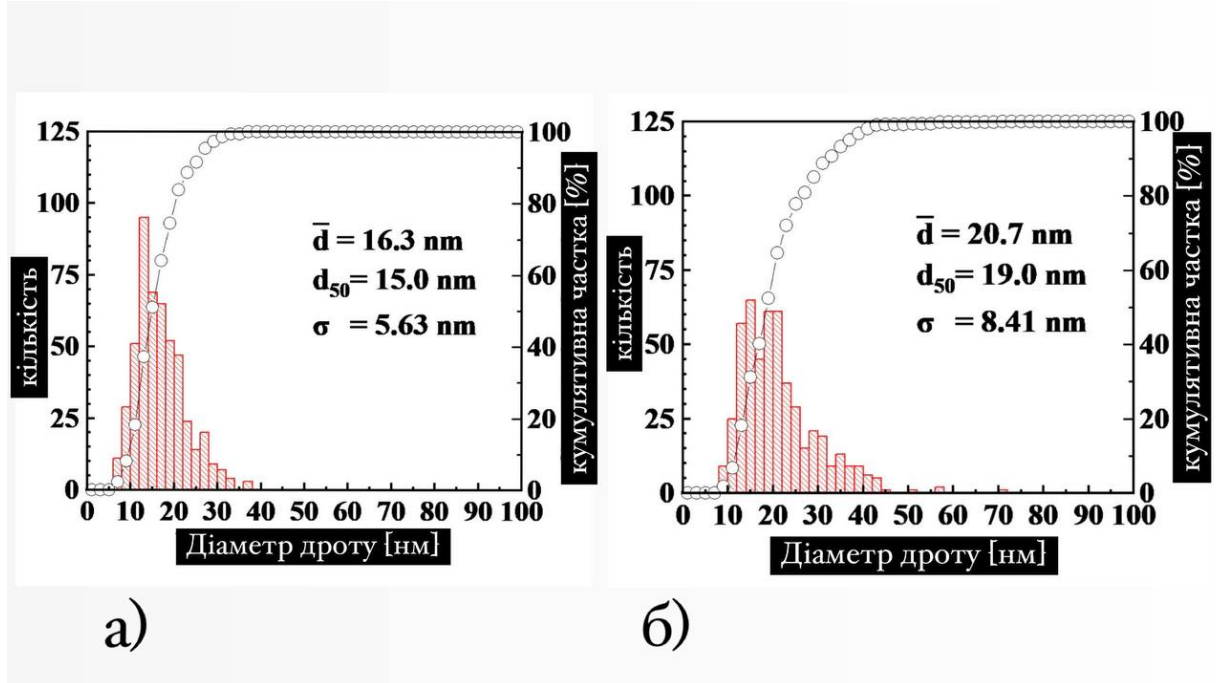


Рисунок 3.17 – Розподіл діаметру нанодротів за технологічних умов циклів модуляції: а) – 20 мс та б) – 60 мс

Порівнюючи наведені на рис.3.17 а) та б) графіки, маємо підстави стверджувати, що більш продуктивною умовою для синтезу нанодротів є цикл модуляції 20 мс, коли режим живлення відбувається 13 мс та зупинка постачання сировини 7 мс. За цієї умови проведеного експерименту було синтезовано нанодроти з меншими середніми діаметрами та з більшою кумулятивною часткою 80%, ніж за іншого випадку. Умова перешкоджає швидкому росту наносинтезованих частинок.

ВИСНОВКИ

В роботі досліджено вплив технологічних умов постачання, обробки та фазових і структурних перетворень сировинного мікрокристалічного кремнію на результат формування наноструктур в камері синтезу за використання методу тандемно-модульованої індукційної термічної плазми (Tandem-MITP). Морфологія поверхні синтезованого матеріалу досліджувалась за використання полеемісійного скануючого електронного мікроскопу (FE-SEM).

За результатами аналізу результатів експерименту виявлено, що тривалість подачі сировинного матеріалу за цикл модуляції суттєво впливає на кількість випаруваної сировини, кількість та розмір синтезованих наночастинок та форму отриманих в кінцевому матеріалі наноструктур.

Отримані експериментальні результати вказують на те, що зі зменшенням періоду модуляції зменшується середній діаметр синтезованих наноструктур, однак зі збільшенням циклу модуляції збільшується швидкість синтезу НЧ, що тим самим призводить до більшої продуктивності методу і більшої кількості синтезованих наноструктур. Отже, цикл модуляції має бути обраний відповідно до мети проведеного експерименту, оскільки форма наноструктур безпосередньо залежить від модуляції котушки. За результатами FE-SEM досліджень виявлено, що зі зменшенням циклу модуляції синтезується більша кількість нанодротів, а зі збільшенням циклу модуляції синтезується більша кількість сферичних наночастинок.

За циклу постачання сировини 20 мс був отриманий невеликий відсоток від загальної кількості синтезованих нанодротів з діаметром менше за 10 нм, за іншої умови, а саме циклу живлення 60 мс, не було виявлено наносинтезованих дротів з діаметром менше 10 нм із 500 випадково обраних частинок.

За отриманими в роботі результатами продемонстровано можливість технологічного стимулювання або пригнічення росту наносинтезованих структур шляхом контролю циклу постачання сировини в технологічну камеру установки. Аналіз результату експериментального синтезу наноматеріалу показує, що на розмір синтезованої структури суттєво впливає цикл постачання сировини до реакційної камери, окрім попередньо досліджених науковцями умов позитивного та негативного характеру, наприклад, таких як коефіцієнт завантаження DF_{valve} , модуляція струму в індукційній котушці та тип оболонкового газу.

Порівнюючи зображення мікросталічного кремнію (Рис. 3.5) та синтезованого нанокристалічного кремнію (Рис. 3.15, 3.16) бачимо значну відмінність якості матеріалу. Несинтезований матеріал має хаотичні незгруповані частинки, в той час наноматеріал представляє собою зв'язану структуру нанодротів та сферичних наночастинок.

Очікується продовження досліджень з метою вдосконалення технологій синтезу НЧ методом Tandem-MIP з врахуванням детальної обробки експериментальних результатів цієї роботи.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Мельник О. С., Козаревич В. О. Іноваційна парадигма нанотехнології в підготовці бакалаврів по спеціальності «Електроніка». International Science Journal of Education & Linguistics. 2023. Vol. 2, №4. P. 1-9. DOI: 10.46299/j.isjel.20230204.01.
2. Nanoparticle synthesis using two-coil tandem-type modulated induction thermal plasmas. Powder Technology. / Furukawa R. та ін. 2021. Vol.389, P460-470. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.05.057>.
3. Two-dimensional spectroscopic observation of a pulse-modulated induction thermal plasma torch for nanopowder synthesis. J Phys Conf Ser. / N. Kodama та ін. 2014. Vol.550, №1. DOI: 10.1088/1742-6596/550/1/012026.
4. Spatial distribution of ti vapor admixture ratio in Ar induction thermal plasma torch during Ti feedstock injection. Jpn. J. Appl. Phys. / N. Kodama та ін. 2018. Vol.57, №03.
5. A large amount synthesis of nanopowder using modulated induction thermal plasmas synchronized with intermittent feeding of raw materials. J. Phys. / Y. Tanaka та ін. 2012. Conf. Ser. Vol. 406, №01.
6. Numerical thermofluid simulation on tandem type of inductively coupled thermal plasmas with and without current modulation in a lower coil. J. Phys. K. / Onda та ін. 2020. Vol.53, №16.
7. Temperature behavior in a tandem type of modulated induction thermal plasma for materials processings. J. Phys / K. Kuraishi та ін. 2013. Conf. Ser. Vol.441, №01.
8. Boulos M.I., Pierre Fauchais, Thermal plasmas. Fundamentals and applications. Library of congress cataloging in Publication data. Plenum press. Vol.1. New York: 1994. 452p.
9. What is Plasma?. scientific visual studio. URL: <https://svs.gsfc.nasa.gov/14299>. (дата звернення 19.04.2024).

10. Matter That Is Plasma. ThoughtCo. 2022. Дата оновлення: 28.11.2022. URL: <https://www.thoughtco.com/examples-of-plasma-608335> (дата звернення 19.04.2024).
11. Atmospheric non-thermal plasma sources. International Journal of Engineering. Nehra Vijay та ін. 2008.Vol.2, №1. P.53-68.
12. Kitamura T., Takeda K., Shibata K. Deviation from local thermodynamic equilibrium state in thermal plasma. ISIJ International. 1998. Vol.8, №11. P. 1165–1169. DOI: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.38.1165>.
13. Decomposition of greenhouse gases by plasma. Environmental Chemistry Letters / A. Indarto та ін. Song. 2008. Vol.6, №4. P 215–222.
14. High-rate synthesis of Si nanowires using modulated induction thermal plasmas. Appl Phys Express. / Ishisaka Y та ін. 2017. Vol.10, №9. DOI: 10.7567/APEX.10.096201.
15. Effect of intermittent injection of AR/CH₄ quenching gas on particle composition and size of Si/C nanoparticles synthesized by modulated induction thermal plasma. Plasma Chemistry and Plasma Processing. / Akashi K. та ін. 2021. Vol.41, №4. P. 1121–1147. DOI: 10.1007/s11090-021-10169-4.
16. Feedstock feeding duration influence on silicon nanoparticle synthesis using tandem modulated induction thermal plasmas with intermittent feedstock feeding. Powder Technology. / Y.Nagase та ін. 2023. Vol.414, №11. DOI: 10.1016/j.powtec.2022.118071.
17. Основи наноелектроніки: матеріали і наноелектронні технології: підручник у 2-х книгах. / Якименко Ю.І. та ін. Київ: НТУУ «КПІ», 2016. 350с.
18. A method for large-scale synthesis of Al-doped TiO₂ nanopowder using pulse-modulated induction thermal plasmas with time-controlled feedstock feeding. J Phys D Appl Phys. / Kodama N. та ін. 2014. Vol.47, №19. DOI: 10.1088/0022-3727/47/19/195304.
19. Fundamental study of Ti feedstock evaporation and the precursor formation process in inductively coupled thermal plasmas during TiO₂ nanopowder

synthesis. *J Phys D Appl Phys.* / Kodama N. та ін. 2016. Vol.49, №30. DOI: 10.1088/0022-3727/49/30/305501.

20. Efficient modification of Si/SiO nanoparticles by pulse-modulated plasma flash evaporation for an improved capacity of lithium-ion storage. *J Phys D Appl Phys.* / Kambara M. та ін. 2019. Vol.52, №32. DOI: 10.1088/1361-6463/ab1c9f.

21. Spatiotemporal distribution of thermal plasma temperature and precursor formation in a torch during TiO₂ nanopowder synthesis. *Plasma Sources Sci Technol.* / Kodama N. та ін. 2017. Vol.26, №7. DOI: 10.1088/1361-6595/aa73ca.

22. Spatial distribution of Ti vapor admixture ratio in Ar induction thermal plasma torch during Ti feedstock injection. *Jpn J Appl Phys.* / Kodama N. та ін. 2018. Vol.57, №3. DOI:10.7567/JJAP.57.036101.

23. High rate synthesis of graphene-encapsulated silicon nanoparticles using pulse-modulated induction thermal plasmas with intermittent feedstock feeding. *Japanese Journal of Applied Physics.* / Tanaka Y. та ін. 2020. Vol.59, №SH. DOI: 10.35848/1347-4065/ab71db.

24. M. G. Dusheiko, V. M. Koval, T. Yu. Obukhova. Silicon nanowire arrays synthesized using the modified MACE process: Integration into chemical sensors and solar cells. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics.* 2022. Vol. 25, №1. P. 058-067.

25. Dr. Ananya Mandal. Morphology of nanoparticles// 2024. Дата оновлення: 20.07.2023. URL: <https://www.news-medical.net/life-sciences/Morphology-of-Nanoparticles.aspx>. (Дата звернення .20.05.2024).

26. Greczynski G., Hultman L. X-ray photoelectron spectroscopy: towards reliable binding energy referencing. *Progress in Materials Science* // 2020 // Vol.107, №10. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2019.100591.

27. ДСТУ ISO 15472:2010. Surface chemical analysis. X-ray

photoelectron spectrometers. Calibration of energy scales. (ISO 15472:2010) [Чинний від 2010] Вид. офіц. Женева, 2010 ISO. (інформація та документація).

28. Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) as an approach for nanoparticle detection inside cells. *Micron.* / Havrdova M. та ін. 2014. Vol.67, P.149–154. DOI: 10.1016/j.micron.2014.08.001.

29. Bellotti R., Picotto G.B., Ribotta L. AFM measurements and tip characterization of nanoparticles with different shapes// *Nanomanufacturing and Metrology*// 2022// P.127–138. DOI:10.1007/s41871-022-00125-x.

30. Numerical study of nanoparticle formation in two-coil tandem-type modulated induction thermal plasmas with simultaneous modulation of upper- and lower-coil currents. *Journal of Physics D: Applied Physics.* / Furukawa R. та ін. 2021. Vol.55, №4. DOI: 10.1088/1361-6463/ac2cee.

31. URL: https://www.yamaishimetal.co.jp/si_powder.html (Дата звернення: 31 May 2024).

32. Comparative study of influence of simultaneous modulation of upper-coil and lower-coil currents on silicon nanoparticles synthesized using tandem-type modulated induction thermal plasmas. *Plasma Chemistry and Plasma Processing.* / R. Furukawa та ін. 2022. Vol.42, №3. P. 435–463.

33. Formation mechanism of amorphous silicon nanoparticles with additional counter-flow quenching gas by induction thermal plasma. *Chemical Engineering Science.* / X. Zhang та ін. 2020. Vol.230, №11. DOI: 10.1016/j.ces.2020.116217.

34. Shigeta M., Watanabe T. Numerical investigation of cooling effect on platinum nanoparticle formation in inductively coupled thermal plasmas. *J. Appl. Phys.* 2008. Vol.103, №07. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2903918/>.