

---

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Российская академия наук  
Научный совет РАН по проблеме «Физика низкотемпературной плазмы»  
Ивановский государственный химико-технологический университет  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН  
Институт химии растворов РАН  
Объединенное физическое общество Российской Федерации  
Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева

**IX Международный симпозиум  
по теоретической и прикладной  
плазмохимии**

**XVI Школа по плазмохимии для молодых  
ученых России и стран СНГ**

13 – 17 сентября 2021 г., Иваново, Россия

СБОРНИК ТРУДОВ

Иваново 2021

УДК 533.9 + 541.1

**Proceedings of the IX International Symposium on Theoretical and Applied Plasma Chemistry** (September 13–17, 2021. Ivanovo, Russia). Published by Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia, 2021 - 114 p.

**IX Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии.** (13 – 17 сентября 2021 г., Иваново, Россия): сборник трудов/Иван. гос. хим.-технол. ун-т. - Иваново, 2021. – 114 с.

Сборник содержит тезисы пленарных, секционных и стендовых докладов, представленных на IX Международном симпозиуме по теоретической и прикладной плазмохимии и 16-ой Школе по плазмохимии для молодых ученых России и стран СНГ по следующим направлениям:

- **КИНЕТИКА, ТЕРМОДИНАМИКА И МЕХАНИЗМЫ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**
- **МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ОЦЕНКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ И ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ**
- **ПОРОШКИ, ПЛЕНКИ, ПОКРЫТИЯ, МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ПОЛУЧЕНИЕ В ПЛАЗМЕ (ВКЛЮЧАЯ НАНОТЕХНОЛОГИИ), СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ. ПЛАЗМЕННАЯ МЕДИЦИНА И БИОЛОГИЯ**
- **ОРГАНИЧЕСКИЙ И НЕОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ГАЗОФАЗНЫХ И ТВЕРДОФАЗНЫХ ПРОДУКТОВ**
- **ГЕНЕРАТОРЫ ПЛАЗМЫ И ДИАГНОСТИКА РЕАГИРУЮЩЕЙ ПЛАЗМЫ**
- **ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ И АППАРАТОСТРОЕНИЕ**

Материалы представляют интерес для специалистов, работающих в области плазмохимии, а также для преподавателей, аспирантов и студентов вузов.

Материалы публикуются в авторской редакции

Составители сборника: Смирнов С.А.

© Ивановский государственный  
химико-технологический университет, 2021

## ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

## ПРЕДСЕДАТЕЛЬ

Лебедев Ю.А., д.ф.-м.н.

ИНХС РАН (Россия)

## ЗАМЕСТИТЕЛИ ПРЕДСЕДАТЕЛЯ

Титов В.А., д.ф.-м.н.

ИХР РАН (Россия)

Смирнов С.А., к.х.н.

ИГХТУ (Россия)

## УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ

Холодкова Н.В., к.х.н.

ИГХТУ (Россия)

## ЧЛЕНЫ ОРГАНИЗАЦИОННОГО КОМИТЕТА

Ажаронк В.В., д.х.н.

Институт физики НАН Беларуси

Акишев Ю.С., д.ф.-м.н.

ТРИНИТИ (Россия)

Александров Н.Л., д.ф.-м.н.

МФТИ (Россия)

Бутман М.Ф., д.ф.-м.н.

ИГХТУ (Россия)

Василец В.Н., д.х.н.

Филиал ИНЭПХФ РАН (Россия)

Гильман А.Б., к.х.н.

ИСПМ РАН (Россия)

Гриневич В.И., д.х.н.

ИГХТУ (Россия)

Жовтянский В.А., д.ф.-м.н.

Институт газа НАНУ (Украина)

Кашапов Н.Ф., член кор. АН РТ

КФУ (Россия)

Коваль Н.Н., д.т.н.

ИСЭ СО РАН (Россия)

Коссый И.А., д.ф.-м.н.

ИОФ РАН (Россия)

Лелевкин В.М., д.ф.-м.н.

КРСУ (Кыргызстан)

Мансуров З.А., д.т.н.

Институт проблем горения  
(Казахстан)

Мессерле В.Е., д.т.н.

Казахский национальный университет  
имени аль-Фараби (Казахстан)

Моссе А.Л., д.т.н.

Институт тепло и массообмена НАН  
Республики Беларусь

Напартович А.П., д.ф.-м.н.

ТРИНИТИ (Россия)

Лукичев В.Ф., член кор. РАН

ФТИАН (Россия)

Петров О.Ф., академик РАН

ОИВТ РАН (Россия)

Пономарев А.Н., д.х.н.

Филиал ИНЭПХФ РАН (Россия)

Попов Н.А., д.ф.-м.н.

НИИЯФ МГУ (Россия)

Рыбкин В.В., д.х.н.

ИГХТУ (Россия)

Сон Э.Е., академик РАН

ОИВТ РАН (Россия)

Хомич В.Ю., академик РАН

ИЭЭ РАН (Россия)

Черняк В.Я., д.ф.-м.н.

Национальный университет  
им.Т. Шевченко (Украина)



# **Пленарные доклады**

**лекции школы  
молодых учёных**

## Микроволновые разряды в жидких углеводородах: современное состояние

Microwave discharges in liquid hydrocarbons: current state

Лебедев Ю.А.

*Lebedev Yu.A.*

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН  
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 29, [lebedev@ips.ac.ru](mailto:lebedev@ips.ac.ru)*

Microwave discharges in dielectric liquids are relatively new area of plasma physics. This paper cumulates recent results on microwave discharges in wide classes of liquid hydrocarbons (alkanes, cyclic and aromatic hydrocarbons). Methods of microwave plasma generation, composition of gas products and characteristics of solid carbonaceous product are described. Physical and chemical characteristics of discharge are analyzed on the base plasma diagnostics and 0D, 1D, and 2D simulation.

Микроволновые разряды в жидких углеводородах - относительно новая и многообещающая область в физике плазмы и ее приложениях []. Разработаны различные методы создания микроволновых разрядов в жидкостях. Изучение этого типа разряда еще далеко не завершено, но в настоящее время накоплен достаточно большой объем знаний о нем. С помощью экспериментальных методов исследования и 0D, 1D и 2D моделирования получен большой объем информации о параметрах плазмы и продуктах, полученных в результате плазмохимических реакций. Так, основными газовыми продуктами являются водород, ацетилен, метан и этилен, из них до 80 об. % составляет водород. Углеродсодержащие наночастицы образуются в результате плазмохимических реакций, и в них обнаруживаются графеновые структуры. Показана возможность использования таких разрядов для извлечения различных металлов из тяжелых нефтей и продуктов их переработки. Показано, что заряд твердых частиц, образующихся в разряде, оказывает большое влияние на параметры плазмы и процессы в ней. Уникальные свойства разряда позволили наблюдать в спектрах излучения разряда в ароматических углеводородах молекулярную полосу с максимумами около 511 нм, которую можно отнести к излучению углеродного комплекса C<sub>5</sub>. Эта молекула ранее не наблюдалась в излучении. Сами жидкие углеводороды практически не изменяются после создания в нем разряда.

Большой список работ этого направления содержится в цитируемой литературе из библиографического списка.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

### Библиографический список

1. Lebedev Yu. A. // *Plasma Phys. Rep.* **2017**. V. 43, P. 676.
2. Horikoshi S., Serpone N. // *RSC Adv.* **2017**. V. 7, 47196.
3. Lebedev Yu.A. // *High Temp.* **2018**. V. 56, P. 811.
4. Lebedev Yu. A., Tatarinov A.V., Epstein I. L. Bilera I. V. // *J. Phys D: Appl. Phys.* **2018**. V. 51, 214007.
5. Lebedev Yu. A., Tatarinov A.V., Epstein I. L. // *Plasma Sources Sci & Technol.* **2020**. V. 29. 065013.
6. Averin K.A., Lebedev Yu.A., Shchegolikhin A. N., Yablokov M. Yu. // *Plasma Proc. and Polymers.* **2017**. V. 14, e201600227.
7. Averin K.A., Bilera I.V., Lebedev Yu. A., Shakhatov V.A., Epstein I.L. // *Plasma Process Polym.* **2019**. V. 16, e1800198.
8. Lebedev Yu.A., Shakhatov V.A., // *Plasma Process Polym.* **2020**. V. 17, e2000003.
9. Lebedev Yu.A., Averin K.A. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2018**. V. 51, 214005.
10. Averin K. A., Borisov R. S., Lebedev Yu. A., // *High Energy Chemistry*, **2020**. V. 54, P. 210.
11. Lebedev Yu.A., Shakhatov V.A. // *Eur Phys. J. D.* **2019**. V. 73, P. 167.

## **Применение плазмы для изготовления приборов нанoeлектроники: текущие достижения и технологии будущего**

Plasma assisted nanodevice fabrication for nanoelectronics: the current advances and the future technologies

**Руденко К.В., Мяконьких А.В.**

*Rudenko K.V., Miakonkikh A.V.*

*Физико-технологический институт им. К.А. Валиева Российской академии наук,  
117218, г. Москва, Нахимовский проспект, 36к1, E-mail: rudenko@ftian.ru*

The report covers the main applications of plasma technologies for the manufacturing of micro- and nanoelectronic devices. Particular attention will be paid to precise atomic-scale processing (ASP) including plasma-enhanced atomic layer deposition and plasma atomic layer etching technologies.

Безальтернативность применения плазменных технологий при формировании приборных наноструктур объясняется требованиями селективного удаления/нанесения различных материалов и, одновременно, с высокой степенью анизотропии процессов и минимумом привнесённых дефектов в приповерхностные слои. Это исключает возможность применения как чисто химических подходов, так и применения высокоэнергетичных ионных пучков для этих целей. Хотя объем технологий с применением низкотемпературной плазмы при изготовлении УБИС составляет 40-50% от числа операций, но технологии структурирования в непрерывном режиме воздействия плазмы на формируемую приборную структуру в настоящее время сталкиваются с невозможностью реализации атомарного уровня точности. Минимальные элементы приборных структур нанoeлектроники достигли величины менее 10 нм, толщина ряда функциональных слоев, составляющих прибор еще меньше – до 2-3 нм.

Технологии, обеспечивающие как осаждение, так и анизотропное структурирование слоев с точностью в один атомный монослой и перенос размера маски с минимальным горизонтальным отклонением объединены общим термином ASP (Atomic Scale Processing). Монослойное разрешение при удалении/осаждении материала подразумевает проведение процессов, модифицирующих тонкие пленки в циклическом режиме.

Метод атомно-слоевого осаждения (ALD) тонких пленок, базирующийся на самонасыщении гетерогенных реакций, известен с середины 1970-х годов. Наиболее бурное развитие в микроэлектронике эта технология, в том числе с использованием низкотемпературной плазмы, получила в 2000-х годах. Микроэлектронике, трансформировавшейся к этому времени в нанoeлектронику, стали необходимы контролируемые технологии роста слоев функциональных материалов с уровнем точности менее 1 нм. Одновременно значительно расширился спектр используемых материалов - диэлектриков и металлов в приборных структурах. Весьма важным фактором для применений в нанoeлектронике оказалась конформность ALD-пленок, т.е. независимость их толщины от угловой ориентации поверхностей приборной структуры к плоскости подложки. Это свойство является основополагающим при переходе от планарной технологии интегральных схем к 3D-технологиям микро- и наноструктур.

Атомно-слоевое травление (ALE) было предложено значительно позже процесса ALD в связи с длительным поиском механизмов, обеспечивающих самоограничение гетерогенных реакций травления. Простое сокращение времени реакции плазмохимического травления с импульсными источниками плазмы не обеспечивает воспроизводимости толщины удаляемого слоя материала от цикла к циклу и по площади пластины на монослойном уровне. Циклический процесс атомно-слоевого плазмохимического травления организован как «реверс» процесса ALD, в котором первый шаг цикла предполагает хемосорбцию монослоя активного прекурсора на поверхности, затем – удаление избыточного прекурсора из камеры реактора, и, на следующем шаге – активирование реакции взаимодействия поверхности с монослоем адсорбата (реакции травления) путем её бомбардировки ионами плазмы химически инертных газов в узком диапазоне энергий.

В докладе приведены результаты исследований, как уже внедренных в передовое микроэлектронное производство, так и имеющих статус перспективных технологий будущего.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № 0066-2019-0004.

## On relationships between kinetics of gas-phase and heterogeneous plasma chemical processes in multi-component fluorocarbon gas mixtures

Efremov A.M., Bashmakova D.E., Travkina D.S., Kwon K.-H.\*

*Ivanovo State University of Chemistry and Technology*

*Sheremetevskiy av., 7, Ivanovo, 153000, Russia, E-mail: efremov@isuct.ru*

*\*Korea University,*

*208 Seochang-Dong, Chochiwon, Korea, 339-800, E-mail: kwonkh@korea.ac.kr*

Recently, silicon-based electronics still keeps the dominant position in the worldwide production of integrated circuits and other electronic devices. The chemical basement of such devices includes the silicon itself and three main silicon-based materials, such as SiC, SiO<sub>2</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Continuously increasing requirements to device dimension and performance pre-determine the use of advanced patterning techniques, such as reactive-ion etching (RIE) method. Obviously, the appropriate choice of both chemically active gas and additive components is the mandatory condition to provide the desirable combination of output process characteristics (etching rate, etching profile, and selectivity in respect to mask and/or under-layer material).

This work summarizes results of our previous studies related to reactive-ion etching (RIE) kinetics and mechanisms for silicon and silicon-based materials in multi-component fluorocarbon gas mixtures. Latters were represented either by one C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>F<sub>z</sub> component (CF<sub>4</sub>, CHF<sub>3</sub> and C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>) with Ar and O<sub>2</sub> or by two fluorocarbon components with one additive gas. This gas raw was chosen because of continuous decreasing the  $z/x$  ratio that pre-determines mandatory differences in densities of polymerizing radicals and fluorine atoms. Accordingly, the comparison of corresponding results clearly illustrates features of reactive-ion etching processes in low- and high-polymerizing gas systems. In contrast to conventional research schemes, we did not use the surface diagnostics, did not measure the polymer film thickness and did not investigate its chemical structure. Instead of all these, we developed an advanced method where etching experiments were combined with plasma diagnostics by Langmuir probes and 0-dimensional plasma modeling. Such an approach allowed one a) to understand how gas mixing ratios do influence electron- and ion-related plasma parameters at constant processing conditions; b) to determine key chemical process in respect to steady-state densities of F atoms and polymerizing radicals; c) to suggest a set of gas-phase-related parameters (in a form of species fluxes and flux-to-flux ratios) for tracing the polymer deposition/decomposition rates; and d) to match RIE process characteristics with both gas-phase and heterogeneous reaction kinetics.

It was shown that the polymerization ability (the deposition rate and the steady-state thickness of polymer film) for both non-oxygenated and oxygenated plasmas correlates with the  $x/z$  ratio in the original C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>F<sub>z</sub> molecule. At the same time, F atom kinetics and ions-related plasma parameters (ion flux, ion bombardment energy) are strongly dependent on individual properties of corresponding fluorocarbon component. In binary CF<sub>4</sub> + Ar, CHF<sub>3</sub> + Ar and C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> + Ar gas mixtures, and increase in Ar fraction a) causes sufficient changes in electron temperature and plasma density (due to changes in both electron energy loss balance and total ionization rate); b) increases the ion bombardment intensity (due to increasing ion flux); and c) provides the slower-than-proportional decrease in F atom density. The last phenomenon is due to either an increase in dissociation frequencies for CF<sub>x</sub> species (in the case of CF<sub>4</sub> + Ar plasma) or a decrease in F atom loss frequencies (in the case of CHF<sub>3</sub> + Ar and C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> + Ar plasmas). In CF<sub>4</sub> + O<sub>2</sub>/Ar, CHF<sub>3</sub> + O<sub>2</sub>/Ar and C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> + O<sub>2</sub>/Ar gas mixtures, the substitution of Ar for O<sub>2</sub> causes similar changes in electrons- and ions-related plasma parameters, always reduces densities of polymerizing radicals and exhibit the specific influence on kinetics of F atoms. That is why even formally similar increasing tendencies for F atom densities in CF<sub>4</sub> + O<sub>2</sub>/Ar and CHF<sub>3</sub> + O<sub>2</sub>/Ar plasmas results from different reaction mechanisms.

It was demonstrated that, in spite of the domination of chemical etching mechanisms, etching rates of silicon-based materials do not exactly follow the behavior of F atom flux. This fact points out on the process-condition-dependent effective reaction probability for F atoms. In particular, non-monotonic etching rates as functions of gas mixing ratios may result from monotonic but opposite changes in F atoms flux and effective reaction probability. The analysis of correlations between effective reaction probability and fluxes (or flux-to-flux ratios) of plasma active species allowed one to suggest the limiting stage of the etching process. Depending on gas system, this may be the ion-stimulated desorption of reaction products, the transport of F atoms through thick polymer film or heterogeneous reactions with a participation of oxygen atoms under the condition of thin polymer film. The most of model-predicted results were found to be in good agreement with published experimental data on etching and polymerization kinetics in various fluorocarbon-based plasmas.



## Модифицирование полиэтилентерефталата в низкотемпературной плазме для использования в медицине и биологии

Modification of Polyethylene Terephthalate by Low-Temperature Plasma for Use in Medicine and Biology

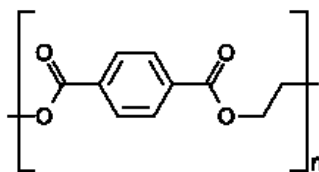
Гильман А.Б., Пискарев М.С., Кузнецов А.А.

*Gilman A.B., Piskarev M.S., Kuznetsov A.A.*

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,  
117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70, E-mail: [plasma@ispm.ru](mailto:plasma@ispm.ru), [mikhailpiskarev@gmail.com](mailto:mikhailpiskarev@gmail.com)*

Для использования в медицине и биологии полимерные материалы должны быть биосовместимыми, не вызывать побочных клинических проявлений и индуцировать клеточный или тканевый ответ, необходимый для достижения терапевтического эффекта. В настоящее время полимеры, пригодные для использования в медицине и биологии, получают как путем синтеза новых материалов, так и модифицируя уже существующие с помощью различных химических и физических методов. Одним из наиболее эффективных и технологичных методов модифицирования является воздействие низкотемпературной плазмы [1]. Преимущество данного подхода состоит в его эффективности и экологичности, он позволяет исключить жидкостные методы обработки, связанные с использованием химических реагентов. Толщина модифицированного слоя при этом составляет, как правило, до нескольких десятков нанометров. В настоящее время в мировой практике для модифицирования большого размера полимерных пленок и ткани, а также волокон и порошков в плазме используют промышленные установки [1, 2].

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) – полиэфир терефталевой кислоты и этиленгликоля, структурная формула которого приведена ниже.



Полимер характеризуется химической и гидролитической стойкостью к воздействию водяного пара, пластичностью, обладает высокой механической прочностью, стоек к истиранию, термодеструкция ПЭТФ происходит в температурном диапазоне 290–310°C. Нами было показано, что воздействие разряда постоянного тока приводит к существенной гидрофилизации поверхности полимера, а толщина модифицированного слоя составляет  $\leq 20$  нм [3].

В России ПЭТФ используют, в основном, для изготовления емкостей различного вида и назначения (в первую очередь, пластиковых бутылок) и в меньшей степени для переработки в волокна, пленки и другие изделия. В мировой практике большая часть ПЭТФ идет на производство нитей, волокон, пленок и «нетканки», в последнее время полимер все чаще используют в медицине и биологии. В этой связи поверхность ПЭТФ для ряда медицинских применений необходимо модифицировать таким образом, чтобы обеспечить адгезию клеток, отсутствие неблагоприятных реакций и адсорбции белков крови. Кроме того, в зависимости от назначения имплантата желательны такие характеристики как устойчивость к окислению, прочность и гибкость.

Для модифицирования поверхности ПЭТФ в низкотемпературной плазме применяют различные типы газовых разрядов: разряды пониженного давления – высокочастотный (ВЧ) разряд (13.56 и 27.12 МГц), микроволновый (СВЧ) разряд (2.45 ГГц), разряд постоянного тока (ПТР) и диэлектрический барьерный разряд (БР), последний, в основном, при атмосферном давлении. В научных исследованиях используют, как правило, лабораторные установки, а в промышленности такие установки как ВЧ - Edwards E306A, HD-1, Technics 800-11, Anatech SP 100, SurFx Atomflo™ 400L, СВЧ – Plaslan 500, ASTEX и др., установки БР – APJet Inc., Coating Star, APPJ Plasmatreated, а при модифицировании рулонных материалов – Coating System [4].

Известно также использование для модифицирования поверхности полимера облучения лазером, например, ArF-экимерным лазером ( $\lambda=193$  нм, Lambda Physik Compex) и Nd:YAG лазером (облучение пульсирующим вакуумным ультрафиолетовым излучением).

Исследования модифицированной поверхности ПЭТФ проводят различными современными физико-химическими методами – изучают изменение контактных свойств поверхности (гидрофильность) с помощью измерения краевых углов смачивания по полярной и неполярной жидкостям и расчетом полной поверхностной энергии, ее полярного и дисперсионного компонентов;

изменения химического состава и химической структуры методами рентгенофотоэлектронной (РФЭС) и Фурье-ИК-спектроскопии; изменения морфологии поверхности методами атомно-силовой микроскопии, профилометрии и сканирующей электронной микроскопии. Изучают также изменение адгезионных свойств и влагопоглощения модифицированного полимера.

Одним из наиболее важных результатов процесса модифицирования поверхности ПЭТФ является существенное увеличение гидрофильности, обеспечивающее рост адгезии и пролиферации клеток на поверхности полимера. Величина краевого угла смачивания по воде ( $\theta_w$ ) для исходного полимера в зависимости от метода получения изучаемых образцов (пленок, волокон, ткани и т.п.) составляет  $72^\circ - 87^\circ$ , тогда как в результате обработки в плазме  $\theta_w$  в зависимости от условий может уменьшаться до практически полного растекания и сохраняться в пределах гидрофильности в течение длительного времени. Методами РФЭС и ИК-МНПВО показано увеличение на поверхности полимера количества кислород- и азотсодержащих групп, таких как C–O и O=C–O, а также появление групп C–N и O=C–NH<sub>2</sub>.

Воздействие плазмы вызывает значительные изменения морфологии поверхности ПЭТФ, как правило, наблюдается значительное увеличение шероховатости по сравнению с исходными значениями.

Модифицирование ПЭТФ под воздействием низкотемпературной плазмы дает новые возможности для использования полимера в медицине и биологии, существенно изменяя его биосовместимость. Одним из наиболее важных результатов является улучшение гемосовместимости полимера для применения в качестве сосудистых имплантатов [5]. После воздействия плазмы ПЭТФ приобретает также такое важное качество как антибактериальная устойчивость к грамположительным (*S. aureus*) и грамотрицательным (*E. coli*) бактериям [6]. Модифицирование пленок улучшает также адсорбцию белков и аминокислот на поверхности полимера, что благотворно влияет на адгезию и на 25% увеличивает пролиферацию эпителиальных клеток молочной железы человека [7]. Обработка в плазме заметно ускоряет рост и пролиферацию различных клеток, в том числе фибробластов – клеток соединительной ткани организма, синтезирующих внеклеточный матрикс и обеспечивающих механическую поддержку клеток и транспорт химических веществ, что особенно важно для заживления ран [8].

Модифицирование ПЭТФ путем прививки в плазме тонкого слоя полиакриловой кислоты с последующей иммобилизацией хитозана или о-карбоксиметилхитозана обеспечивает адсорбцию и рост клеток гладких мышц, пролиферация которых приводит к образованию цитоскелета [9].

Модифицирование образцов ПЭТФ путем полимеризация аллиламина в СВЧ-разряде с использованием в качестве газа-носителя Ag с образованием на поверхности аминогрупп, обеспечивает *in vitro* совместимость с фибробластами человека и многократно увеличивает их метаболическую активность [10].

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации тема № 0086-2019-0007 и гранта РФФИ (№18-32-00901).

### Библиографический список

1. Weltmann K.-D., Kolb J.F., Holub M., Uhrlandt D., Šimek M., Ostrikov K., Hamaguchi S., Cvelbar U., Černák M., Locke B., Fridman A., Favia P., Becker K. // *Plasma Proc. Polym.* **2019**. V. 16. № 1. 1800118
2. *Plasma Science and Technology - Progress in Physical States and Chemical Reactions.* / Ed. by Mieno T. InTech Pbs. **2016**. 574 p.
3. Пискарев М.С., Скрылева Е.А., Сенатулин Б.Р., Гильман А. Б., Кузнецов А. А. // *Химия высоких энергий*. **2020**. Т. 54. № 4. С. 325.
4. Kerkeni A., Behary N., Dhulster P., Chihib N.E., Perwuelz A. // *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**. V. 129. № 2. P. 866.
5. Vesel A., Recek N., Motaln H., Mozetic M. // *Plasma*. **2017**. V. 1. P. 2.
6. Chen Y.-H., Hsu C.-C., He J.-L. // *Surf. Coat. Techn.* **2013**. V. 232. P. 868.
7. Jaganjac M., Vesel A., Milkovic L., Recek N., Kolar M., Zarkovic N., Latiff A., Kleinschek K-S., Mozetic M. // *J. Biomed. Mater. Res. Part A*. **2014**. V. 102. № 7. P. 2305
8. Savoji H., Lerouge S., Ajji A., Wertheimer M.R. // *Plasma Proc. Polym.* **2015**. V. 12. № 4. P. 314.
9. Zhu A-P., Zhao F., Fang N. // *J. Biomed. Mater. Res. Part A*. **2008**. V. 86A. № 2. P. 467.
10. Hamerli P., Weigel Th., Groth Th., Paul D. // *Biomaterials*. **2003**. V. 24. P. 3989.

## Эффекты формирования высокоаспектных Si структур при травлении в хлорсодержащей плазме

Effects of the formation of high-aspect ratio Si structures upon etching in a chlorine-containing plasma

Амиров И.И., Изюмов М.О., Мазалецкий Л.

*Amirov I.I., Izumov M.O.*

Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН  
150007, г. Ярославль, ул. Университетская, 21, e-mail: ildamirov@yandex.ru

The reasons for the appearance of various effects (microtrench, bowing effects and the appearance of tortuous grooves) arising during etching of Si in a chlorine-containing plasma are considered.

Плазменные процессы травления микро- и наноструктур в кремнии в хлорсодержащей плазме широко используются в технологии нанoeлектроники [1]. В таких процессах наблюдаются различные эффекты искажения профиля канавочных структур, такие как возникновение углублений на краю дна канавочных или столбчатых структур, уширение или сужение канавки, а также возникновение извилистых канавок при травлении глубоких канавок с высоким аспектным отношением [2]. В работе рассматриваются механизмы возникновения и проявления этих эффектов в зависимости от энергии ионов и состава плазмы. Эксперименты проводили в реакторе хлорсодержащей  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  плазмы ВЧ индукционного разряда. Образцами служили окисленные пластинки Si со сформированными в слое  $\text{SiO}_2$  маской в виде набора канавок шириной от 3 до 0.2 мкм. Они устанавливались на ВЧ электроде, на который для управления энергией падающих ионов подавали ВЧ мощность смещения. При этом на электроде возникал потенциал смещения, который определял энергию бомбардирующих ионов. Профиль травления канавочных структур определяли с использованием сканирующего электронного микроскопа. Скорость травления Si определяли лазерно-интерференционным методом. Она линейно увеличивалась с увеличением энергии при разном содержании аргона в смеси  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$ . В плазме 60% $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  она возрастала с 1.5 до 3.3 нм/с при увеличении энергии ионов от 50 до 200 эВ. В экспериментах возникновение углублений на краю дна широких канавок наблюдалось во всем диапазоне энергий ионов. Глубина углублений была больше при высокой энергии ионов, а их ширина была меньше. С уменьшением ширины с 0.4 до 0.2 мкм краевые углубления сливались, происходило заострение канавки. Этот эффект обусловлен влиянием дополнительным потоком отраженных от стенок канавки ионов  $\text{Cl}^+$ ,  $\text{Cl}_2^+$ , которые падая на дно канавки в виде радикалов ускоряли травление Si. В этом случае наблюдался обратный апертурный эффект, когда глубина травления узких канавок была больше, чем широких. При травлении высокоаспектных канавок ( $A>5$ ) на определенной глубине канавки возникал эффект уширения канавки (bowing effect). Извилистые высокоаспектные ( $A\sim 10$ ) канавки возникали, когда травление проводилось с неоднократным изменением ВЧ смещения. Такой твист-эффект впервые наблюдался экспериментально. Возможность его возникновения была показана при моделировании травления высокоаспектных ( $A>20$ ) канавок [2, 3]. Твист-эффект объяснялся отклонением траектории движения ионов в результате зарядки пассивированных продуктами травления  $\text{SiCl}_x$  стенок канавки [2], а также отклонением движения ионов в результате их столкновения с не гладкой поверхностью стенок канавок [3]. Случайные неоднородности на стенках могли образовываться в результате высокого коэффициента прилипания к ним продуктов травления  $\text{SiCl}_x$ . Эффект переосаждения продуктов травления на боковые стенки проявлялся в сужении канавки вблизи ее вершины. В наших экспериментах причиной возникновения извилистых канавок являлись неоднородности - выступы и углубления на диэлектрических стенках канавках, которые образовывались в случае проведения процесса с переменным смещением.

Работа выполнена в рамках государственного задания Ярославского филиала Физико-технологического института имени К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № 0066-2019-0002.

### Библиографический список

1. Donnelly V.M., Kornblit A // *J. Vac. Sci. Technol. A*. **2013**. Vol. 31. P. 050825-1.
2. Wang M., Kushner M. J. // *J. Appl. Phys.* **2010**. Vol. 107, P. 023309.
3. Шумилов А.С., Амиров И.И., Лукичев В.Ф. // *Микроэлектроника*. **2017**. Т. 46. С. 323–331.

## Термодинамический анализ пиролиза этанола при синтезе углеродных наноструктур в плазменных струях постоянного тока: влияние типа плазмообразующего газа

Thermodynamic analysis of ethanol pyrolysis via the synthesis of carbon nanostructures in DC plasma jets: the effect of the plasma-forming gas

Шавелкина М.Б., Иванов П.П., Амиров Р.Х.

*Shavelkina M.B., Ivanov P.P., Amirov R.Kh.*

*Объединенный институт высоких температур Российской академии наук  
125412, г Москва, ул. Ижорская, д.13, стр.2, E-mail: mshavelkina@gmail.com*

An experimental and numerical study of the process of the synthesis carbon nanotubes and graphene by pyrolysis of ethanol using a DC plasma torch with vortex stabilization of the plasma jet has been carried out. It was found that the type of plasma-forming gas affects the composition of the gas precursors of solid carbon in the nucleation region and its properties.

Известно, что при разложении этанола в плазме микроволнового разряда [1] и в электрической дуге [2] формируется графен, содержащий на поверхности кислородные группы (эпоксидные, гидроксильные, карбонильные и карбоксильные) [3]. Модифицированный, таким образом, графен лишь частично теряет эти группы при нагреве, интенсивном освещении или при действии химических восстановителей, что расширяет области его применения. Несмотря на значительные успехи в развитии методов получения графена и окисленного графена, достигнутые в последние годы, создание масштабируемой технологии их получения по-прежнему остается нерешенной задачей. Наиболее простым способом создания эффективной технологии является применение плазматронов постоянного тока [4].

Серией экспериментов нами была показана возможность введения жидкого спирта в разрядный промежуток плазматрона постоянного тока с вихревой стабилизацией плазменной струи при давлении в реакторе от 100 до 710 Торр. В качестве плазмообразующих газов использовались: гелий, азот и аргон. Методами электронной микроскопии установлено, что в зависимости от типа плазмообразующего газа пиролитическим продуктом может быть графен, углеродные нанотрубки, или даже гибрид из них. Исследования термической стабильности образцов показали, что потери массы углеродных нанотрубок при нагреве вплоть до 1300 К не превышают 5 масс%, а графена – 20 масс%. Проведенный теоретический анализ условий синтеза углеродных наноструктур в предположении локального термодинамического равновесия показал [5], что в зависимости от типа плазмообразующего газа изменяется температура начала конденсации твердого углерода: в плазменных струях гелия она составляет 2900-2950 К, для аргона - 29080-3010 К и азота - 2240-2250 К. В среде гелия и аргона значения достаточно близки и им соответствуют состав газовой фазы, в которой основными компонентами являются Н и Н<sub>2</sub>, СО и СООН, и с меньшей концентрацией присутствуют радикалы ОН и НСО+. В составе плазмы азота дополнительно присутствуют в больших концентрациях цианополиины, благодаря которым процесс перестройки газовых компонент начинается при низкой температуре, которая, видимо, недостаточна для формирования УНТ. Исследована эволюция среды в плазменных струях состава Ar/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, He/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O и N<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O. Установлено, что именно комбинация Н и О влияет на состав газовых предшественников конкретных углеродных наноструктур,

### Библиографический список

1. Dato A. // *Journal of Materials Research*. **2019**. V. 24. P. 214.
2. Kim J., Heo S. B., Gu G. H., Suh J. S. // *Nanotechnology*. **2010**. V. 21. P. 095601.
3. Singh V., Joung D., Zhai L. // *Proress in Material Science*. **2011**. V. 56. P. 1178.
4. Пархоменко В.Д., Полак Л.С., Сорока П.И., Цыбулев П.Н., Мельников В.И., Гуськов А.Ф. Процессы и аппараты плазмохимической технологии. Киев: "Вища школа", 1979.  
Shavelkina M. B., Ivanov P. P., Bocharov A. N., Amirov R. Kh. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2019**. V.52. Issue 49. P. 495202.

## Preparation of the optically active nanofluids of metals using a magnetron sputter-based gas aggregation cluster source

Nikitin D.<sup>1</sup>, Pleskunov P.<sup>1</sup>, Tafiichuk R.<sup>1</sup>, Biliak K.<sup>1</sup>, Protsak M.<sup>1</sup>, Hanuš J.<sup>1</sup>, Košutova T.<sup>2</sup>, Dopita M.<sup>2</sup>, Cieslar M.<sup>1</sup>, Popelář T.<sup>3</sup>, Ondič L.<sup>3</sup>, Varga M.<sup>3</sup>, Choukourov A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Macromolecular Physics, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University V Holešovičkách 2, 18000, Prague, Czech Republic, E-mail: daniil\_nikitin@kmf.troja.mff.cuni.cz

<sup>2</sup> Department of Condensed Matter Physics, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, Ke Karlovu 5, 12116, Prague, Czech Republic

<sup>3</sup> Institute of Physics of the Czech Academy of Sciences  
Na Slovance 1999/2, 182 00, Prague, Czech Republic

The chemical synthesis of colloidal solutions of metal nanoparticles (NPs) is typically a multi-step and time-consuming process requiring the utilization of several reagents. Moreover, the stability of as-synthesized solutions is not high and should be improved by introducing additional anticoagulants. Therefore, the search for alternative approaches for the production of nanofluids is of current interest to the scientific community.

In 1996, the magnetron sputtering of metals on the surface of silicon oil was reported for the first time, providing evidence of the NP formation [1]. The main requirement imposed onto a liquid substrate is that it possesses a sufficiently low vapor pressure to provide compatibility with a vacuum. In such a process, metal atoms arrive onto a liquid surface, diffuse over it and self-organize into NPs. Numerous papers describing the sputter-based synthesis of metal nanoparticles in ionic liquids [2, 3], vegetable oils [4], and liquid polymers [5, 6] were published in the last 20 years. A sputter-based gas aggregation cluster source (GAS) may offer an alternative to conventional magnetron sputtering. In such an approach, metal NPs are formed in the gas phase of a separate vacuum chamber and then directed onto the liquid substrate, avoiding atomic fluxes.

In this contribution, Cu, Ag, and Au NPs were synthesized using a GAS and then deposited into liquid poly(ethylene glycol) (PEG, 400 g/ml, vapor pressure  $< 10^{-3}$  Pa). We prepared the nanofluids with a different mass concentration of NPs controlled by the deposition time and reaching tens of mg/ml. UV-Vis spectroscopy and liquid cell Small/Wide Angle X-ray Scattering (SAXS and WAXS) were the primary tools chosen to analyze the optical properties and the size distribution of the NPs. The NPs were also analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). All nanofluids showed Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) with peak positions corresponding to a type of metal NPs. Moreover, the Cu NPs demonstrated the photoluminescence activity in the solution. After an initial stabilization period, the nanofluids showed the perfect stability for months of storage that can be associated with limited diffusion in a viscous medium. The application of GAS opens up opportunities for the preparation of more complex nanofluids containing alloy, core-shell, or Janus NPs.

### Acknowledgments

The work was supported via the grant GACR 21-12828S from the Czech Science Foundation.

### References

1. Ye G., Zhang Q., Feng C., Ge H., Jiao Z. // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, **1996**. V. 54 P. 14754.
2. Torimoto T., Okazaki K., Kiyama T., Hirahara K., Tanaka N., Kuwabata S. // *Appl. Phys. Lett.*, **2006**. V. 89.
3. Ishida Y., Nakabayashi R., Matsubara M., Yonezawa T. // *New J. Chem.*, **2015**. V. 39, P. 4227.
4. Sergievskaya A., O'Reilly A., Chauvin A., Veselý J., Panepinto A., De Winter J., Cornil D., Cornil J., Konstantinidis S. // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **2021**. V. 615, P. 126286.
5. Carette X., Debièvre B., Cornil D., Cornil J., Leclère P., Maes B., Gautier N., Gautron E., El Mel A. A., Raquez J. M., Konstantinidis S. // *J. Phys. Chem. C*, **2018**. V. 122, P. 26605.
6. Chauvin A., Sergievskaya A., El Mel A. A., Fucikova A., Antunes Corra C., Vesely J., Duverger-Nédellec E., Cornil D., Cornil J., Tessier P. Y., Dopita M., Konstantinidis S. // *Nanotechnology*, **2020**. V. 31.

## **Streamer discharges on/in dielectric and conductive liquids**

**Akishev Yu. S.**

*SRC RF TRINITI, Moscow, Troitsk, Pushkovikh street, vladenie 12*

*NRNU MEPHI, Moscow, Kashirskoe avenue, 31*

*akishev@triniti.ru*

Atmospheric pressure plasma-liquid systems forming non-equilibrium non-thermal plasma above/on liquids are widely used for liquid treatment. In such systems, gaseous plasma enriches a liquid by numerous reactive species (atoms, radicals, excited atoms and molecules, charged particles, and UV photons) which are able to intensify or initiate the wanted biochemical processes in the liquid. Plasma treatment of liquid is an environmentally friendly process. Therefore, plasma methods can be a serious competitive alternative to the traditional biochemical methods using, as a rule, different toxic additives, or generating toxic or harmful byproducts. This is why the plasma methods are of great interest to many scientific, technological, and biomedical applications, civil engineering, environmental protection, etc.

By now, various approaches have been developed for the plasma activation of liquids.

Many plasma-liquid systems are based on the use of transient streamer discharges which are generated above/on the liquid to be treated. These discharges exhibit themselves in a form of numerous short-living and bright thin current filaments (called streamers) chaotically spreading on the water. In contrast to volume streamers, surface streamers closely contact a liquid. Due to that, the reactive plasma species generated by surface streamers can be quickly transferred into the liquid. The possibility in creation of the streamer discharges above/on liquids and plasma parameters in the formed streamers significantly depend on the liquid conductivity. This report presents a short review of some methods used for the streamers formation above/on the dielectric and conductive liquids.

## **Магистерская программа «Пучково-плазменные системы и плазмохимические технологии»: опыт разработки и внедрения в учебный процесс для студентов из дальнего зарубежья**

Master's program "Beam-plasma systems and Plasma-Chemical Technologies": experience of development and implementation in the educational process for foreign students

**Васильев М.Н., Васильева Т.М.**

*Vasiliev M.N., Vasilieva T.M.*

*Московский физико-технический институт*

*141700, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9, E-mail: vasiliev.mn@mipt.ru*

This interdisciplinary program "Beam-Plasma Systems and Plasma Chemical Technologies" is targeted at students who plan to deal with fundamental and applied researches in plasma physics and plasma chemistry associated with advanced industrial, aerospace and environmental technologies. Students of the Program will not only acquire the knowledge in plasma sciences but also gain practical skills in beam-plasma system development, operation, maintenance as well as their applications for materials processing and "green" chemical technologies, plasma medicine and agriculture, resource-saving technologies and wastes recycling.

Электронно-пучковая плазма и ее приложения в производственных и аэрокосмических технологиях являются предметом двухгодичной магистерской программы «Пучково-плазменные системы и плазмохимические технологии» [1], которая впервые была включена в учебный план Московского физико-технического института в 2015 году. Программа ориентирована на студентов из дальнего зарубежья и реализуется в двух версиях: русскоязычной и англоязычной, ежегодный набор на каждую из которых 4-5 человек. Кроме обязательных общеобразовательных дисциплин, предусмотренных Государственным образовательным стандартом магистратуры, в программу включены следующие фундаментальные и специальные дисциплины.

- Физика и химия плазмы;
- Взаимодействие электронных пучков и электронно-пучковой плазмы с веществом;
- Плазмотехнические системы, анализ и моделирование пучково-плазменных систем;
- Пучково-плазменные системы и технологии: производственные и аэрокосмические приложения.

Программа предусматривает выполнение студентами индивидуальных и групповых проектов под руководством преподавателей и научных сотрудников лабораторий «Пучково-плазменных систем и технологий» и «Физики активных сред и систем» МФТИ. Основное содержание этих проектов - физические и вычислительные эксперименты с выраженной прикладной ориентацией в следующих областях:

- Ресурсосберегающие производственные технологии (Resource-saving technologies);
- Обработка/переработка биомассы, промышленных и коммунальных отходов (Wastes recycling);
- «Зеленая» химия (Green chemistry);
- Плазменная медицина (Plasma medicine);
- Некаربонная энергетика.

Перечисленные научно-технологические направления лежат в русле сложившихся мировых трендов на повышение качества жизни населения за счет ресурсосбережения и снижения техногенного и антропогенного воздействия на окружающую среду.

Для выполнения групповых проектов формируются команды, в которые, кроме студентов из дальнего зарубежья, входят и российские студенты. Опыт показал, что научная работа в составе интернациональных коллективов весьма продуктивна, поскольку позволяет обмениваться знаниями и практическими навыками, ранее накопленными студентами в бакалавриатах зарубежных университетов, во время стажировок и предшествующей работы (на программу часто поступают абитуриенты, имеющие значительный исследовательский, инженерный и организационный опыт).

### **Библиографический список**

1. Interdisciplinary program "Beam-Plasma Systems and Plasma Chemical Technologies":  
<https://eng.mipt.ru/programs/beam-plasma-systems-technologies/>

## **Plasma chemical etching and modification of polymer materials in industry**

**Smirnov S.A.**

*Ivanovo State University of Chemistry and Technology  
Sheremetevskiy av., 7, Ivanovo, 153000, Russia, E-mail: sas@isuct.ru*

Nonequilibrium plasma is a unique tool for modification the surface properties of materials and products in contact with plasma. To design and optimize the physico-chemical and technological effects of plasma action on materials, it is necessary to build models based on the joint solution of the Boltzmann equation, the equations of vibrational and chemical kinetics, taking into account the feedbacks between the physical parameters of the plasma and heterogeneous processes occurring on its bounding surface.

When building a model of such a system, it is necessary to take into account:

1) The influence of the properties of the surface (or virtual wall) limiting the discharge on the discharge parameters (different probabilities of heterogeneous recombination of the main active particles of nonequilibrium plasma on the surface of various materials).

2) The effect on the properties of the plasma of the processes of transfer of components from the boundary (including heterogeneous), limiting the discharge to its volume. One of the characteristic examples of the influence of heterogeneous physicochemical processes on the electrophysical parameters of a low-temperature plasma is the transfer of liquid cathode particles in plasma-solution systems. Discharge with a liquid cathode implies the presence of electron emission and heavy particles from the electrolyte solution. The process of transferring solvent molecules and dissolved substances from the liquid cathode to the plasma zone leads to a change in the electric field strength, the temperature of the neutral particals, and the concentration of the main plasma components. For example, the transfer of water molecules leads to an increase in the reduced electric field strength compared to a gas micro-discharge of atmospheric pressure with metal electrodes (with other similar conditions of discharge excitation). Another typical example is the influence of the degree of loading of a plasma-chemical reactor on the electrophysical parameters of the discharge, and, consequently, the speed of the physical and chemical processes occurring. The processing of polymers in plasma is almost always accompanied by the formation of gaseous products. Their release changes the composition and properties of the plasma, and, as a result, the speeds of most physico-chemical processes. This feedback creates a nonlinear system with complex dynamic behavior.

This report presents experimental and calculated data for the plasma of oxygen, air, argon and mixtures of oxygen with argon and nitrogen acting on polyethylene, polypropylene, polyethylene terephthalate, polyimide, polycarbonate.



# Секция 1

## **КИНЕТИКА, ТЕРМОДИНАМИКА И МЕХАНИЗМЫ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

## Распад плазмы высоковольтного наносекундного разряда в водород- и углеводород-кислородных газовых смесях

Plasma decay of a high-voltage nanosecond discharge in hydrogen-and hydrocarbon-oxygen gas mixtures

**Александров Н.Л., Попов М.А., Кочетов И.В.\*, Стариковский А.Ю.\*\***

*Московский физико-технический институт*

*141700, г. Долгопрудный, Институтский пер. 9, 7, E-mail: nick\_aleksandrov@mail.ru*

*\*Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований,  
108840, г. Москва, г. Троицк, ул. Пушкиных, 12, E-mail: kochet@triniti.ru*

*\*\*Принстонский университет,  
NJ 08544-5263, Princeton, 40 Olden St., E-mail: astariko@princeton.edu*

Одним из перспективных направлений использования плазмы газового разряда является стимулированное плазмой воспламенение и горение топливно-воздушных смесей. Для этой задачи часто используется плазма высоковольтного наносекундного разряда. С помощью такой плазмы удается резко снизить время воспламенения топлива, сделать возможным воспламенение топлива и поддержание горения при температурах ниже температуры самовоспламенения и снизить количество вредных выбросов [1]. Для обоснования и прогнозирования величины этих эффектов требуется совместное численное решение уравнений плазмохимии и химической кинетики, содержащих константы скорости различных элементарных реакций.

В данной работе представлен обзор цикла экспериментальных и расчетно-теоретических работ по изучению механизма распада плазмы, создаваемой высоковольтным наносекундным импульсно-периодическим разрядом в стехиометрических газовых смесях  $H_2:O_2$  и углеводород: $O_2$ . Исследования проводились в условиях, когда энерговклад в одном разрядном импульсе был мал, менее 0.01 эВ на нейтральную частицу. При этом газовая смесь не нагревалась от импульса к импульсу. Но в ней благодаря взаимодействию энергичных электронов с молекулами в разрядной фазе нарабатывались химически активные частицы (атомы, радикалы и т.д.), которые инициировали химические реакции, приводящие к окислению топлива. В результате с ростом числа разрядных импульсов топливо и  $O_2$  превращались в  $CO_2$  и пары воды (в случае  $H_2$  – только в пары воды).

В работе экспериментально исследовалось влияние окисления топлива на скорость распада плазмы между импульсами разряда в диапазоне давлений 1-4 Торр и температур газа 300-600 К. В качестве топлива использовались этан, пропан и молекулярный водород. Высоковольтный наносекундный разряд повторялся с частотой 10 Гц и развивался в виде высокоскоростной волны ионизации, создающей за собой достаточно однородную неравновесную плазму. После каждого импульса с помощью СВЧ интерферометра регистрировалась динамика изменения концентрации электронов в послесвечении разряда. Исследования проводились также при наложении дополнительного слабого электрического поля, позволяющего нагревать электроны в послесвечении разряда. Показано, что скорость распада плазмы замедляется с уменьшением давления газа и с его нагревом, а также с нагревом электронов. Эти эффекты сильно зависят от степени окисления топлива.

Измерения сопровождалось численным моделированием распада плазмы, которое позволило объяснить наблюдаемые эффекты. Основным каналом распада плазмы в рассматриваемых условиях является диссоциативная рекомбинация электронов с положительными ионами. Скорость этого процесса существенно возрастает при образовании в процессе распада плазмы кластерных ионов. Эффективность их образования падает при уменьшении давления газа и его нагреве. Нагрев электронов сильно зависит от состава газовой смеси. Нарботка паров воды при окислении топлива приводит к значительному снижению эффективности нагрева электронов из-за аномально больших сечений упругого и неупругого рассеяния электронов на молекулах  $H_2O$ . В результате увеличиваются коэффициенты электрон-ионной рекомбинации и скорость распада плазмы.

### Библиографический список

1. Starikovskiy A., Aleksandrov N. // *Progress in Energy and Combustion Sciences* **2013**. Т. 39. С. 61.

## Механизм отклонений от закономерностей трехчастичной рекомбинации в плотной плазме аргона

The mechanism of deviations from the regularities of three-particle recombination in a dense argon plasma

Жовтянский В.А.<sup>1</sup>, Колесникова Э.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт газа НАН Украины

03113, г. Киев, ул. Дегтяревская, 39, E-mail: zhovt@ukr.net

<sup>2</sup>НТУУ «КПИ имени Игоря Сикорского»

An explanation is proposed for the phenomenon of deviations from the functional laws of three-particle recombination in a dense electric arc plasma of argon at an initial electron density of  $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

Исследовался распад импульсной электродуговой плазмы аргона, являющейся плотной в том смысле, что ее параметры достаточны для поддержания ЛТР-ЧЛТР в центральной части объема в существующих границах. Известно, что наблюдающиеся закономерности рекомбинационного распада такой плазмы даже на качественном уровне не соответствуют столкновительно-излучательной модели [1 (рис. 6.3)]. В последние десятилетия активно развивалось направление исследований рекомбинационных процессов, связанное с учетом роли микрополей в плазме при больших концентрациях электронов  $n_e$ , а также эффекты неидеальности, но они существенны только при  $n_e > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  [2].

За основу анализа взяты экспериментальные результаты [3] исследования распада плазмы аргона при начальных давлениях 65 – 650 Па в разрядной трубке диаметром 1,6 см в импульсном разряде амплитудой 6 кА длительностью 6 мкс. По относительной интенсивности совокупностей спектральных линий ArI и ArII, а также по их отношению для линий ArII 362,2 и ArI 360,6 нм с учетом отклонений от ЛТР [4] было определено, что температура частиц за время наблюдений незначительно (на уровне 5%) уменьшается, начиная от начальных значений 1,1 – 1,3 эВ. При этом концентрация электронов изменялась в пределах от  $6 \cdot 10^{16} - 2 \cdot 10^{16}$  до  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  как

$$-n_e^{-1} \frac{dn_e}{dt} = \alpha' n_e, \quad (1)$$

где  $\alpha' = \alpha n_e$ , если ввести характерное время трехчастичной рекомбинации  $\alpha = 5,4 \cdot 10^{-27} T_e^{-9/2}$  [1]. Очевидно, что этот процесс формально соответствует двухчастичному механизму рекомбинации.

Спектральные исследования дополнялись зондовыми, позволившими сделать заключения о свойствах пристеночной плазмы [5].

Полученную совокупность результатов можно объяснить сильным самопоглощением резонансного излучения. В этих условиях, с одной стороны, имеет место значительный рекомбинационный подогрев частиц плазмы, а с другой – скорость одних только столкновительных переходов с резонансных уровней недостаточна для замыкания потока рекомбинирующих электронов на основной уровень в энергетической структуре атома. Действительно, рекомбинационный поток электронов должен составлять  $dN_e/dt = \alpha' n_e^2 = 10^{19} \text{ cm}^{-3}/\text{с}$  при  $n_e = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  согласно (1) [1]. Однако предельное значение потока электронов на основной уровень с резонансного, заселенность которого  $n_r$  находится в равновесии с континуумом электронов, составляет только  $dN_e/dt = n_r \omega_{rg} = 1,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}/\text{с}$ , где  $\omega_{rg}$  – частота актов столкновительной дезактивации резонансных уровней (см. [6] с использованием сечения этих процессов из [7]), которые на порядок меньше. И только при  $n_e = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  они становятся равными.

Следовательно, в исследуемой области  $n_e$  рекомбинационный поток электронов в энергетической структуре атомов аргона лимитируется столкновительными переходами с резонансного уровня, что внешне соответствует двухчастичному механизму рекомбинации.

*Работа поддержана целевой программой научных исследований НАН Украины «Физика плазмы и плазменная электроника: фундаментальные исследования и применения», грант № 7-21.*

### Библиографический список

1. Л.М. Биберман, В.С. Воробьев, И.Т. Якубов. Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы (Наука, М., 1982).
2. О.А. Fedorovich, L.M. Voitenko, Probl. of At. Sci. and Techn. Ser.: Plasma Phys. 83, 201(2013).
3. В.А. Жовтянский, О.М. Новик, ЖТФ 59, 186 (1989).
4. В.А. Жовтянский, К.В. Нелеп, О.М. Новик, ЖПС 49, 400 (1988).
5. V.A. Zhovtyansky, E.P. Kolesnikova, Probl. of At. Sci. and Techn. Ser.: Plasma Phys. 83, 240 (2013).
6. В.А. Жовтянский, Изв. вузов. Химия и хим. технологии. 55 (вып 3), 4 (2012).
7. V.A. Zhovtyansky, O.V. Anisimova, Ukr. J. Phys. 59, 1155 (2014).

## Конверсия смеси метана с углекислым газом в синтез-газ в тлеющем разряде атмосферного давления

Conversion of the methane-carbon dioxide mixture into synthesis gas in atmospheric pressure glow discharge

Архипенко В.И., Вабищевич Е.Н., Кириллов А.А., Казак А.В., Симончик Л.В.,  
Томкович Н.В.

*Arkhipenko V.I., Vabishchevich A.M., Kirillov A.A., Kazak A.V., Simonchik L.V., Tomkavich M.U.*

*Институт физики НАН Беларуси,*

220072, г. Минск, проспект Независимости, 68-2, E-mail: [a.pavlova@ifanbel.bas-net.by](mailto:a.pavlova@ifanbel.bas-net.by)

Conversion of  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$  mixture into syngas in a DC atmospheric pressure glow discharge with a plasma cathode is investigated experimentally. Novel diagnostics based on the absorption infrared spectroscopy is developed and used to determine the syngas composition and the conversion parameters. The main components of syngas are hydrogen, carbon monoxide, carbon dioxide, methane.

Биогаз является перспективным возобновляемым источником энергии и важным компонентом для будущего энергоснабжения. Обычное использование биогаза – прямое сжигание для производства тепла и электричества. Однако тепловая ценность биогаза снижается из-за высокой концентрации углекислого газа в нем. Энергетически более эффективным использованием биогаза является преобразование биогаза перед сжиганием в синтез-газ ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) посредством риформинга. В лабораторных экспериментах риформинг биогаза, как правило, моделируется с помощью смеси  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ . Данная работа посвящена экспериментальному исследованию конверсии смеси  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  в соотношении 40/60 в плазме тлеющего разряда атмосферного давления.

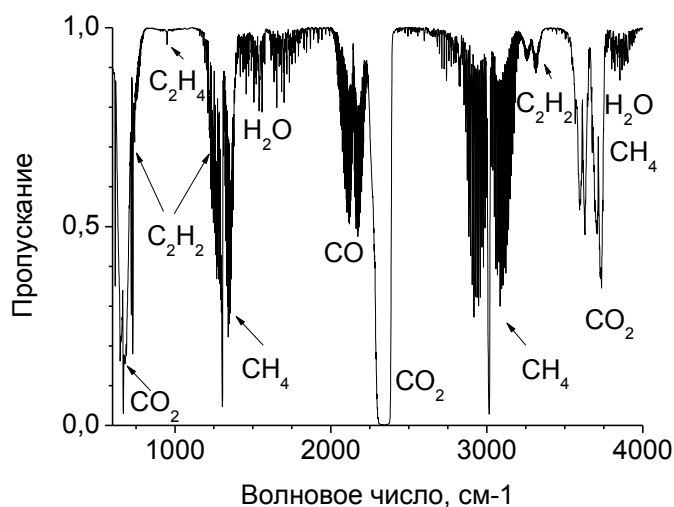


Рис. 1. Спектр пропускания продуктов конверсии газовой смеси 60%  $\text{CO}_2$  и 40%  $\text{CH}_4$

Плазмохимический реактор представлял собой трехсекционную цилиндрическую камеру с конфигурацией электродов катод-анод-анод [1]. В верхней секции камеры зажигался самостоятельный тлеющий разряд в углекислом газе, поток которого через отверстие в аноде выходил в нижнюю соосную секцию, в которой зажигался несамостоятельный разряд. Разряд в верхней секции играл роль плазменного катода для несамостоятельного тлеющего разряда. Смесь метана с углекислотой подавалась через третью секцию, которая находится вокруг центральной. Таким образом, плазмохимические процессы конверсии осуществлялись в центральной секции в плазме несамостоятельного тлеющего

разряда.

Диагностика продуктов конверсии осуществлялась с помощью методики, разработанной на основе ИК абсорбционной спектроскопии [2] и позволяющей определить мольные доли как ИК активных, так и ИК неактивных газовых компонент, и параметры конверсии (рис.1). Определенные мольные доли газовых компонент на выходе из реактора при вкладываемой в разряд суммарной мощности 300 Вт составляют  $[\text{CO}_2] = 36.8\%$ ,  $[\text{CH}_4] = 18.4\%$ ,  $[\text{CO}] = 17.5\%$ ,  $[\text{H}_2] = 25.5\%$ ,  $[\text{C}_2\text{H}_2] = 0.5\%$  и  $[\text{H}_2\text{O}] = 1.3\%$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (проект Ф20ГРМГ-002).

### Библиографический список

1. V.I. Arkhipenko [et al.]// *International Journal of Hydrogen Energy* – **2016**, V. 41. P. 18320 – 18328.
2. Arkhipenko VI, [et al.] // *J. Appl. Spectrosc.* – **2013**, V.80. P. 99-103.

## Влияние гетерогенных процессов на поведение концентрации молекул кислорода в тлеющем разряде

Influence of heterogeneous processes on the behavior of the concentration of oxygen molecules in a glow discharge

Бернацкий А.В.\*, Лагунов В.В.\*, Очкин В.Н.\*

*Bernatskiy A.V., Lagunov V.V., Ochkin V.N.*

\* Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук

119991, ГСП-1 Москва, Ленинский проспект, д.53, E-mail: lagunoww@yandex.ru

The behavior of the oxygen concentration in time in the positive column of a glow discharge was investigated with different additions to the initial He+O<sub>2</sub> mixture. The measurements were carried out by the method of diode laser spectroscopy with an external cavity using off-axis laser beam coupling. The differences in the dynamics of the concentrations of oxygen molecules in different gases are related to the processes of adsorption/desorption of O atoms on the walls of the discharge tube.

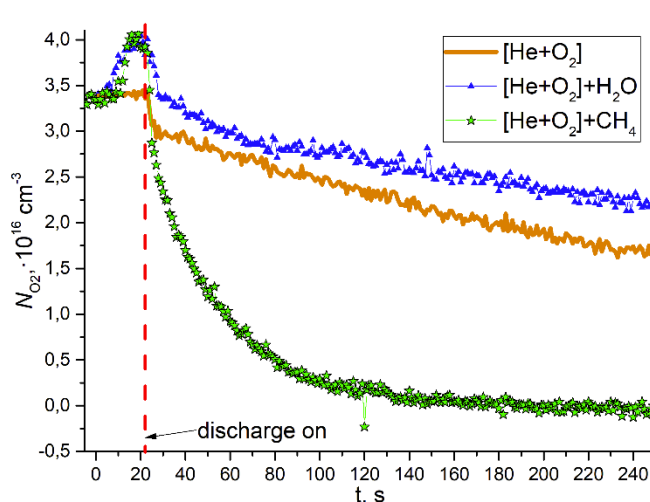
Исследована динамика концентрации кислорода в трубке с предварительно обработанными разрядом стенками и в положительном столбе тлеющего разряда в смеси He+O<sub>2</sub> ( $N_{\text{He}}^0=1.4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N_{\text{O}_2}^0=3.4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) с добавлением молекул воды и метана. Гелий вводился для стабилизации разряда. Измерения проводились методом диодной лазерной спектроскопии во внешнем резонаторе с неосевым вводом излучения. Концентрация определялась по поглощению O<sub>2</sub>(X<sup>3</sup>Σ - b<sup>3</sup>Σ) 764 нм, временное разрешение 1 с. Разряд зажигался в охлаждаемой водой кварцевой трубке с расстоянием 45 см между полусферическими электродами. Трубка находилась внутри оптического резонатора с зеркалами с отражениями 99,5%.

Последовательность эксперимента: 1) зажигался разряд в смеси He+O<sub>2</sub> в течение 5 минут; 2) проводилась откачка системы в течение 5 минут; 3) в трубку напускалась смесь He+O<sub>2</sub>; 4) в момент времени  $t = 0$  начинался напуск примесей – метана или паров воды до концентраций  $N_{\text{CH}_4}^0=1.1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  или  $N_{\text{H}_2\text{O}}^0=1.1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ; 5) после стабилизации концентрации O<sub>2</sub>, в момент времени  $t = 23 \text{ с}$  зажигался разряд. На рисунке показано поведение концентрации молекул на этапах 4) и 5). Ток разряда на этапе 5) составлял 4 мА.

Можно допустить, что на этапе 4) образовавшиеся на этапе 1) атомы О захватываются стенками и в процессе 4) вступают в реакции с частицами добавок. Более быстрое нарастание объемной плотности молекул O<sub>2</sub> при введении H<sub>2</sub>O, вероятно, объясняется наличием связанного в ней кислорода. Добавки метана инициирует более разветвленные гетерогенные реакции, частично связывающие адсорбированные атомы О.

Этим же можно объяснить и различные скорости распада O<sub>2</sub> после включения разряда после 23с на этапе 5). В то время, как связанный в H<sub>2</sub>O кислород стабилизирует его содержание в объеме за счет гетерогенных процессов, продукты распада CH<sub>4</sub> связывают его. Может играть роль и различие распределений электронов плазмы по энергиям при различном уровне содержания электроотрицательных частиц O, O<sub>2</sub>.

Работа выполнена за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 19-12-00310).



### Библиографический список

1. A.V. Bernatskiy, I.V. Kochetov, V.N. Ochkin // Plasma Physics Reports. 2020, V. 46, No. 9, P. 874-919. <https://doi.org/10.1134/S1063780X20090020>
2. A.V. Bernatskiy, I.V. Kochetov, V.N. Ochkin // Plasma Sources Science and Technology. 2019, V. 28, No. 10, 105002 (10pp). <https://doi.org/10.1088/1361-6595/ab4301>
3. A.V. Bernatskiy, V.V. Lagunov, V.N. Ochkin // Physics of Wave Phenomena. 2019, V. 27, No. 3, P. 165-177. <https://doi.org/10.3103/S1541308X19030014>

## Константа скорости разложения углекислого газа электронным ударом

The rate constant of decomposition of carbon dioxide by electron impact

**Лебедев Ю.А., Шахатов В.А.**

*Lebedev Yu.A., Shakhmatov V.A.*

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук*

119991, Москва, Ленинский просп., 29

*E-mail: [lebedev@ips.ac.ru](mailto:lebedev@ips.ac.ru)*

An analytical review of the theoretical methods and the known results of studies of the electron energy distribution (EEDF) function in gas discharges in pure carbon dioxide CO<sub>2</sub> and in mixtures containing CO<sub>2</sub> is performed. On the basis of a detailed analysis and generalization of the results of calculations obtained using various models for determining the EEDF, the dissociation rate constant of CO<sub>2</sub> by an electron impact in a direct current glow discharge at atmospheric pressure is found. The range of reduced electric field (from 55 Td to 100 Td) is established, in which the predominant mechanism of decomposition of the CO<sub>2</sub> molecule is collisions of molecules with electrons. An expression is obtained for calculating the rate constant of dissociation of CO<sub>2</sub> by an electron impact as a function of the reduced electric field. It is shown that, despite the same method of forming a self-consistent set of cross-sections, identical values of the fitting parameters can be obtained for different sets of cross-sections. This leads to ambiguity of the calculated values of the rate constants of the processes under electron impact.

Выполнен аналитический обзор методов расчета и известных результатов исследований энергетического спектра электронов в газовых разрядах в чистом углекислом газе CO<sub>2</sub> и в смесях, содержащих CO<sub>2</sub>. На основе детального анализа и обобщения результатов расчетов, полученных с использованием различных моделей определения энергетического спектра электронов, найдена константа скорости диссоциации CO<sub>2</sub> электронным ударом в газовом разряде постоянного тока атмосферного давления. Установлен диапазон значений приведенного электрического поля (от 55 Тд до 100 Тд), в котором преобладающим механизмом разложения молекулы CO<sub>2</sub> являются столкновения молекул с электронами. Получено выражение для вычисления константы скорости диссоциации CO<sub>2</sub> электронным ударом в зависимости от приведенного электрического поля. Показано, что, несмотря на одинаковый способ формирования самосогласованного набора сечений идентичные значения подгоночных параметров могут быть получены при различных наборах сечений. Это приводит к неоднозначности рассчитанных значений констант скоростей процессов при электронном ударе.

### Благодарности.

Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда № 17-73-30046 «Глубокая переработка углеводородного сырья: фундаментальные исследования как основа перспективных технологий».

## Влияние процесса ионизации на пространственную релаксацию средней энергии электронов в неоне в постоянном электрическом поле

The effect of the ionization process on the spatial relaxation of the average electron energy in neon in a constant electric field

Дятко Н.А.\*, Кочетов И.В.\*\*\*, Очкин В.Н.\*\*

\*ГНЦ РФ Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований  
108840, г. Москва, г. Троицк, ул. Пушкиных, вл. 12, E-mail: [dyatko@rinitit.ru](mailto:dyatko@rinitit.ru)

\*\*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,  
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, д. 53, E-mail: [ochkinvn@lebedev.ru](mailto:ochkinvn@lebedev.ru)

Исследованию пространственной релаксации функции распределения электронов по энергии (ФРЭЭ) и связанных с ней транспортных характеристик электронов в различных газах в постоянном электрическом поле посвящено большое число работ (см., например, ссылки в [1]). Показано, в частности, что для чистых инертных газов в определенном диапазоне значений напряженности электрического поля  $E$  зависимость средней энергии электронов от расстояния,  $u_m(z)$ , имеет вид затухающих колебаний. Заметим, что в большинстве расчетно-теоретических работ (в том числе и в [1]) исследования проводились без учета вторичных электронов, появляющихся в процессе ионизации. В работе [1] зависимости  $u_m(z)$ , рассчитанные методом Монте-Карло для различных инертных газов, аппроксимировались формулой  $u_m(z) = Ae^{-\frac{z}{L}} \sin(\frac{2\pi}{\Lambda} z + \varphi) + u_{ms}$ , и характерная длина релаксации средней энергии,  $L$ , определялась из показателя экспоненты,  $\exp(-z/L)$ , описывающей уменьшение амплитуды пространственных колебаний.

В настоящей работе зависимости  $u_m(z)$  и соответствующие значения  $L$  в неоне рассчитаны как без учета, так и с учетом образования вторичных электронов в процессе ионизации. Расчеты проводились методом Монте-Карло [1], источник электронов (в точке  $z = 0$ ) задавался изотропным с энергией электронов 4 эВ. Полагалось, что электрическое поле направлено вдоль отрицательного направления оси  $Z$ , т. е. дрейф электронов происходит в положительном направлении.

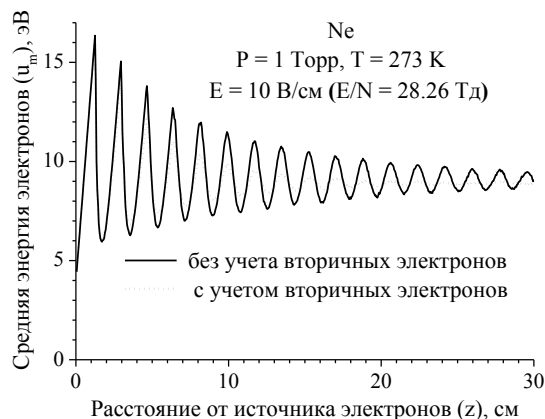


Рис. 1.

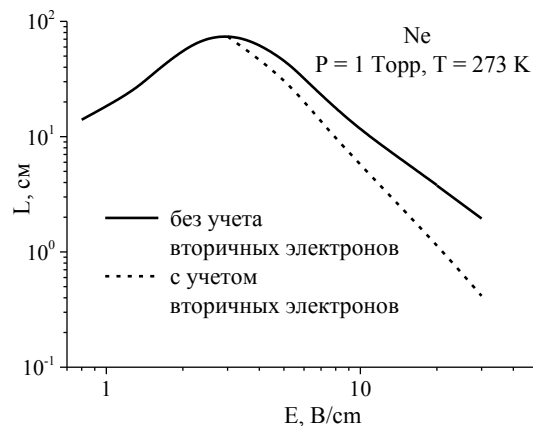


Рис. 2.

Характерные зависимости  $u_m(z)$ , рассчитанные для давления газа  $P = 1$  Торр, температуры  $T = 273$  К и напряженности электрического поля  $E = 10$  В/см, показаны на рис. 1. Как видно из рисунка, учет вторичных электронов приводит к уменьшению характерной длины релаксации средней энергии электронов. Зависимости  $L(E)$ , рассчитанные в широком диапазоне значений  $E$ , показаны на рис. 2. Согласно расчетам, в рассматриваемых условиях влияние вторичных электронов на характерную длину релаксации средней энергии становится заметным при  $E > 3$  В/см ( $E/N \approx 10$  Тд), и при  $E = 30$  В/см значение  $L$ , рассчитанное с учетом вторичных электронов, почти в пять раз меньше, чем рассчитанное без учета вторичных электронов. Заметим также, что в балансе энергии электронов, рассчитанном путем решения локального уравнения Больцмана для ФРЭЭ, доля энергии, идущая на ионизацию при  $E/N = 10$  Тд, составляет всего  $\sim 1\%$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта №19-02-00540а.

### Библиографический список

1. Dyatko N. A., Kochetov I. V. Ochkin V. N. // *Plasma Sources Sci. Technol.* **2020.** V. 29. 125007.



# Экспериментальное и расчетно-теоретическое исследование населенности метастабильных состояний атомов Хе в тлеющем разряде постоянного тока

Experimental and computational-theoretical study of the population of metastable states of Xe atoms in a DC glow discharge

Григорьян Г.М. \*, Демьянов А.В. \*\*, Дятко Н.А. \*\*, Кочетов И.В. \*\*

\*Санкт-Петербургский государственный университет, 198504, г. Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, 3, E-mail: [galgr2@rambler.ru](mailto:galgr2@rambler.ru)

\*\*ГНЦ РФ Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований 108840, г. Москва, г. Троицк, ул. Пушкиновых, вл. 12, E-mail: [kochet@rinitit.ru](mailto:kochet@rinitit.ru)

Проведены экспериментальные и расчетно-теоретические исследования параметров плазмы положительного столба тлеющего разряда в ксеноне. Эксперименты проводились с использованием отпаянной разрядной трубки из молибденового стекла с внутренним диаметром  $2R = 4$  см и плоскими торцами. Цилиндрические электроды, вынесенные в вертикальные отростки трубки, изготовлены из тантала. Длина зоны разряда составляла 56 см. Давление ксенона менялось в диапазоне  $P = 5$ –40 Торр, а ток разряда варьировался в пределах  $I = 5$ –50 мА. Измерена напряженность электрического поля,  $E$ , в положительном столбе разряда и населенность нижнего метастабильного состояния  $Xe(1s_5)$  на оси трубки. Экспериментальная установка и методы измерения подробно описаны в [1,2]. Расчетно-теоретические исследования выполнены в рамках разработанной 0-мерной кинетической модели разряда в ксеноне [2]. Модель позволяет самосогласованным образом рассчитать электрическое поле в положительном столбе диффузной формы разряда, ток разряда, концентрации электронов и ионов и населенности электронных уровней.

Результаты измерений (символы, соединенные линиями) и моделирования (жирные линии без символов) показаны на рис.1 (величины электрического поля) и рис. 2 (населенности  $Xe(1s_5)$ ).

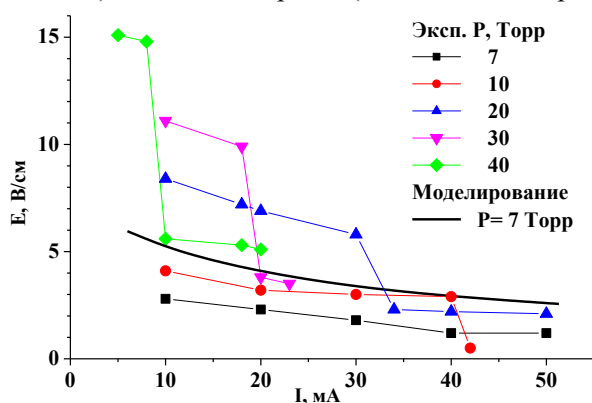


Рис. 1.

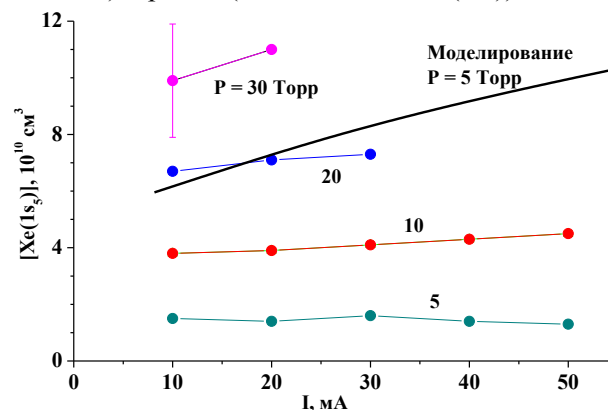


Рис. 2.

Как видно из рис. 1, при давлениях  $P \geq 10$  Торр наблюдается скачкообразный переход разряда из диффузной формы в контрагированную. Величина тока, при котором происходит переход уменьшается с ростом давления с 40 мА (при 10 Торр) до 10 мА (при 40 Торр). Измеренные населенности  $Xe(1s_5)$  увеличиваются с ростом давления и слабо меняются с ростом тока разряда. В настоящее время расчеты проведены только для давлений 5 Торр и 7 Торр, при которых нагрев газа в разряде относительно невелик. Для проведения расчетов при больших давлениях газа необходима модернизация численной модели, что и планируется сделать в ходе дальнейшей работы. Рассчитанная зависимость  $E(I)$  для  $P = 7$  Торр согласуется с экспериментальной по форме, но превышает ее приблизительно в два раза. Значения населенности  $Xe(1s_5)$ , рассчитанные для  $P = 7$  Торр также заметно превышают экспериментальные и, в отличие от экспериментальных, растут с ростом тока. Результаты дальнейших расчетно-теоретических исследований будут доложены на конференции.

Работа поддержана РФФИ, проект № 20-02-00270.

## Библиографический список

1. Григорьян Г. М., Дятко Н. А., Кочетов И. В. // *Физика плазмы*. **2018**. Т. 44. С. 1154.
2. Григорьян Г. М., Демьянов А. В., Дятко Н. А., Кочетов И. В. // *Физика плазмы*. **2021**. Т. 47. С. 562.



## Экспериментальное исследование начальной стадии зажигания СВЧ-разряда в жидких углеводородах

Experimental study of the initial stage of microwave discharge ignition in liquid hydrocarbons

<sup>1</sup>Лебедев Ю.А., <sup>1,2</sup>Крашевская Г.В., <sup>1</sup>Батукаев Т.С.

*Lebedev Yu.A., Krashevskaya G.V., Batukaev T.S.*

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 29, E-mail: [lebedev@ips.ac.ru](mailto:lebedev@ips.ac.ru)

<sup>2</sup>Национальный ядерный университет «МИФИ»

115409, Россия, Москва, Каширское шоссе, 31

Optical methods (spectrograph, high speed camera, photo diode) with time resolution were used to study initial stages of microwave discharge (2.45 GHz, 200-500 W) in liquid alkanes ( $C_nH_{2n+2}$ ). Petroleum solvent Nefras S2 80/120 (mixture of light hydrocarbons with boiling temperature ranged between 33 and 205°C) was used as representative of alkanes. The discharge was ignited in a liquid at the end of a molybdenum antenna at atmospheric pressure over liquid. The discharge radiation is a sequence of light pulses of different shapes and amplitudes, randomly distributed in time. The minimum pulse duration is 0.5 ms. At times of the order of 1 ms, the spectrum contains emission bands of the  $C_2$  molecule, the hydrogen line, and the  $C^+$  ion, and there is no continuum associated with the emission of the formed solid carbon-containing particles. In a number of cases, an anomalous spectrum of the  $C_2$  molecule was recorded, in which there no sequences are usually observed in discharges.

В последнее время интенсивно изучаются различные типы разрядов в жидкостях и в частности, микроволновые разряды. Микроволновые разряды существуют в газовом пузыре в жидкостях и менее изучены. Эти разряды обладают свойствами, которые отличают их от широко используемых разрядов постоянного, высокочастотного и высокого напряжения. Их можно использовать для производства водорода, покрытий, наночастиц и нанотрубок, очистки воды и т. д. Микроволновая плазма в жидкостях представляет собой чрезвычайно интересный объект для исследования, поскольку часто бывает неравновесной, неоднородной, с большими пространственными градиентами параметров. Плазма, как правило, нестационарная и существует в условиях постоянного обмена энергией и частицами с окружающей жидкой средой.

С помощью оптических методов с временным разрешением исследованы начальные стадии СВЧ-разряда в жидких алканах ( $C_nH_{2n+2}$ ) на примере нефраса. Разряд зажигался в жидкости на торце молибденовой антенны диаметром 2 мм с закругленным концом при падающей мощности 200-500 Вт. Показано, что разряд представляет собой совокупность импульсов излучения, распределенных произвольно во времени. Форма и длительность импульсов различны. Минимальная длительность импульса составляла 0,5 мс, что соответствует периоду существования газового пузыря с плазмой на конце антенны. Показано также, что в спектрах излучения, полученных на временах порядка 1 мс, помимо полос излучения молекулы  $C_2$  присутствуют также излучение линии водорода и линии излучения иона  $C^+$ . Это указывает на существенную роль электронного удара в плазменных процессах на коротких временах. Обнаружено аномальное излучение молекулы  $C_2$ , при котором отсутствуют секвенции, обычно наблюдаемые в спектрах излучения молекулы.

Первые результаты, полученные при исследовании начальных стадий возникновения СВЧ-разряда в жидких углеводородах, позволили не только выявить особенности протекания этой стадии разряда, но и поставить задачи по ее детальному изучению.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

## Plasma parameters and kinetics of plasma chemical processes in $C_4F_8 + Ar/O_2$ gas mixtures

Efremov A.M., Travkina D.S., Kwon K.-H.\*

*Ivanovo State University of Chemistry and Technology*

*Sheremetevskiy av., 7, Ivanovo, 153000, Russia, E-mail: efremov@isuct.ru*

*\*Korea University,*

*208 Seochang-Dong, Chochiwon, Korea, 339-800, E-mail: kwonkh@korea.ac.kr*

Recently, the silicon-based electronics still keeps the leading position in the worldwide production of various electronic devices. Since most of integrated devices have multi-layer structures, the corresponding device fabrication process needs the precision patterning of both silicon substrate and preliminary deposited  $SiO_2$  and  $Si_3N_4$  layers. The widely used patterning tool is the reactive-ion etching (RIE) method with fluorocarbon  $C_xF_y$  gases. In previous works, it was shown that fluorocarbons with  $y/x < 3$  (in particular,  $C_4F_8$ ) provide the deposition of CF-based polymer film on the treated surface. Though such film lowers absolute etching rates and causes etching residues, it also results in the highly-anisotropic etching of silicon as well as in higher  $SiO_2/Si$  and  $SiO_2/Si_3N_4$  etching selectivities. Therefore, the control of etching/polymerization balance is the mandatory condition for obtaining advanced processing characteristics and the overall device performance. The idea of this work was to combine experimental and theoretical approaches to study features of plasma chemistry in the  $C_4F_8 + Ar/O_2$  gas mixture. Main goals were 1) to investigate the effect of  $O_2/Ar$  mixing ratio on electro-physical plasma characteristics; 2) to analyze formation/decay kinetics for fluorine atoms and polymerizing radicals; and 3) to suggest features of RIE process.

Experimental part was performed in a planar inductively coupled plasma reactor [1]. The constant processing parameters were the total gas flow rate ( $q = 40$  sccm), gas pressure ( $p = 6$  mTorr), input power ( $W = 700$  W) and bias power ( $W_{dc} = 200$  W). The feed gas always contained 50%  $C_4F_8$  while the second half was composed by different amounts of Ar and  $O_2$ . Various  $O_2/Ar$  mixing ratios were adjusted by partial flow rates of corresponding gases within  $q = \text{const}$ . Plasma parameters were measured by the double Langmuir probe tool DLP2000 (Plasmat Inc). The zero-dimensional (global) plasma model provided data on densities and fluxes of plasma active species. Input model parameters were measured electron temperature and ion current density. Modeling algorithm, approaches and kinetic scheme (set of reactions with corresponding rate coefficients) were the same with Refs. [1, 2].

From plasma diagnostics, it was found that the substitution of Ar for  $O_2$  lowers electron temperature as well as reduces densities of electrons and positive ions. The first effect is due to an increase in electron energy losses for low-threshold excitations of both  $O_2$  itself and molecular products of plasma chemical reactions - CO,  $CO_2$ , FO, CFO and  $CF_2O$ . The second phenomenon is connected with decreasing ionization rate coefficients for neutral species and increasing densities of electronegative species.

Plasma modeling indicated that the gas phase in  $C_4F_8 + Ar$  plasma is mostly composed by fluorocarbon components  $CF_x$  ( $x = 1, 2, 3$ ) and  $C_2F_x$  ( $x = 3, 4$ ). The main source of F atoms is given by R1:  $CF_x + e \rightarrow CF_{x-1} + F + e$  for  $x = 1-3$  while their decay in addition to R2:  $F + F \rightarrow F_2$  and R3:  $F + CF_x \rightarrow CF_{x+1}$  is noticeably contributed by R4:  $C_2F_4 + F \rightarrow CF_2 + CF_3$ . The substitution of Ar for  $O_2$  reduces the efficiency of R1 (due to the simultaneous decrease in electron temperature and density) as well as initiates the decomposition of  $CF_x$  radicals through R5:  $CF_x + O \rightarrow CF_{x-1}O + F$ . At the same time, R5 does not work as an effective source of F atoms. The reason is the fast loss of  $O_2$  molecules in R6:  $CF + O_2 \rightarrow CFO + O$  and R7:  $C + O_2 \rightarrow CO + O$  that limits the formation of O atoms through R8:  $O_2 + e \rightarrow O + O + e$ . As a result, the rate of R5 does not compensate for the fall of R1 with increasing  $O_2$  fraction in a feed gas, and the total F atom formation rate exhibit the monotonic decrease toward  $O_2$ -rich plasmas. Accordingly, the same behavior is also for the F atoms density. Though changes in fluxes of polymerizing radicals ( $\Gamma_{pol}$ ) and fluorine atoms ( $\Gamma_F$ ) are qualitatively similar, the latter decreases slower in the quantitative scale. This produces the weakly decreasing  $\Gamma_{pol}/\Gamma_F$  ratio that suggests the same behavior of polymer deposition rate.

## References

1. B. J. Lee, A. Efremov, Y. Nam, K.-H. Kwon // *Plasma Chem. Plasma Process.* **2020**. V.40. P. 1365.
2. A. M. Efremov, D. B. Murin, K.-H. Kwon // *Russian Microelectronics.* **2020**. V.49. No. 3. P. 157

## Plasma parameters and kinetics of plasma chemical processes in $\text{CHF}_3 + \text{Ar}/\text{O}_2$ gas mixtures

Efremov A.M., Bashmakova D.E., Kwon K.-H.\*

Ivanovo State University of Chemistry and Technology

Sheremetevskiy av., 7, Ivanovo, 153000, Russia, E-mail: efremov@isuct.ru

\*Korea University,

208 Seochang-Dong, Chochiwon, Korea, 339-800, E-mail: kwonkh@korea.ac.kr

Fluorocarbon gases with a general formula of  $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$  are frequently used for the reactive-ion etching (RIE) of silicon and silicon-based materials. It is known that high-polymerizing fluorocarbons with  $z/x < 3$  (in particular,  $\text{CHF}_3$ ) provide better etching anisotropy for Si (due to the passivation of side walls by the fluorocarbon polymer film) together with the advanced etching selectivity over the  $\text{SiO}_2$  (due to the thinner polymer film on the oxygen-containing surface). Negative consequences are the loss in absolute etching rates as well as sufficient etching residues. That is why  $\text{CHF}_3$  is normally combined with Ar or  $\text{O}_2$  in order to accelerate the physical etching pathway, increase the F atoms yield and adjust surface polymerization. The main idea of current work was to combine experimental and theoretical approaches to study  $\text{CHF}_3 + \text{Ar}/\text{O}_2$  plasma. The main goals were: 1) to investigate how the change in  $\text{O}_2/\text{Ar}$  mixing ratio does influence electrons- and ions-related plasma parameters; and 2) to analyze kinetics of fluorine atoms and polymerizing radicals in the presence of oxygen.

Experiments were performed in a planar inductively coupled plasma reactor [1]. The constant processing conditions were the total gas flow rate ( $q = 40$  sccm), gas pressure ( $p = 6$  mTorr), input power ( $W = 700$  W) and bias power ( $W_{dc} = 200$  W). The  $\text{O}_2/\text{Ar}$  mixing ratios were adjusted by partial flow rates of corresponding gases within  $q = \text{const}$ . Plasma parameters were measured by the double Langmuir probe tool DLP2000 (Plasmat Inc). The zero-dimensional (global) plasma model provided information on densities and fluxes of plasma active species. Input model parameters were experimental data on electron temperature and ion current density. Modeling approaches, algorithm and kinetic scheme (set of reactions with corresponding rate coefficients) for the  $\text{CHF}_3 + \text{Ar}/\text{O}_2$  gas system were the same with Ref. [1, 2].

It was found that the substitution of Ar for  $\text{O}_2$  does influence electron energy distribution and formation/decay balance for charged species. In particular, an increase in electron energy losses for low-threshold excitations of both  $\text{O}_2$  itself and molecular products of plasma chemical reactions ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{FO}$ ,  $\text{CFO}$  and  $\text{CF}_2\text{O}$ ) causes a decrease in electron temperature (4.8–3.0 eV for 0–50%  $\text{O}_2$ ). Accordingly, the latter reduces ionization rate coefficients for neutral species and lowers corresponding ionization frequencies. In addition, an increase in  $\text{O}_2$  content promotes the formation of electronegative species and thus, accelerates decay rates for positive ions and electrons through the ion-ion recombination and dissociative attachment, respectively. All these suppress densities of electrons and positive ions as well as results in decreasing intensity of ion bombardment.

In the  $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$  plasma, main fluorine-containing species are HF,  $\text{CHF}_3$  and  $\text{CF}_x$  ( $x = 1-3$ ). The high density of HF is provided by a) their direct formation in R1:  $\text{CHF}_3 + e \rightarrow \text{HF} + \text{CF}_2 + e$ ; and 2) the high efficiency of gas-phase reactions R2:  $\text{CHF}_x + \text{F} \rightarrow \text{CF}_x + \text{HF}$ , R3:  $\text{CHF}_x + \text{H} \rightarrow \text{CHF}_{x-1} + \text{HF}$  and R4:  $\text{CF}_x + \text{H} \rightarrow \text{CF}_{x-1} + \text{HF}$ . Accordingly, dominant formation pathways for F atoms are R5:  $\text{HF} + e \rightarrow \text{H} + \text{F} + e$  and R6:  $\text{CF}_x + e \rightarrow \text{CF}_{x-1} + \text{F} + e$  for  $x = 2, 3$ . The substitution of Ar for  $\text{O}_2$  strongly suppresses rates of R5 and R6 because of a) fast losses of  $\text{CF}_x$  and  $\text{CHF}_x$  radicals due to their effective conversion into  $\text{CF}_x\text{O}$  species in R7:  $\text{CF}_x + \text{O} \rightarrow \text{CF}_{x-1}\text{O} + \text{F}$ , R8:  $\text{CHF}_x + \text{O} \rightarrow \text{CF}_x\text{O} + \text{H}$  and R9:  $\text{CHF}_x + \text{O} \rightarrow \text{CF}_{x-1}\text{O} + \text{HF}$ ; and b) the tenfold fall in dissociative collision frequency for electrons with HF molecules due to the simultaneous decrease in both electron temperature and density. At the same time, rapidly decreasing densities of  $\text{CHF}_x$  and  $\text{CF}_x$  radicals also reduce the decay frequency for F atoms in both heterogeneous (R10:  $\text{F} + \text{CF}_x \rightarrow \text{CF}_{x+1}$ ) and gas-phase (R2) reactions. The last tendency overlaps a decrease in the fluorine atom formation rate and causes the monotonic increase in the F atom density. Opposite tendencies for fluxes of polymerizing radicals ( $\Gamma_{pol}$ ) and fluorine atoms ( $\Gamma_F$ ) provide a rapid decrease in the  $\Gamma_{pol}/\Gamma_F$  ratio toward  $\text{O}_2$ -rich plasmas. This surely points out on decreasing polymer deposition rate and plasma polymerizing ability.

## References

1. A. M. Efremov, D. B. Murin, K.-H. Kwon // *Russian Microelectronics*. **2020**. V.49. No. 4. P. 233.
2. A. M. Efremov, D. B. Murin, K.-H. Kwon // *Russian Microelectronics*. **2020**. V.49. No. 3. P. 157

## Plasma chemistry and reactive-ion etching kinetics in CF<sub>4</sub>/CHF<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> gas mixture

Efremov A.M.<sup>\*,\*\*</sup>, Bashmakova D.E.<sup>\*</sup>, Hongorova O.V.<sup>\*\*</sup>, Kwon K.-H.<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Ivanovo State University of Chemistry and Technology

Sheremetevskiy av., 7, Ivanovo, 153000, Russia, E-mail: efremov@isuct.ru

<sup>\*\*</sup>Ivanovo Fire and Rescue Academy of the State Fire Service of the Ministry of the Russian Federation for Civil Defense, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters  
Stroiteley av., 33, Ivanovo, 153040, Russia, E-mail: ov.khongorova08@yandex.ru

<sup>\*\*\*</sup>Korea University,

208 Seochang-Dong, Chochiwon, Korea, 339-800, E-mail: kwonkh@korea.ac.kr

Fluorocarbon gases are used for the dry patterning of silicon-based materials by the reactive-ion etching (RIE) method. Among the C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>F<sub>z</sub> gas family, only the CF<sub>4</sub> provides the domination of etching over the surface polymerization. This causes high etching rates, low SiO<sub>2</sub>/Si selectivity and nearly isotropic Si etching profiles. Oppositely, more polymerizing fluorocarbons (in particular, CHF<sub>3</sub>) provide better etching anisotropy and selectivity together with lower etching rates and higher etching residues. As such, the mixing of low- and high-polymerizing fluorocarbons may be an effective tool to adjust the output RIE characteristics. The aim of this work was to combine experimental and theoretical approaches to study plasma chemistry and Si etching mechanism in CF<sub>4</sub>+CHF<sub>3</sub>+O<sub>2</sub> plasma with variable CF<sub>4</sub>/CHF<sub>3</sub> mixing ratio.

Experiments were conducted in a planar inductively coupled plasma reactor [1]. Fixed processing conditions were the total gas flow rate ( $q = 44$  sccm), gas pressure ( $p = 10$  mTorr), input power ( $W = 500$  W) and bias power ( $W_{dc} = 100$  W). The variable parameter was the CF<sub>4</sub>/CHF<sub>3</sub> mixing ratio adjusted by partial flow rates for CF<sub>4</sub> and CHF<sub>3</sub> gases within  $q_{CF_4} + q_{CHF_3} = 40$  sccm at  $q_{O_2} = 4$  sccm. As such, the fraction of O<sub>2</sub> was always 9% while an increase in  $q_{CHF_3}$  from 0–40 sccm corresponded to the full substitution of CF<sub>4</sub> by CHF<sub>3</sub>. The etched Si(111) samples with partial surface masking by the photoresist were placed in the middle part of the bottom electrode. The built-in water-flow cooling system allowed one to maintain the constant sample temperature at  $\sim 17$  °C. The etching rates ( $R$ ) were determined from etched depths  $\Delta h$  measured by the surface profiler Alpha-step 500 (Tencor) for the processing time  $\tau = 60$  s. Plasma parameters were analyzed using the double Langmuir probe tool DLP2000 (Plasmat Inc). The zero-dimensional (global) plasma model provided information on densities and fluxes of plasma active species. Input model parameters were experimental data on electron temperature and ion current density. Modeling approaches, algorithm and kinetic scheme (set of reactions with corresponding rate coefficients) for the CHF<sub>3</sub> + Ar/O<sub>2</sub> gas system were the same with Ref. [1].

In the CF<sub>4</sub> plasma, dominant species are original CF<sub>x</sub> with  $x = 3, 4$  and F. The formation of F atoms is provided by R1:  $CF_4 + e \rightarrow CF_3^+ + F + 2e$  and R2:  $CF_x + e \rightarrow CF_{x-1} + F + e$  for  $x = 3, 4$  while their loss is due to heterogeneous recombination in R3:  $F + F \rightarrow F_2$  and R4:  $F + CF_x \rightarrow CF_{x+1}$ . The addition of even 9% of O<sub>2</sub> to CF<sub>4</sub> suppresses densities of CF<sub>x</sub> radicals as well as introduces new sources of F atoms in forms of R5:  $CF_x + O/O(^1D) \rightarrow CF_{x-1}O + F$  and R6:  $CF_xO + e \rightarrow CF_{x-1}O + e$ . The substitution of CF<sub>4</sub> for CHF<sub>3</sub> rapidly reduces the total F atom formation rate and leads to monotonically decreasing F atom density. The reasons are 1) the effective bonding of F atoms into HF molecules in R7:  $CHF_x + F \rightarrow CF_x + HF$ , R8:  $CHF_x + H \rightarrow CHF_{x-1} + HF$  and R9:  $CF_x + H \rightarrow CF_{x-1} + HF$ ; and 2) lower dissociation rate coefficient for HF compared with those for CF<sub>x</sub> and CHF<sub>x</sub> species. Another feature is that the loss of O atoms in R10:  $CHF_x + O/O(^1D) \rightarrow CF_xO + H$  is less effective compared with R5. That is why an increase in O atom density takes place.

It was found that the change in feed gas composition results in monotonically decreasing Si etching rate, but causes an increase in the effective reaction probability for Si + F system. This contradicts with increasing thickness of the fluorocarbon polymer film. It was suggested that HF molecules also play a role of chemically active species due to their interaction with hydrogenated silicon atoms. In the framework of this reaction mechanism, the etching kinetics is controlled by F + HF flux as well as exhibits decreasing dependence of effective reaction probability on the thickness of fluorocarbon polymer film. Such situation is quite typical for RIE processes in polymerizing plasmas.

## References

1. A. M. Efremov, D. B. Murin, K.-H. Kwon // *Russian Microelectronics*. **2020**. V.49. No. 4. P. 233.

## Очистка сточных вод, содержащих 2,4-дихлорфенол, в плазменно-каталитическом реакторе

Гусев Г.И., Гущин А.А., Гриневич В.И., Шильке М.А.

*Gusev G. I., Gushchin A. A., Grinevich V. I., Shilke M. A.*

*Ивановский государственный химико-технологический университет  
153000, г. Иваново, Шереметевский проспект, 7, E-mail: grisha.gusev.05@mail.ru*

The paper presents the results of studies of the destruction of 2,4-dichlorophenol in a combined plasma-catalytic process using platinum deposited on aluminum oxide as a catalyst. The kinetic parameters of the 2,4-dichlorophenol decomposition process were obtained, the main active particles involved in the decomposition process were evaluated, and the transformation mechanism was proposed.

В качестве одного из возможных способов очистки сточных вод может быть использован диэлектрический барьерный разряд (ДБР), который уже нашел широкое применение в системах защиты окружающей среды. [1]. Качественно новым направлением в этой области, позволяющим существенно и интенсифицировать деструкцию органических соединений и снизить энергозатраты, является применение совмещенных плазменно-каталитических процессов (СПКП) [2]. При одновременном введении катализатора и обрабатываемого раствора непосредственно в зону плазмы происходит воздействие активных компонентов плазмы как на раствор, так и на катализатор, что может приводить к активации катализатора при низких температурах или на катализаторе возможно образование активных центров, способных ускорять процессы разложения органических соединений, растворенных в воде, и менять состав образующихся продуктов деструкции. Поэтому, изучение кинетики трансформации 2,4-дихлорфенола, растворенного в воде, под действием ДБР и в совмещенных плазменно-каталитических процессах является актуальным.

В данной работе приведены результаты исследований деструкции 2,4-дихлорфенола в совмещенном плазменно-каталитическом процессе с использованием в качестве катализатора Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, оценены кинетические параметры процессов разложения 2,4-дихлорфенола, оценены основные активные частицы, участвующие в процессе разложения, а также предложен механизм его трансформации.

Описание схемы экспериментальной установки ДБР, а также методик определения концентрации 2,4-дихлорфенола и возможных продуктов деструкции приведено в работе [1].

В результате проделанной работы, было определено, что при размещении в разрядной зоне катализатора в реакторе ДБР позволяет увеличить степень очистки воды от 2,4-дихлорфенола с 60 до 76 %. Концентрация промежуточных продуктов деструкции – карбоновых кислот и альдегидов, возрастает в обоих случаях при увеличении времени контакта с зоной горения плазмы. Помимо увеличения эффективности и выхода промежуточных продуктов деструкции, в СПКП возрастает степень минерализации исходного соединения, что подтверждено как снижением после обработки содержания общего органического углерода, так и увеличением концентрации диоксида и монооксида углерода на выходе из реактора в газовой фазе. Установлено, что в СПКП на 40 % увеличивается концентрация озона.

Полученные результаты, показывают, в что в плазменно-каталитической системе наблюдается синергетический эффект воздействия, позволяющий существенно увеличить экологические параметры процесса очистки сточных вод.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема №FZZW-2020-0010). При выполнении исследований использовалось оборудование ЦКП ИГХТУ.

### Библиографический список

1. Gushchin A. A. et al. Destruction of 2, 4-Dichlorophenol in Water Solution Using a Combined Process of Sorption and Plasma Exposure to DBD //Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2021. – V. 41. – №. 1. – P. 421-431.
2. Butman M. F. et al. Synergistic Effect of Dielectric Barrier Discharge Plasma and TiO<sub>2</sub>-Pillared Montmorillonite on the Degradation of Rhodamine B in an Aqueous Solution //Catalysts. – 2020. – V. 10. – №. 4. – P. 359.

## Воздействие диэлектрического барьерного разряда на водные растворы *n*-хлоранилина

Action of dielectric barrier discharge on aqueous solutions of *n*-chloroaniline

**Гущин А.А., Квиткова Е.Ю., Ковалева Д.С., Гриневич В.И.**

*Guschin A.A., Kvitkova E.Yu., Kovaleva D.S., Grinevich V.I.*

*Ивановский государственный химико-технологический университет*

*153000, г. Иваново, Шереметевский проспект, 7, E-mail: bur\_1981@mail.ru*

The treatment of model solutions of *p*-chloroaniline in dielectric barrier discharge was studied. The process of degradation proceeds quite intensively, the degree of decomposition reaches 99,8 %. It was shown that the effective rate constants decreases with increasing initial concentration of *p*-chloroaniline in solution and was in the range of 0.84-6.71 s<sup>-1</sup>, and the destruction rate was 0.53-2.03 mmol/l in the entire range of concentrations studied.

Анилин и его производные широко используются в качестве химического сырья при производстве пластификаторов, красителей, полимеров, пестицидов и лекарственных средств. Сточные воды этих производств представляют собой многокомпонентную смесь, причём в их составе всегда присутствует *n*-хлоранилин – персистентное органическое соединение, способное нанести вред экосистемам и здоровью человека [1]. Традиционные методы водоочистки не всегда способны эффективно обезвреживать сточные воды, содержащие подобные органические поллютанты. Поэтому актуальной задачей становится разработка новых перспективных технологий очистки воды, обеспечивающих высокую эффективность очистки от устойчивых к процессам разложения загрязняющих веществ.

Среди доступных в настоящее время способов очистки воды большое распространение получили АОР-методы, в частности диэлектрический барьерный разряд (ДБР). Целью настоящей работы являлось изучение разложения *n*-хлоранилина, растворенного в воде, в ДБР.

Эксперимент проводился на установке, подробное описание которой представлено в работе [2]. Экспериментально установлено, что степень деструкции *n*-хлоранилина в ДБР в диапазоне начальных концентраций 10-150 мг/л достигает 99,8 %.

В качестве основных продуктов деструкции *n*-хлоранилина были обнаружены карбоновые кислоты, альдегиды, ионы аммония, нитрит- и нитрат-ионы, хлорид-ионы, активный хлор в жидкой фазе, а также СО и СО<sub>2</sub> в газовой фазе. Степень минерализации исходного соединения составляла 28-44 %.

Анализ кинетических зависимостей позволил рассчитать скорости, эффективные константы и энергетический выход процесса разложения *n*-хлоранилина (табл. 1). Приведенные величины энергетических выходов сопоставимы с результатами, полученными при обработке водных растворов фенола в ДБР (0,420÷1,030 мол./100 эВ).

Таблица 1.

Скорости, эффективные константы скорости и энергетический выход процесса разложения *n*-хлоранилина в ДБР

Начальная концентрация <i>n</i> -хлоранилина, мг/л	Эффективная константа скорости разложения, с <sup>-1</sup>	Скорость разложения (при $\tau \rightarrow 0$ ), ммоль/л·с	Энергетический выход, мол. / 100 эВ
10	6,71 ± 0,07	0,53	0,017
100	2,58 ± 0,03	2,03	0,263
150	0,84 ± 0,01	0,99	0,394

Таким образом, метод ДБР может быть использован как одна из ступеней в системах очистки воды от хлорсодержащих органических соединений (в частности, *n*-хлоранилина).

*Работа выполнялась в рамках государственного задания на выполнение НИР (темы № FZZW-2020-0009 и № FZZW-2020-0010).*

### Библиографический список

- Boon N. et al. Genetic Diversity among 3-Chloroaniline-and Aniline-Degrading Strains of the Comamonadaceae // Applied and Environmental Microbiology. 2001. Т. 67. №. 3. С. 1107-1115.
- Grinevich V.I., Kvitkova E.Yu., Plastinina N.A., Rybkin V.V. // Plasma Chem Plasma Process. 2011. Т. 31 № 4. С. 573–583.

## Получение порошков оксида никеля в плазменно-растворной системе

Preparation of nickel oxide powders in a plasma-solution system

Извекова А.А., Смирнова К.В., Шутов Д.А., Рыбкин В.В.

*A.A. Izvekova, K.V. Smirnova, D.A. Shutov, V.V. Rybkin*

*Ивановский государственный химико-технологический университет*

*153000, г. Иваново, Шереметевский проспект, 7, E-mail: esket@yandex.ru*

The possibility of synthesizing nickel oxide powders using a plasma-solution system from aqueous solutions of nickel nitrates, in the absence of contacts of electrodes with a solution, is shown. After annealing, the composition of NiO particles, as well as their surface, was investigated by X-ray phase analysis and thermogravimetry.

Оксид никеля широко используется в качестве катализатора большого количества процессов, в качестве магнитного материала и в различных областях микроэлектроники. Одним из перспективных методов синтеза никельсодержащих наночастиц является плазменно-растворный синтез.

Схема плазменно-растворной ячейки и методика эксперимента подробно описаны в [1]. Водный раствор  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  с концентрацией 0,05 моль/л помещали в 200 мл Н-образную стеклянную ячейку. Напряжение на титановых электродах, расположенных над раствором, было достаточным для зажигания разряда. Ток разряда составлял 40 мА. После зажигания разряда в течение нескольких минут вблизи контакта плазмы с раствором образуется коллоидная суспензия. Получение и анализ частиц условно можно разделить на два этапа: - плазменно-растворный синтез (включая анализ синтезированных частиц после экстракции из раствора и после сушки); - прокаливание частиц и исследование образующихся оксидов.

Рентгеноструктурный анализ порошков проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (Буревестник, Россия). Термогравиметрический анализ и дифференциально-сканирующая калориметрия порошков проводили на приборе для синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter (Netzsch, Германия) в интервале температур 30–600 °С при скорости нагрева 5 °С/мин. Рентген показал наличие большого количества рефлексов, свидетельствующих о кристалличности синтезированных веществ (рис.1).

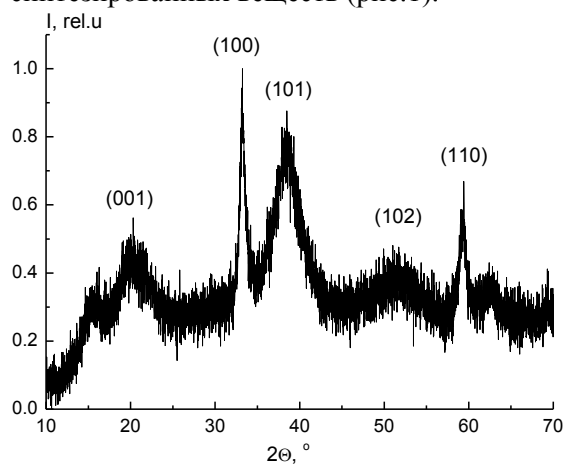


Рис.1. Рентгенограмма полученного порошка.

Результаты термогравиметрического и дифференциального сканирующего калориметрического анализа Ni-содержащего образца показывают, что потеря веса, происходит в 2 этапа, первая стадия, наблюдается при температуре около 231 °С с небольшой потерей веса (5,91%), что связано с высвобождением адсорбированной воды с поверхности образца или разложением гидроксонитрата никеля. Основная потеря веса приходится на интервал температуры от 300 до 900 °С и составляет 21,48 %, что вероятно происходит при переходе гидроксида никеля в оксид.

Образующиеся порошки из раствора под действием газового разряда представляют собой  $\beta$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$  с двумя характерными размерами частиц, один из которых составляет 73,5 нм, а второй - 1,2 мкм.

Таким образом, воздействие разряда постоянного тока на водный раствор  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  приводит к образованию порошков в объеме жидкого анода. Результаты исследований, синтезированных образцов, показали, что они имеют сложный состав, и при высокотемпературной обработке образуют NiO.

*Работа выполнялась в рамках государственного задания на выполнение НИР (тема № FZZW-2020-0010).*

### Библиографический список

1. Shutov D.A., Smirnova K.V., Gromov M.V., Ivanov A.N., Rybkin V.V. // Plasma Chem. Plasma Process. -2018. -V.38: - N 1. - P.107–121

## Кинетические закономерности травления кремния в ВЧ плазме смесей фреона R-14 с аргоном

Kinetic regularities of silicon etching in RF plasma of mixtures of freon R-14 with Argon

**Мурин Д.Б., Пивоваренок С.А., Ефремов А.М., Козин А.С., Бобылев А.В., Малюгин А.А.**

*Murin D.B., Pivovarenok S.A., Efremov A.M., Kozin A.S., Bobylev A.V. Malyugin A.A.*

*Ивановский государственный химико-технологический университет*

*153000, г. Иваново, Шереметевский проспект, 7, E-mail: dim86@mail.ru*

The study of the kinetics of silicon etching in high-frequency plasma of a mixture of tetrafluoromethane with argon has been carried out. The emission spectra of  $\text{CF}_4/\text{Ar}$  systems upon silicon etching are analyzed. Correlations have been established between the etching rates and the radiation intensities of silicon etching products.

В настоящее время фтор-углеродные газовые системы являются перспективными плазмообразующими средами для травления полупроводников, в частности кремния. В данной работе, в качестве плазмообразующего газа был использован тетрафторметан или фреон R-14 ( $\text{CF}_4$ ), и его смесь с аргоном. Известно, что разбавление плазмообразующего газа инертным газом позволяет достигать дополнительных эффектов при травлении ряда материалов, например, приводить к увеличению скорости травления. Этот эффект представляет большой технологический интерес. Целями данной работы являлись: 1) исследование кинетики травления кремния в ВЧ плазме фреона R-14 с аргоном, 2) анализ спектров излучения плазмы фреона R-14 и его смесей с аргоном, а также исследование влияния внешних параметров разряда на интенсивности основных излучательных состояний основного газа.

Эксперименты по исследованию параметров плазмы проводились на установке «Платран–100ХТ» (рабочее давление  $10^{-4}$ – $10^{-1}$  Торр, подводимая мощность до 1250 Вт, рабочая частота – 13,56 МГц, диапазон автоматического поддержания температуры пластины 20–300 °С). Фреон R-14 и аргон брали из баллонов с маркой "чистый". В качестве внешних параметров плазмы выступали: вкладываемая мощность, потенциал смещения, давление газа. Время травления варьировалось от 40 секунд до 10 минут. Образцы полупроводника, площадью 1 см<sup>2</sup>, вырезались из кремниевой пластины. До помещения в реактор поверхность образцов очищалась от масляных, пылевых и жировых загрязнений в толуоле и ацетоне. Спектральные измерения реализовывались с помощью спектрометров Аваспек, рабочий диапазон длин волн 200–1000 нм.

Эксперименты показали, что кинетические зависимости убыли массы образца в смеси фреона R-14 с аргоном носят линейный характер, что свидетельствует о стационарном режиме протекания процесса травления. Данный факт может быть обусловлен следующим: 1) на начальном этапе присутствует индукционный период ( $\approx 40$  секунд), который по нашему мнению обусловлен процессом травления оксидной пленки  $\text{SiO}_2$  за счет атомно-молекулярных реакций  $\text{CF}$ -содержащих радикалов, т.е. происходит деструкция пассивирующей оксидной пленки; 2) после удаления оксидной пленки на поверхности кремния образуются летучие соединения вида  $\text{SiF}_n$  (где,  $n = 2, 4$ ), что в свою очередь приводит к интенсивной газификации продуктов взаимодействия от обрабатываемой поверхности. Из полученных зависимостей видно, что применяемые величины потенциала смещения ( $-100$  и  $-160$  В) обеспечивают достаточную энергию ионов для поддержания эффективной скорости ионно-стимулированной десорбции продуктов взаимодействия. Было также установлено, что зависимости скорости травления кремния линейно растут с увеличением мощности, вкладываемой в разряд, и давления основного плазмообразующего газа в смеси. Кроме этого было установлено, что качественный состав эмиссионных спектров ВЧ плазмы в смеси  $\text{CF}_4/\text{Ar}$  отвечает простому сложению спектров излучения разрядов в чистых газах-компонентах смеси. Анализ спектральных данных показал приемлемую корреляцию между скоростями травления и интенсивностями излучения продуктов травления кремния.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0007.



## Кинетика травления кремния и спектры излучения высокочастотной плазмы $\text{CF}_4/\text{O}_2$

Kinetics of silicon etching and emission spectra of high-frequency plasma  $\text{CF}_4/\text{O}_2$

**Мурин Д.Б., Пивоваренок С.А., Ефремов А.М., Козин А.С., Бобылев А.В., Малюгин А.А.**

*Murin D.B., Pivovarenok S.A., Efremov A.M., Kozin A.S., Bobylev A.V. Malyugin A.A.*

*Ивановский государственный химико-технологический университет*

*153000, г. Иваново, Шереметевский проспект, 7, E-mail: dim86@mail.ru*

The study of the kinetics of silicon etching in high-frequency plasma of a mixture of tetrafluoromethane with oxygen has been carried out. The emission spectra of the HF plasma of the  $\text{CF}_4/\text{O}_2$  mixture during silicon etching have been obtained and analyzed. The relationships between the radiation intensities and particle concentrations have been established.

Долгое время развитие микроэлектроники шло в основном за счет миниатюризации размеров элементов и увеличения плотности их упаковки. Считалось, что подобный подход наиболее эффективен по сравнению с альтернативными методами изготовления интегральных микросхем. Для изготовления структурных элементов интегральных микросхем использовались процессы жидкостного травления, которые, в свою очередь достаточно хорошо изучены и отработаны. Но со временем данные процессы перестали удовлетворять технологическим нормам производства элементов (чистота проведения процесса, анизотропия, разрешающая способность). Поэтому перед учеными и инженерами всего мира появилась задача поиска альтернативы жидкостным методам травления и очистки поверхностей. Предпочтение было отдано перспективной технологии с использованием низкотемпературной неравновесной газоразрядной плазмы, в основе которой лежит получение свободных атомов галогенов (F, Cl, Br) и галогеносодержащих радикалов, непосредственно взаимодействующих с обрабатываемой поверхностью. В данной работе для плазмохимического и реактивно-ионного травления кремния была использована плазмообразующая система смеси тетрафторметана с кислородом ( $\text{CF}_4/\text{O}_2$ ), а целями работы являлись: 1) экспериментальное исследование кинетики травления кремния в среде тетрафторметана с кислородом (время травления, мощность смещения, вкладываемая мощность, давления газа, температура образца); 2) анализ спектров излучения ВЧ плазмы фреона R-14 с кислородом, идентификация излучающих компонентов и установление взаимосвязи между интенсивностями излучения и концентрациями частиц в плазме.

Для выполнения экспериментов по травлению кремния и изучению особенностей ВЧ плазмы в среде смеси  $\text{CF}_4$  с кислородом была использована плазмохимическая установка «Платран-100ХТ» (рабочее давление  $10^{-4}$ – $10^{-1}$  Торр, подводимая мощность до 1250 Вт, рабочая частота – 13.56 МГц, диапазон автоматического поддержания температуры пластины 20–300 °С). Фреон R-14 и кислород брали из баллонов с маркой "чистый". В качестве внешних параметров плазмы выступали: вкладываемая мощность, потенциал смещения, давление газа. Время травления варьировалось от 40 секунд до 10 минут. Образцы полупроводника, площадью 1 см<sup>2</sup>, вырезались из кремниевой пластины. Спектральные измерения реализовывались с помощью спектрометров Аваспек, рабочий диапазон длин волн 200–1000 нм.

Эксперименты показали, что кинетические зависимости убыли массы образца в смеси  $\text{CF}_4/\text{O}_2$  носят линейный характер, что свидетельствует о стационарном режиме протекания процесса травления. Было установлено, что применяемые величины потенциала смещения обеспечивают достаточную энергию ионов для поддержания эффективной скорости ионно-стимулированной десорбции продуктов взаимодействия с поверхности образца. В спектрах излучения  $\text{CF}_4/\text{O}_2$  были зафиксированы: группа линий атомарного фтора в области 620–880 нм, две группы атомарного углерода в областях 240–300 нм и 900–950 нм. Излучение молекулярных компонентов представлено полосами CF в интервале 200–240 нм,  $\text{CF}_2$  в интервале 250–340 нм. Излучение молекул углерода представлено системами полос Свана (468, 471, 516 нм и другие). Излучение атомарного кислорода представлено 3 линиями: 777, 844, 926 нм. Анализ спектральных данных показал приемлемую корреляцию между скоростями травления и интенсивностями излучения продуктов травления кремния.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0007.

## **Электрофизические параметры и спектры излучения плазмы смесей тетрафторметана с инертными и молекулярными газами**

Electrophysical parameters and plasma emission spectra of mixtures of tetrafluoromethane with inert and molecular gases

**Мурин Д.Б., Пивоваренок С.А., Бобылев А.В., Малюгин А.А.**

*Murin D.B., Pivovarenok S.A., Bobylev A.V. Malyugin A.A.*

*Ивановский государственный химико-технологический университет  
153000, г. Иваново, Шереметевский проспект, 7, E-mail: dim86@mail.ru*

The influence of the external parameters of the discharge (gas pressure, discharge current, mixture composition) on the electrophysical (gas temperature, electric field strength) and spectral properties of  $\text{CF}_4$  plasma under conditions of a direct current glow discharge has been investigated. The emission spectra of a mixture of tetrafluoromethane with Ar, He,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  were obtained and analyzed.

Современная техника предъявляет очень высокие требования к интегральным микросхемам по надежности, быстродействию, информационной емкости и другим параметрам. Поэтому основными тенденциями развития микро- и нанoeлектроники являются повышение степени интеграции и информационной емкости интегральных микросхем с одновременным уменьшением стоимости бита информации. Для достижения вышеуказанных требований в данной технологии при проведении «сухого» травления металлов и полупроводниковых материалов стали применяться плазмохимические и ионохимические процессы. В данной работе объектом исследования являются тетрафторметан (фреон R-14) и его смеси с инертными (Ar, He) и молекулярными ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) газами. Широкое применение плазмообразующих сред на основе фреона R-14 и смесей на его основе в технологических целях невозможно без предварительного изучения спектральных и электрофизических параметров плазмы для создания наиболее благоприятных и оптимальных технологических режимов обработки. Проработка этого вопроса и являлась целью настоящей работы.

Эксперименты по исследованию электрофизических параметров и спектров излучения в среде тетрафторметана с Ar, He,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  проводились на стандартной плазмохимической установке с реактором проточного типа. Для измерения напряженности электрического поля был использован двухзондовый компенсационный метод. Температура газа, необходимая для определения приведенной напряженности электрического поля ( $E/N$ ), определялась путем решения уравнения теплового баланса реактора с использованием экспериментальных данных по температуре наружной стенки. Измерение температуры наружной стенки проводилось с помощью хромель-копелевой термопары. Спектральные измерения проводились с использованием спектрометров фирмы Avantes AvaSpec-2048-2 и AvaSpec-3648.

Эксперименты показали, что при малых давлениях температура газа практически не зависит от состава смеси. Лишь начиная с соотношения газов 50/50, температура линейно падает. Приведенная напряженность электрического поля плавно уменьшается от значения, соответствующего чистому тетрафторметану до значения, соответствующего чистым Ar, He,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ , при этом характер зависимости близок к линейному. В плазме тетрафторметана величина приведенной напряженности поля является высокой из-за эффективной гибели электронов в процессе диссоциативного прилипания к молекулам тетрафторметана. В условиях постоянного тока разряда разбавление тетрафторметана Ar, He,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  приводит к снижению концентрации отрицательных ионов, росту концентрации электронов и, как следствие, к падению величины  $E/N$  в плазме. В спектрах излучения плазмы смеси тетрафторметана с Ar, He,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  были обнаружены атомарные и молекулярные компоненты. Для выбранных линий и полос были получены зависимости интенсивностей излучения от тока разряда, давления газа и состава плазмообразующей смеси.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0007.

## **Влияние добавок Ar, He, O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> на электрофизические параметры и спектры излучения тлеющего разряда во фреоне R-23**

Influence of Ar, He, O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> additives on electrophysical parameters and emission spectra of a glow discharge in R-23 freon

**Мурин Д.Б., Пивоваренок С.А., Бобылев А.В., Малюгин А.А.**

*Murin D.B., Pivovarenok S.A., Bobylev A.V. Malyugin A.A.*

*Ивановский государственный химико-технологический университет  
153000, г. Иваново, Шереметевский проспект, 7, E-mail: dim86@mail.ru*

The analysis of the influence of the mixture composition on the electrophysical parameters and plasma emission spectra of CHF<sub>3</sub> / Ar / He / O<sub>2</sub> / H<sub>2</sub> mixtures was carried out. Data on gas temperature and reduced electric field strength were obtained.

В настоящее время смеси газов находят широкое применение в технологии микроэлектроники и нанoeлектроники при проведении плазмохимического травления металлов и полупроводников. Кроме очевидных технологических эффектов (стабилизации плазмы, увеличения анизотропии процесса), известно, что при разбавлении активного газа инертным (Ar, He) или молекулярным (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>), скорость травления не только не уменьшается, а возрастает в несколько раз. Это связано с изменением как электрофизических параметров плазмы, так и механизмов химических процессов. Такого рода эффекты достаточно хорошо изучены для плазмы Cl<sub>2</sub>, но практически отсутствуют данные по влиянию состава смеси на характеристики фреона R-23 (CHF<sub>3</sub>). Поэтому целью данной работы является определение влияния добавок аргона, гелия, кислорода и водорода на электрофизические параметры и спектры излучения тлеющего разряда во фреоне R-23.

Экспериментальное исследование электрофизических параметров и спектров излучения в среде CHF<sub>3</sub> с Ar, He, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> проводилось в стеклянном молибденовом реакторе проточного типа. Для измерения напряженности электрического поля был использован компенсационный метод. Температура газа, необходимая для определения приведенной напряженности электрического поля (E/N), определялась путем решения уравнения теплового баланса реактора с использованием данных по температуре наружной стенки, определяемой с помощью хромель-копелевой термопары. Эмиссионные измерения были реализованы непосредственно с использованием стеклянного реактора с помощью оптоволоконных спектрометров AvaSpec-2048-2 и AvaSpec-3648 с фотоэлектрической системой регистрации сигнала и накоплением данных на ПК. Рабочий диапазон длин волн составлял 200÷1000 нм. К торцевой части разрядника, содержащей кварцевое стекло, подводился световод. Он был закреплен на платформе, которая снабжена двумя микровинтами, позволяющими осуществлять вертикальную и горизонтальную наводку световода на ось разряда. Регистрация излучения осуществлялась обратно освещенным детектором с CCD матрицей (2048/3648 элементов, в зависимости от используемого спектрометра) с высокой чувствительностью в ультрафиолетовом (UV) диапазоне длин волн. Далее кванты света с детектора через оптоволоконный SMA коннектор поступали на спектрометр, а после обработки на ПК.

Эксперименты показали, что величина температуры газа уменьшается с ростом доли газа добавок. Приведенная напряженность электрического поля во всех исследованных смесях плавно уменьшается от значения, соответствующего чистому фреону, до значения, соответствующим чистым Ar, He, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, при этом характер зависимости близок к линейному и является типичным для электроотрицательных и инертных газов. Излучение плазмы смеси фреона R-23 с Ar, He, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> представлено атомарными и молекулярными компонентами, а зависимости интенсивностей линий и полос от внешних условий разряда определяются возбуждением излучающих состояний прямым электронным ударом. Для выбранных линий и полос были получены зависимости интенсивностей излучения от тока разряда, давления газа и состава плазмообразующей смеси.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0007.

## Теоретический подход к анализу температуры нейтральной компоненты в неравновесной плазме

Theoretical approach to the analysis of the temperature of the neutral component in a nonequilibrium plasma

**Пивоваренок С.А., Горбатов А.В. \*, Мурин Д.Б. \*\*, Ситанов Д.В. \*\*\***

*Pivovarenok S.A., Gorbатов A.V., Murin D.B., Sitanov D.V.*

*Ивановский государственный химико-технологический университет*

*153000, г. Иваново, Шереметевский проспект, 7, E-mail: sap@isuct.ru; alxgrbtv@gmail.com\*; dim86@mail.ru \*\*; sitanov@isuct.ru \*\*\**

In this paper a comparative analysis of temperature methods for plasma diagnostics was carried out. In particular, the temperature of neutral unexcited particles of nitrogen plasma was determined by thermocouple and computational methods. Based on the data obtained, it was concluded that the results obtained by these methods had a fairly good agreement within the measurement error of 5%.

Природные и (или) технологические системы с целью их однотипного описания и определения их характеристик принято рассматривать как термодинамические системы, характеризующиеся определенным набором свойств и характеристик. Эти свойства термодинамической системы называют параметрами состояния. Обычно эти параметры подразделяют на две группы: экстенсивные, зависящие от количества вещества, подчиняющиеся закону аддитивности (масса, объем, внутренняя энергия и т.д.) и интенсивные, которые не зависят от количества вещества и при взаимодействии тел выравниваются (температура, давление и т.п.).

Измерение интенсивной величины основано на использовании объективной связи между изменениями этой интенсивной величины и какой-либо экстенсивной величины. Например, связь температуры с объемом жидкости или с концентрацией частиц (уравнение состояния идеального газа). Последняя взаимосвязь часто используется в практике работы с газами, в том числе и в ионизированном состоянии, к которому можно также отнести неравновесную плазму пониженного давления. Таким образом, температура наряду с другими термодинамическими параметрами является важной величиной для описания состояния плазмы. Кроме того, низкотемпературная плазма, оказывается неравновесной с точки зрения состояния различных компонентов плазмы: нейтральных частиц, ионов и электронов.

Существует несколько доступных методов для определения температуры нейтральной компоненты плазмы: термопарные, спектральные, расчетные. Однако экспериментальные методы являются возмущающими, что может исказить реальное значение температуры газа. Расчетный метод основан на решении уравнения теплового баланса цилиндрического реактора в условиях естественного охлаждения.

Целью данной работы являлось проведение сравнительного анализа экспериментального и расчетного методов определения температуры нейтральной компоненты в неравновесной плазме азота.

В работе исследовалась неравновесная низкотемпературная газоразрядная плазма азота. Установка представляла собой цилиндрическую трубку из молибденового стекла. Внешними параметрами разряда выступали ток разряда (10, 15, 20 мА), давление газа (20 – 200 Па). Диагностика плазмы осуществлялась с помощью термоэлектрического и двухзондового методов. Осевая температура газа определялась методом двух термопар с помощью, остеклованной медь-константановой термопары, а измерение осевой напряженности электрического поля в зоне положительного столба разряда осуществлялось с помощью компенсационного двухзондового метода. Для расчетного метода требовалась температура наружной стенки разрядной трубки, которая измерялась с помощью хромель-копелевой термопары.

В ходе экспериментов было найдено, что температурные зависимости на оси разряда, полученные двумя термопарами различного диаметра, и расчетные температурные зависимости для термопары "нулевого" диаметра имеют качественно подобный вид. Данные, полученные различными методами, имеют достаточно хорошую согласованность в пределах погрешности измерений 5%.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0007.

## Изучение процесса гетерогенной рекомбинации атомов хлора на арсениде галлия в плазме смеси хлора с кислородом

Study of the heterogeneous recombination process of chlorine atoms on gallium arsenide in the plasma of a mixture of chlorine with oxygen

Ситанов Д.В., Пивоваренок С.А. \*, Петрикова В.Ю.\*\*

*Sitanov D.V., Pivovarenok S.A., Petrikova V.Yu.*

*Ивановский государственный химико-технологический университет  
153000, г. Иваново, Шереметевский проспект, 7, E-mail: sitanov@isuct.ru;  
sap@isuct.ru\*; petrikowa.l@mail.ru\*\*.*

It is known that in chlorine plasma it is possible to carry out precision local etching of GaAs at the atomic level due to the atomic chlorine formed in the discharge. It is shown in this work that when etching GaAs in this plasma-forming medium, it is necessary to take into account the heterogeneous recombination of chlorine atoms on materials that limit the plasma zone, and the addition of oxygen to the plasma makes it possible to take this process into account more correctly.

Плазма хлора, несмотря на свою кажущуюся простоту, является эффективной плазмохимической средой для проведения ряда технологических процессов травления материалов и изделий электронной техники. Важной технологической особенностью этой плазмообразующей среды является то, что в ней удается осуществлять прецизионную обработку материалов практически на атомном уровне ввиду высокой анизотропии и селективности процесса травления при относительно малых его скоростях.

С целью прогнозирования результатов процесса травления необходимо четко понимать и уметь описывать всю совокупность процессов, протекающих в плазме. В работе приведены основные процессы взаимодействия активных частиц плазмы хлора с GaAs. Особое внимание при этом уделяется гетерогенным процессам, протекающим на границах зоны плазмы. К таким поверхностям относятся: стенка реактора и сам обрабатываемый материал (GaAs). Процессы, протекающие вблизи электродов, в работе не учитывались и не рассматривались. Особая конструкция плазмохимического реактора позволяла делать подобные допущения.

Основная трудность при описании систем, описывающих взаимодействие хлора с арсенидом галлия, заключается в том, что GaAs способен химически взаимодействовать как с атомами хлора (образующиеся при диссоциации  $\text{Cl}_2$ ), так и с самими молекулами хлора с близкими вероятностями. Таким образом, оказывается, проблематично независимо оценить вклады гетерогенной рекомбинации атомов на поверхностях, ограничивающих зону плазмы, и канал химического взаимодействия плазмы хлора с арсенидом галлия, по крайней мере, с использованием релаксационной импульсной методики, которая использовалась в качестве основной при изучении гетерогенных процессов, протекающих в плазме хлора при травлении арсенида галлия. Суть релаксационной методики заключалась в импульсном питании разряда с целью получения фаз самого разряда и паузы после импульса тока. В фазе горения разряда нарабатывались стационарные концентрации всех частиц плазмы, а в паузе импульсов тока можно было наблюдать процессы рекомбинации этих частиц, так как их генерация в паузе импульсов тока отсутствовала.

В работе показано, что одним из возможных путей независимого изучения процесса гетерогенной рекомбинации атомов хлора на арсениде галлия с образованием  $\text{Cl}_2$  (без учета вклада взаимодействия молекулярного хлора с образцом) в паузе между импульсами тока является создание таких условий возбуждения разряда, при которых степень диссоциации  $\text{Cl}_2$  будет приближена к единице. По данным литературы [1], такие условия реализуются в плазме смеси хлора с кислородом при их процентном соотношении 50%  $\text{Cl}_2$  и 50%  $\text{O}_2$ . В такой плазмообразующей смеси, а не в чистом  $\text{Cl}_2$ , удалось более корректно определить константу скорости процесса гетерогенной рекомбинации атомов хлора на арсениде галлия.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0007.

### Библиографический список

1. Ситанов Д.В., Ефремов А.М., Светцов В.И., Михалкин А.П. // ХВЭ. 1998. Т. 32. № 3. С. 224.

## Особенности определения констант скоростей процессов гетерогенной рекомбинации атомов хлора на арсениде галлия в смесях хлора с кислородом и аргоном

Specifics of determining the rate constants of the heterogeneous recombination processes of chlorine atoms on gallium arsenide in mixtures of chlorine with oxygen and argon

**Ситанов Д.В., Пивоваренок С.А.\* , Киселев М.А.\*\***

*Sitanov D.V., Pivovarenok S.A., Kiselev M.A.*

*Ивановский государственный химико-технологический университет  
153000, г. Иваново, Шереметевский проспект, 7, E-mail: sitanov@isuct.ru;  
sap@isuct.ru\*; vismi2@mail.ru\*\*.*

In this work, the absolute values of the rate constants of the heterogeneous recombination processes of chlorine atoms on gallium arsenide in the plasma of pure chlorine and its mixtures with oxygen and argon have been experimentally measured. Based on a comparison of the results obtained, it was concluded that in both chlorine mixtures it is possible to more accurately and correctly determine the value of the desired constant.

Современный уровень развития производства неразрывно связан с разработкой и внедрением в технологический процесс новых инновационных процессов, обеспечивающих прецизионное воздействие на обрабатываемые материалы и детали потоков электронов, различных видов излучения, химически активных частиц (ионов или атомов (радикалов)). Такой подход важен для целей точного машиностроения, оптико-механической, электронной промышленности, так как может обеспечить селективную обработку поверхности материалов. В микроэлектронной промышленности подобные воздействия на обрабатываемые материалы обеспечиваются при помощи газовых разрядов. В работе выполнен сравнительный анализ результатов экспериментального определения величин констант скоростей процессов гетерогенной рекомбинации атомов хлора на арсениде галлия при использовании в качестве плазмообразующих сред смесей хлора с кислородом и аргоном. Выбор таких сред для исследований был обусловлен известным экспериментальным фактом увеличения степени диссоциации  $\text{Cl}_2$  в плазме смесей хлора с некоторыми инертными и молекулярными газами, к которым относятся, в частности, смеси хлора с аргоном и кислородом [1]. Такое требование было необходимо ввиду отличительных особенностей взаимодействия арсенида галлия с плазмой хлора. Дело в том, что практически во всем технологически используемом интервале температур GaAs с практически равными вероятностями взаимодействует как с атомарным хлором ( $\text{Cl}$ ), так и с молекулярным ( $\text{Cl}_2$ ). Используя методику абсорбционной спектроскопии, и выключая разряд на определенный промежуток времени, можно получить экспериментальную спектральную кинетическую зависимость гетерогенной рекомбинации атомов хлора на образце, помещаемом в зону разряда (в данном случае на GaAs), но только в том случае, если образующийся за счет гетерогенной рекомбинации молекулярный хлор не будет химически взаимодействовать с GaAs. Именно такие условия мы и создавали, используя смеси хлора с кислородом и аргоном (в данном случае в соотношении хлора со вторым газом на уровне 50%  $\text{Cl}_2$  и 50% второго газа). Сравнивая результаты, полученные для плазмы чистого хлора, был сделан основной вывод о том, что процесс химического взаимодействия  $\text{Cl}_2$  в паузе импульсов тока с GaAs действительно приводит к завышенным значениям констант гетерогенной рекомбинации атомов хлора с арсенидом галлия. Причем для каждой смеси были свои особенности при реализации эксперимента. Они связаны в основном с тем, что необходимо было после каждого отдельного эксперимента тщательно очищать стенку реактора и сам образец от продуктов плазмохимического окисления GaAs, в случае смеси хлора с кислородом, и продуктов хлорирования GaAs, в случае смеси хлора с аргоном. Стоит отметить, что в последнем случае аргон в плазме эффективно инициировал процесс распыления хлоридов, в том числе и на стенку реактора.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0007.

### Библиографический список

1. Ситанов Д.В., Светцов В.И., Ефремов А.М. // *ХВЭ*, 1999. Т. 32. № 2. С. 148.

## **Секция 2**

# **МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ОЦЕНКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ И ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ**

## Теоретическое и экспериментальное исследование кинетических процессов в индукционном разряде в смеси Ar/Cl<sub>2</sub>

Theoretical and experimental study of kinetic processes in an ICP discharge in Ar / Cl<sub>2</sub> mixture

**Волошин Д.Г., Кропоткин А.Н., Лопачев Д.В., Зотович А.И., Зырянов С.М.,  
Рахимова Т.В., Амиров И.И.\***

*Voloshin D.G., Kropotkin A.N., Lopaev D.V., Zotovich A.I., Zyryanov S.M., Rakhimova T.V., Amirov I.I.*

*Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В.Скобелева  
119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 2, E-mail: [info@sinp.msu.ru](mailto:info@sinp.msu.ru)  
\*Ярославский Филиал Физико-технологического института имени К.А. Валиева РАН  
150007, г. Ярославль, ул. Университетская, 21, E-mail: [ildamirov@yandex.ru](mailto:ildamirov@yandex.ru)*

A two-dimensional hydrodynamic model was built for a discharge in an Ar/Cl<sub>2</sub> mixture in this work. The model was tested for theoretical and experimental data. The model was adapted for a two-chamber reactor of the Yaroslavl Branch of the institute of physics and technology of RAS. The calculations and experimental measurements in this reactor were carried out. The distributions of the concentration and temperature of electrons, as well as the electron energy distribution function and electronegativity, were obtained experimentally. The experimental and calculated results showed good agreement.

Основные технологические процессы в современном производстве микроэлектронных устройств проходят с участием плазменной обработки. В связи с этим ключевой задачей при изучении низкотемпературной неравновесной плазмы является исследование фундаментальных физических механизмов, позволяющих обеспечить создание заданных структур на поверхности материалов, а также минимизировать образование дефектов при плазменной обработке. Решение этой задачи непосредственно связано с контролем параметров плазмы, величин потоков и энергий, приходящих из плазмы на обрабатываемый материал заряженных и активных нейтральных частиц.

В ходе работы была построена двумерная гидродинамическая модель для разряда в смеси Ar/Cl<sub>2</sub>. Помимо уравнений для описания кинетики заряженных частиц модель включает в себя подробную схему плазмохимических реакций и уравнения для температуры и потока нейтрального газа. Учет нагрева газа особенно важен при исследовании процессов в смесях, содержащих молекулярные газы, в особенности хлор [1].

Полученная модель была протестирована на теоретические и экспериментальные данные в простой цилиндрической камере из работы [2]. Проводились сравнения концентраций электронов и атомов хлора, а также степени электроотрицательности разряда в зависимости от вкладываемой в разряд мощности, давления и процентного соотношения смеси. Проводилось исследование границ применимости приближения распределения Максвелла по энергиям для электронов.

На основе проведенных исследований модель была адаптирована для двухкамерной установки Ярославского Филиала ФТИАН. Расчеты проводились для большого набора входных параметров: давление в камере, вкладываемая мощность, доля Cl<sub>2</sub>. Получены распределения основных параметров плазмы, выделены ключевые плазмохимические реакции, определяющие концентрации компонент в смеси Ar/Cl<sub>2</sub>.

В данной установке экспериментально были измерены концентрация, температура и функция распределения по энергиям электронов зондом Ленгмюра. Также отдельно измерялась концентрация электронов зондом Naipin. Были получены профили распределения концентрации и температуры электронов методом оптической спектроскопии. Измерения также проводились для различных входных параметров плазмы: диапазон давлений от 0.06 до 6.2 Па, вкладываемая мощность 200-800 Вт, различные составы смеси от 0 до 100% Cl<sub>2</sub>.

Экспериментально и полученные из расчетов результаты хорошо согласуются. Таким образом, полученная модель может быть использована в дальнейшем для расчета величин потоков и энергий, заряженных и активных нейтральных частиц из плазмы сложного состава.

Работа выполнена по проекту РФФИ № 18-29-27017\18.

### Библиографический список

1. G.A. Hebner, *J.Appl.Phys.* **81**, 578 (1997)
2. C. S. Corr et al, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 185202 (2008)



## Численное решение обратной задачи прогнозирования выхода водорода методом Хука-Дживса

Numerical solution of the inverse problem of predicting the hydrogen yield by the Hook-Jeeves method

**Кашапов Л.Н., Кашапов Н.Ф., Чебакова В.Ю.**

*Kashapov L.N., Kashapov N.F. Chebakova V.Yu.*

*Казанский федеральный университет*

*153000, г. Казань, Кремлевская, 18, E-mail: vchebakova@mail.ru*

The paper describes the application of the direct Hook-Jeeves method modification to solving the problem of predicting the current yield of hydrogen during the electrolysis of a potassium hydroxide alkali liquor. This numerical algorithm makes it possible to find rates of the constants during the electrode processes in accordance with preassigned experimental data on the yield, as well as to calculate the concentration of substances participating in the near-electrode processes.

В современных условиях при переходе к альтернативным источникам энергии актуальное значение придается водородной энергетике. До сих пор электролиз является актуальным способом получения водорода, однако появляются относительно новые способы, например, такие как плазменный электролиз.

В данной работе была поставлена обратная кинетическая задача, возникающая при моделировании катодных процессов электролиза раствора  $KOH$  для получения водорода. Предложен алгоритм ее решения, базирующийся на методах Хука-Дживса и Рунге-Кутты.

При электролизе в щелочной среде раствора  $KOH$  на катоде протекают следующие электрохимические реакции  $H_2O \xrightarrow{k_1} H^+ + OH^-$ ;  $H^+ + OH^- \xrightarrow{k_2} H_2O$ ;  $H^+ + e \xrightarrow{k_3} H$ ,  $H + H \xrightarrow{k_4} H_2$ , где  $k_1, k_2, k_3, k_4$  – константы скоростей соответствующих процессов. Для решения данной задачи минимизируется  $M(k_1, k_2, k_3, k_4) = \sum_{i=1}^n (C_{H_2,экспер,i} - C_{H_2,i})^2$ , где  $C_{H_2,экспер,i}$  экспериментальные значения концентрации водорода,  $C_{H_2,i}$  – расчетная концентрация на момент времени  $t_i$ ,  $i=1, \dots, n$ . Численная минимизация осуществляется методом Хука – Дживса, где координаты  $k_1, k_2, k_3, k_4$  первоначальной базисной точки выбираются по экспериментальным данным согласно лимитирующей скорости реакций и стехиометрическим числам. Расчетная концентрация водорода находится решением системы кинетических уравнений методом Рунге – Кутты четвертого порядка. Начальные условия отвечают данным моделируемого эксперимента и рассчитываются исходя из процентной концентрации электролита, ионного произведения воды, и коэффициента растворимости водорода.

Данный вычислительный алгоритм верифицирован на натурном эксперименте [1] при этом отличие кинетической схемы данной работы обосновано, разделением процессов на анодные и катодные реакции, а предложенный алгоритм позволяет уменьшить количество необходимых экспериментальных данных. Показано хорошее схождение экспериментальных и расчетных данных, при этом погрешность расчетов в среднем не превышает 11%.

Данный вид задач так же может возникать в разрядах с жидкими электродами при синтезе газозафазных и твердофазных продуктов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 20-08-01005, 19-08-01184)

### Библиографический список

1. Бабаев Р.К. // Проблемы науки. **2018**. № 4 (28). С.31-33.

## Численное моделирование СВЧ разряда в смесях этанола и воды

Numerical simulation of a microwave discharge in ethanol and water mixtures

Лебедев Ю.А., Татаринов А.В., Эпштейн И.Л., Титов А.Ю.

*A.Yu Lebedev Yu.A., Tatarinov A.V., Epstein I.L., Titov A.Yu.*

*ИНХС РАН ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук»,*

*119991, г.Москва, Ленинский проспект, 29, E-mail: [lebedev@ips.ac.ru](mailto:lebedev@ips.ac.ru)*

A simulation of a microwave discharge in various mixtures of ethanol and water at atmospheric pressure has been carried out. The main processes of formation and death of charged particles in the discharge are determined. The main decomposition products and ionic composition were determined for various values of the input power and mixture composition. The gas temperature of the mixture was determined.

Разряды различных смесей этанола и воды являются объектом интенсивного исследования в последние десятилетия. Настоящая работа продолжает цикл работ по моделированию СВЧ разряда в жидкостях и посвящена изучению кинетических процессов в газовой смеси продуктов разложения смеси этанола с водой. Расчеты проводились для атмосферного давления в нульмерном приближении.

Используемая модель содержит балансные уравнения для нейтральных и заряженных газовых компонент плазмы, уравнение Больцмана для свободных электронов плазмы, уравнение для среднего СВЧ поля в малом объеме, заполненном плазмой [1] и уравнение теплопроводности. Для описания термических процессов используется набор реакций San Diego Mechanism [2]. Кроме того, добавлены реакции с заряженными частицами. Для определения функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) используется уравнение Больцмана, записанное в двучленном приближении разложения ФРЭЭ по сферическим гармоникам. Константы скорости реакций электронных процессов рассчитываются с помощью набора соответствующих сечений реакций и ФРЭЭ и являются функциями значений приведенного поля  $E/N$ . В данной работе ФРЭЭ была рассчитана с помощью программы BOLSIG+ [3] и набору сечений столкновений электронов с молекулами смеси. Эти расчеты позволяют проанализировать роль различных реакций в процессах диссоциации смеси, образовании нейтральных продуктов, в частности водорода, и в образовании и гибели отрицательно и положительно заряженных частиц для различных значений  $E/N$  и температуры газа. Модель включает положительно и отрицательно заряженные ионы:  $H_2O^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $H_5O_2^+$ ,  $H_3O^+(H_2O)$ ,  $H_3O^+(H_2O)_2$ ,  $H_3O^+(H_2O)_3$ ,  $O_2^+$ ,  $CH_2O^+H$ ,  $CH_3CHO^+H$ ,  $CH_3CH_2O^+H$ ,  $CH_3^+$ ,  $C_2H_3^+$ ,  $H^-$ ,  $O^-$ ,  $OH^-$ ,  $C_2H_5OH^-$ .

Основные продукты разложения смеси являются водород, угарный газ и ацетилен.

Работа выполнена в рамках государственной программы ИНХС РАН при частичной поддержке гранта РФФИ № 21-52-53012.

### Библиографический список

1. Гильденбург В.Б., Семенов В.Е. Физика плазмы 1980, т.6, вып.2, стр.445
2. <https://web.eng.ucsd.edu/mae/groups/combustion/mechanism.html>
3. <https://fr.lxcat.net/solvers/BolsigPlus/index.php>.

## Численное моделирование разрядов в воздухе, кислороде и смесях аргона с кислородом

Numerical simulation of discharges in air, oxygen and mixtures of argon and oxygen

**Зайцева П.А., Смирнов С.А.**

*Zaytseva P.A., Smirnov S.A.*

*Ивановский государственный химико-технологический университет  
153000, г. Иваново, Шереметевский проспект, 7, E-mail: sas@isuct.ru.*

The results of calculations of the fluxes of active particles of a nonequilibrium DC discharge burning in a stream of air, oxygen, argon and their mixtures at atmospheric and reduced pressure are presented. The influence of gaseous etching products of polymer materials on the kinetics of generation and death of active plasma particles is shown.

Низкотемпературная плазма в настоящее время широко используется для решения различных задач прикладной химии и физики. Сама низкотемпературная плазма является объектом исследования протекающих в ней физическо-химических процессов, и представляет значительный интерес как высокоэффективный источник активных частиц для обработки поверхности различных материалов.

Кинетическое моделирование плазмы основывалось на совместном численном решении уравнения Больцмана для электронов, уравнений колебательной кинетики для основных электронных состояний молекул кислорода, азота, аргона, воды, водорода, монооксида и двуоксида углерода, а также уравнений химической кинетики для процессов с участием указанных молекулярных продуктов и продуктов их диссоциации. Процедура расчетов описана в работе [1]. При расчетах использовали экспериментальные значения тока разряда, температуры газа, приведенной напряженности электрического поля и измеренные масс-спектрально мольные доли стабильных компонентов плазмы в условиях обработки полимеров. Концентрацию электронов находили по проводимости плазмы. Для расчета состава нейтральных компонентов плазмы решали систему уравнений химической кинетики в стационарном приближении. Использовалась схема физико-химических процессов, представленная в работах [2, 3].

Выходными параметрами модели служили ФРЭЭ, интегральные характеристики электронного газа, коэффициенты скоростей элементарных процессов с участием электронов, распределения молекул по колебательным уровням, а также средние по объему плазмы концентрации частиц и их потоки на поверхность, контактирующую с плазмой.

Адекватность полученных расчетных данных проверялась путем сравнения абсолютных интенсивности излучения линий атомов и молекул основных компонентов плазмы, измеренных экспериментально с интенсивностями, рассчитанными по математической модели.

Расчеты позволили проанализировать механизмы образования и гибели активных частиц плазмы воздуха и смесей аргона с кислородом, а также оценить величины плотностей потоков химически-активных частиц на стенку реактора.

### Библиографический список

1. Diany A.-M., Legrand J.-C., Rybkin V.V., Smirnov S.A. Experimental Study and Modelling of Formation and Decay of Active Species in an Oxygen Discharge // Contrib. Plasma Phys. 2005. V. 45. N 1. P. 5.
2. Смирнов С.А., Рыбкин В.В., Иванов А.Н., Титов В.А. Моделирование процессов образования и гибели нейтральных частиц в плазме разряда постоянного тока в смеси аргон–кислород // ТВТ. 2007. Т. 45. №3. С. 333.
3. Смирнов С.А., Рыбкин В.В., Холодков И.В. Моделирование процессов образования и гибели нейтральных частиц в плазме воздуха. Кинетика нейтральных компонентов // ТВТ. 2002. Т. 40. № 3. С. 157.



## **Секция 3**

**ПОРОШКИ, ПЛЕНКИ,  
ПОКРЫТИЯ, МОДИФИКАЦИЯ И  
СТРУКТУРИРОВАНИЕ  
ПОВЕРХНОСТИ.  
КОМПОЗИЦИОННЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ: ПОЛУЧЕНИЕ В  
ПЛАЗМЕ (ВКЛЮЧАЯ  
НАНОТЕХНОЛОГИИ),  
СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ.  
ПЛАЗМЕННАЯ МЕДИЦИНА И  
БИОЛОГИЯ**

## **Обработка в плазме полимерных материалов для регенеративной медицины**

Plasma treatment of polymeric materials for regenerative medicine

**Демина Т.С.**

*Demina T.S.*

*Институт регенеративной медицины, Первый МГМУ имени И.М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский Университет),  
119991, г. Москва, ул. Трубецкая, д. 8*

*Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),  
121552, г. Москва, ул. Оршанская, д. 3*

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН  
117393, г. Москва, ул. Профсоюзная, 70, E-mail: [detans@gmail.com](mailto:detans@gmail.com)*

Plasma treatment of polymeric materials is one of the most promising approach to control their surface properties, including ability to support adhesion and growth of cells. The work is aimed to highlight the main factors affecting effectiveness of plasma treatment in terms of regulation of material biocompatibility.

Плазмохимическая обработка широко применяется в различных областях материаловедения, в т.ч. при создании и модифицировании материалов биомедицинского назначения. Высокая эффективность, возможность реализации без применения дополнительных химических реагентов и регулирования различных параметров процесса обеспечивает возрастающий интерес к обработке в плазме. В области биомедицины плазмохимическое модифицирование в большинстве случаев проводят для изменения химической структуры, морфологии и свойств поверхности полимерных материалов с целью повышения их биосовместимости, в т.ч. регулирования адгезии и роста клеток на их поверхности. Основными объектами такого модифицирования являются материалы из алифатических полиэфиров, которые, несмотря на ряд преимуществ, обладают гидрофобной поверхностью, что лимитирует их применение в медицине и что может исправить обработка в плазме. Также плазмохимическое воздействие широко применяется для нанесения на поверхность материалов целевых покрытий, в т.ч. на основе природных полимеров (полисахариды, белки). Последние также активно применяют в качестве материалов для регенеративной медицины и, соответственно, модифицируют их поверхность в плазме.

Настоящая работа направлена на исследование перспектив обработки полимерных материалов в плазме с целью регулирования адгезии и роста клеток на их поверхности. Пленочные материалы из различных полимеров (полилактид, полиэтилентерефталат, хитозан) обработаны в низкотемпературной плазме в разряде постоянного тока или низкочастотного разряда. С использованием методов рентгенофотоэлектронной спектроскопии, сканирующей и атомно-силовой микроскопии и гониометрических измерений исследовано влияние обработки в плазме на химическую структуру, морфологию и свойства поверхности. Оценено влияние обработки в плазме на адгезию и рост различных клеточных линий (фибробласты мыши L929, мезенхимальные стромальные клетки человека) на поверхности полимерных материалов. Показано, что не только условия обработки в плазме, но и химическая структура полимерной подложки существенно влияют на свойства поверхности, в т.ч. на их изменение после модифицирования в плазме. Предварительная обработка в плазме полимерной подложки позволяет эффективно иммобилизовать на ее поверхность природные полимеры (хитозан), но наличие такого покрытия с точки зрения адгезии и роста клеток может играть менее важную роль, чем условия самой предварительной активации в плазме. При модифицировании материалов из природных полимеров, обладающих сложной химической структурой, эффект обработки в плазме при одинаковых условиях может значительно различаться в зависимости от молекулярной массы и химической структуры полимера.

## Плазменное травление пористых диэлектриков с ультранизкой диэлектрической проницаемостью

Plasma etching of ultra-low-k porous dielectrics

**Мяконьких А.В., Кузьменко В.О., Руденко К.В.**

*Miakonkikh A.V., Kuzmenko V.O., Rudenko K.V.*

*Физико-технологический институт им. К.А. Валиева Российской академии наук,  
117218, г. Москва, Нахимовский проспект, 36к1, E-mail: miakonkikh@ftian.ru*

In this paper, we investigate approaches to low-damage plasma etching of ultra-low-k porous dielectrics focusing on two possible approaches: continuous cryogenic etching and atomic layer etching

При создании современных ультра-больших интегральных схем существенную роль играет система металлизации, обеспечивающая прохождение электрических сигналов между отдельными элементами. В настоящее время обеспечение производительности ИС требует применения в качестве изолятора в системах металлизации пористых диэлектриков с ультранизкой диэлектрической проницаемостью (low-k) с характерным радиусом пор в 1-2 нм. В процессе формирования проводников диэлектрический слой подвергается плазмохимическому травлению, при котором в результате воздействия радикалов и ионов плазмы и вакуумного ультрафиолета, что приводит к деградации (замене неполярных связей на полярные), выражающейся в увеличении диэлектрической проницаемости. Поиск возможностей снижения деградации пористого диэлектрика является перспективной задачей технологии нанoeлектроники.

В работе рассматривается подход, основанный на замене фторуглеродных газов, применяемых при травлении таких пористых диэлектриков, на бромсодержащие газы. Также процесс плазменного травления проводится при пониженных температурах, что позволяет достичь конденсации применяемых газов или продуктов реакции в наиболее мелких порах (с радиусом <1 нм), что позволяет предохранить их поверхность от спонтанной реакции с радикалами фтора. В работе рассмотрено травление в плазме CF<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>Br, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Степень деградации оценивается методом инфракрасной Фурье-спектроскопии по уменьшению количества неполярных Si-CH<sub>3</sub> связей в пленке, а также при помощи спектральной эллипсометрии и прямыми измерениями диэлектрической проницаемости при помощи ртутного зонда.

Кроме того, впервые предложен подход атомно-слоевого криогенного травления пористого органосиликатного диэлектрика, основанный на циклическом процессе. Процесс проводится в условиях ICP реактора, с остаточным давлением 10<sup>-6</sup> Торр. Образец подвергается предварительному охлаждению до криогенных температур -50 – -110°C, при которых создаются условия для адсорбции в порах. На первом шаге процесса в камере реактора создается давление газа C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> (10-50 мТорр) на время 5-10 секунд, далее следует откачка и продувка, при которой C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> сохраняется в виде адсорбированного слоя на поверхности пор, но удаляется из объема реактора. На втором шаге камера заполняется инертным газом, в котором иницируется ICP разряд, а к образцу прикладывается смещение. Ускоренные ионы стимулируют реакцию между адсорбированным C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> и материалом диэлектрика. Предложенный процесс характеризуется сниженным образованием дефектов в слое диэлектрика по сравнению с непрерывным процессом травления в плазме C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № 0066-2019-0004, частично поддержана РФФИ, в соответствии с научно-исследовательским проектом № 18-29-27025.

### Библиографический список

1. Rezvanov A., Miakonkikh A.V., Vishnevskiy A.S., Rudenko K.V., Baklanov M.R. / Cryogenic etching of porous low-k dielectrics in CF<sub>3</sub>Br and CF<sub>4</sub> plasmas//Journal of Vacuum Science and Technology B: Nanotechnology and Microelectronics Volume 35, Issue 2, 1 March 2017, 021204

## Исследование плазмохимического синтеза микро и наночастиц при взаимодействии мощного гиротронного импульса со смесями порошков $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pd}$

Investigation of the plasma-chemical synthesis of micro and nanoparticles during the interaction of a powerful gyrotron pulse with mixtures of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / Pd powders

**Заклецкий З.А., Гусейн-Заде Н.Г., Скворцова Н.Н., Шишилов О.Н.\*,  
Ахмадулина Н.С.\*\*, Борзосексов В.Д., Кончечков Е.М., Колик Л.В., Соколов А.С.,  
Козак А.К., Петров А.Е., Малахов Д.В., Летунов А.А., Степахин В.Д.\***

*Zackletskii Z.A., Gusein-Zade N.G., Skvortsova N.N., Shishilov O.N.\*, Akhmadullina N.S\*\*, Borzosekov V.D.,  
Konchekov E.M., Kolik L.V., Sokolov A.S., Kozak A.K., Petrov A.E., Malakhov D.V., Letunov A.A., Stepakhin V.D.*

*Институт общей физики имени А.М. Прохорова Российской академии наук*

*119991, ГСП-1, г. Москва, ул. Вавилова д.38 E-mail: [office@gpi.ru](mailto:office@gpi.ru)*

*\*МИРЭА – Российский Технологический Университет*

*119454, ЦФО, г.Москва, Проспект Вернадского, д. 78 Email: [rector@mirea.ru](mailto:rector@mirea.ru)*

*\*\*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук*

*119334, г.Москва, Ленинский проспект д.49 Email: [imet@imet.ac.ru](mailto:imet@imet.ac.ru)*

In this work, we studied the plasma-chemical synthesis of palladium catalysts on an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  support during the interaction of a 73 GHz gyrotron pulse with a duration of up to 6 ms and a power of up to 400 kW with a mixture of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / Pd powders.

Разработка новых методов получения нано и микроразмерных металлических катализаторов платиновой группы на носителях из оксинитридных и нитридных соединений является важной научно-технической задачей. Принципиально новым подходом является использование мощной гиротронной системы для инициации пробоя и развития цепных плазмохимических реакций в смеси порошков металл-диэлектрик [1,2].

В данной работе был исследован плазмохимический синтез палладиевых катализаторов на носителе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при взаимодействии гиротронного импульса частотой 75 ГГц, длительностью до 6 мс и мощностью до 400 кВт со смесью порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pd}$  с процентным соотношением Pd (1%, 5% и 10%). На рис.1 представлена фотография просвечивающего электронного микроскопа, на которой изображена синтезированные наночастицы палладия на поверхности оксидного носителя  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

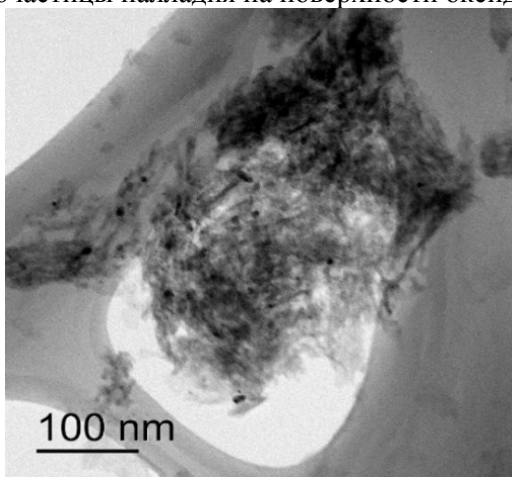


Рисунок 1 – ПЭМ изображение палладиевого катализатора Pd(5%) на поверхности носителя  $\text{Al}_2\text{O}_3$

### Библиографический список

1. Skvortsova N.N. et al. Synthesis of micro- and nanostructured materials via oscillating reactions initiated by high-power microwave pulses // *Ceramics International*. 2020. P. S0272884220329813.
2. Батанов Г. М. и др. Плазмохимический реактор на основе микроволнового разряда в смесях порошков металл-диэлектрик со свободной поверхностью // *Успехи прикладной Физики*. 2013. Т. 1. No 5. С. 564–570.



## Лазерноиндуцированный пробой, как новый метод получения боридов молибдена

Laser dielectric breakdown as a novel method for producing molybdenum borides

Корнев Р.А.<sup>1</sup>, Шкрунин В.Е.<sup>1</sup>, Корнев А.Р.<sup>2</sup>, Ермаков А.А.<sup>1</sup>

*Kornev R.A.<sup>1</sup>, Shkrunin V.E.<sup>1</sup>, Kornev A.R.<sup>1</sup>, Ermakov A.A.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Деятовых РАН,  
603951, г. Нижний Новгород, Тропинина, 49, Email: [kornev@ihps.nnov.ru](mailto:kornev@ihps.nnov.ru)

<sup>2</sup>Институт проблем машиностроения РАН, 603024, г. Нижний Новгород, Белинского, 85

The possibility of the synthesis of molybdenum boride in  $H_2+BF_3+MoF_6$  and  $H_2+BF_3$  mixtures with evaporation of the Mo substrate was investigated in plasma induced by pulse Nd:YAG laser. The degree of conversion of fluorides is determined and the optimal conditions for the formation of molybdenum borides are found. The samples containing the phases of MoB and MoB<sub>2</sub> were prepared and their structure was investigated.

Сверхтвёрдые материалы с твердостью по шкале Викерса в области 30-40 ГПа, представляют большой интерес, как с фундаментальной, так и практической точек зрения, поскольку обладают выдающимися механическими, термическими и химическими свойствами. К данным материалам относятся и бориды молибдена. Обзор основных публикаций по получению борида молибдена указывает на большой интерес к этому представителю сверхтвёрдых материалов и необходимость поиска новых эффективных методов синтеза, особенно нанокристаллических структур.

Перспективными с этой точки зрения могут быть плазмохимические методы, основанные на плазме импульсного разряда, создаваемого лазерным пробоем в условиях атмосферного давления при наличии бора и молибдена не только в виде газов, но и при наличии одного из указанных элементов в твердом виде. В качестве газообразных веществ предлагается использовать гексафторид молибдена MoF<sub>6</sub> и трифторид бора BF<sub>3</sub> в смеси с водородом и аргоном.

Исследование процесса плазмохимического синтеза структур Mo<sub>x</sub>By проводили в реакторе показанном на рис. 1. Лазерный пробой осуществляли с помощью импульсного Nd:YAG-лазера. Длительность импульса на длине волны 1064 нм составляла 15 нс, частота следования 5 Гц. Энергия импульса 800 мДж фокусировалась линзой с фокусным расстоянием 5 см. Плотность энергии в фокусе составляла 26 Дж/см<sup>3</sup>. Соотношение H<sub>2</sub>:BF<sub>3</sub>:MoF<sub>6</sub>=5:2:1, соотношение H<sub>2</sub>:BF<sub>3</sub>=3:1. Исследования проводили в диапазоне давлений: 30 - 760 Торр.

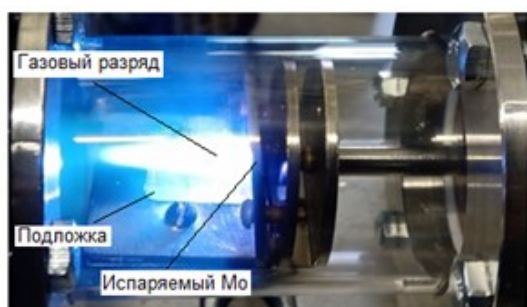


Рис. 1. Плазмохимический реактор.

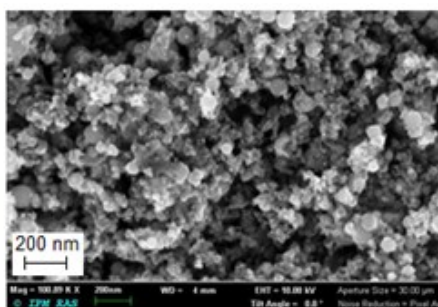


Рис. 2. Микроструктура MoB<sub>2</sub>

Показано, что при использовании смеси  $H_2+BF_3+MoF_6$  в образце присутствует аморфная фаза с очень слабой примесью кристаллического молибдена. Фазы боридов при этом не наблюдается. При использовании смеси  $H_2+BF_3$  с источником металлического Mo, основной фазой является MoB<sub>2</sub>. MoB<sub>2</sub> представляет собой нанодисперсный порошок со средним размером 100 нм. Установлена зависимость степени конверсии трехфтористого бора в исходной смеси и выход борида молибдена от давления. Наиболее оптимальными условиями образования MoB<sub>2</sub> является давление 30 Торр.

Работа выполнена при поддержке гранта РФ №20-1300035.

## **Электронно-лучевое диспергирование политетрафторэтилена в вакууме для создания покрытий на трековых мембранах для очистки воды методом мембранной дистилляции**

Electron-beam dispersion of polytetrafluoroethylene in vacuum for coatings formation on track-etched membranes for water purification by membrane distillation

**Яблоков М.Ю., Кравец Л.И.\*, Гайнутдинов Р.В.\*\***

*Yablokov M.Yu., Kravets L.I., Gainutdinov R.V.*

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,*

*117393, г.Москва, Профсоюзная, 70, E-mail: yabl1@yandex.ru*

*\*Объединенный институт ядерных исследований, Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова,*

*141980, Дубна, Московская обл., ул. Жолио Кюри, 6,*

*\*\*Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Москва, Ленинский пр-т., 59*

The method for the formation of polymer coatings on the poly(ethyleneterephthalate) track-etched membrane surface by electron-beam deposition of polytetrafluoroethylene in a vacuum is described. It was found that the usage of this method leads to substantial hydrophobization of the membrane surface layer. It was shown that the membranes with coatings provide a high selectivity of separation during desalination of an aqueous salt solution of by air gap membrane distillation process.

Модифицирование полимерных материалов, в том числе мембран, является универсальным подходом, позволяющим варьировать в широком диапазоне их физико-химические, механические и эксплуатационные свойства. Одним из современных методов модифицирования мембран является нанесение на поверхность тонких полимерных пленок. Такое модифицирование приводит к образованию композиционных мембран, состоящих из пористой подложки – исходной мембраны и осажденного слоя полимера. Наибольший интерес представляет разработка методов создания двухслойных композиционных мембран, в которых один из слоев имеет высокопористую гидрофильную основу, а второй тонкий микропористый слой обладает гидрофобными свойствами. Мембраны подобного образца находят применение в процессах мембранной дистилляции для опреснения морской воды.

Существуют различные методы нанесения полимерных покрытий на поверхность изделий. Большой интерес представляет метод формирования покрытий из активной газовой фазы, получаемой диспергированием полимеров под воздействием пучка ускоренных электронов [1,2]. Данный метод является высоко технологичным, производительным и позволяет регулировать структуру и состав осаждаемых покрытий в широком диапазоне. Возможность регулирования толщины осажденного слоя, определяющего селективные свойства мембран, и широкий выбор полимеров, используемых для проведения процесса, делает этот метод особенно перспективным. Свойства поверхности композиционных мембран при этом в значительной степени зависят от свойств и структуры использованного для диспергирования полимера.

В данной работе проведено исследование морфологии поверхности и смачиваемости покрытий из политетрафторэтилена, осажденных на поверхности полиэтилентерефталатной трековой мембраны методом электронно-лучевого диспергирования исходного полимера в вакууме. Показано, что использование данного метода модифицирования приводит к существенной гидрофобизации поверхности мембран. Для определения эффективности композиционных мембран разработанного образца использован процесс обессоливания водного раствора хлорида натрия методом мембранной дистилляции с воздушным зазором.

### **Библиографический список**

1. Kravets L.I., Yarmolenko M.A., Yablokov M.Yu., Gainutdinov R.V., Altynov V.A., Lizunov N.E. // *High Temp. Mat. Proc.* **2020.** V. 24. P.239.
2. Kravets L., Gainutdinov R., Gilman A., Yablokov M., Satulu V., Mitu B., Dinescu G. // *Plasma Phys. Technol.* **2018.** V.5. P. 110.

## Гетероэпитаксиальный плазмохимический синтез тонких пленок оксида галлия

Heteroepitaxial plasma-chemical synthesis of gallium oxide thin films

**Мочалов Л.А., Логунов А.А., Прохоров И.О., Кудряшов М.А.**

*Mochalov L.A., Logunov A.A., Prokhorov I.O., Kudryashov M.A.*

*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева  
603950, г. Н. Новгород, ул. Минина, 24, E-mail: mochalovleo@gmail.com*

The plasma-chemical synthesis of epitaxial  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films on c-sapphire substrate was carried out in mixture of (Ga-I<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>) via low-temperature nonequilibrium RF plasma discharge (40.68 MHz) at low pressure (0.01 Torr). Optical emission diagnostics of the plasma-chemical process in the range of 180-110 nm has been performed. Possible reaction mechanisms are proposed depending on the ratios of the initial substances in the gas phase and the power supplied to the plasma discharge.

$\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является одним из наиболее перспективных прозрачных полупроводниковых материалов, который обладает уникальными электрофизическими свойствами, позволяющими использовать его для разработки современных электронных устройств. Одним из шагов в развитии технологии получения тонких пленок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является применение плазменного инициирования химических превращений в комбинации с образованием промежуточных летучих производных галлия (например, гидридов или галогенидов), их доставка в потоке в разряд с последующим разложением и окислением до конечного продукта – высокочистого  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Нами проведен прямой одностадийный плазмохимический синтез  $\beta$ -фазы оксида галлия в смеси (Ga-I<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>) в низкотемпературной неравновесной плазме индукционного ВЧ-разряда (40.68 МГц) при пониженном давлении (0.01 Торр) в условиях гетероэпитаксиального роста - в качестве материала подложки был выбран с-сапфир. Размер подложек составил 10x10 мм. Выполнена оптическая эмиссионная диагностика плазмохимического процесса в диапазоне 180-110 нм. Предложены возможные механизмы протекания реакций в зависимости от соотношений исходных веществ в газовой фазе и мощности, подаваемой в плазменный разряд. Вероятно, первой стадией процесса является сорбция атомов галлия поверхностью подложки из газовой фазы и поверхностная диффузия. В результате непрерывной атаки поверхности растущей пленки гидроксильными и супероксидными радикалами протекают реакции окисления адсорбированных атомов галлия с образованием эпитаксиального слоя  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Кривая РФА образца тонкой пленки оксида галлия, полученного при 100 Вт, состоит из трех дифракционных пиков весьма сильной интенсивности, расположенных при 18.95°, 38.40° и 59.19° с индексами ( $\bar{2}01$ ), ( $\bar{4}02$ ) и ( $\bar{6}03$ ), которые соответствуют структурным фрагментам  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\bar{2}01$ ) и показывают, что расположение атомов кислорода в плоскости  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\bar{2}01$ ) эквивалентно плоскости Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (006). Таким образом, выбранные условия обеспечивают гетероэпитаксиальный рост исследуемого материала. Полная ширина кривой качания на полувысоте составила 6.5°. Материал имеет ярко выраженную текстуру, характерную для эпитаксиальных пленок. Результаты измерений оптических свойств тонких пленок оксида галлия также подтвердили предположение о том, что увеличение мощности плазмы в разряде в некотором диапазоне (30-100 Вт) во время плазмохимического синтеза позволяет регулировать фазовый состав получаемых материалов, достаточно тонко меняя условия релаксации возбужденных частиц на подложке. В результате становится возможным получение как поликристаллических, так и эпитаксиальных образцов материала  $\beta$ -фазы оксида галлия. Дальнейшее совершенствование технологии вновь предложенного метода плазмохимического осаждения даст возможность в недалекой перспективе получать поликристаллические, эпитаксиальные пленки и слоистые структуры  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> высокого полупроводникового качества, в том числе в условиях гетероэпитаксиального роста, а также открывает новые возможности для легирования получаемых материалов.

Работа выполнена при поддержке РФФ, грант № 19-19-00510.

### Библиографический список

1. Mochalov L.A., Logunov A.A., Gogova D.S., Letnianshik A.A., Vorotyntsev, V.M. // *Optical and Quantum Electronics* **2020**. Т. 52. №12. С. 510.
2. Mochalov L.A., Logunov, A.A., Sazanova T.S., Malyshev V.M., Vorotyntsev V.M. // *International Conference on Transparent Optical Networks* **2020**, 2020-July, 9203286.

## Плазмохимический синтез тонких пленок тройных систем халькогенидов свинца для фотодетекторов среднего ИК-диапазона

Plasma-chemical synthesis of thin films of lead chalcogenides ternary systems for the Mid-IR photodetectors

**Логунов А.А., Мочалов Л.А., Прохоров И.О., Кудряшов М.А.**

*Logunov A.A., Mochalov L.A., Prokhorov I.O., Kudryashov M.A.*

*Нижегородский государственный технический университет им. П.Е. Алексеева  
603950, г. Н. Новгород, ул. Минина, 24, E-mail: alchemlog@gmail.com*

The ternary lead halogenides (Pb-Se-Te, P-S-Se, Pb-S-Te) seem to be very promising materials with potential to substitute the Cd-Hg-Te system in the Mid-IR detectors. Moreover, they are supposed to work at the room temperature without cooling. It should be noted that obtaining thin films from such a complex composition is a non-trivial task, especially when it comes to fine-tuning the useful properties of the materials obtained, since the existing methods do not allow consciously controlling the composition. To date, there is a single mention of this. In this work the Pb-Se-Te, P-S-Se, Pb-S-Te thin films were prepared via direct plasma-chemical interaction of lead, sulfur, selenium, and tellurium vapors. Argon of high purity was also used as a carrier gas for precursors transport to the plasma zone and as a plasma feed gas. The process was carried out at the low pressure (0.01 Torr) in inductively coupled non-equilibrium RF (40.68 MHz) plasma discharge. Optical emission spectroscopy (OES) was used to identify the excited species and to assume the possible mechanisms of plasma-chemical reactions. The stoichiometry, structure and morphology of the surface of the materials obtained was also studied by different analytical techniques dependently on the conditions of the plasma process.

Трехкомпонентные системы галогенидов свинца (Pb-Se-Te, P-S-Se, Pb-S-Te) считаются весьма перспективными материалами, которые смогут заменить систему Cd-Hg-Te в чувствительных элементах детекторов среднего ИК-диапазона. Причем они должны работать при комнатной температуре без охлаждения, тем самым позволив существенно удешевить и миниатюризировать изделие. Следует отметить, что получение тонких пленок столь сложного состава - задача нетривиальная, особенно если речь идет о точной настройке полезных свойств получаемых материалов, поскольку существующие методы не позволяют сознательно и точно контролировать их макросостав. На сегодняшний день в научной литературе практически нет упоминания о синтезе таких систем.

В данной работе тонкие пленки состава Pb-Se-Te, P-S-Se, Pb-S-Te были получены прямым плазмохимическим взаимодействием паров свинца, серы, селена и теллура. Аргон высокой чистоты также использовался в качестве рабочего газа для транспортировки прекурсоров в зону плазмы и в качестве газа подачи плазмы. Процесс проводился при низком давлении (0,01 Торр) в индуктивно связанной неравновесной ВЧ (40,68 МГц) плазме разряда. Оптическая эмиссионная спектроскопия (OES) использовалась для идентификации возбужденных частиц и предположения возможных механизмов плазмохимических реакций. Стехиометрия, структура и морфология поверхности полученных материалов также изучались различными аналитическими методами в зависимости от условий плазменного процесса.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-79-10124).

### Библиографический список

1. Mochalov, L., Logunov, A., Prokhorov, I., Boreman, G., Vorotyntsev, V.// Plasma Chemistry and Plasma Processing, **2021**, 41(1), pp. 493–506
2. Mochalov, L., Dorosz, D., Kochanowicz, M., Boreman, G., Vorotyntsev, V.// Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **2020**, 241, 118629
3. Mochalov, L., Logunov, A., Prokhorov, I., Rafailov, E., Vorotyntsev, V.// International Conference on Transparent Optical Networks, **2020**, 2020-July, 9203325

## Получение наноструктурированных материалов на основе халькогенидов галлия методом плазмохимического осаждения из газовой фазы

Preparation of nanostructured materials based on gallium chalcogenides by PECVD

**Кудряшов М.А., Логунов А.А., Мочалов Л.А., Прохоров И.О.**

*Kudryashov M.A., Logunov A.A., Mochalov L.A., Prokhorov I.O.*

*Нижегородский государственный технический университет им. П.Е. Алексеева  
603950, г. Н. Новгород, ул. Минина, 24, E-mail: mikhail.kudryashov1986@yandex.ru*

In recent decades, great interest has been riveting on study of the ionic conductivity of chalcogenides and materials on their base both from scientific and academic points of view due to their potential practical applications. Because of the high polarizability of chalcogen - sulfur, selenium or tellurium - the chalcogenide materials are more conductive than their oxide counterparts. In addition, alkaline (mainly lithium) chalcogenide glasses are being actively studied as potential candidates for the development of an electrolytic base for solid-state batteries. In particular, the advantages of sulfide materials are their high Li-ion conductivity, wide electrochemical window, high cycle life at room temperature, as well as better formability in comparison with oxide forms due to a lower elastic modulus. In this work the Ga- (S, Se, Te) materials have been synthesized by direct interaction of gallium, sulfur, selenium, and tellurium vapors in non-equilibrium plasma discharge. Argon of high purity was also used as a carrier gas for precursors transport to the plasma zone and as a plasma feed gas. The process was carried out at the low pressure (0.01 Torr) in inductively coupled RF (40 MHz) plasma. Optical emission spectroscopy (OES) was used to identify the excited species and to assume the possible mechanisms of plasma-chemical reactions. The stoichiometry, structure and morphology of the surface of the materials obtained was also studied by different analytical techniques dependently on the conditions of the plasma process.

В последние десятилетия огромный интерес прикован к исследованиям ионной проводимости халькогенидных материалов, и материалов на их основе, причем как с научной, академической, точки зрения, так и в целях потенциальных практических приложений. Из-за высокой поляризуемости халькогена, - серы, селена или теллура халькогенидные материалы обладают большей проводимостью, чем их оксидные аналоги. Кроме того, активно изучаются щелочные (преимущественно литиевые) халькогенидные стекла в качестве потенциальных кандидатов для разработки электролитической основы твердотельных батарей. В частности, в качестве преимуществ сульфидных материалов отмечается их высокая Li-ионная проводимость, широкое электрохимическое окно, высокий циклический ресурс при комнатной температуре, а также лучшая формоваемость в сравнении с оксидными формами вследствие меньшего модуля упругости. Продолжается активная работа по повышению химической стабильности материалов, улучшению их механических свойств и проводимости за счет оптимизации компонентного состава и структуры в рамках бинарных, тройных и многокомпонентных систем. При этом следует особо отметить острую потребность в разработке технологичных и масштабируемых способов изготовления данных материалов с возможностью тонкой настройки характеристик получаемых структур, что в настоящее время по-прежнему является нерешенной задачей. В данной работе тонкие пленки состава Ga-(S, Se, Te) были получены прямым плазмохимическим взаимодействием паров галлия, серы, селена и теллура. Аргон высокой чистоты также использовался в качестве рабочего газа для транспортировки прекурсоров в зону плазмы и в качестве газа подачи плазмы. Процесс проводился при низком давлении (0,01 Торр) в индуктивно связанной неравновесной ВЧ (40,68 МГц) плазме разряда. Оптическая эмиссионная спектроскопия (OES) использовалась для идентификации возбужденных частиц и предположения возможных механизмов плазмохимических реакций. Стехиометрия, структура и морфология поверхности полученных материалов также изучались различными аналитическими методами в зависимости от условий плазменного процесса.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 20-38-51003.

### Библиографический список

1. Mochalov, L., Logunov, A., Prokhorov, I., Boreman, G., Vorotyntsev, V.// Plasma Chemistry and Plasma Processing, **2021**, 41(1), pp. 493–506
2. Mochalov, L., Dorosz, D., Kochanowicz, M., Boreman, G., Vorotyntsev, V.// Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **2020**, 241, 118629

## Осаждение тонких пленок оксида цинка в аргон-кислородной плазме

Deposition of zinc oxide thin films in argon-oxygen plasma

**Прохоров И.О., Мочалов Л.А., Логунов А.А., Кудряшов М.А.**

*Prokhorov I.O., Mochalov L.A., Logunov A.A., Kudryashov M.A.*

*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,*

*Нижний Новгород, Россия 603950, г. Н. Новгород, ул. Минина, 24, E-mail:*

*mochalovleo@gmail.com*

Nowadays development of fundamental scientific and technological properties for synthesis of modern nanostructured materials are demanded. Plasma-chemical synthesis of zinc oxide via interaction of zinc and oxygen in plasma may decide problem of creating nanostucturised ZnO.

В настоящее время разработка фундаментальных научных и технологических основ получения современных наноструктурированных полупроводниковых материалов на основе оксида цинка является востребованной и перспективной задачей [1].

В установке с трубчатым реактором подложки помещались в реактор через загрузочный вакуумный фланец из нержавеющей стали и устанавливались перпендикулярно потоку газа-носителя на специальном перемещаемом подложкодержателе из высокочистого кварца. Источник с цинком нагревался до 470 °С, при этом температура подложки могла находиться в диапазоне 250-550 °С в зависимости от выбранных условий эксперимента. Затем общий поток газов через плазмохимический реактор устанавливается равным 30 мл/мин при общем давлении в системе – 0.1 Па, и зажигается плазменный разряд. Пары цинка увлекаются потоком газа-носителя и доставляются в зону ВЧ разряда [2]. Подача кислорода в плазму осуществляется по кварцевой линии перпендикулярно основному потоку газа-носителя с цинком непосредственно в зону плазмы [3]. Преимуществами установки с горизонтальным трубчатым реактором являются относительная простота конструкции и, самое главное, возможность нагревать подложку до температур 250-550 °С. Схема установки представлена на рис. 1.

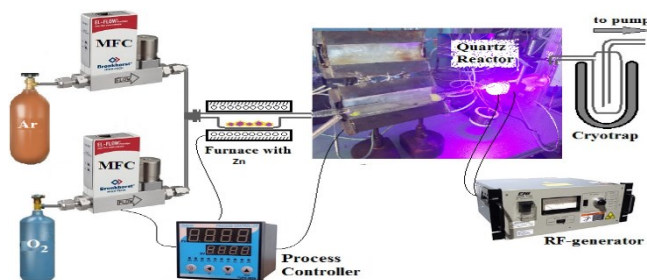


Рис. 1 Принципиальная схема плазмохимической установки синтеза ZnO

Полученный наноструктурированный материал был охарактеризован различными аналитическими способами, в том числе методами атомно-силовой микроскопии, рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа. Данные методы подтвердили высокое качество материала.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 20-08-00237 А

### Библиографический список

1. Subrina Rafique, et al., // *Phys. Status Solidi A* 2016. V. 213. No. 4. P. 1002.
2. L.A. Mochalov *et al.*, // *J. of Physics D Applied Physics*, 2018. V. 52(1). P. 015203.
3. L.A. Mochalov *et al.*, // *Materials Research Express*, 2019. V. 6. P. 056407.

## Плазмо-стимулированное атомно-слоевое осаждение рутения и оксида рутения

Plasma-enhanced atomic-layer deposition of ruthenium and ruthenium oxide

**Смирнова Е.А.\*, Мяконьких А.В., Рогожин А.Е., Руденко К.В.**

*Smirnova E.A., Miakonkikh A.V., Rogozhin A.E., Rudenko K.V.*

*Физико-технологический институт им. К.А. Валиева Российской академии наук,  
117218, г. Москва, Нахимовский проспект, 36к1, E-mail: smirnova@ftian.ru*

In this paper, we investigate how the substrate temperature affects the growth mechanism of films obtained by plasma-enhanced atomic layer deposition from a  $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$  precursor and oxygen plasma.

Технология плазмо-стимулированного атомно-слоевого осаждения (PEALD) для рутения имеет высокую актуальность для задач микроэлектроники, т.к. позволяет выращивать однородные конформные пленки на сложных структурах с высоким аспектным соотношением и ограниченным термическим бюджетом. Один цикл PEALD состоит из последовательного дозирования прекурсора рутения и со-реагента (плазма), которые взаимодействуют с подложкой посредством самоограничивающихся поверхностных реакций.

В данной работе были исследованы механизмы роста пленок рутения и оксида рутения, выращенных методом PEALD с использованием прекурсора  $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$  и плазмы кислорода. В частности, мы рассмотрели, как температура подложки и последующий отжиг влияют на рост и зародышеобразование пленки и как эти параметры можно использовать для управления свойствами материала. Плазма создавалась при помощи удаленного ИСР-источника диаметром 65 мм при давлении 65 мТорр и вложенной мощности 75 Вт.

Было замечено, что островковый рост пленок рутения на необработанной поверхности кремния или оксида кремния продолжается при толщине в несколько десятков нанометров. Ранее мы обнаружили, что подслоем нитрида тантала, полученный после пяти циклов PEALD, является оптимальным для процесса зарождения на нем рутения [1]. Оценка толщины такого слоя по известной скорости роста пленки нитрида тантала в процессе ALD составляет около 0,3 нм, что по порядку величины составляет один монослой. Его можно рассматривать как модификацию поверхности, приводящую к более эффективному зарождению пленки рутения.

Было получено, что температура подложки в диапазоне 200–400 °С играет решающую роль в определении того, осаждается ли рутений или оксид рутения. При 375 °С происходит резкое изменение механизмов поверхностных реакций, что приводит к изменению состава и структуры пленки от поликристаллического оксида рутения при низких температурах до пленки чистого рутения при более высоких температурах.

Кристаллическая структура, химический состав и морфология пленок рутения, полученных в оптимальном режиме, представлены в предыдущей работе [2].

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № 0066-2019-0004, частично поддержана РФФИ, в соответствии с научно-исследовательским проектом № 18-29-27029.

### Библиографический список

1. Smirnova E.A., Miakonkikh A.V., Rogozhin A.E., Rudenko K.V. // *J. Phys. Conf. Ser.* **2020**, 1695, 012045.
2. Rogozhin A., Miakonkikh A., Smirnova E., Lomov A., Simakin S., Rudenko K. // *Coatings* **2021**, 11(2), 117



## Плазмохимический синтез металлоорганических каркасных структур на основе циркония

Plasma-chemical synthesis of metal-organic framework structures based on zirconium

**Карпов И.В., Ушаков А.В., Федоров Л.Ю.**

*Karpov I.V., Ushakov A.V., Fedorov L.Yu.*

*Федеральный исследовательский центр Красноярский научный центр СО РАН  
660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, E-mail: sfu-unesco@mail.ru*

The synthesis of nanopowders based on zirconium oxide and metal-organic framework structures was carried out using a low-pressure arc discharge plasma. The materials obtained were studied by transmission electron microscopy and IR spectroscopy.

Среди большого семейства металлоорганических каркасов, МОК на основе Zr рассматриваются как один из наиболее перспективных материалов для практического применения, благодаря широкому распространению Zr в природе и его низкой токсичности. Zr-МОК обладают высокой стабильностью и потенциально применимы в качестве пористых носителей [1].

Экспериментальная установка для синтеза ZrO<sub>2</sub> МОК подробно обсуждается в [2]. В качестве плазмообразующего газа использовался аргон, создавая в камере базовое давление 80 Па. Прямой плазмохимический синтез наночастиц оксида циркония осуществлялся при скорости потока кислорода 10 объемн. % от газовой смеси. Для изучения образования линкеров подавалась терефталевая кислота (ТФК) растворенная в диметилсульфоксиде (ДМСО) в виде пара, скорость потока которого составила 10-30% от подачи плазмообразующего газа.

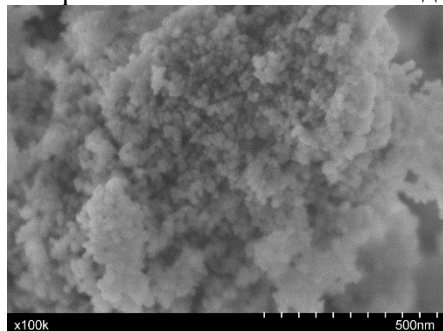


Рис. 1. Общий вид синтезируемого покрытия Zr-МОК

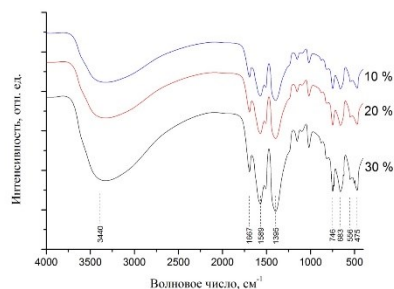


Рис. 2. ИК-Фурье спектр наночастиц Zr-МОК, полученных в плазме дугового разряда

Zr-МОК осаждался на подложке в виде слоя (рис. 1), толщиной 10-300 нм, в ходе последовательных плазмохимических реакций формирования кластеров Zr-O и их связывания лигандами ТФК с формированием структуры UiO-66.

На ИК спектре (рис. 2) наблюдаются полосы поглощения при 746, 683, 556 и 475 см<sup>-1</sup> для Zr-O и триплет Zr-O<sub>2</sub> на 725, 620 и 530 см<sup>-1</sup> отнесенные к продольным и поперечным модам соответственно. Полоса при 1665 см<sup>-1</sup> приписывается ДМСО, а интенсивный дублет 1589 и 1395 см<sup>-1</sup> связан с синфазными и противофазными режимами растяжения карбоксилатной группы. На более низких частотах моды этих групп из-за изгиба -ОН и -СН смешиваются с модами оксида. Полоса при 1506 см<sup>-1</sup> относится к валентному колебанию С=С фенильного кольца. Наличие характерных полос дает четкие доказательства успешного синтеза Zr-МОК.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, Правительства Красноярского края, Краевого фонда науки и ООО «Сейсмиклаб» в рамках научного проекта № 20-48-242904.

### Библиографический список

1. Bai Y., Dou Y., Xie L.-H., Rutledge W., Li J.-R., Zhou H.-C. // *Chemical Society Reviews* **2016**. Vol. 45. P. 2327.
2. Ушаков А.В., Карпов И.В., Федоров Л.Ю., Дорожкина Е.А., Карпова О.Н., Шайхадинов А.А., Демин В.Г., Демченко А.И., Брунгардт М.В., Гончарова Е.А. // *Материаловедение*. **2019**. №8. С. 26-32.



## Воздействие разряда постоянного тока на свойства, химический состав и морфологию поверхности пленок полипиромеллитимида

Effect of DC Discharge Treatment on the Properties, Chemical Composition, and Surface Morphology of Polypyromellitimide Films

Пискарев М.С., Зиновьев А.В., Гильман А.Б., Скрылева Е.А.\*, Сенатулин Б.Р.\*, Гатин А.К.\*\*\*, Кузнецов А.А.

*Piskarev M.S., Zinovev A.V., Gilman A.B., Skryleva E.A., Senatulin B.R., Gatin A.K., Kuznetsov A.A.*

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН  
117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70, E-mail: mikhailpiskarev@gmail.com*

*\*Национальный исследовательский технологический университет «МИСЦ»,  
119049, Москва, Ленинский проспект, 4*

*\*\*\*Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова  
Российской академии наук, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4*

В настоящее время полиимидные материалы применяются в таких перспективных областях, как производство гибких печатных плат, жидкокристаллических дисплеев и в качестве межслойной изоляции интегральных схем. Для обеспечения адгезии пленки полиимидов, имеющие гидрофобную поверхность, модифицируют различными способами для придания свойства гидрофильности. В настоящее время одним из наиболее эффективных, технологичных, экологически чистых и используемых на практике в микроэлектронике методов модифицирования контактных и адгезионных свойств поверхности полимеров является воздействие низкотемпературной плазмы, позволяющее изменять свойства тонкого приповерхностного слоя материала.

Работа посвящена изучению процесса модифицирования в разряде постоянного тока пленок полипиромеллитимида (ППИ) марки ПМ-1 (Россия) толщиной 50 мкм, которые по своей структуре идентичны полиимиду марки Kapton<sup>TM</sup>. Процесс модифицирования проводили по методике и на установке, описанных нами ранее [1]. Исходная пленка характеризовалась краевыми углами смачивания по воде  $\theta_{\text{в}}=73^\circ$  и по глицерину  $\theta_{\text{гл}}=58^\circ$ . После обработке в разряде постоянного тока на катоде и аноде  $\theta_{\text{в}}=10-12^\circ$ , и пленка приобретала свойство гидрофильности, сохраняющееся в течение длительного времени при хранении на воздухе в комнатных условиях (>40 сут). В результате обработки наблюдалось существенное увеличение работы адгезии, величина поверхностной энергии возрастала в ~1.9 раза, а полярного компонента почти в 6 раз.

Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии было изучено изменение химического состава модифицированных в плазме пленок и показано образование на поверхности кислород- и азотсодержащих групп. Образование таких групп может происходить как за счет раскрытия имидных циклов, так и в результате реакций радиационно-индуцированной окислительной деструкции. Протекание этих реакций под воздействием плазмы связано с высокой поглощенной дозой облучения, локализованной в тонком приповерхностном слое полимера [2]. Исследование пленок методом атомно-силовой микроскопии свидетельствует об изменении морфологии поверхности и увеличении ее шероховатости. Величины средней ( $R_a$ ) и среднеквадратичной шероховатости ( $R_{ms}$ ) для исходной пленки составляли 0.51 и 0.89 нм соответственно, тогда как после обработки в плазме на аноде наблюдали увеличение  $R_a$  и  $R_{ms}$  до 0.91 и 1.37 нм, соответственно, а в результате обработки на катоде указанные параметры возрастали до 1.07 и 1.87 нм. Модифицирование пленок ППИ в разряде постоянного тока приводило к существенному улучшению их адгезионных свойств. Изучение сопротивления отслаивания ( $A$ ) по Т-тесту ASTM 1876-2001 показало многократное увеличение  $A$  при использовании различных адгезивов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации тема № 0086-2019-0007.

### Библиографический список

1. Demina T.S., Drozdova M.G., Yablokov M.Y., Gaidar A.I., Gilman A.B., Zaytseva-Zotova D.S., Markvicheva E.A., Akopova T.A., Zelenetskii A.N. // *Plasma Process. Polym.* **2015**. V. 12. P. 710.
2. Пискарев М.С., Скрылева Е.А., Сенатулин Б.Р., Гильман А. Б., Кузнецов А. А. // *Химия высоких энергий*. **2020**. Т. 54. № 4. С. 325.

## Плазмохимическая модификация газоразделительных мембран из поливинилтриметилсилана

Plasma-chemical modification of gas separation polyvinyltrimethylsilane membranes

**Зиновьев А.В., Пискарев М.С., Скрылева Е.А.\*, Сенатулин Б.Р.\*, Гатин А.К.\*\*,  
Гильман А.Б., Сырцова Д.А.\*\*\*, Тепляков В.В.\*\*\*, Кузнецов А.А.**

*Zinovev A.V., Piskarev M.S., Skryleva E.A., Senatulin B.R., Gatin A.K., Gilman A.B., Syrtsova D.A.,  
Teplyakov V.V., Kuznetsov A.A.*

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,  
117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70, E-mail: mikhailpiskarev@gmail.com*

*\*Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,  
119049, Москва, Ленинский проспект, 4*

*\*\*Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова  
Российской академии наук, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4*

*\*\*\*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, 29*

Поливинилтриметилсилан (ПВТМС) используют в качестве базового полимера для асимметричных полимерных мембран, которые могут найти применение в процессах переработки, мембранной дистилляции, газоразделения, и т.п. Поверхность полимера является гидрофобной и для практического применения необходима ее гидрофилизация. В настоящее время наиболее эффективным, технологичным и экологически чистым методом модифицирования полимерных мембран с целью их гидрофилизации является воздействие низкотемпературной плазмы.

В работе использовали пленки ПВТМС толщиной 60–80 мкм, которые получали поливом 5% раствора в толуоле на целлофановую подложку. Модифицирование пленок проводили в разряде постоянного тока на аноде и катоде на установке и по методике, представленной нами в работе [1], в качестве рабочего газа использовали фильтрованный воздух. Исходная пленка ПВТМС имеет гидрофобную поверхность и характеризуется значениями краевых углов смачивания по воде  $\theta_v=100^\circ$  и по глицерину  $\theta_{gl}=84^\circ$ . Уже через 30 с обработки и на катоде, и на аноде величина  $\theta_v$  составляла 8–10° и поверхность оставалась гидрофильной в течение длительного времени (до 40 сут). Воздействие плазмы приводило к увеличению полной поверхностной энергии пленок в 4–5 раз и многократному (в 45–50 раз) росту ее полярного компонента.

Изучение изменения химического состава поверхности пленок ПВТМС было проведено методом РФЭС с использованием спектрометра PHI5500VersaProbeII. Было показано, что в результате модифицирования значительно уменьшается содержание углерода, возрастает количество кремния и кислорода. Поверхностный слой пленки, обработанной на аноде, соответствует, в основном,  $\text{SiO}_2$ .

Исследование морфологии поверхности пленок изучали с помощью атомно-силового микроскопа “Solver HV” (НТ-МДТ, Россия). Было установлено существенное увеличение средней шероховатости ( $R_a$ ) от 0.18 до 0.63 нм, а также рост среднеквадратичной шероховатости ( $R_{ms}$ ) от 0.23 нм до 1.19 нм для пленок, обработанных на аноде.

Изучение газоразделительных свойств модифицированных пленок показало существенное улучшение газоселективных свойств – селективность разделения  $\text{O}_2/\text{N}_2$  превышает границу диаграммы Робсона [2].

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации тема № 0086-2019-0007 и РФФИ (грант №20-08-00655).

### Библиографический список

1. Demina T.S., Drozdova M.G., Yablokov M.Y., Gaidar A.I., Gilman A.B., Zaytseva-Zotova D.S., Markvicheva E.A., Akopova T.A., Zelenetskii A.N. // *Plasma Process. Polym.* **2015**. V. 12. P. 710.
2. Сырцова Д.А., Пискарев М.С., Зиновьев А.В., Кузнецов А.А., Тепляков В.В. // *Известия академии наук. Серия химич.* **2020**. Т. 69. № 4. С. 819.

## Воздействие низкотемпературной плазмы на свойства пленок из коллагена

The effect of low-temperature plasma on the properties of collagen films

**Бирдибекова А.В.<sup>1</sup>, Лунев И.В.<sup>2</sup>, Фролова А.А.<sup>3</sup>, Шавкута Б.С.<sup>3</sup>, Минаева С.А.<sup>4</sup>,  
Истранова Е.В.<sup>3</sup>, Демина Т.С.<sup>1,2,3</sup>, Аكوпова Т.А.<sup>1</sup>, Тимашев П.С.<sup>3</sup>**

*Birdibekova A.V.<sup>1</sup>, Lunyov I.V.<sup>2</sup>, Frolova A.A.<sup>3</sup>, Shavkuta B.S.<sup>3</sup>, Minaeva S.A.<sup>4</sup>, Istranova E.V.<sup>3</sup>, Demina T.S.<sup>1,2,3</sup>,  
Akopova T.A.<sup>1</sup> and Timashev P.S.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>*Институт синтетических полимерных материалов им. Ениколопова РАН*

*117393, г. Москва, ул. Профсоюзная, 70, E-mail: [aisjlu14@mail.ru](mailto:aisjlu14@mail.ru)*

<sup>2</sup>*Московский авиационный институт (НИУ МАИ)*

*121552, г. Москва, ул. Оршанская, 3*

<sup>3</sup>*Институт регенеративной медицины, Первый московский государственный медицинский  
университет им. Сеченова*

*119991, г. Москва, ул. Трубецкая, 8*

<sup>4</sup>*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН*

*119333, г. Москва, Ленинский проспект, 59*

An effect of low-temperature plasma treatment on morphology, chemical structure and properties of surface and volume of collagen films was investigated. Contribution of UV-irradiation and influence of active plasma components in effect of plasma treatment was evaluated as well.

Изделия из коллагена широко применяются в качестве биоматериалов, в т.ч. в области тканевой инженерии. Коллаген в основном извлекается из богатых коллагеном естественных тканей с помощью различных жестких химических и физических методов обработки, которые приводят к разрушению естественной организации микроструктуры коллагена, что делает его менее устойчивым с точки зрения механических свойств и может приводить к появлению побочных продуктов. Введение материалов, в т.ч. на основе коллагена, в организм требует предварительную обработку материала для настройки необходимых свойств в зависимости от цели применения. Материалы из коллагена модифицируют с использованием химических агентов, воздействием различных типов излучения и т.д. Обработка в плазме является одним из наиболее перспективных подходов к модифицированию материалов биомедицинского назначения, но детальных исследований влияния низкотемпературной плазмы на химическую структуру, морфологию и свойства материалов из коллагена мало.

Целью работы является исследование влияния обработки в низкотемпературной плазме на химическую структуру, морфологию и свойства пленочных материалов из коллагена. Пленки были сформованы методом полива 0.8 мас. % раствора коллагена в 2%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  на полистирольные чашки Петри. Пленки обрабатывали в низкотемпературной плазме на установке CUTE-IMPR (Корея) со следующими условиями: частота – 40 кГц, мощность – 50 Вт, время обработки – 60 сек., рабочий газ – синтетический воздух (~ 10 Па). Для оценки влияния УФ-излучения, часть образцов во время обработки в плазме накрывали кварцевой пластиной; условия обработки оставались неизменными.

Влияние обработки в плазме на химическую структуру, морфологию и свойства пленок из коллагена исследовали с помощью РФЭС, КР-спектроскопии, СЭМ, АСМ, наноиндентирования, гониометрических измерений, оценки температуры денатурации и скорости деградации в присутствии коллагеназы. Обработка в плазме, в т.ч. под кварцевой пластиной, приводит к изменению морфологии поверхности и увеличению смачиваемости. КР-спектроскопия не выявила существенных изменений в химической структуре коллагена после обработки в плазме, как и не отмечался значительный рост температуры денатурации коллагена. Но наблюдалось увеличение скорости ферментативной деградации пленок в присутствии коллагеназы.

## Синтез слоистых двойных гидроксидов Zn/Al в плазме импульсного подводного разряда

Synthesis of Zn/Al layered double hydroxides by the plasma of the pulsed underwater discharge

Сироткин Н.А., Хлюстова А.В., Титов В.А., Агафонов А.В.

*Sirotkin N.A., Khlyustova A.V., Titov V.A., Agafonov A.V.*

*Институт химии растворов РАН,*

*153045, г. Иваново, ул. Академическая, 4, E-mail: [alexsad8@yandex.ru](mailto:alexsad8@yandex.ru)*

It is shown that Zn/Al layered double hydroxides can be successfully synthesized by the plasma of a pulsed underwater discharge in one stage. There are considered their properties and structure. It was found that the properties of the obtained compounds depend on the discharge current.

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) – класс неорганических соединений, состоящих из положительно заряженных слоёв, образованных ионами разновалентных металлов и гидроксид-ионами, разделенных подвижными анионами и молекулами воды в межслоевом пространстве. Такие вещества обладают уникальными свойствами, и успешно применяются при создании ряда функциональных материалов технического и медико-биологического назначения [1]. СДГ могут быть получены различными методами, включая соосаждение, золь-гель синтез, гидротермальный способ. В то же время все перечисленные методы требуют дорогих реактивов и не могут быть проведены в одну стадию.

Цель данной работы заключалась в получении СДГ Zn/Al с помощью плазмы подводного импульсного разряда, горящего между двумя металлическими электродами, погруженными в воду. Схема установки детально описана в [2]. Разряд был инициирован источником постоянного напряжения, цинковая и алюминиевая проволоки диаметром 1 мм были использованы в качестве анода и катода. Средний ток разряда составлял 0.25 А или 0.8 А. В этом случае плазма образуется в парогазовых пузырьках, возникающих вследствие локального перегрева раствора вблизи электродов. При этом происходит деструкция электродов и последующее диспергирование наночастиц в жидкости, сопровождающиеся их быстрой «закалкой». В спектрах излучения подводного разряда присутствуют линии атомарного кислорода и водорода, полосы излучения ОН радикалов и линии излучения атомов цинка и алюминия.

Установлено, что при горении разряда образуются СДГ Zn/Al, причем количественное соотношение между Zn/Al в таких структурах зависит от тока разряда и используемого металла в качестве анода или катода. Рентгенофазный анализ показал, что рентгенограммы образцов СДГ имеют пики, характерные для слоистой структуры. Результаты сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии также свидетельствуют о слоистой структуре полученных образцов (рис. 1). Таким образом слоистые двойные гидроксиды могут быть успешно получены при помощи низкотемпературной плазмы подводного импульсного разряда. Данный способ получения СДГ может быть проведен в одну стадию и не требует дорогостоящих реактивов.

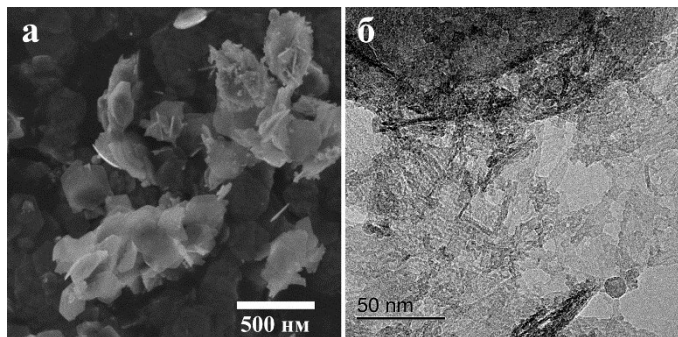


Рис.1. Изображения образцов СДГ Zn/Al, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (а) и просвечивающей электронной микроскопии (б).

### Библиографический список

1. He S., An Z., Wei M., Evans D. G, Duan X. // *Chemical communications*, **2013**. Т. 49. С. 5912.
2. Sirotkin N. A., Khlyustova A. V., Titov V. A., Krayev A. S., Nikitin D. I., Dmitrieva O. A., Agafonov A. V. // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **2020**. Т.40. С. 571.



## Влияние условий плазменной обработки на выход водорастворимой фракции хитозана

Effect of plasma treatment conditions on the yield of water-soluble chitosan fraction

**Хлюстова А.В., Сироткин Н.А., Титов В.А.**

*Khlyustova A.V., Sirotkin N.A., Titov V.A.*

*Институт химии растворов им. Г. А. Крестово РАН,*

*153045, г. Иваново, ул. Академическая, 1, E-mail: [kav@isc-ras.ru](mailto:kav@isc-ras.ru)*

The effect of atmospheric pressure DC discharge in air and an underwater discharge on acetic acid solutions of chitosan was investigated. It was shown that the maximum yield of water-soluble chitosan fraction was achieved using a direct current discharge at an acetic acid concentration of 2%.

Свойства хитозана определяются рядом характеристик, таких как молекулярная масса, степень деацетилирования, кристалличность. Так, например, низкомолекулярный водорастворимый хитозан широко применяется в пищевой промышленности и биомедицине, а также в сельском хозяйстве. В настоящее время используется ряд методов получения низкомолекулярного хитозана, которые делят на физические, химические и ферментативные. Использование низкотемпературной плазмы, контактирующей с жидкостью, сочетает в себе комбинацию физического и химического действия (ионная бомбардировка, УФ излучение, химически активные частицы, образующиеся в растворе). В данной работе представлены результаты исследования влияния параметров газоразрядной обработки растворов хитозана на выходы водорастворимой фракции хитозана.

1%-ный раствор хитозана в уксусной кислоте подвергался воздействию низкотемпературной плазмы. Использовали два типа разряда. Первый – разряд постоянного тока при атмосферном давлении в воздухе. При этом обрабатываемый раствор был катодом. Ток разряда был 70 мА, напряжение горения 970 В. Второй тип разряда – подводный разряд переменного тока. Два электрода погружались в раствор, один из них помещался в кварцевую трубку с открытым торцом. Плазма возникала в парогазовом пузырьке у торца электрода, изготовленного из графита. Ток разряда и падение напряжения на электродах регистрировались цифровым осциллографом ADS-2072. Время обработки составляло 20 минут, концентрация уксусной кислоты – 0,5%, 1% и 2%. Спектры излучения плазмы в процессе обработки регистрировали с помощью спектрометра AvaSpec ULS3648 (Avantes BV, Нидерланды) в диапазоне 200-950 нм с разрешением 0,3 нм. Определение количеств водонерастворимой и водорастворимой фракций хитозана выполняли по методике, описанной в [1].

Спектры излучения обоих типов разряда показали наличие линий балмеровской серии водорода ( $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ), атомарного кислорода, полос OH. В случае тлеющего разряда присутствуют линии и полосы молекул NO и азота. Анализ осциллограмм тока и напряжения подводного разряда показал, что его КПД составляет 35%, а средняя мощность – 125 Вт, в то время как мощность тлеющего разряда составляет 38 Вт. Результаты оценок выходов водорастворимой фракции хитозана представлены в таблице. Видно, что уменьшение концентрации уксусной кислоты снижает выход водорастворимой фракции. При всех концентрациях уксусной кислоты действие тлеющего разряда приводит к большему выходу водорастворимой фракции, что объясняется большими значениями выходов химически активных частиц по сравнению с подводным разрядом.

Таблица Влияние типа разряда и концентрации уксусной кислоты в растворе на выход водорастворимого хитозана

Концентрация кислоты	Тлеющий разряд в воздухе			Подводный разряд		
	0.5%	1%	2%	0.5%	1%	2%
Выход, мас. %	0.8	6	24.39	0.5	5.85	12.83

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 20-02-00501 А).

### Библиографический список

1. Tantiaplapol T., Singsawat Y., Naringsil N., Damrongsakkul S., Saito N., Prasertsung I. // *Innovative Food Science and Emerging Technologies* **2015**. V. 32. P. 116.

## Водородное восстановление тетрафторида кремния в ВЧИ разряде как новый метод получения моноизотопного кремния

Hydrogen reduction of silicon tetrafluoride in an RFI discharge as a novel method for producing monoisotopic silicon

**Корнев Р.А., Шкрунин В.Е., Ермаков А.А.**

*Kornev R.A., Shkrunin V.E., Ermakov A.A.*

*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых РАН,  
603951, г. Нижний Новгород, Тропинина, 49, Email: [kornev@ihps.nnov.ru](mailto:kornev@ihps.nnov.ru)*

The physical parameters of plasma  $T_e$  and  $N_e$  for the mixtures of  $\text{SiF}_4$  with Ar and  $\text{H}_2$  were investigated in RF-IC (RF inductively coupled) discharge at pressure of 3 Torr with the use of probe diagnostics. Special features of the emission spectra of mixtures are investigated. It is shown that the main product of the conversion of silicon tetrafluoride is silicon with the yield up to 85%. A sample of polycrystalline isotopically enriched  $^{28}\text{Si}$  with the level of enrichment of 99.76% and the content of metal impurities at the level of 50 ppm wt. has been prepared.

Изотопно-обогащенный кремний перспективный материал для новых применений. Основное новое направление применения кремния с изотопно-модифицированным составом – использование его при создании квантового компьютера [1]. Перспективным, является одностадийное водородное восстановление  $^{28}\text{SiF}_4$  до  $^{28}\text{Si}$  под действием низкотемпературной не равновесной плазмы (PECVD). Целью данной работы была оптимизация процесса конверсии тетрафторида кремния в кремний в ВЧИ плазме при давлении 3 Торр, разработка плазмохимического метода и получение образцов  $^{28}\text{Si}$ , а также исследование их структурного, фазового, химического и изотопного состава.

Физические параметры плазмы ( $T_e$  и  $N_e$ ), поддерживаемой ВЧ индуктивно-связанным разрядом при общем давлении 3 Торр в чистых компонентах ( $\text{H}_2$ , Ar,  $\text{SiF}_4$ ) и их смесях, определенные методом двойного зонда Лэнгмюра, приведены в Таблице.

Таблица. Значения температуры электронов  $T_e$ , концентрации  $N_e$  в чистых водороде, аргоне и тетрафториде кремния, а также их смесях; ( $W=350$  Вт,  $p=3$  Торр).

Плазмо- образующий газ	Ar	$\text{H}_2$	$\text{SiF}_4$	$\text{H}_2/\text{SiF}_4=$ 2 – 6	Ar/ $\text{SiF}_4$ = 4 – 8	(Ar+ $\text{SiF}_4$ )/ $\text{H}_2$ = 3 – 8 Ar/ $\text{SiF}_4=8$	Ar/( $\text{H}_2$ + $\text{SiF}_4$ )= 1 – 7 $\text{H}_2/\text{SiF}_4=2$
$T_e$ , эВ	4	10	8	9.1	7.1	7.5	7.7
$N_e$ , $\text{см}^{-3}$	$2 \cdot 10^{12}$	$4 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^9$	$6 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^{11}$

Показано, что при увеличении концентрации водорода в смесях, содержащих тетрафторид кремния и аргон, в целом наблюдается некоторое уменьшение  $N_e$  и увеличение  $T_e$ , а при увеличении концентрации аргона - увеличение  $N_e$  и уменьшение  $T_e$ . Границами этих интервалов являются значения  $N_e$  и  $T_e$  чистых Ar и  $\text{H}_2$ .

Исследование особенностей эмиссионных спектров ВЧИ-плазмы данных смесей позволяет утверждать, что аргон, ионизируясь, генерирует свободные электроны, что приводит к более эффективной диссоциации тетрафторида кремния. Основными газофазными продуктами, согласно ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии, являются фторсиланы различного состава.

Разработан плазмохимический метод получения кремния из его тетрафторида с высоким выходом кремния до 85% и производительностью 0.9 г/ч при энергозатратах 0.56 кВт·ч/г. При оптимальных параметрах получен изотопно-обогащенный  $^{28}\text{Si}$  из его  $^{28}\text{SiF}_4$  с обогащением 99.76%. Образцы  $^{28}\text{Si}$  имеют поликристаллическую структуру.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №20-1300035.

### Библиографический список

1. Mazzocchi et al // *Journal of Crystal Growth*. **2019**. V.509. P. 1

## Моделирование газотермодинамических процессов водородного восстановления летучих галогенидов в ВЧИ термической плазме

Simulation of gas-thermodynamic processes of hydrogen reduction of volatile halides in RF thermal plasma

Корнев Р.А.<sup>1</sup>, Шабарова Л.В.<sup>1</sup>, Шишкин А.И.<sup>2</sup>

*Kornev R.A.<sup>1</sup>, Shabarova L.V.<sup>1</sup>, Shishkin A.I.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН,  
603951, г. Нижний Новгород, Тропинина, 49, Email: [kornev@ihps.nnov.ru](mailto:kornev@ihps.nnov.ru)

<sup>2</sup>Нижегородский государственный технический университет,  
603115, Нижний Новгород, Минина, 24

A mathematical model based on a combination of thermodynamic calculations of non-equilibrium plasma and CFD modeling of a plasma chemical reactor for hydrogen reduction of volatile halides has been proposed and verified. The gas temperature and velocity distributions obtained from the simulation results correspond to the physically observed values under RF discharge conditions for Ar + H<sub>2</sub> mixtures. A series of numerical experiments were carried out on the parametric study of gas dynamics in a high-frequency plasma torch with vortex flow stabilization and a reaction chamber when various chemically active gas mixtures are introduced into the reactor. The values of the predicted productivity and conversion rate were obtained.

Выделение стабильных изотопов кремния и бора, а также их карбидов из изотопно-обогащенных галогенидов в чистом виде представляет большой интерес для микроэлектроники и ядерной энергетики. Разработка и применение плазмохимических методов с использованием высокоомощных ВЧИ плазмотронов, позволит осуществить одностадийный процесс получения изотопно-обогащенных кремния, бора, а также карбидов из их галогенидов. При создании конструкции ВЧИ – плазмотрона и реакционной камеры, в которой протекают процессы выделения целевых продуктов, важной задачей является обеспечение оптимальных термогазодинамических условий в конструкции. Для решения данной задачи рациональным представляется применение виртуальных экспериментов, базирующихся на технологиях вычислительной гидродинамики (CFD).

В работе предложена и верифицирована математическая модель, основанная на сочетании термодинамических расчетов неравновесной плазмы и CFD-моделирования плазмохимического реактора. Рассматривается турбулентное гомогенное течение газовой смеси в ВЧИ-плазмотроне и реакционной камере с учетом индукционного нагрева газа электромагнитным полем. Теплопередача осуществляется посредством конвекции, теплопроводности и излучения. Выделение целевых продуктов в реакционной камере в модели реализуется в соответствии с полученными по результатам термодинамических расчетов температурными зависимостями концентраций веществ, образующихся в плазме. Установлено, что полученные по результатам моделирования распределения газовой температуры и скорости соответствуют физически наблюдаемым значениям в условиях ВЧИ разряда для смесей Ar + H<sub>2</sub>.

На основании разработанной модели проведены серии численных экспериментов по параметрическому исследованию газодинамики ВЧИ-плазмотрона с вихревой стабилизацией потока. Определены тепловые и кинетические условия индуктивного нагрева плазмы при разнообразных параметрах процесса. Найдены оптимальные значения мощности генератора и энерговыделения в плазме при различных соотношениях аргона и водорода в плазмообразующей смеси газов. Определены поля температур и скоростей потоков при вводе в реактор в струю аргоно-водородной плазмы химически-активных смесей газов (BCl<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>), (BF<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>), (SiCl<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>), (SiF<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>), (MoF<sub>6</sub>+H<sub>2</sub>), (WF<sub>6</sub>+H<sub>2</sub>), (BCl<sub>3</sub>+CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>), (BF<sub>3</sub>+CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>), (SiF<sub>4</sub>+CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>), (MoF<sub>6</sub>+CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>) и (WF<sub>6</sub>+CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>). Получены значения прогнозируемой производительности и степени конверсии.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №20-1300035.

## Водородное восстановление $\text{MoF}_6$ и синтез карбида молибдена в ВЧИ разряде пониженного давления

Hydrogen reduction of  $\text{MoF}_6$  and synthesis of molybdenum carbide in a low-pressure ICP discharge

Корнев Р.А.<sup>1</sup>, Назаров В.В.<sup>2</sup>, Чувилин Д.Ю.<sup>3</sup>

*Kornev R.A.<sup>1</sup>, Nazarov V.V.<sup>2</sup>, Chuvilin D.Yu.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых РАН,  
603951, г. Нижний Новгород, Тропинина, 49, Email: [kornev@ihps.nnov.ru](mailto:kornev@ihps.nnov.ru)

<sup>2</sup>Институт прикладной физики РАН,

603950, г. Нижний Новгород, Ульянова, 46, Email: [sintcovs@mail.ru](mailto:sintcovs@mail.ru)

<sup>3</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»  
123182 г. Москва, пл. Курчатова, 1

The physical plasma parameters, temperature and electron number density, are studied in the RF-IC (RF inductively coupled) discharge at a reduced pressure of 3 Torr in mixtures of  $\text{MoF}_6$  with Ar,  $\text{H}_2$  and  $\text{CH}_4$ . The emission spectra of mixtures are investigated. Analysis of solid deposits from mixture  $\text{MoF}_6/\text{H}_2/\text{Ar}$  revealed the presence of molybdenum powder and large amount of amorphous  $\text{MoF}_x$ . The deposit obtained from mixtures with methane,  $\text{MoF}_6/\text{H}_2/\text{Ar}/\text{CH}_4$ , contained crystalline molybdenum carbide,  $\text{Mo}_3\text{C}_2$ .

На сегодняшний день радиоизотоп  $^{99}\text{Mo}$  становится все более востребованным в ядерной медицине. До 90% от общемирового производства  $^{99}\text{Mo}$  происходит путем облучения в ядерном реакторе мишени из высокообогащенного урана (ВОУ). Данная технология имеет фундаментальные недостатки, преодоление которых, с учетом постоянного роста потребности в  $^{99}\text{Mo}$ , крайне затруднительно.

В НИЦ «Курчатовский Институт» (НИЦ «КИ») предложен новый метод получения радиоизотопа  $^{99}\text{Mo}$  с использованием реакции радиационного захвата  $^{98}\text{Mo}(n,\gamma)$ , находящегося в мишени на основе наноразмерных структур молибдена или его соединений. Для получения необходимых структур наиболее целесообразно использовать изотопно-обогащенный  $^{98}\text{MoF}_6$ .

Плазмохимическому получению пленок молибдена природного изотопного состава из  $\text{MoF}_6$  посвящено всего несколько работ [1,2]. В [3] нами было рассмотрено применение ВЧ низкотемпературной плазмы, поддерживаемой ёмкостно-связанным и дуговым разрядами для осаждения нанопорошка  $^{98}\text{Mo}$  и тонких пленок карбида  $\text{Mo}_3\text{C}_2$ .

Данная работа впервые посвящена изучению параметров плазмы  $\text{MoF}_6$  и его смесей с водородом и метаном в условиях ВЧ индуктивно-связанного разряда, а также анализу отходящих из реакторов газов. В условиях ВЧИ разряда при давлении 3 Торр проведено исследование физических параметров плазмы  $T_e$  и  $N_e$  для смесей  $\text{MoF}_6$  с Ar,  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$ . Исследованы эмиссионные спектры смесей. Показано, что аргон способствует увеличению концентрации свободных электронов плазмы и увеличению степени диссоциации  $\text{MoF}_6$ . Основная роль молекулярного водорода заключается в генерации атомарного водорода и смещению равновесия в сторону образования газообразных и твердых продуктов за счет связывания атомарного фтора. Методом масс-спектрометрии проведен анализ выходящей из реактора газовой смеси. Во всех случаях степень конверсии  $\text{MoF}_6$  близка к 100%.

Анализ полученных образцов показал, что в случае использования смеси  $\text{MoF}_6/\text{H}_2/\text{Ar}$ , на поверхности подложки образуется порошок молибдена, содержащий большое количество фтора в виде аморфной фазы  $\text{MoF}_x$ . Во втором случае, при использовании смеси  $\text{MoF}_6/\text{H}_2/\text{Ar}/\text{CH}_4$ , кристаллический карбид  $\text{Mo}_3\text{C}_2$  формируется на подложке в виде тонкой пленки.

### Библиографический список

1. Giuseppe G.Di., Selman J.R. // J Electroanal Chem **2003**. V. 559. P.31.
2. Chu J.K., Tang C.C., Hess D.W. // Appl Phys Lett **1982**. V. 41. P.75.
3. Kornev R.A., et al // J Radioanal Nucl Chem **2016**. V.309. P.833.

Работа выполнена при поддержке госзадания министерства науки и высшего образования РФ,  
тема № 0095-2019-0008.



## Водородное восстановление $\text{BCl}_3$ и $\text{BF}_3$ в разряде, индуцируемом лазерным пробоем

Hydrogen reduction of  $\text{BCl}_3$  and  $\text{BF}_3$  by LIDB discharge

**Корнев Р.А., Шкрунин В.Е., Ермаков А.А.**

*Kornev R.A., Shkrunin V.E., Ermakov A.A.*

*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых РАН,  
603951, г. Нижний Новгород, Тропинина, 49, Email: [kornev@ihps.nnov.ru](mailto:kornev@ihps.nnov.ru)*

A possibility of deposition from laser-induced plasma is investigated in search for an economic and simple method for obtaining isotopic compounds from enriched gaseous precursors although no isotopic compounds are used in this the proof-of-principle work. A breakdown in mixtures of  $\text{BCl}_3$  and  $\text{BF}_3$  with hydrogen, argon, and methane are studied both theoretically and experimentally.

Поиск новых, эффективных методов получения изотопно-обогащенных модификаций бора и его соединений является актуальной задачей. В данной работе исследуется возможность осаждения бора из его летучих галогенидов на примере  $\text{BCl}_3$  и  $\text{BF}_3$  природного изотопного состава.

Воздействие разрядом, индуцируемом лазерным пробоем на смеси  $\text{BCl}_3$  и  $\text{BF}_3$  с водородом, аргоном и метаном исследовалось как теоретически, так и экспериментально. Расчеты равновесной термодинамики данных систем показывают, что осаждение бора и карбида бора является термодинамически возможно при использовании в качестве борсодержащего прекурсора -  $\text{BCl}_3$ . Для смесей на основе  $\text{BF}_3$ , термодинамически возможным, в рамках созданной термодинамической равновесной модели, является образование карбида бора.

Динамический расчет расширяющейся плазмы выполняется с использованием гидродинамики в сочетании с равновесной химией. Конденсированные фазы бора, карбида бора и графита прогнозируются с максимальными концентрациями в периферических зонах плазмы.

В эксперименте плазма индуцируется в смесях  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{H}_2 + \text{BCl}_3$ ,  $\text{H}_2 + \text{Ar} + \text{BCl}_3$ ,  $\text{H}_2 + \text{BCl}_3 + \text{CH}_4$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{H}_2 + \text{BF}_3$ ,  $\text{H}_2 + \text{Ar} + \text{BF}_3$  и  $\text{H}_2 + \text{Ar} + \text{BF}_3$ . Состав газов анализировали до, вовремя и после воздействия газового разряда методами оптической эмиссионной спектроскопии, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. Результаты показывают, что состав продуктов реакции близок к термодинамически равновесному. Конверсия газов-прекурсоров  $\text{BCl}_3$  и  $\text{BF}_3$  в газообразные и конденсированные продукты составляет 100% для  $\text{BCl}_3$  и 30% для  $\text{BF}_3$ .

Анализ полученных твердофазных образцов подтверждает расчеты равновесной термодинамики. Так, в смесях на основе  $\text{BCl}_3$  и  $\text{BCl}_3 + \text{CH}_4$ , идентифицируются нанокристаллический бор и карбид бора. Для смесей на основе  $\text{BF}_3 + \text{CH}_4$  - карбид бора, а на основе  $\text{BF}_3$  - комплексного соединения  $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{FH}$ .

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №20-1300035.

## Синтез хлорфторсиланов в разряде, индуцируемом лазерным пробоем

Laser Induced Dielectric Breakdown for Synthesis of Chlorofluorosilanes

Корнев Р.А.<sup>1</sup>, Шкрунин В.Е.<sup>1</sup>, Ермаков А.А.<sup>1</sup>, Горнушкин И.Б.<sup>2</sup>

*Kornev R.A.<sup>1</sup>, Shkrunin V.E.<sup>1</sup>, Ermakov A.A.<sup>1</sup>, Gornushkin I.B.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН,

603951, г. Нижний Новгород, Тропинина, 49, Email: [kornev@ihps.nnov.ru](mailto:kornev@ihps.nnov.ru)

<sup>2</sup>BAM Federal Institute for Materials Research and Testing, Richard-Willstätter-Strasse 11,  
12489 Berlin, Germany

Chlorofluorosilanes  $\text{SiF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{SiF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiFCl}_3$  were synthesized for the first time by laserinduced dielectric breakdown (LIDB) plasma from the mixtures of  $\text{SiF}_4$  and  $\text{SiCl}_4$  at pressures of 760Torr. Optical emission spectra from the LIDB plasmas was studied and it was found that the dissociation of  $\text{SiCl}_4$  was almost complete. The dissociation of  $\text{SiF}_4$  resulted in the  $\text{SiF}$  radical; Si and F atoms, and their ions. According to the IR data, the total yield of chlorofluorosilanes in LIDB plasma comprised 60%, with ~30% of  $\text{SiF}_2\text{Cl}_2$ . The dynamic calculations of the expanding plasma plume agreed well with experiment and showed that chlorofluorosilanes form in the peripheral plasma zone of the LIDB plasma and are sensitive to the mixture stoichiometry and plasma temperature.

Галогениды кремния  $\text{SiF}_4$  и  $\text{SiCl}_4$  широко используются в различных современных технологиях производства кремния и его структур в виде массивных образцов и тонких пленок. Эти галогениды существенно различаются по физическим и химическим свойствам. Плазменное травление или осаждение осуществляется с помощью компонентов F, Cl,  $\text{SiF}_x$  и  $\text{SiCl}_x$ , которые обладают разной химической активностью. Применение смешанных хлорфторсиланов позволит расширить технологические возможности процессов травления или осаждения кремния. Поэтому синтез этих соединений является актуальной задачей.

Интересно проверить возможность плазмохимических реакций, приводящих к образованию хлорфторсиланов в плазме LIDB с заданным химическим составом.

В качестве источника лазерного излучения использовался Nd:YAG-лазер на длине волны 1064 нм с длительностью импульса 15 нс, энергией импульса 800 мДж и частотой повторения 5 Гц. Лазер фокусировался внутри цилиндрического реактора линзой с фокусным расстоянием 5 см. Плотность энергии в фокусе составляла 26 Дж / см<sup>2</sup>. Спектры регистрировали на дисперсионном спектрометре (AvaSpec-ULS3648-USB2-UA-25с) в спектральном диапазоне 200-900 нм с разрешением 1 нм. Спектрометр работал в автономном режиме с временем интегрирования 50 мс.

В данной работе исследуется возможность синтеза хлорфторсиланов  $\text{SiF}_x\text{Cl}_{4-x}$  ( $x = 1, 2, 3$ ) из  $\text{SiF}_4$  и  $\text{SiCl}_4$  с использованием импульсной плазмы LIDB, создаваемой в реакторе замкнутого объема. Работа состоит из трех частей. В первой части выполняются и обсуждаются равновесные термодинамические расчеты смесей  $\text{SiF}_4 + \text{SiCl}_4$  и динамические расчеты расширяющегося плазменного факела в этих смесях. Во второй части анализируются спектры оптического излучения от плазмы  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$  и  $\text{SiF}_4 + \text{SiCl}_4$  LIDB и сравниваются с аналогичными спектрами от индуктивно связанной плазмы. В третьей части состав газовых смесей до и после воздействия лазера анализируется методами ИК- и масс-спектрометрии [1].

### Библиографический список

1. I.B. Gornushkin, P.G. Sennikov, R.A. Kornev, A.A. Ermakov, V.E. Shkrunin // Plasma Chem. Plasma Process **2020**. V.40. P. 1145.

Работа выполнена при поддержке госзадания министерства науки и высшего образования РФ, тема № 0095-2019-0008.

## Повышение всхожести и ускорение развития всходов огурцов (*Cucumis sativus*) с использованием воды после плазмохимической обработки

Increasing germination and accelerating the development of seedlings of cucumbers (*Cucumis sativus*) using plasma treated water

Наумова И.К., Титов В.А.\*, Хлюстова А.В.\*, Сироткин Н.А.\*

*Naumova I.K., Titov V.A.\*, Khlyustova A.V.\*, Sirotkin N.A.\**

*Ивановская государственная сельскохозяйственная академия  
153000, г. Иваново, ул. Советская, 45, E-mail: irinauma@mail.ru*

*\*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,  
153045, г. Иваново, ул. Академическая, 1, E-mail: titov25@gmail.com*

Plasma-chemical treatment of water and its effect on the germination of cucumber seeds were studied. Tap water was treated with an underwater AC discharge at peak voltage values of 4 kV and a discharge current of 50 mA. The electrical conductivity of water, pH, concentration of nitrite and nitrate ions, as well as hydrogen peroxide in the treated water were measured. It was shown that the use of plasma treated water leads to an increase in seed germination and acceleration of plant development at early stages.

Одно из перспективных направлений развития прикладной плазмохимии – изучение возможных путей применения плазмы в сельском хозяйстве и в производстве пищевых продуктов. Было показано, что с использованием низкотемпературной плазмы можно улучшить всхожесть семян ряда зерновых, овощных и цветочных культур. При этом используется как непосредственная обработка семян в плазме пониженного или атмосферного давления, так и газоразрядная обработка воды, которую применяют для замачивания семян при проращивании и для полива растений. В данной работе исследовано влияние воды, обработанной действием плазмы подводного разряда, на всхожесть семян огурцов сорта «Зозуля», а также на динамику развития растений на ранних стадиях.

Разряд возбуждали, подавая переменное напряжение ( $f = 50$  Гц) на графитовые электроды, которые были заключены в стеклянные трубки и погружены в водопроводную воду. Токопроводящими областями были торцы электродов, не закрытые стеклом. Обработку проводили при амплитудных значениях тока 50 мА и напряжения на электродах около 2 кВ в течение 1 – 30 минут, объем воды в ячейке – 500 мл. Воду после обработки использовали для замачивания семян перед посевом и для полива почвы в период проращивания и последующего роста растений. При использовании обработанной воды лабораторная всхожесть семян на третьи сутки составила 80%, а в контрольной партии (при использовании воды без обработки) – 47%, на 5 сутки – 92 и 65%, соответственно. При посеве в грунт длина ростков составила 58 мм через 5 суток, если использовалась обработанная вода, и 40 мм в контрольной партии. После обработки воды ее электропроводность увеличилась, а величина pH немного уменьшилась. Измерения с использованием ион-селективных электродов показали накопление в воде нитрат- и нитрит-ионов. Концентрация пероксида водорода в воде в зависимости от времени обработки составила 1,5 – 3,5 ммоль/л. Очевидно, совокупное действие всех этих факторов и обеспечивает улучшение всхожести семян и ускоренное развитие растений. Сопоставимые результаты были получены с использованием водорастворимых фракций хитозана, полученных плазмохимической обработкой его растворов (рисунок).



Рис. Фотографии семян на 4 сутки при замачивании в водопроводной воде (а), в воде после плазменной обработки (б), в растворе низкомолекулярных фракций деструкции хитозана (в).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-2-00501 А).

## Характеристики поверхности полиэфирной ткани, обработанной в растворах диоксида кремния и теломеров тетрафторэтилена

Surface characteristics of polyester fabric treated in solutions of silicon dioxide and tetrafluoroethylene telomeres

Холодкова Н.В.<sup>1</sup>, Холодков И.В.<sup>1,2</sup>, Пророкова Н.П.<sup>2</sup>, Павлюк С.А.<sup>1</sup>

*Kholodkova N. V., Kholodkov I. V., Prorokova N. P., Pavlyuk S. A.*

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет  
153000, г. Иваново, Шереметевский проспект, 7, E-mail: kholodkova@isuct.ru

<sup>2</sup>Институт химии растворов РАН, 153045, г. Иваново, ул. Академическая, 4

The investigation of the surface of polyester fabric treated in solutions of silicon dioxide and tetrafluoroethylene telomeres was carried out.

В качестве объектов исследования были выбраны образцы полиэфирной ткани с пропиткой золев диоксида кремния (образец 1), с однократной совместной пропиткой золев  $\text{SiO}_2$  и раствором теломеров тетрафторэтилена в ацетоне с разной концентрацией компонентов в растворе по сухому остатку:  $4.9 \text{ г/м}^2$  (образец 2) и  $6.5 \text{ г/м}^2$  (образец 3), а также двухкратной совместной пропиткой при концентрации  $5.2 \text{ г/м}^2$  (образец 4). Золев  $\text{SiO}_2$  был получен кислотным гидролизом тетраэтоксисилана в этаноле. Раствор теломеров получен в результате применения радиационно-химического инициирования реакции теломеримеризации мономеров тетрафторэтилена (ТФЭ) в ацетоне. Обработка ткани в данных растворах проводилась методом окунания при комнатной температуре в течение 10 с. Исследования параметров покрытий проводили с помощью сканирующего атомно-силового микроскопа Solver P47-Pro.

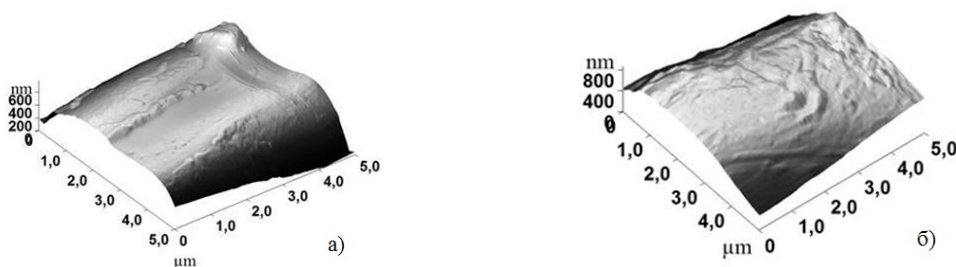


Рис. 1. Поверхность волокон ткани после обработки: а –  $\text{SiO}_2$  (образец 1), б –  $\text{SiO}_2$  : ТФЭ (образец 4).

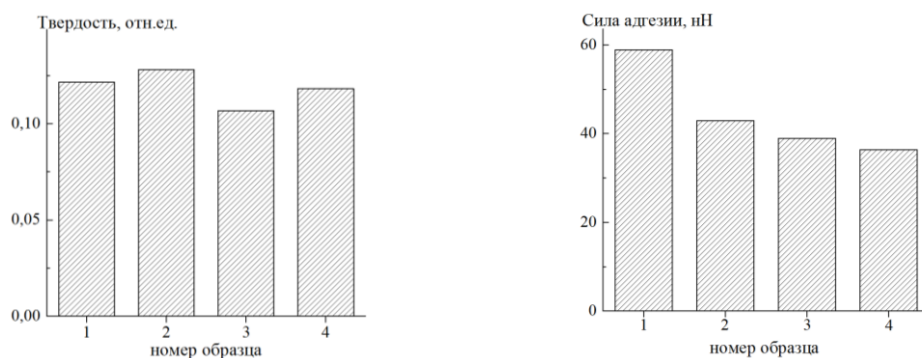


Рис. 2. Относительная твердость и сила адгезии сформированных покрытий.

Структура поверхности в результате обработки с использованием раствора ТФЭ является более развитой. Величина силы адгезионного взаимодействия уменьшается как в результате увеличения концентрации раствора, так и при увеличении кратности обработки по сравнению с образцом 1. Твердость поверхности полученных покрытий незначительно изменяется относительно способа обработки образцов.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Ивановской области в рамках научного проекта р\_центр\_а № 18-48-370005.

## Изменение поверхностных свойств пленок ПЭТФ при обработке в плазме аргона и его смесях с кислородом

Changes in the surface properties of PET films during treatment in argon plasma and its mixtures with oxygen

**Шикова Т.Г., Волкова В.П.**

*Shikova T.G., Volkova V.P.*

*Ивановский государственный химико-технологический университет  
153000, г. Иваново, Шереметевский проспект, 7, E-mail: shikova@isuct.ru*

The results of an investigation of the surface topology and the degree of crystallinity of polyethylene terephthalate (PET) films after treatment in a positive column of discharge in argon, oxygen and their mixtures are presented.

Низкотемпературная плазма является одним из наиболее перспективных методов модифицирования полимерных материалов. Под воздействием плазмы изменяются различные свойства полимеров, в том числе степень кристалличности. Целью настоящей работы было исследование влияния состава плазмообразующего газа на топологию и степень кристалличности пленок полиэтилентерефталата (ПЭТФ) при обработке в тлеющем разряде постоянного тока пониженного давления.

Разряд возбуждали в стеклянном реакторе диаметром 3 см при давлении газа 100 Па и токе разряда 80 мА. Образец полимера (пленка ПЭТФ толщиной 60 мкм) в виде цилиндра с образующей 1,5 см располагался на стенке реактора. Время обработки составляло 300 с. Степень кристалличности полимера оценивали по результатам Фурье–ИК-спектроскопии НПВО. Топологию поверхности исследовали методом атомно – силовой микроскопии на приборе СЗМ SOLVER P47-PRO в полуконтактном режиме.

Полиэтилентерефталат является аморфно-кристаллическим полимером. Молекулы ПЭТФ линейны, и для них характерна регулярность расположения функциональных групп. Для атомов и их групп, входящих в состав элементарного звена, возможны различные виды колебаний и вращений друг относительно друга. Поворот вокруг связи  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  обуславливает существование двух конформеров: гош- и транс – изомеров. [1]. Различные типы связей и виды колебаний в макромолекуле полиэтилентерефталата отражаются в спектре поглощения инфракрасного излучения. Это дает возможность провести качественное сравнение содержания звеньев гош- и транс-конформаций путем сопоставления интенсивностей полос поглощения, связанных с колебаниями групп  $\text{CH}_2$  в этих структурах. Для анализа степени кристалличности пленок ПЭТФ были выбраны следующие соотношения оптических плотностей:  $D_{970}/D_{792}$ ;  $D_{970}/D_{1043}$ ;  $D_{1340}/D_{1369}$ . Полосы с максимумом поглощения на волновых числах 970 и 1340  $\text{см}^{-1}$  принадлежат трансизомерам ПЭТФ и характеризуют кристаллическую фазу полимера, полосы на волновых числах 792, 1043 и 1369  $\text{см}^{-1}$  связаны с гош-изомерами и характеризуют аморфную фазу полимера [2]. Степень кристалличности пленок ПЭТФ при обработке в плазме аргона и смеси аргон-кислород с малым содержанием кислорода (до 20%) находится ниже исходного образца. С дальнейшим увеличением концентрации кислорода в смеси степень кристалличности увеличивается.

Анализ пленок ПЭТФ методом АСМ показал, что поверхность исходных полимеров не обладает заметным рельефом. Обработка в плазме приводит к выявлению структуры поверхности полимера, которая меняется в зависимости от состава плазмообразующего газа. На изображении поверхности обработанных образцов наблюдаются кристаллиты, размеры которых увеличиваются при переходе от аргона к кислороду. После воздействия плазмы кислорода на поверхности полимера четко различается ламельная структура молекулярных цепей, ориентированных в одном направлении. В меньшей степени такая же картина наблюдается при обработке в плазме аргона. Обработка в плазме приводит к увеличению шероховатости поверхности по сравнению с исходным образцом. С ростом доли кислорода в плазмообразующем газе высота неровностей увеличивается.

### Библиографический список

1. Петухов, Б. В. Полиэфирные волокна / Б. В. Петухов. – М.: Химия, 1976. – 272 с.
2. Дехант, Я. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Я. Дехант [и др.] ; пер. с нем. под ред. Э. Ф. Олейника. – М.: Химия, 1976. – 471 с.



## Применение ICP плазмы фторсодержащих газов для модификации свойств поверхности полиэфирной ткани

Application of ICP plasma of fluorinated gases to modify the surface properties of polyester fabric

Холодков И.В.<sup>1,2</sup>, Холодкова Н.В.<sup>1</sup>, Кумеева Т.Ю.<sup>2</sup>, Милегина А.О.<sup>1</sup>

*Kholodkov I. V., Kholodkova N. V., Kumeeva T. Yu., Milegina A. O.*

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет  
153000, г. Иваново, Шереметевский проспект, 7, E-mail: kholodkova@isuct.ru

<sup>2</sup>Институт химии растворов РАН, 153045, г. Иваново, ул. Академическая, 4

The possibility of obtaining a hydrophobic surface of a polyester fabric using plasma chemical treatment in fluorinated gases is shown.

Поверхностное модифицирование волокнистых материалов является одним из наиболее экономичных способов получения материалов с новыми свойствами. Одним из путей придания поверхности полиэфирной ткани гидрофобных свойств является способ нанесения покрытия на основе теломеров тетрафторэтилена. Изображение поверхности нанесенного таким методом покрытия, полученное с помощью электронного микроскопа Tescan Vega3 SBH, показано на рис. 1. Покрытие имеет неравномерный характер, свидетельствующий о том, что первоначально нанесенные на поверхность теломеры образуют покрытие, носящее «островной» характер. Более равномерное покрытие можно получить посредством плазмохимических методов, позволяющих обеспечить возможность контролируемых изменений в топологической структуре поверхности. Плазмохимическое фторирование проводилось на ICP установке «Платран-1507» в течение 5 минут при вкладываемой ВЧ мощности 350 Вт и расходе плазмообразующего газа 20 см<sup>3</sup>/мин. В качестве плазмообразующего газа использовали CF<sub>4</sub>, CHF<sub>3</sub> и их смесь в соотношении 1:1. Образцы располагались по периферии камеры в области послесвечения ВЧ разряда.

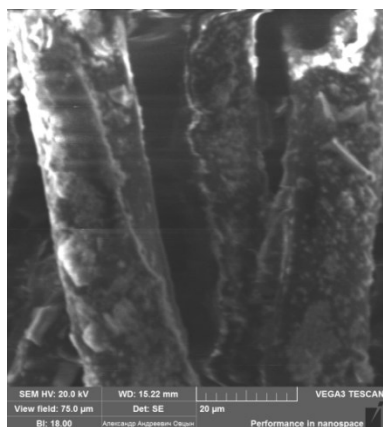


Рис. 1. Микрофотография поверхности волокон полиэфирной ткани с теломерным покрытием

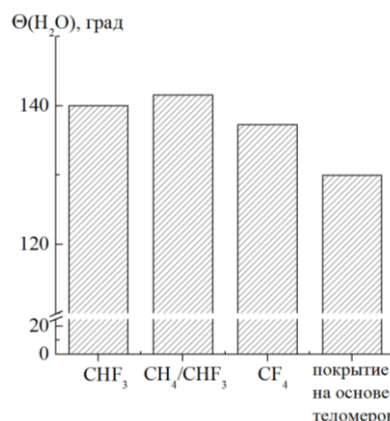


Рис. 2. Значения краевого угла смачивания полиэфирной ткани после разных способов обработки

Для подтверждения наличия на поверхности нитей фторсодержащих функциональных групп был измерен состав поверхности методом EDS с помощью электронного микроскопа Tescan Vega3 SBH, оснащенного приставкой элементного анализа. Исследования показали, что поверхность обработанных образцов, подвернутых плазмохимической обработке, содержит от 0,6 до 0,8 вес.% атомов фтора, распределенных равномерно по всей поверхности. Наибольшие значения краевого угла смачивания были получены при обработке в смеси CF<sub>4</sub> + CHF<sub>3</sub> (рис. 2).

Таким образом, показана возможность придания полиэфирным тканям гидрофобных свойств с помощью ICP плазмы.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Ивановской области в рамках научного проекта p\_центр\_a № 18-48-370005.

## Плазменно-растворный синтез порошков оксидов меди

Plasma-solution synthesis of copper oxides powders

Смирнова К.В., Рыбкин В.В., Иванов А.Н., Шутов Д.А.

*Smirnova K. V., Rybkin V. V., Ivanov A.I., Shutov D. A.*

*Ивановский государственный химико-технологический университет*

*153000, г. Иваново, Шереметевский проспект, 7, E-mail: smirnovakv1@gmail.com*

The kinetic regularities of the formation of a colloidal suspension in a copper nitrate solution under the action of a discharge were investigated. According to XRD and SEM data, the obtained powders are of monoclinic crystals of copper (II) oxides and crystalline copper hydroxynitrate  $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$  (rutite). After high temperature treatment powders consist of copper oxide (II).

Наночастицы оксидов металлов находят применение в различных областях науки и техники. Благодаря своим полупроводниковым свойствам (ширина запрещенной зоны 1,2 эВ) оксиды меди находят применение в качестве материалов для солнечных батарей [1]. Так же оксиды меди известны в качестве катализаторов для восстановления диоксида углерода до этилена [2]. Один из перспективных способов получения наноразмерных оксидов металлов является плазменно-растворный синтез.

Анодом разряда постоянного тока атмосферного давления в воздухе служили водные растворы нитрата меди с концентрацией 5 и 100 ммоль/л. Подробное описание ячейки и методики эксперимента приведены в работе [3]. При действии разряда на раствор в нем происходило образование коллоидного раствора. Турбидиметрические исследования кинетики образования коллоидных частиц показали, что процесс состоит из двух стадий. Первая – медленная стадия образования нерастворимых соединений меди, и, вторая – быстрая стадия коагуляции полученных соединений. Определены эффективные константы скорости процесса образования коллоидных частиц. Показано, что с увеличением тока разряда (от 30 до 70 мА) и исходной концентрации растет скорость образования. Порядок значений констант скорости для первой ступени составлял  $10^{-3} \text{ с}^{-1}$ , а для второй –  $10^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Полученные коллоидные растворы обладали высокой агрегативной устойчивостью ( $\zeta$ -потенциал от -4.34 до -10.6 В).

Отфильтрованные и высушенные порошки, полученные из коллоидных растворов, исследовались методами XRD, SEM, EDS, DLC, DTG. Результаты показали, что при малых концентрациях раствора ядро мицелл состоит из моноклинных кристаллов оксидов меди (II). При концентрации 100 ммоль/л образуется ярко-зеленый коллоидный раствор, ядро мицеллы которого состоит из кристаллического гидроксинитрата меди  $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$  (рутита). DLC показало, что коллоидный раствор состоит из 2-х фракций со средним гидродинамическим размером частиц 23 нм и 970 нм. SEM показал, что вещество имеет хорошо развитую структуру с размером агрегатов менее 1 мкм. TGA выявил, что при нагреве происходит разложение гидроксонитратов ( $\sim 220\text{-}230^\circ\text{C}$ ), а полученное вещество по данным XRD и EDS, является кристаллическим моноклинным оксидом меди (II).

В работе также обсуждаются возможные механизмы наблюдаемых превращений.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZZW-2020-0009).

### Библиографический список

1. Chandrasekaran S. // *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2013.** V. 109 P. 220-226.
2. Ren D., Deng Y., Handoko A. D., Chen C. S., Malkhandi S., Yeo B. S. // *ACS Catal.* **2015.** V. 5. № 5. P. 2814-2821.
3. Shutov D.A., Smirnova K.V., Gromov M.V., Rybkin V.V., Ivanov A.N. // *Plasma Chem. Plasma Process.* **2017.** V. 38. № 1. P. 107-121.

## **Анализ электрической активности кожных покровов в области пунктурных точек (БАТ)**

Analysis of the electrical activity of the skin in the area of puncture points (BAP)

**Ситанов Д.В., Белянин А.Н., Блинов Д.И., Воробьев М.В.\***

*Sitanov D.V., Belyanin A.N., Blinov D.I., Vorob'yov M.V.*

*Ивановский государственный химико-технологический университет  
153000, г. Иваново, Шереметевский проспект, 7, E-mail: sitanov@isuct.ru;  
sobaka9045@gmail.com; daniil.blinov.2008@mail.ru.*

*Ивановская государственная медицинская академия\*  
153012, г. Иваново, Шереметевский проспект, 8, E-mail: ivanovovita@mail.ru*

The main objective of this study was to show, on the basis of primary experimental data, the possibility of studying the electrical conductivity of complex self-organized living biological structures using the human puncture system. Within the framework of this work, statistical studies of the electrical activity of biological active points (BAP) were carried out. The reactive nature of the electrical conductivity of some areas of human skin is shown, a method is proposed for studying the mechanisms of electrical conductivity of biological structures on the basis of the experimental determination of the lifetime of charge carriers injected into the BAP.

Обособленное развитие физики, химии, биологии и других наук на определённом этапе познания привело к узкой специализации отдельных наук. С появлением нанотехнологий, требующих в большей степени междисциплинарных подходов, эта ситуация стала в корне меняться. Появление новых знаний стало возможным только при совместных усилиях отдельных наук, причем они не приводят к их неупорядоченной смеси, а рожают принципиально новое знание. Особый интерес представляют совместные разработки физиков, химиков и биологов в отношении изучения электропроводности самоорганизованных (живых) биологических структур. Факт исключительной роли электричества (в т.ч. свободного статического электричества) известен человечеству еще с древних времен. Было доказано, что под действием биологических (электрических) токов распространяются управляющие сигналы в организме человека, протекают электрохимические (окислительно-восстановительные) реакции с участием ферментов, происходит поддержание определенной температуры тела человека [1].

По одной из гипотез средством доступа в биоэлектрической системе организма человека являются биологически активные точки (БАТ). В этих местах сосредоточены сосудистые сплетения, повышена температура, активнее поглощается электромагнитное излучение и экспериментально фиксируется более высокий уровень электрического потенциала.

Основной задачей данного исследования было показать на основе первичных экспериментальных данных возможность изучения электропроводности сложных живых биологических структур с использованием пунктурной системы человека. В работе были проведены статистические исследования электрической активности биологических активных точек (БАТ), в основном сосредоточенных на заднем срединном меридиане (меридиане середины грудной клетки сзади) - Т (le méridien du milieu du thorax par derrière) и переднем срединном меридиане - Ј, который проходит по передней поверхности грудной клетки (thorax), по середине грудины и по середине непарной вырезки над ней, которая называется яремной вырезкой (по-латыни - incisura jugularis). При обозначении пунктурных точек применялись французские обозначения: сначала приводится название меридиана, потом порядковый номер точки (например, Ј.6, Т.3 и т.д.). В качестве функциональных параметров системы мы использовали уровень систолического давления (SYS, мм рт. ст.) и пульса сердечно-сосудистой системы (Пульс, мин<sup>-1</sup>).

В результате был показан реактивный характер электропроводности некоторых участков кожи человека, предложен способ изучения механизмов электропроводности биологических структур на основе экспериментального определения времени жизни инжектируемых в БАТ носителей зарядов.

### **Библиографический список**

1. Соммэр Д. С. Мораль XXI века / Д.С. Соммэр. М.: Изд-во «Кодекс». 2018. 480 с.



## Электрофизические параметры плазморастворных систем переменного тока

Electrophysical parameters of AC plasmasolution systems

**Ошенко И.И., Смирнов С.А.**

*Oshenko I.I., Smirnov S.A.*

*Ивановский государственный химико-технологический университет  
153000, г. Иваново, Шереметевский проспект, 7, E-mail: oshenko.ivan@yandex.ru*

The results of studying the parameters of an alternating current electric discharge in the liquid phase are presented. The emission spectra of discharge are analyzed. The main electrophysical parameters of the discharge were determined.

Условно, всё разнообразие систем газового разряда и жидкости можно распределить на четыре основных группы. Контактный разряд между электродом и поверхностью окружающего электролита, генерация разряда источниками радиочастот и сверх высоких частот, газовый разряд над поверхностью жидкой фазы и газовый разряд между погружёнными в жидкость электродами. В данном исследовании были рассмотрены основные характеристики плазморастворных систем именно последней группы при использовании переменного тока частотой 50 Гц.

Целью работы является определение электрофизических параметров плазморастворных систем с различными типами электродов.

Изучаемый разряд возбуждался между двумя электродами, выполненными из молибдена, меди и вольфрама. Диаметры электродов не превышали 1 мм. Межэлектродное расстояние варьировалось от 0.5 до 4 мм. Ток разряда задавали от 100 до 400 мА. Схема питания разряда включала в себя повышающий трансформатор (максимальное напряжение на выходе 10 кВ), ЛАТР и балластное сопротивление. В качестве жидкой фазы использовалась дистиллированная вода.

Спектры излучения разряда регистрировали спектрометром AvaSpec-2048L-2-USB2. Во всех спектрах излучения разряда переменного тока, горящего в дистиллированной воде, были зарегистрированы линии излучения водорода и кислорода, а также полосы гидроксил радикалов. Кроме того, фиксировались линии излучения материалов электродов (Cu I, Cu II; Fe I, Fe II, Fe III; Mo I).

Для тока разряда 100 мА были найдены величины межэлектродного расстояния, при которых вероятность изменения типа разряда с искрового в дуговой минимально. Cu-Cu 0,9–1,1 мм, Fe-Fe 3,6–4,1 мм. Mo-Mo 1,0–2,4 мм.

Спектр излучения разряда моделировался в программе Cyber Wit Diatomic v1.4.1.1, при помощи полос  $OH(A^2\Sigma, V' \rightarrow X^2\Pi, V'')$ . Значения колебательной и вращательной температуры молекул использовались как подгоночные параметры для достижения минимального отклонения расчетных данных относительно экспериментальных. Так колебательная температура составляла  $7800 \pm 300$  К, а вращательная температура  $3400 \pm 300$  К при различных межэлектродных расстояниях.

Для определения температуры дугового разряда проводили анализ наклона континуума на зарегистрированных спектрах излучения в координатах согласно уравнению Планка. Таким образом, были получены значения  $5800 \pm 500$  К.

Напряжение горения разряда при различных межэлектродных расстояниях по нашим оценкам составило от 1,5 до 7,5 кВ.

Проводимость жидкой фазы слабо изменялась после начала работы установки, находясь в интервале значений от 0.01 до 0,03 мкСм. При этом pH заметно изменялся, так для медных электродов после первой минуты работы pH 5.08, при инициации первой искры (90 секунд) pH 5.26, а при достижении устойчивого непрерывного горения (120–170 секунд) pH 6.16.

Экспериментальные данные об электрофизических параметрах разряда в жидкости могут быть использовано для нахождения оптимальных условий для синтеза нанопорошков.

## Влияние примеси азота на характеристики тлеющего разряда постоянного тока в ксеноне

Influence of Nitrogen Admixture on the Characteristics of a DC glow discharge in Xenon

Григорьян Г.М. \*, Демьянов А.В. \*\*, Дятко Н.А. \*\*, Кочетов И.В. \*\*

\*Санкт-Петербургский государственный университет, 198504, г. Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, 3, E-mail: [galgr2@rambler.ru](mailto:galgr2@rambler.ru)

\*\*ГНЦ РФ Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований 108840, г. Москва, г. Троицк, ул. Пушкиновых, вл. 12, E-mail: [kochet@rinitit.ru](mailto:kochet@rinitit.ru)

В работе выполнено экспериментальное исследование влияния примеси азота (0.1 - 0.5%) на вольт-амперные характеристики тлеющего разряда в ксеноне и на населенность электронно-возбужденных состояний атомов ксенона. Разряд постоянного тока возбуждался в отпаянной разрядной трубке из молибденового стекла с внутренним диаметром  $2R = 4$  см и плоскими торцами. Цилиндрические электроды, вынесенные в вертикальные отростки трубки, были изготовлены из тантала. Длина зоны разряда составляла 56 см. Давление ксенона менялось в диапазоне  $P = 0.1-5$  Торр, ток разряда варьировался в пределах  $I = 10-50$  мА.

Экспериментальная установка и методы измерения подробно описаны в [1]. Населенность метастабильного состояния  $\text{Xe}(1s_5)$  на оси трубки измерялась с использованием метода оптического поглощения, известного как метод двух идентичных трубок. Величина напряженности электрического поля в положительном столбе разряда оценивалась из измеренного падения напряжения на разрядном промежутке и суммарной величине приэлектродных падений напряжения (115 В, см. [2]). Результаты измерений величины напряженности электрического поля и населенности нижнего метастабильного состояния  $\text{Xe}(1s_5)$ , полученные для давления газа 1 Торр в Xe и смеси  $\text{Xe}+0.5\%\text{N}_2$ , показаны на рисунках 1 и 2.

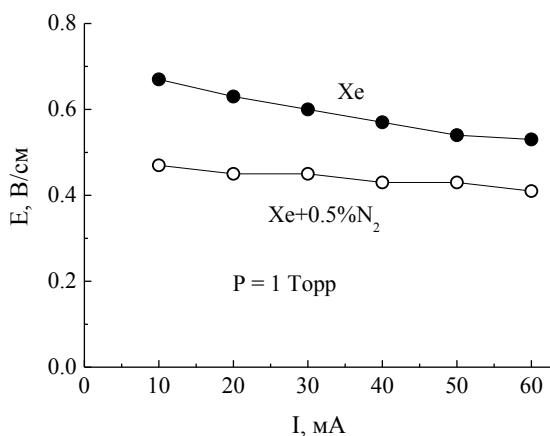


Рис. 1.

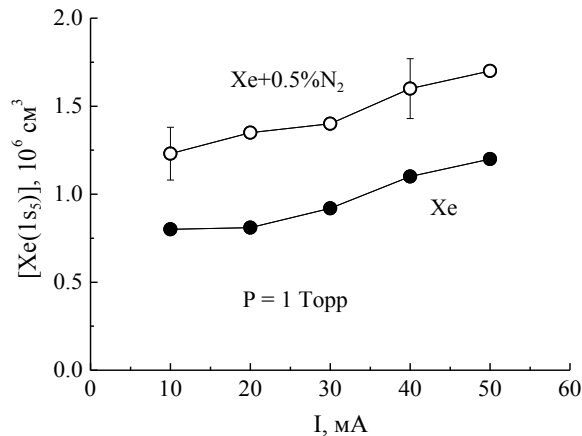


Рис. 2.

Как видно из рис. 1, добавка азота приводит к некоторому уменьшению величины электрического поля в положительном столбе разряда, при этом населенность нижнего метастабильного уровня, наоборот, несколько увеличивается (рис. 2).

В настоящее время авторы проводят также расчетно-теоретические исследования с целью интерпретации полученных экспериментальных данных и выяснения механизмов влияния примеси азота на характеристики тлеющего разряда в ксеноне. Результаты этих исследований будут доложены на конференции.

Работа поддержана РФФИ, проект № 20-02-00270.

### Библиографический список

1. Григорьян Г. М., Дятко Н. А., Кочетов И. В. // *Физика плазмы*. **2018**. Т. 44. С. 1154.
2. Григорьян Г. М., Демьянов А. В., Дятко Н. А., Кочетов И. В. // *Физика плазмы*. **2021**. Т. 47. С. 562.

## **Секция 4, 5**

**ОРГАНИЧЕСКИЙ И  
НЕОРГАНИЧЕСКИЙ  
СИНТЕЗ ГАЗОФАЗНЫХ И  
ТВЕРДОФАЗНЫХ  
ПРОДУКТОВ**

**ГЕНЕРАТОРЫ ПЛАЗМЫ И  
ДИАГНОСТИКА  
РЕАГИРУЮЩЕЙ ПЛАЗМЫ**

## О пространственной структуре плазмы и высокочастотного поля в источниках плазмы при высоких плотностях электронов

On the spatial structure of plasma and high-frequency field in plasma sources at high electron densities

Двинин С.А., Кодирзода З.А.\*, Синкевич О.А.\*\*\*, Солихов Д.К.\*

Dvinin S.A., Kodirzoda Z.A., Sinkevich O.A., Solikhov D.K.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Физический факультет  
119991, г. Москва, Ленинские Горы 1–2, E-mail: dvinin@phys.msu.ru

\*Таджикский национальный университет,

972403, Таджикистан, г. Душанбе, проспект Рудаки, 17, E-mail: davlat56@mail.ru

\*\*\*Национальный исследовательский университет Московский Энергетический институт,  
111250, Москва, Красноказарменная ул. 14, E-mail: oleg.sinkevich@itf.mpei.ac.ru

Low-pressure ( $\nu \ll \omega$ ) capacitive high-frequency discharge with large-area electrodes is considered when it is excited by an electromagnetic field with a frequency of 100 from 13 to 900 MHz is analyzed. General analytical formulas for natural waves amplitudes and for discharge impedance are obtained.

Аналитически исследованы электродинамические свойства (импеданс и пространственное распределение электромагнитного поля) емкостного ВЧ-разряда низкого давления (частота столкновений электронов много меньше частоты поля) с электродами большой площади при возбуждении его электромагнитным полем частотой выше 13 МГц. Разряд в этих условиях поддерживается поверхностными волнами, распространяющимися вдоль границы плазма–слой пространственного заряда–металл, и высшими нераспространяющимися модами. Слой пространственного заряда рассматривается в рамках матричной модели. Различные варианты вакуумных камер были приведены в [1 – 3]. Получены общие аналитические формулы для амплитуд

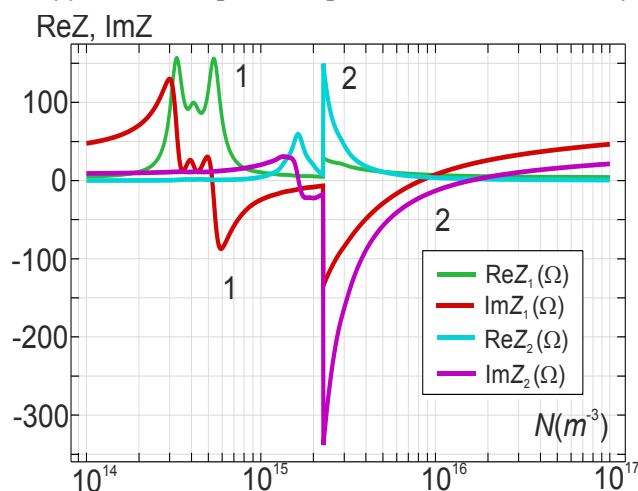


Рис. 2. Зависимость импеданса разряда от плотности электронов в плазме.

поверхностных волн и импеданса разряда. Показано, что амплитуда собственных волн зависит от тока разряда, напряжения на разряде и условий связи полей на боковой границе плазмы. Сдвиги фаз, между этими тремя составляющими зависят не только от геометрии и размеров вакуумной камеры, но и от плотности электронов в плазме, что водит к сильной зависимости амплитуд волн от этих параметров.

Аналитические расчеты были дополнены численным моделированием электродинамики разряда в пакете COMSOL Multiphysics®. Пример расчетов приведен на рис. 2. Радиус плазмы  $R_p$  равен радиусу электрода  $R_1=15$  см, толщина щели между камерой и электродом 1 см, радиус камеры  $R_3=19$  см, полуширина плазмы 4 см, толщина слоя 3 мм.  $Z_1$  – импеданс разряда на срезе электрода,  $Z_1$  – на входе подводящей линии емкостью 80 пФ.

Сравнение аналитических расчетов с численными расчетами, проведенными в пакете, показали удовлетворительное согласие. Полученные результаты свидетельствуют о возможности управления пространственным распределением электромагнитного поля, поддерживающего плазму, а, следовательно, и пространственным распределением плотности электронов за счет пространственного расположения и конфигурации области возбуждения электромагнитного поля в разрядной камере [1 – 3].

### Библиографический список

1. Двинин С.А., Синкевич О.А., Солихов Д.К., Кодирзода З.А. // *Физика плазмы*. 2020. Т. 46. С. 1094.
2. Двинин С.А., Синкевич О.А., Солихов Д.К., Кодирзода З.А. // *Физика плазмы*. 2021. Т. 47. С. 40.
3. Двинин С.А., Синкевич О.А., Солихов Д.К., Кодирзода З.А. // *Физика плазмы*. 2021. Т. 47, С.195.

## Разработка источника низкотемпературной неdestructивной плазмы

Development of a source of low-temperature non-destructive plasma

**Горбатов С.А., Иванов И.А., Тихонов А.В., Тихонов В.Н., Шестериков А.Ю.**

*Gorbatov S.A., Ivanov I.A., Tikhonov A.V., Tikhonov V.N., Shesterikov A.Y.*

249032, г. Обнинск, Киевское шоссе, 109, E-mail: gorbatovsa004@gmail.com,  
ФГБНУ Всероссийский научно-исследовательский институт радиологии и агроэкологии.

Неdestructивная плазма атмосферного давления (АНДП) обладает температурой близкой к комнатной, тем не менее, она может окислять различные микроорганизмы и разрушать не только их оболочки, но и ДНК вирусов и бактерий [1]. Это дает возможность использовать активные факторы и компоненты АНДП для осуществления воздействия (например, с целью стерилизации) на такие теплочувствительные материалы как полимеры и биологические ткани, в том числе *in vivo*.

АНДП может быть получена с помощью коронного, поверхностного и тлеющего атмосферных разрядов, а также диэлектрического барьерного. В последние годы также возрастает интерес к использованию сверхвысокочастотных (СВЧ) генераторов в качестве источников энергии для получения низкотемпературной [2] и неdestructивной [3] плазмы. В частности, германо-японская фирма Adtec Europe Ltd производит установки MicroPlaSter, сертифицированные для клинического применения [4], в которых для получения АНДП использован многоэлектродный СВЧ разряд в потоке аргона.

Мы предлагаем использовать в качестве источника АНДП электродный СВЧ разрядник коаксиальной конфигурации. Основу его составляет резонансный отрезок жесткого коаксиального фидера, запитываемый от прямоугольного волновода. Центральный проводник коаксиала проходит сквозь волновод посередине его широких стенок перпендикулярно к ним. Один из выступающих концов коаксиала замкнут накоротко, на втором обеспечены условия холостого хода. По оси центрального проводника со стороны холостого хода выполнены радиальные пропилы резонансной длины. Подача рабочего газа (аргона) в зону разряда на разомкнутом конце коаксиала осуществляется по центральному проводнику, выполненному в виде полый трубки.

В результате проведенных испытаний было установлено, что при соответствующей настройке параметров электромагнитной системы установки разряд происходит самостоятельно и устойчиво поддерживается в течение длительного времени. Для снижения температуры исходящей плазменной струи в случае продолжительной работы предусмотрено принудительное водяное охлаждение внешнего наконечника разрядника.

Таким образом, сотрудниками ВНИИРАЭ предложена, разработана и построена установка для генерации АНДП, которая будет использоваться при проведении экспериментов, в том числе по стерилизации различных поверхностей и порошков.

Работа выполняется при поддержке гранта РФФИ № 20-08-00894.

### Библиографический список

1. Vijay Nehra, Ashok Kumar and H.K. Dwivedi. // *International Journal of Engineering*, (2008) Volume (2): Issue (1), pp. 53-68.
2. V.N. Tikhonov, S.N. Aleshin, I.A. Ivanov and A.V. Tikhonov // *Journal of Physics: Conf. Series* 927 (2017) 012067, doi:10.1088/1742-6596/927/1/012067.
3. I.A. Ivanov, V.N. Tikhonov, A.V. Tikhonov. // *Journal of Physics: Conf. Series* 1393 (2019) 012042, doi:10.1088/1742-6596/1393/1/012042.
4. Wound Management System – *Adtec SteriPlas* // <http://www.adtecplasma.com/>

## Генерация многофазных потоков гибридной плазмы в свободном пространстве и в каналах с диэлектрическими стенками

Generation of multiphase hybrid plasma flows in free space and in channels with dielectric walls

**Васильева Т.М., Хтет Ко Ко Зау, Йе Хлаинг Тун, Аунг Чжо У**

*Vasilieva T.M., Htet Ko Ko Zaw, Ye Hlaing Htun, Aung Kuaw Oo*

*Московский физико-технический институт*

*141700, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9,*

*E-mail: vasilieva.tm@mipt.ru*

Electron-Beam Plasma (EBP) inside dielectric containers is considered in the context of the plasma chemical reactors design. Influence of the additives, gas flow velocity, external electromagnetic field and the EB pulses (in the intermittent modes of the EBP generation) are considered in terms of plasma density control and plasma decay characteristics. The instabilities in the EBP filling the dielectric container are described. Basic configuration of the experimental setup and experiments arrangement are given; a number of images of the plasmas in various regimes of the setup operation are presented.

Экспериментально исследованы физические и технические проблемы генерации низкотемпературной плазмы в плазмохимических реакторах гибридного типа, имеющих плоскую и коаксиальную конфигурации систем ВЧ-электродов. Гибридная плазма генерировалась инжекцией электронного пучка в высокочастотные газовые разряды емкостного типа, предварительно зажигаемые в чистых газах, парах и парогазовых смесях. Форма, размер и расположение реакционной зоны контролировались непрерывным или импульсным электронным пучком, который был сканирован по всему объему газового разряда. Таким образом, свойства гибридной плазмы, а именно ее состав и концентрация активных частиц в реакционном объеме, время жизни распадающейся плазмы определяются совместным влиянием на плазмообразующую среду высокоэнергетических электронов пучка и электромагнитного поля.

В рассматриваемых конструкциях реакторов гибридная плазма непосредственно контактировала с поверхностями диэлектриков: стенками диэлектрической реакционной камеры (например, при генерации плазмы внутри стеклянных или керамических трубок, в которые могут быть введены газообразные вещества или распыленные жидкости) или диэлектрическими образцами, подлежащими обработке. Это приводит к дополнительному изменению пространственного распределения электромагнитного поля в реакционной зоне за счет электростатической зарядки диэлектриков. Также обычно наблюдается нагрев диэлектрических тел (в основном за счет бомбардировки быстрыми электронами) и модификация поверхности диэлектриков вследствие инициирования на ней плазмохимических реакций.

Для пучково-плазменных реакторов реальных конфигураций теоретический анализ и компьютерное моделирование суперпозиции перечисленных процессов очень затруднены [1], поэтому более информативными и надежными становятся экспериментальные методы исследования и диагностики. В настоящей работе описаны эксперименты, проведенные с гибридной плазмой кислорода, азота, инертных газов, а также с плазмой, содержащей пары воды, спиртов и мелкодисперсные аэрозоли жидких углеводородов. Исследовано влияние скорости газового потока, внешнего электромагнитного поля и параметров импульсного электронного пучка на характеристики распада плазмы, а также возможность управления плотностью плазмы посредством этих факторов.

Эксперименты показали, что вблизи диэлектрика формируются устойчивые плазменные облака и наблюдается синергизм действия электронного пучка и ВЧ-разряда. При оптимальном выборе условий эксперимента также возможно избежать неблагоприятного влияния дифференциальной электростатической зарядки диэлектрических материалов.

Поддержано РФФИ\_Аспирант №19-38-90009.

### Библиографический список

1. Vasiliev M., Vasilieva T. // "Beam plasmas: materials production", *Encyclopedia of Plasma Technology* (Ed.: J. Leon Shohet), 2016, Taylor & Francis Inc., Boca Ralton, USA, pp. 152.

## Исследование пространственного распределения эмиссионных спектров второй положительной системы азота в разряде с жидким электродом

Investigation of spatial distribution of emission spectra of the second positive nitrogen system in a discharge with a liquid electrode

**Чистилинов А.В.<sup>1</sup>, Саргсян М.А.<sup>1</sup>, Перфильева А.В.<sup>2</sup>**

*Chistolinov A.V., Sargsyan M.A., Perfilieva A.V.*

<sup>1</sup>Объединённый институт высоких температур РАН

125412, г. Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2, E-mail: a-chi@yandex.ru

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, E-mail: anjik-83@mail.ru

In the present work, we investigated a direct current discharge with a liquid electrode with both a liquid cathode and a liquid anode and compared them. In discharges of both types, vibrational and rotational temperatures were determined using molecular nitrogen, both near the metal and near the surface of liquid electrode at different electrochemical properties of the liquid electrode. For discharges of both types, the distribution of the emission intensity of the second positive system of molecular nitrogen along the height was found for different electrochemical properties of the liquid electrode.

Для проведения исследований использовалась экспериментальная установка, в которой разряд постоянного тока создавался между стержневым металлическим электродом и поверхностью раствора. Расстояние между металлическим электродом и поверхностью раствора во всех экспериментах составляло 2 мм, разрядный ток 40 мА. Разряд происходил в проточной разрядной ячейке при атмосферном давлении в воздухе.

Для получения спектров в выбранных зонах разряда изображение разряда проецировалось кварцевой линзой на плоскость, в которой располагалось входное отверстие световода спектрометра Avaspec 2048 со спектральным разрешением 0,15 нм., либо входная щель спектрографа MS-5204i со спектральным разрешением 0,03 нм с ПЗС-матрицей Andor 1024\*255 pix на выходе.

Определение колебательной и вращательной температур по эмиссионному спектру молекулярного азота проводилось для диапазона длин волн 340-360 нм путём сравнения спектра излучения с модельным спектром, построенным в программе Specair.

Для проведения экспериментов использовалось 3 раствора: раствор  $\text{NaNO}_3$  с  $\text{pH}=5,3$  и проводимостью 300 мкСм/см, раствор  $\text{NaNO}_3$  с  $\text{pH}=5,3$  и проводимостью 1100 мкСм/см и раствор  $\text{HNO}_3$  с  $\text{pH}=3,6$  и проводимостью 300 мкСм/см.

Для разряда с жидким катодом было показано, что для всех исследованных растворов вращательная и колебательная температуры вблизи поверхности раствора равны соответственно 2400 К и 3800 К, вблизи металлического электрода независимо от состава раствора вращательная и колебательная температуры равны соответственно 1150 К и 3800 К.

Для разряда с жидким катодом распределение интенсивности свечения второй положительной системы азота по высоте имеет два ярко выраженных максимума, первый - вблизи поверхности раствора, второй – непосредственно на металлическом электроде. Причём, интенсивность максимума на металлическом электроде примерно на порядок превышает интенсивность максимума вблизи поверхности раствора.

Показано, что для разряда с жидким анодом при электропроводности раствора 300 мкСм/см, независимо от  $\text{pH}$  раствора вращательная и колебательная температуры равны соответственно 1750 К и 3450 К, вблизи металлического электрода независимо от состава раствора вращательная и колебательная температуры равны соответственно 2500 К и 3800 К.

Для разряда с жидким анодом распределение интенсивности свечения второй положительной системы азота по высоте имеет три ярко выраженных максимума, первый - вблизи поверхности раствора, второй - вблизи металлического электрода и третий – непосредственно на металлическом электроде. Причём, интенсивность максимума на металлическом электроде примерно на порядок превышает интенсивность максимума вблизи поверхности раствора и максимума вблизи металлического электрода.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 20-08-00866.

## Трансформация ФРЭЭ в разряде в He при разных добавках молекул H<sub>2</sub>O

EEDF transformation in a discharge in He with different additions of H<sub>2</sub>O molecules

Андреев С.Н.\*, Бернацкий А.В.\*, Картавых С.К.\*\*\*, Очкин В.Н.\*\*\*

Andreev S.N., Bernatskiy A.V., Kartavyh S.K., Ochkin V.N.

\* Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук

119991, ГСП-1 Москва, Ленинский проспект, д.53, E-mail: [bernatskiyav@lebedev.ru](mailto:bernatskiyav@lebedev.ru)

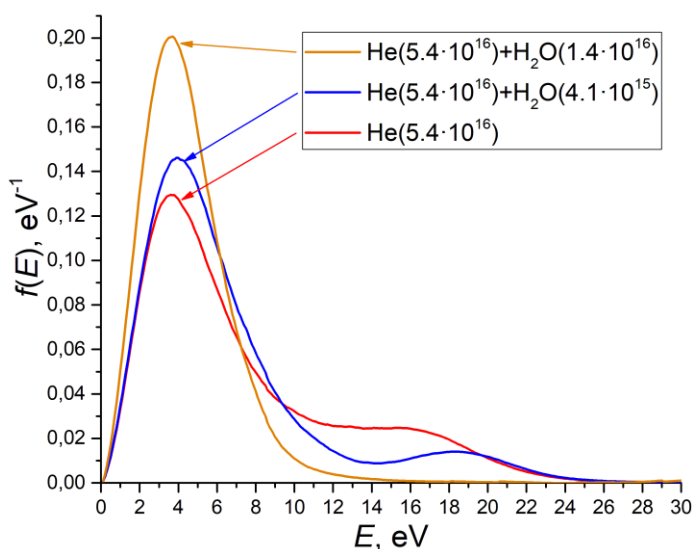
\*\* Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),

141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9.

The transformation of the electron energy distribution function (EEDF) in a discharge in He with different additions of H<sub>2</sub>O molecules was studied using an original system of probe measurements. The observed transformation of the EEDF in a discharge in He upon the addition of water molecules is associated with the loss of electron energy upon dissociative excitation of H<sub>2</sub>O molecules, ionization, etc. The presence of the EEDF maximum in the 16 eV region (in a discharge in helium) is apparently due to the nonlocal nature of the EEDF formation.

Изучена трансформация функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) в разряде в He при разных добавках молекул H<sub>2</sub>O при помощи оригинальной системы зондовых измерений [1-3]. Измерения проводились на установке "Течь". Разрядное устройство – полый прямоугольный медный катод (100\*50\*10 mm<sup>3</sup>) и сетчатый анод (100\*10 mm<sup>2</sup>). Расстояние между анодом и катодом – 30 mm, одиночный зонд Ленгмюра располагался на расстоянии 3 mm от катода. Результаты измерений ФРЭЭ продемонстрированы на рисунке (ток разряда 146 mA). Видно, что в разряде в чистом He (концентрация  $5.4 \cdot 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>) ФРЭЭ носит двугорбый характер с избытком электронов в "хвосте" (10-24 eV). При добавлении в разряд молекул H<sub>2</sub>O ( $4.1 \cdot 10^{15}$  cm<sup>-3</sup>) происходит перераспределение электронов из области 10-20 eV в область 3-10 eV. При увеличении концентрации молекул воды ( $1.4 \cdot 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>) подавляющее количество электронов сосредотачивается в области 0-10 eV. Средняя энергия электронов  $\langle E \rangle$  для этих случаев соответственно:  $7.7 \pm 0.2$  eV,  $6.9 \pm 0.2$  eV,  $4.7 \pm 0.3$  eV. Вероятно, наблюдаемая трансформация ФРЭЭ в разряде в He при добавлении молекул воды связана с потерями энергии электронов при диссоциативном возбуждении молекул H<sub>2</sub>O ( $\sigma \sim 10^{-17}$  cm<sup>2</sup>), ионизации ( $\sigma \sim 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>) и др. Пороги сечений этих процессов находятся в области 10 eV. Наличие максимума ФРЭЭ в области 16 eV (в разряде в гелии) обусловлено, по-видимому, нелокальным характером формирования ФРЭЭ. Выяснение этого вопроса требует детального численного моделирования.

Работа выполнена за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 19-12-00310).



### Библиографический список

1. Andreev S.N., Bernatskiy A.V., Ochkin V.N. // *Vacuum* **2020**. V. 180, 109616. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109616>
2. Andreev S.N., Bernatskiy A.V., Ochkin V.N. // *Bulletin of the Lebedev Physics Institute* **2020**. V. 47, No. 10, P. 317-319. <https://doi.org/10.3103/S1068335620100024>
3. Andreev S.N., Bernatskiy A.V., Ochkin V.N. // *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **2021**. V. 41, No. 2, 659-672. <https://doi.org/10.1007/s11090-020-10137-4>



## Оборудование и процессы пучковой и электроразрядной генерации однородной низкотемпературной плазмы в больших объёмах для научных и технологических целей

Equipment and processes of beam and electric-discharge generation of homogeneous low-temperature plasma in large volumes for scientific and technological purposes

**Коваль Н.Н.**

*Koval N.N.*

*Институт сильноточной электроники СО РАН*

634055, г. Томск, проспект Академический 2/3, E-mail: [koval@hcei.tsc.ru](mailto:koval@hcei.tsc.ru)

*Institute of High Current Electronics, Siberian Branch, RAS (IHCE SB RAS)*

2/3 Akademicheskoy Avenue, Tomsk, 634055 Russia, E-mail: [koval@hcei.tsc.ru](mailto:koval@hcei.tsc.ru)

The generation of a homogeneous volumetric low-temperature plasma in relatively large (from  $0.1 \text{ m}^3$  to  $\geq 1 \text{ m}^3$ ) volumes is of considerable interest from both scientific and practical points of view.

Several implemented plasma generation schemes based on continuous and pulse-periodic low-pressure arc and glow discharges are considered, which make it possible to synthesize plasma with a concentration of  $10^9 - 10^{10} \text{ m}^{-3}$  at pressures of 0.1-1 Pa in working volumes of  $0.1 - 1 \text{ m}^3$  with density nonuniformity not worse than  $\pm 20\%$  of the average value.

Such a plasma can be used both independently, for example, for modifying the materials and products placed in it, and for extracting charged particles from it with the subsequent use of accelerated flows of such particles to generate plasma at elevated ( $\geq 1 \text{ atm.}$ ) Pressures, including for plasma chemistry.

Using plasma as an emission medium, electron accelerators with large ( $\approx 10^3 \text{ cm}^2$ ) cross-section beams are emitted into the atmosphere through a foil outlet window. Such accelerators make it possible to excite the active volumes of gas lasers, and can also find application for the implementation of plasma-chemical processes in gaseous media.

The main parameters of both plasma generators and electron accelerators, as well as possible areas of their application, are presented.

Генерация однородной объемной низкотемпературной плазмы в относительно больших (от  $0,1 \text{ м}^3$  до  $\geq 1 \text{ м}^3$ ) объёмах представляет значительный интерес как с научной, так и с практической точек зрения.

Рассмотрены несколько реализованных схем генерации плазмы на основе непрерывных и импульсно-периодических дуговых и тлеющих разрядов низкого давления, позволяющих синтезировать плазму с концентрацией  $10^9 - 10^{10} \text{ м}^{-3}$  при давлениях 0,1-1 Па в рабочих объёмах  $0,1 - 1 \text{ м}^3$  с неоднородностью плотности не хуже  $\pm 20\%$  от среднего значения.

Такая плазма может использоваться как самостоятельно, например, для модификации помещённых в неё материалов и изделий, так и для извлечения из неё заряженных частиц с последующим использованием ускоренных потоков таких частиц для генерации плазмы при повышенных ( $\geq 1 \text{ атм.}$ ) давлениях, в том числе для плазмохимии.

Используя плазму в качестве эмиссионной среды, созданы ускорители электронов с выводом пучков большого ( $\approx 10^3 \text{ см}^2$ ) сечения в атмосферу через фольговое выпускное окно. Такие ускорители позволяют возбуждать активные объёмы газовых лазеров, а также могут найти применение для реализации плазмохимических процессов в газообразных средах.

Приведены основные параметры как плазмогенераторов, так и ускорителей электронов, а также возможные сферы их применений [1].

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект №20-79-10015).

### Библиографический список

1. Н.Н. Коваль, Е.М. Окс, Ю.С. Протасов, Н.Н. Семашко. // Эмиссионная электроника. М: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009. – 596 с.

## Диагностика индуктивно-связанной плазмы фторбромуглеродных газов

Diagnostics of ICP discharge of fluorobromocarbon gases

Кузьменко В.О.\*, Мяконьких А.В., Руденко К.В.

*Kuzmenko V. O., Miakonkikh A. V., Rudenko K. V.*

*ФТИАН им. К.А. Валиева РАН*

*117218, г. Москва, Нахимовский проспект, 34, E-mail: kuzmenko@ftian.ru*

The paper presents result of diagnostics of fluorobromocarbon plasmas in inductively coupled plasma etching tool for microelectronic devices fabrication. Plasma potential, electron temperature, concentration of electrons and positive ions were determined by Langmuir probe diagnostics. Concentration of neutral F and Br were determined by optical emission actinometry. Results differ from previous results for capacitively coupled plasmas.

Плазмы газообразных фторбромуглеродов могут исследоваться с целью возможного применения для нужд микроэлектроники. Так как многие фториды летучи, фторсодержащие плазмы часто применяются для плазменного травления различных материалов. Однако радикалы фтора могут вызывать нежелательное спонтанное травление. С 1980-ых годов известен [1] подход к анизотропному травлению с применением фторбромсодержащей плазмы  $\text{CF}_3\text{Br}$  в реакторе с емкостной связью. Успех в достижении анизотропии обусловлен тем, диссоциация молекулы  $\text{CF}_3\text{Br}$  преимущественно идет по с образованием радикала брома, а не фтора.

Похожий подход был применен в работах [2, 3] для реализации низкоповреждающего травлению пористых пленок органосиликатного стекла с ультранизкой диэлектрической проницаемостью с использованием фторбромуглеродных плазм в современных установках плазмохимического травления с реактором с индуктивно-связанной плазмой. Такие материалы широко применяются в качестве межслойной изоляции систем металлизации интегральных схем, и основная проблема их интеграции состоит в том, что при плазменном травлении во фторсодержащей плазме наблюдается значительное повышение диэлектрической проницаемости за счет спонтанной реакции фтора со стенками пор. Несмотря на применение бромсодержащих плазм, после травления наблюдается значительная деградация пленок. В настоящей работе для объяснения этого явления произведена диагностика фторбромуглеродных плазм в реакторе с индуктивно-связанной плазмой в современной установке плазмохимического травления.

Эксперимент был проведен в типичной технологической установке плазмохимического травления Plasmalab 100 (Oxford Instruments). Были исследованы параметры плазмы  $\text{CF}_3\text{Br}$  и  $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ . С помощью зонда Ленгмюра ESPion Advanced probe (Hiden Analytical) были определены электронные температуры, потенциалы плазмы, концентрации электронов и положительных ионов. Концентрации нейтральных атомов F и Br были определены с помощью оптической эмиссионной актинометрии. Актинометром служила 4% добавка Ag. Актинометрические коэффициенты были вычислены в предположении максвелловской функции распределения электронов по энергиям с температурами, определенными в результате зондовых измерений.

Было установлено, что в отличие от реакторов с емкостно-связанной плазмой в реакторах с индуктивно-связанной плазмой фторбромуглеродов концентрация радикалов фтора превышает концентрацию радикалов брома почти на порядок. Это может быть связано с большей концентрацией электронов и меньшей электронной температурой, что приводит к большей степени диссоциации. Этот результат объясняет результаты травления диэлектрических пленок, полученные в работах [2, 3].

Работа выполнена в рамках Государственного задания Физико-технологического института имени К.А. Валиева Российской академии наук по теме № 0066-2019-0004, частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант №18-29-27025.

### Библиографический список

1. Bestwick T. D. et al // *Appl. Phys. Lett.* **1989**. V. 54. N. 23. 5
2. Rezvanov A., Miakonkikh A. V., Vishnevskiy A. S., Rudenko K. V., Baklanov M. R. // *J. Vac. Sci. Technol. B* **2017**. V. 35. P. 021204
3. Orlov A. A., Rezvanov A. A., Miakonkikh A. V. // *Nanoindustry* **2020**. V. S96-2. P. 684

## Анализ электрофизических характеристик плазмы электрического разряда в газожидкостной среде раствора хлорида натрия

Analysis of the electrophysical characteristics of an electric discharge plasma in a gas-liquid medium of a sodium chloride solution

Валеев Р.И.\*, Хафизов А.А., Бельгибаев Э.Р., Багаутдинова Л.Н.

Valiev R.I.\*, Khafizov A.A., Belgibaev E.R., Bagautdinova L.N.

\*Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, E-mail: [rivaliev87@mail.ru](mailto:rivaliev87@mail.ru)

Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ, E-mail: [LNBagautdinova@kai.ru](mailto:LNBagautdinova@kai.ru)

Интерес к электрическим разрядам в жидкости связан с их применением для очистки, полировки и сварки металлов [1-6]. В работе были рассмотрены электрические разряды постоянного тока в 5%-ном растворе хлорида натрия в водопроводной воде. Зажигание разряда производилось в U-образной диэлектрической трубке диаметром 10 мм, наполненной электролитом и с обоих концов которой расположены медные электроды для подачи потенциала. Эксперименты проводились при межэлектродном расстоянии 50 и 150 мм.

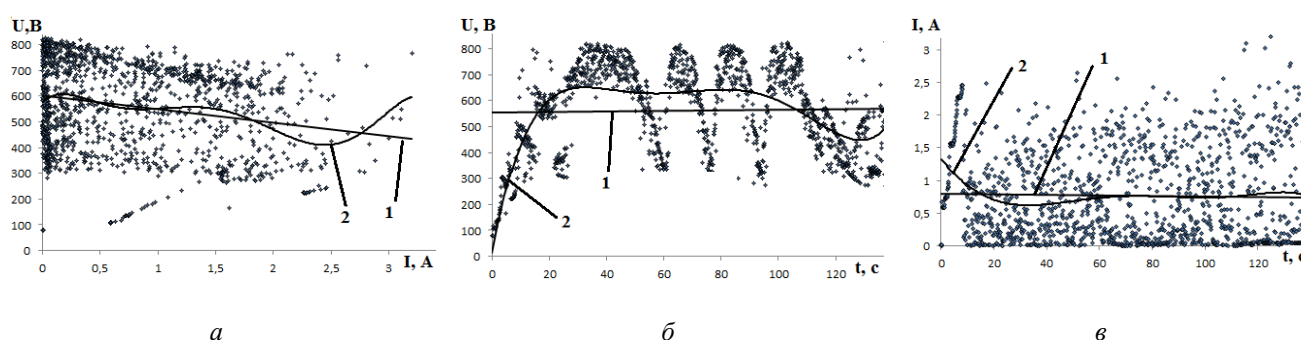


Рис.1- Вольтамперные, вольт-секундные и ампер-секундные характеристики разряда постоянного тока при межэлектродном расстоянии 50 мм в 5%- ном растворе хлорида натрия.

В газожидкостной среде раствора электролита горит нормальный объемный разряд, и вольтамперная характеристика имеет почти горизонтальный характер (рис.1а), что закономерно общему характеру развития разряда. На графиках проведена аппроксимация кривых в виде линейной (кривые 1) и полиномиальной (кривые 2) аппроксимации. На данных графиках произведена аппроксимация в виде полинома 6-ой степени. Зависимость вольт-секундных и ампер-секундных характеристик зависит от происходящих случайных процессов в газожидкостной среде электролита и имеют как падающий, так и возрастающий характер. Это связано с многочисленными пробоями, происходящими в газожидкостной среде электролита, а также горением и затуханием микроарязрядов, возникновением пузырьков, перемещением электролита внутри диэлектрической трубки.

### Библиографический список

1. Gaisin, A.F., Kashapov, N.F. // *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*. **2018**. 59(4). pp. 591–593 BAK
  2. Gaisin, A.F., Kashapov, N.F., Kuputdinova, A.I., Mukhametov, R.A.// *Technical Physics*. **2018**. 63(5). pp. 695–699.
  3. Sadriev, R.S., Son, E.E., Bagautdinova, L.N., Gaisin, A.F., Gaisin, F.M. // *High Temperature*. **2017**. 55(2). pp. 310–311.
  4. Bagautdinova, L.N., Sadriev, R.S., Gaisin, A.F., Nasibullin, R.T., Gaisin, F.M., Mastuykov, S.C.// *High Temperature*. **2020**. 58(3). pp. 441–443.
  5. Takseitov, R.R., Galimova, R.K., Yakupov, Za.Y. // *Journal of Physics: Conference Series*. **2020**. 1588(1). 012065.
  6. Galimzyanov, I.I., Gaisin, A.F., Fakhrutdinova, I.T., Shakirova, E.F., Akhatov, M.F., Kayumov, R.R. // *High Temperature*. **2018**. 56(2). pp. 296–298.
- Bagautdinova, L.N., Basyrov, R.Sh., Galimzyanov, I.I., Gaisin, A.F., Gaisin, A.Z.F., Gaisin, F.M., Fakhrutdinova, I.T. // *Materials Today: Proceedings*. 2019. 19. pp. 2566–2567.

## Оценка газовых температур в гетерогенной плазме, образующейся над поверхностью слоя металл-диэлектрической порошковой смеси в результате разряда, инициируемого импульсом мощного гиротрона

Estimates of gas temperature in heterogeneous plasma produced above the layer of metal–dielectric powder mixture as a result of the discharge initiated by the microwave pulse of a powerful gyrotron

**Летунов А.А., Воронова Е.В., Князев А.В., Логвиненко В.П.\*, Сковрцова Н.Н.,  
Борзосек В.Д., Кончечков Е.М., Малахов Д.В., Степахин В.Д.**

*Letunov A.A., Voronova E.V., Knyazev A.V., Logvinenko V.P., Skvortsova N.N., Borzosekov V.D., Konchekov E.M.,  
Malakhov D.V., Stepakhin V.D.*

*Институт общей физики имени А.М. Прохорова Российской академии наук  
119991, ГСП-1, г. Москва, ул. Вавилова д. 38 E-mail: [let@fpl.gpi.ru](mailto:let@fpl.gpi.ru)*

*\*РУДН – Российский университет дружбы народов  
117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6*

Emission rotational spectrum of the 0-0 band of the Swan system of C<sub>2</sub> molecule was used to estimate the gas temperature of the reacting plasma that appears above the layer of powder mixture under the action of the discharge initiated by a powerful microwave pulse. Errors of the method were estimated and the possibility of using the AlO spectrum for the same purpose was discussed.

Аналогично ряду экспериментов по выращиванию алмазных пленок CVD методом [1–3], температуры в газо-плазменно-пылевом облаке, возникающем над поверхностью слоя металл-диэлектрической порошковой смеси в ходе плазмохимических процессов, инициируемых импульсом излучения мощного гиротрона, были определены по интенсивностям вращательного спектра полосы 0-0 системы Свана молекулы C<sub>2</sub>. Из-за высокой скорости установления равновесия между поступательным движением молекул и их вращением, вращательная температура, определяемая из соотношения Больцмана по зависимости между заселенностями различных вращательных состояний верхних уровней перехода и их энергиями, является хорошей оценкой газовой температуры в системе. Использовалась полоса 0-0 d<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> → a<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> системы молекулы C<sub>2</sub>, регистрируемая с разрешением ~0,04 нм.

Описаны проведенные измерения и сделанные из них оценки температур. Полученные вращательные температуры ~3 кК близки к температурам поверхности порошка. Приведен анализ возможных погрешностей такого метода. Оценены перспективы улучшения точности и надежности измерений. Сделаны оценки перспектив и условий переноса метода на использование эмиссионного спектра 0-0 полосы b<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> → x<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> системы молекулы AlO. Этот спектр возникает практически во всех случаях присутствия в порошковой смеси алюминия и его соединений, что происходит в существенной части наших экспериментов.

### Библиографический список

1. A. Gicquel, K. Hassouni, Y. Breton, M. Chenevier, J.C. Cubertafon, Gas temperature measurements by laser spectroscopic techniques and by optical emission spectroscopy, *Diam. Relat. Mater.* 5 (1996) 366–372.
2. X. Duten, A. Rousseau, A. Gicquel, P. Leprince, Rotational temperature measurements of excited and ground states of C<sub>2</sub> (d<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> - a<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) transition in a H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 915 MHz microwave pulsed plasma, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 5299–5301.
3. E.V. Bushuev, V.Yu. Yurov, A.P. Bolshakov, V.G. Ralchenko, A.A. Khomich, I.A. Antonova, E.E. Ashkinazi, V.A. Shershulin, V.P. Pashinin, V.I. Konov, Express in situ measurement of epitaxial CVD diamond film growth kinetics, *Diam. Relat. Mater.* 72 (2017) 61–70.

## Исследование пространственного распределения эмиссионных спектров второй положительной системы азота в разряде с жидким электродом

Investigation of spatial distribution of emission spectra of the second positive nitrogen system in a discharge with a liquid electrode

Чистилинов А.В.<sup>1</sup>, Саргсян М.А.<sup>1</sup>, Перфильева А.В.<sup>2</sup>

*Chistolinov A.V., Sargsyan M.A., Perfilieva A.V.*

<sup>1</sup>Объединённый институт высоких температур РАН

125412, г. Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2, E-mail: a-chi@yandex.ru

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, E-mail: anjik-83@mail.ru

In the present work, we investigated a direct current discharge with a liquid electrode with both a liquid cathode and a liquid anode and compared them. In discharges of both types, vibrational and rotational temperatures were determined using molecular nitrogen, both near the metal and near the surface of liquid electrode at different electrochemical properties of the liquid electrode. For discharges of both types, the distribution of the emission intensity of the second positive system of molecular nitrogen along the height was found for different electrochemical properties of the liquid electrode.

Для проведения исследований использовалась экспериментальная установка, в которой разряд постоянного тока создавался между стержневым металлическим электродом и поверхностью раствора. Расстояние между металлическим электродом и поверхностью раствора во всех экспериментах составляло 2 мм, разрядный ток 40 мА. Разряд происходил в проточной разрядной ячейке при атмосферном давлении в воздухе.

Для получения спектров в выбранных зонах разряда изображение разряда проецировалось кварцевой линзой на плоскость, в которой располагалось входное отверстие световода спектрометра Avaspec 2048 со спектральным разрешением 0,15 нм., либо входная щель спектрографа MS-5204i со спектральным разрешением 0,03 нм с ПЗС-матрицей Andor 1024\*255 pix на выходе.

Определение колебательной и вращательной температур по эмиссионному спектру молекулярного азота проводилось для диапазона длин волн 340-360 нм путём сравнения спектра излучения с модельным спектром, построенным в программе Specair.

Для проведения экспериментов использовались 3 раствора: раствор  $\text{NaNO}_3$  с  $\text{pH}=5,3$  и проводимостью 300 мкСм/см, раствор  $\text{NaNO}_3$  с  $\text{pH}=5,3$  и проводимостью 1100 мкСм/см и раствор  $\text{HNO}_3$  с  $\text{pH}=3,6$  и проводимостью 300 мкСм/см.

Для разряда с жидким катодом было показано, что для всех исследованных растворов вращательная и колебательная температуры вблизи поверхности раствора равны соответственно 2400 К и 3800 К, вблизи металлического электрода независимо от состава раствора вращательная и колебательная температуры равны соответственно 1150 К и 3800 К.

Для разряда с жидким катодом распределение интенсивности свечения второй положительной системы азота по высоте имеет два ярко выраженных максимума, первый - вблизи поверхности раствора, второй - непосредственно на металлическом электроде. Причём, интенсивность максимума на металлическом электроде примерно на порядок превышает интенсивность максимума вблизи поверхности раствора.

Показано, что для разряда с жидким анодом при электропроводности раствора 300 мкСм/см, независимо от  $\text{pH}$  раствора вращательная и колебательная температуры равны соответственно 1750 К и 3450 К, вблизи металлического электрода независимо от состава раствора вращательная и колебательная температуры равны соответственно 2500 К и 3800 К.

Для разряда с жидким анодом распределение интенсивности свечения второй положительной системы азота по высоте имеет три ярко выраженных максимума, первый - вблизи поверхности раствора, второй - вблизи металлического электрода и третий - непосредственно на металлическом электроде. Причём, интенсивность максимума на металлическом электроде примерно на порядок превышает интенсивность максимума вблизи поверхности раствора и максимума вблизи металлического электрода.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 20-08-00866.

## Определение напряжённости поля в разряде с жидким катодом при разных составах и электрохимических свойствах жидкого катода

Determination of the field strength in a discharge with a liquid cathode at different compositions and electrochemical properties of a liquid cathode

Чистилин А.В.<sup>1</sup>, Гаджиев М.Х.<sup>1</sup>, Тюфтяев А.С.<sup>1</sup>

*Chistolinov A.V., Gadzhiev M.Kh., Tyuftayev A.S.*

<sup>1</sup>Объединённый институт высоких температур РАН

125412, г. Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2, E-mail: a-chi@yandex.ru

In this work, the dependences of the field strength in the discharge channel of a discharge with a liquid cathode at atmospheric pressure in air from the value of the discharge current are determined, at different compositions and different pH values of the liquid cathode.

Для определения напряжённости поля в разрядном канале разряда с жидким катодом для каждого раствора при заданном разрядном токе строилась зависимость падения напряжения на разрядной ячейке от расстояния между электродом и поверхностью раствора. Поскольку эта зависимость близка к линейной, напряжённость поля в разрядном канале разряда с жидким катодом определялась как тангенс угла наклона этой прямой. Для того, чтобы уменьшить погрешности, связанные с приэлектродными процессами, эта зависимость строилась во всех экспериментах для расстояний между электродом и поверхностью жидкости в интервале от 3 до 10 мм.

В ходе выполнения работы использовалась экспериментальная установка, в которой разряд постоянного тока создавался между стержневым металлическим электродом и поверхностью раствора при атмосферном давлении в воздухе. Использовалась проточная разрядная ячейка раствор в которой обновлялся каждые 18 с. Раствор, поступающий в разрядную ячейку, приготавливался в реальном режиме времени. Для его приготовления использовалась деионизированная вода, которая поступала непосредственно из системы водоподготовки и концентрированные растворы химически чистых реагентов. Температура раствора на входе в разрядную ячейку составляла 12 °С.

Для проведения экспериментов использовалось 3 раствора с электропроводностью 300 мкСм/см, но разным составом и разным значением pH:

1. Раствор  $\text{NaNO}_3$  с  $\text{pH}=5,3$ .
2. Раствор  $\text{NaOH}$  с  $\text{pH}=11,3$ .
3. Раствор  $\text{HNO}_3$  с  $\text{pH}=3,6$ .

Известно, что в разрядах постоянного тока с жидким катодом происходит ионная бомбардировка поверхности жидкого катода, в результате которой происходит перенос в том числе нелетучих компонент раствора в зону плазмы. В связи с этим, можно было ожидать, что напряжённость поля в разрядном канале будет зависеть от наличия в растворе легкоионизируемой примеси натрия. Однако, как показали результаты эксперимента, напряжённость поля для любых токов в диапазоне 20-90 мА оказалась одинаковой для всех трёх растворов с точностью до погрешности определения.

Это позволило провести усреднение по всем трём экспериментам и получить среднее значение напряжённости поля для разряда с жидким катодом при электропроводности раствора 300 мкСм/см. Было установлено, что зависимость напряжённости поля от разрядного тока в диапазоне токов 20-90 мА хорошо аппроксимируется следующей квадратичной зависимостью:

$$E=1140-14,5\cdot I+0,066\cdot I^2,$$

где  $E$  – напряжённость поля, В/см,

$I$  – ток разряда, мА.

Поскольку предложенная формула позволяет рассчитать напряжённость поля в разрядном канале разряда с жидким катодом вдали от электродов и при отсутствии влияния легкоионизируемых примесей из раствора электролита, её область применимости, как мы полагаем, гораздо шире, чем те условия, при которых она получена.

**Исследование переноса воды и органических соединений в газовую фазу из водных растворов в разряде с жидким катодом**  
Investigation of the transfer of water and organic compounds into the gas phase from aqueous solutions in a discharge with a liquid cathode

**Чистилинов А.В.<sup>1</sup>, Гаджиев М.Х.<sup>1</sup>, Якушин Р.В.<sup>2</sup>**  
*Chistolinov A.V., Gadzhiev M.Kh., Yakushin R.V.*

<sup>1</sup>Объединённый институт высоких температур РАН  
125412, г. Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2, E-mail: a-chi@yandex.ru  
<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, E-mail: danchemist@yandex.ru

In this work, we studied the transfer of organic compounds and water into the gas phase under the action of a direct current discharge with a liquid cathode for discharge chambers with different areas of the liquids free surface and different modes of mixing the solution near the surface of the liquid. It was shown that the temperature of the solution is of decisive importance for the transfer coefficients of water and organic compounds from aqueous solutions in a discharge with a liquid cathode.

В ходе выполнения работы использовалась экспериментальная установка, в которой разряд постоянного тока создавался между стержневым металлическим электродом и поверхностью раствора внутри стеклянной разрядной камеры в проточной разрядной ячейке. Компоненты раствора, переходящие в газовую фазу в разрядной камере, попадали затем в теплообменник, в котором происходила их конденсация. Разрядная камера продувалась атмосферным воздухом.

В экспериментах использовались три разрядных камеры, отличающихся диаметром и, как следствие, площадью свободной поверхности жидкости. Разрядная камеры имели диаметры и площади свободной поверхности жидкости соответственно: 8 мм и 50 мм<sup>2</sup>, 15 мм и 177 мм<sup>2</sup>, 22 мм и 380 мм<sup>2</sup>.

В качестве органических веществ для приготовления растворов использовалось 3 вида спиртов: изопропанол, бутанол-1 и бензиловый спирт (фенилкарбинол). Концентрация спиртов вготавливаемых растворах составляла 1% объёмный. Для сравнения также использовался раствор без органических примесей. Все растворы имели начальную удельную проводимость 660 мкСм/см. Эксперименты проводились при разрядном токе 80 мА и расстоянии между электродом и поверхностью раствора 6 мм в проточной разрядной ячейке. Прокачка атмосферного воздуха через разрядную камеру, осуществлялась со скоростью 280 мл/мин.

Была исследована зависимость коэффициентов переноса воды и изопропанола от типа реакторов. Было установлено, что коэффициенты переноса воды и спирта не растут с ростом площади свободной поверхности жидкости в разрядных камерах. Таким образом, можно заключить, что перенос компонентов раствора в газовую фазу происходит в основном в самой зоне разряда, а не со свободной поверхности жидкости под действием потоков горячего воздуха.

Для разрядной камеры диаметром 15 мм было исследовано два режима перемешивания раствора в реакторе. В первом режиме высота части разрядной камеры, заполненной раствором была равна нулю, и температура вблизи поверхности была, как и в остальной части разрядной ячейки, на уровне 20-30 °С. Во втором режиме высота части разрядной камеры, заполненной раствором составляла 5 мм. Этот пятимиллиметровый слой жидкости сильно прогревался и конвективно не перемешивался с остальным раствором из-за более высокой температуры и более низкой плотности. В этом случае температура раствора вблизи поверхности в разрядной камере достигала 80-90 °С.

Было показано, что в режиме с высокой температурой поверхности раствора коэффициенты переноса воды и спиртов примерно на порядок превосходят соответствующие коэффициенты переноса воды и спиртов в режиме с низкой температурой поверхности раствора.

Это означает, что температура поверхности раствора имеет определяющее значение для коэффициентов переноса воды и органических соединений из водных растворов в разряде с жидким катодом.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 19-08-00592.



## Исследование структуры разрядного канала разряда с жидким катодом

Investigation of the discharge channels structure in a discharge with a liquid cathode

Чистилин А.В.<sup>1</sup>, Саргсян М.А.<sup>1</sup>, Якушин Р.В.<sup>2</sup>

*Chistolinov A.V., Sargsyan M.A., Yakushin R.V.*

<sup>1</sup>Объединённый институт высоких температур РАН

125412, г. Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2, E-mail: a-chi@yandex.ru

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, E-mail: danchemist@yandex.ru

In a DC discharge with a liquid cathode, the discharge channel near the surface of the liquid cathode is divided into separate filaments, which are in constant chaotic motion. For this type of the discharge, using a computer program for video files processing, we found the dependences of the average position of the discharge channels branching point into individual filaments, the diameter of the filamentation zone near the surface of the solution and the number of filaments from the electrochemical parameters of the solution, the discharge current, and the distance between the electrode and the surface of the solution.

Для проведения исследований разряда с жидким катодом использовалась экспериментальная установка, в которой разряд постоянного тока создавался между стержневым вольфрамовым электродом диаметром 2 мм, играющим роль анода, и жидким катодом в проточной разрядной ячейке при атмосферном давлении в воздухе.

Для проведения скоростной видеосъёмки разрядного канала использовалась скоростная чёрно-белая видеокамера Phantom Miro M110 при скорости съёмки 10000 кадров/с. Для обработки видеофайлов была написана компьютерная программа в среде Matlab. Эта программа позволяла для каждого кадра определять: положение точки ветвления разрядного канала на отдельные филаменты, диаметр зоны филаментации вблизи поверхности раствора, среднее количество филаментов вблизи поверхности раствора. Далее проводилось усреднение для каждого параметра по 100 кадрам. Это позволило провести исследование зависимости вышеперечисленных величин от электрохимических свойств растворов, разрядного тока и расстояния между электродом и поверхностью раствора.

Для исследования влияния состава раствора на динамику филаментов в разряде с жидким катодом использовались следующие растворы:  $\text{HNO}_3$  (pH=3,6; проводимость 270 мкСм/см),  $\text{NaNO}_3$  (pH=6,4; проводимость от 270 мкСм/см до 1100 мкСм/см),  $\text{NaOH}$  (pH=11,3; проводимость 270 мкСм/см).

В результате было установлено, что при одной и той же электропроводности раствора (270 мкСм/см), токе разряда (60 мА) и расстоянии между электродом и поверхностью раствора (4 мм) максимальная высота зоны филаментации (1,1 мм), наблюдается при использовании раствора с pH=6,4 (раствор  $\text{NaNO}_3$ ), тогда как наибольший диаметр зоны филаментации (2,6 мм) и наибольшее среднее количество филаментов (4,6) наблюдаются при использовании раствора с pH=11,3 (раствор  $\text{NaOH}$ ).

При постоянном pH=6,4 (раствор  $\text{NaNO}_3$ ) и токе разряда (60 мА) высота и диаметр зоны филаментации быстро возрастают при уменьшении электропроводности раствора ниже 500 мкСм/см. При увеличении же электропроводности раствора выше 500 мкСм/см высота и диаметр зоны филаментации мало меняются при дальнейшем росте электропроводности.

Для разряда с жидким катодом при использовании в качестве жидкого катода раствора с проводимостью 270 мкСм/см и pH=11,3 (раствор  $\text{NaOH}$ ) была найдена зависимость высоты зоны филаментации разрядного канала от тока разряда. При величине разрядного промежутка 4 мм при возрастании разрядного тока от 20 мА до 100 мА высота зоны филаментации возрастала от 0,7 до 1,2 мм, диаметр зоны филаментации возрастал от 1,3 до 4,5 мм, среднее количество филаментов возрастало от 3,6 до 7,9. То есть, можно заключить, что с ростом разрядного тока диаметр зоны филаментации возрастал значительно быстрее, чем высота зоны филаментации.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 20-08-00898.



## Некоторые методы диагностики потокового послесвечения электродного СВЧ-разряда атмосферного давления

Some methods for diagnosing the flow afterglow of an atmospheric pressure electrode microwave discharge

**Антипов С.Н., Саргсян М.А., Гаджиев М.Х.**

*Antipov S.N., Sargsyan M.A., Gadzhiev M.Kh.*

*Объединенный институт высоких температур РАН*

*125412, г. Москва, ул. Ижорская, 13-2, E-mail: [antipov@ihed.ras.ru](mailto:antipov@ihed.ras.ru)*

Cold plasma jet generated by the electrode microwave plasma torch recently developed is a discharge streaming-afterglow which is rather weak and not distinguished by naked eye. In the present work, the new collection of experimental diagnostic techniques has been developed to explore and characterize such plasma jets. The measurements and analysis of the emission spectra were conducted. Probe floating potential in the plasma jet was investigated by means of oscilloscope. The spatial structure and dynamics of the cold plasma jet were studied using the shadowgraphy and high-speed video filming. Thermocouple and thermal imaging measurements of the plasma jet temperature were conducted.

Создана экспериментальная установка, основным элементом которой, основным элементом которой является многоцелевой СВЧ-плазматрон, работающий на частоте 2,45 ГГц, мощностью до 3 кВт для исследования неравновесных плазменных струй на основе СВЧ-разрядов атмосферного давления различных способов генерации [1]. Плазматрон позволяет генерировать холодные плазменные струи атмосферного давления, представляющие собой потоковое послесвечение электродного СВЧ-разряда, с помощью внешней портативной электродной разрядной камеры (плазменной горелки) с широким выходным отверстием диаметром 2,5 см и мощностью разряда до нескольких сот ватт. Методом электрических зондов измерены распределения плавающего потенциала в аргоновой плазменной струе и получены оценки концентрации электронов за выходным отверстием горелки. Методом термопар проведены измерения профилей температуры газа в струе. Проведены измерения и анализ эмиссионных спектров электродного СВЧ-разряда атмосферного давления в аргоне и холодной плазменной струи на его основе. Получено, что излучение холодной плазменной струи находится в основном в УФ-диапазоне. В спектре плазменной струи наблюдались молекулярные полосы OH и N<sub>2</sub>. В спектре излучения разрядных каналов обнаружены молекулярные полосы NO, OH, N<sub>2</sub>, NH и атомарные линии Ar. На основе анализа спектров показано, что температура азота в канале достигает 1500 К. Анализ атомарных линий возбужденного аргона в эмиссионных спектрах, полученных в различных частях разрядного канала, позволил оценить электронную температуру в плазме СВЧ-разряда, которая составила от 2000 К в центральной части канала, до 6000 К в приэлектродных областях – вблизи стержневого электрода и стенки разрядной камеры. Методами тенеграфии и высокоскоростной видеосъемки проведены исследования пространственной структуры и динамики потокового послесвечения разряда за соплом горелки, что позволило получить наглядную информацию о газодинамике образования и развития холодной плазменной струи в различные моменты времени.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №19-08-00844.

### Библиографический список

1. Antipov S. N., Sargsyan M. A., Gadzhiev M. K. // *Journal of Physics: Conference Series*. **2020**. V. 1698, P. 012029.

## Хроматографический анализ реагирующей холодной плазменной струи электродного СВЧ-разряда атмосферного давления в потоке аргона

Chromatographic analysis of a reacting cold plasma jet of an atmospheric pressure microwave electrode discharge in an argon stream

Чепелев В.М., Чистилинов А.В., Антипов С.Н., Гаджиев М.Х.

*Chepelev V.M., Chistolinov A.V., Antipov S.N., Gadzhiev M.Kh.*

*Объединенный институт высоких температур РАН*

*125412, г. Москва, ул. Ижорская, 13-2, E-mail: [chepelev@ihed.ras.ru](mailto:chepelev@ihed.ras.ru)*

For the research, a waveguide-type microwave plasmatron with an external electrode plasma torch was used. The plasmatron operates at a frequency of 2.45 GHz, has a microwave power in the waveguide of up to 3 kW and a power in the torch of up to several hundred watts. A cold plasma jet, which is electrode mv discharge streaming afterglow, is generated behind the outlet of the torch when the gas passes through the discharge chamber. The chromatographic gas complex "Chromos GKh-1000" is used for the analysis of gaseous samples. High-quality argon (99.998%) was used as a plasma-forming gas. It was shown that as a result of the interaction of argon and microwave discharge,  $H_2$  and  $CH_4$  are formed, and the concentration of CO increases by 5-6 times. This effect is due to mixing of atmospheric air with the argon flow in the discharge zone. The formation of CO,  $H_2$  and  $O_2$  occurs in the processes of dissociation of  $CO_2$  and the processes of direct decomposition of water vapor in a nonequilibrium plasma through the vibrationally excited states of the reactants.

Для проведения исследований использовался СВЧ-плазматрон волноводного типа с внешней электродной плазменной горелкой [1]. СВЧ-плазматрон работает на частоте 2,45 ГГц, имеет мощность в волноводе до 3 кВт и отбираемую мощность в горелку до нескольких сот ватт. Плазменная горелка представляет собой цилиндрическую разрядную камеру, внутри которой расположены 6 стержневых электродов, образующих правильный шестиугольник в поперечном сечении. Скорость потока плазмообразующего газа регулируется в диапазоне от 0 до нескольких десятков литров в минуту. При прохождении газа через разрядную камеру за выходным отверстием горелки формируется плазменная струя, представляющая собой потоковое послесвечение электродного СВЧ-разряда. Для анализа газообразных проб использоваться хроматографический газовый комплекс «Хромос ГХ-1000». В качестве плазмообразующего газа использовался аргон высокой чистоты ВЧ (99,998%). Для отбора и ввода пробы использовался газоплотный шприц. Были проведены отбор и исследования следующих проб: (1) атмосферный воздух в помещении, (2) плазмообразующий газ (аргон) из баллона, (3) в точке до прохождения газа через область разряда, (4) в точке после прохождения газа через область разряда, (5) в центральной части плазменной струи вблизи выходного отверстия горелки.

Проведенный анализ газовых проб показал, что в результате прохождения плазмообразующего аргона через СВЧ-разряд за областью разряда происходит образование водорода и метана, а концентрация оксида углерода увеличивается в 5-6 раз. Данный эффект, по-видимому, связан с подмешивание атмосферного воздуха к потоку аргона в зоне разряда. Образование оксида углерода, водорода и кислорода происходят в процессах диссоциации  $CO_2$  и процессах прямого разложения водяного пара в неравновесной плазме через колебательно-возбуждённые состояния реагентов. Следует отметить, что специфика элементарных атомно-молекулярных процессов в условиях неравновесной плазмы заключается в том, что величины поступательной и вращательной энергий значительно уступают колебательной энергии молекул. Для большинства неэлектроотрицательных молекул ( $N_2$ , CO,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$  и др.) скорость колебательного возбуждения электронным ударом достаточно высока, и основная доля разрядного энерговклада при температуре электронов  $T_e$  порядка 1 эВ локализуется именно на колебательных степенях свободы основных электронных состояний. Именно этот механизм может стимулировать химические превращения с наибольшей по сравнению с другими каналами плазмохимических реакций энергоэффективностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №19-08-00844.

### Библиографический список

1. Chepelev V.M., Chistolinov A.V., Khromov M.A. et al. // *J. Phys.: Conf. Ser.* **2020**. V. 1556, P. 012091.

## Спектры излучения плазмы смеси фреона R-12 с водородом

Plasma emission spectra of a mixture of freon R-12 with hydrogen

**Мурин Д.Б., Пивоваренок С.А., Бакшина П.И.**

*Murin D.B., Pivovarenok S.A., Bakshina P.I.*

*Ивановский государственный химико-технологический университет  
153000, г. Иваново, Шереметевский проспект, 7, E-mail: dim86@mail.ru*

A study of the emission spectra of a DC glow discharge of a  $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2$  mixture was carried out depending on the gas pressure, discharge current, and composition of the plasma-forming mixture. It is shown that the plasma radiation is represented by atomic and molecular components, and the dependences of the intensities of the lines and bands on the external conditions of the discharge are determined by the excitation of the emitting states by direct electron impact.

В настоящее время низкотемпературная газоразрядная плазма хлор- и фторсодержащих газов нашла широкое применение в технологии микро- и нанoeлектроники при проведении процессов «сухого» травления и очистки поверхности полупроводниковых пластин и функциональных слоев. Одним из газов, который может использоваться для проведения этих процессов, является фреон R-12 ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ), который используется для травления Si, Ge, GaAs и ряда других материалов, обеспечивая технологически приемлемые параметры процесса (скорость, анизотропия и селективность). Кроме того, известно, что добавление к химически активному газу инертной или молекулярной добавки позволяет достигать ряда специфических эффектов, не проявляющихся при обработке в индивидуальных газах. Так, например, добавка  $\text{H}_2$  облегчает разрушение пленки естественного оксида и стабилизирует процесс обработки. Однако успешная реализация и оптимизация процессов плазмохимической обработки материала невозможна без использования простых и невозмущающих методов контроля состава плазмы. Одним из таких методов является оптическая эмиссионная спектроскопия. Основной сложностью при использовании данного метода является неоднозначная взаимосвязь измеряемых интенсивностей излучения и концентраций соответствующих частиц в основном состоянии. Установление такой взаимосвязи требует знания влияния внешних параметров разряда на концентрацию электронов и их энергетическое распределение, определяющие константы скоростей процессов под действием электронного удара. Для систем типа  $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2$  эти вопросы до настоящего времени не исследовались.

Исследование эмиссионных спектров излучения тлеющего разряда постоянного тока смеси  $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2$  проводилось в стандартной плазмохимической установке с реактором проточного типа. В качестве внешних варьируемых параметров выступали давление газа ( $20 \div 200$  Па), ток разряда ( $15 \div 35$  мА) и состав плазмообразующей смеси.  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  набирали в хлорвиниловую емкость, предварительно откаченную до предельного остаточного давления порядка 1 Па, из металлического баллона с сжиженным газом. Для получения водорода использовался генератор сухого водорода Кулон-6. Регистрация спектров излучения плазмы смеси  $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2$  осуществлялась с помощью оптоволоконных спектрометров AvaSpec-2048-2 и AvaSpec-3648. Рабочий диапазон длин волн составлял  $200 \div 1000$  нм.

Исследование спектров излучения смеси  $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2$  показало наличие в них атомарных и молекулярных компонентов. Так в спектрах излучения обнаружены три характерные линии атомов водорода серии Бальмера с длинами волн 656, 486 и 434 нм. Также в спектре были зафиксированы полосы молекулярного водорода из альфа-системы Фулхера ( $575 \div 625$  нм). Кроме этого, были зафиксированы две группы линии атомарного хлора в областях  $430 \div 460$  нм и  $700 \div 950$  нм, наиболее интенсивными из которых Cl 725 нм, Cl 837 нм. Излучение молекулярных компонентов представлено полосами  $\text{Cl}_2$  200, 256.40, 306 нм, CF (208, 209 нм),  $\text{CF}_2$  (262 нм), CCl (277, 278 нм), CH (431 нм). Интенсивности излучения полос HCl и HF находятся за пределами доступного нам диапазона длин волн.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0007.

## Эмиссионные спектры тлеющего разряда постоянного тока смеси дифтордихлорметана с кислородом

Emission spectra of a direct current glow discharge of a mixture of difluorodichloromethane with oxygen

**Мурин Д.Б., Пивоваренок С.А., Бакшина П.И.**

*Murin D.B., Pivovarenok S.A., Bakshina P.I.*

*Ивановский государственный химико-технологический университет  
153000, г. Иваново, Шереметевский проспект, 7, E-mail: dim86@mail.ru*

The emission spectra of a glow discharge of a plasma-forming mixture  $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2$  are investigated. It was found that the radiation is represented by atomic lines and molecular bands. For the lines and bands selected for analysis, the dependences of the radiation intensities on the discharge current, gas pressure, and mixture composition are obtained.

Развитие технологии электроники во второй половине 20 в. привело к необходимости поиска эффективной альтернативы жидкостным методам размерного травления и очистки поверхностей, используемых материалов. Выбор был сделан в пользу технологий, основанных на использовании неравновесной низкотемпературной газоразрядной плазмы. Характерной чертой современной технологии плазменного травления является использование сложных газовых систем. В таких системах реализуется комплексное воздействие плазмы на обрабатываемый материал с участием нескольких типов активных частиц и, как следствие, с одновременной реализацией нескольких каналов физического и/или химического взаимодействия. Это открывает возможности гибкой настройки и оптимизации выходных параметров процесса. Эффективная реализация и оптимизация плазменных процессов требует знания взаимосвязей между параметрами плазмы и составом. Одним из основных невозмущающих методов получения такой информации является оптическая эмиссионная спектроскопия (ОЭС) плазмы. Целью данной работы является исследование спектров излучения плазмы системы  $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2$ .

Исследование спектров излучения плазмы смеси  $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2$  проводилось в стандартной плазмохимической установке с реактором проточного типа. В качестве внешних варьируемых параметров выступали давление газа ( $20\div 200$  Па), ток разряда ( $15\div 35$  мА) и состав плазмообразующей смеси.  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  набирали в хлорвиниловую емкость, предварительно откаченную до предельного остаточного давления порядка 1 Па, из металлического баллона с сжиженным газом. Кислород брали из баллонов с маркой "чистый" (МРТУ 51-77-66) с содержанием основного газа не менее 99.985 %. Запись спектров излучения плазмы смеси  $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2$  осуществлялась через кварцевое стекло с торцевой части реактора с помощью ПЗС-спектрометра AvaSpec-2048-2 (рабочий диапазон длин волн составлял  $200\div 1000$  нм).

Эксперименты показали, что излучение плазмы смеси  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  с кислородом представлено атомарными и молекулярными компонентами. В спектре излучения были обнаружены две группы линий атомарного хлора (менее интенсивные в сине-зеленой части спектра  $430\div 460$  нм, обусловленные возбуждением состояния  $5p$ ,  $\epsilon_{\text{th}} = 11.8\div 11.9$  эВ, и более интенсивные в красной области  $700\div 950$  нм, связанные с излучательной дезактивацией состояния  $4p$ ,  $\epsilon_{\text{th}} \sim 10.4$  эВ), 2 линии атомарного кислорода  $777.3$  нм ( $3p^5P - 3s^5S^0$ ,  $\epsilon_{\text{th}} = 10.74$  эВ), и  $O$   $844.7$  нм ( $3p^3P - 3s^3S^0$ ,  $\epsilon_{\text{th}} = 10.98$  эВ). Также были зафиксированы полосы молекулярного хлора  $256.4$  и  $200.3$  нм. Излучение атомарных ( $F - 685.5, 703.8$  нм) и молекулярных ( $\text{CCl} - 277.8, 278.5$  нм;  $\text{CF} - 209.1$  нм;  $\text{CF}_2 - 262.5, 271.9$  нм;  $\text{CO}$ ) компонентов в спектре излучения тлеющего разряда смеси дифтордихлорметана с кислородом зафиксировано не было. При анализе спектров излучения было определено, что наиболее интенсивными, стабильно проявляющимися и свободными от перекрывания с соседними максимумами являются линии  $\text{Cl}$   $725.4$  нм,  $O$   $777.8$  нм и полоса  $\text{Cl}_2$   $256.4$  нм. Для выбранных линий и полос были получены зависимости интенсивности излучения от тока разряда, давления газа и состава газа.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0007.

## Спектральный состав плазмы дифтордихлорметана с инертными газами

Spectral composition of the plasma of difluorodichloromethane with inert gases

**Мурин Д.Б., Пивоваренок С.А., Бакшина П.И.**

*Murin D.B., Pivovarenok S.A., Bakshina P.I.*

*Ивановский государственный химико-технологический университет  
153000, г. Иваново, Шереметевский проспект, 7, E-mail: dim86@mail.ru*

A study of the emission spectra of the plasma of  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  and its mixtures with inert gases has been carried out. The relationships between the radiation intensities and the concentrations of the corresponding particles have been established. Recommendations for the use of spectral data for monitoring and studying the kinetics of plasma-chemical processes are proposed.

В настоящее время для диагностики плазмы наиболее широко используется оптическая эмиссионная спектроскопия, являющаяся перспективным методом исследования как состава газовой фазы разряда, так и кинетики плазмохимических процессов. Метод оптической эмиссионной спектроскопии основан на регистрации излучения плазмы в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Одним из необходимых условий использования данного метода является точная идентификация спектра излучения исследуемого газа и установление механизмов образования и гибели излучающих состояний частиц. Целями данной работы являлись: 1) исследование спектров излучения плазмы  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  и его смесей с инертными газами (Ar, He); 2) анализ взаимосвязей интенсивностей излучения и концентраций частиц; 3) оценка применимости спектральных данных для контроля и исследования кинетики плазмохимических процессов.

Эксперименты по исследованию спектров излучения плазмы в смесях дифтордихлорметана с инертными газами проводились в плазмохимическом реакторе проточного типа. Реактор представлял собой цилиндр из молибденового стекла (марка С-49) длиной  $l = 56$  см и внешним диаметром  $d_{\text{out}} = 2.8$  см. Внутренний диаметр реактора  $d_{\text{in}}$  при этом составлял 2.5 см. Электроды располагались в боковых отростках и имели вид полых цилиндров из анодированного алюминия. Длина разрядного промежутка составляла 36 см. В качестве внешних (задаваемых) параметров плазмы выступали: начальный состав плазмообразующей смеси, давление и расход плазмообразующего газа, ток разряда. В данной работе эмиссионные измерения были реализованы непосредственно с использованием плазмохимического реактора. Регистрация излучения осуществлялась с помощью спектрометра AvaSpec-2048-2 через кварцевое окно в торцевой части реактора. Установленная дифракционная решетка позволяла достигать спектрального диапазона измерений от 200 до 1000 нм.

Эксперименты показали, что качественный состав эмиссионного спектра плазмы смесей дифтордихлорметана с аргоном и гелием включает те же излучательные компоненты, что и спектр излучения разряда чистых газов - компонентов смеси. Излучение атомарных компонентов представлено: двумя группами линий атомарного хлора, в области 430–460 нм и 700–900 нм. Наиболее интенсивными линиями являются 438, 452, 460, 725, 837 нм. Также можно отметить линии атомарного углерода 247 нм и фтора 685 и 703 нм. Излучение молекулярных компонентов представлено полосами  $\text{Cl}_2$  256 нм и  $\text{CCl}$  277 нм. Излучения гелия представлено группой атомарных линий в диапазоне от 350 до 750 нм, среди которых можно отметить 388, 587, 667, 706, 728 нм. Излучение аргона представлено группой атомарных линий в области 700–950 нм, наиболее интенсивные 750, 811 и 912 нм. Для дальнейшего анализа были выбраны линии Cl 725 нм ( $\epsilon_{\text{th}} = 10.63$  эВ), Ar 811 нм ( $\epsilon_{\text{th}} = 13.08$  эВ), He 388 нм ( $\epsilon_{\text{th}} = 23.01$  эВ) и полосы  $\text{Cl}_2$  256 нм ( $\epsilon_{\text{th}} = 8.2$  эВ). Данные излучательные состояния наиболее интенсивны, стабильно проявляющиеся и свободные от перекрывания с соседними максимумами. Для выбранных линий и полос были получены зависимости от давления газа, тока разряда и состава плазмообразующей смеси.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0007.

## **Физико-химические закономерности модифицирования полиэтилентерефталата и полипропилена плазмой аргона и его смесей с кислородом**

Physico-chemical regularities of modification of polyethylene terephthalate and polypropylene by argon plasma and its mixtures with oxygen

**Василькин Д.П., Смирнов С.А.**

*Vasilkin D.P., Smirnov S.A.*

*Ивановский государственный химико-технологический университет  
153000, г. Иваново, Шереметевский проспект, 7, E-mail: sas@isuct.ru*

Polypropylene and poly(ethylene terephthalate) films were modified in the flowing afterglow of the atmospheric pressure DC discharge in argon and its mixtures with oxygen.

Процессы, протекающие в плазме, взаимодействующей с полимерными материалами, являются многоканальными и многостадийными, а внутренние параметры плазмы сами зависят от скоростей протекающих физико-химических процессов. Поэтому анализ такой сложной системы требует кроме широкого набора экспериментальных данных и данных, полученных численным моделированием.

Плазма аргона и его смесей с кислородом, взаимодействующая с изотактическим полипропиленом и полиэтилентерефталатом, была исследована несколькими методами: эмиссионная спектроскопия, масс-спектральное исследование состава газовой фазы в процессе травления полимера, гравиметрические измерения убыли массы полимерного образца, измерение электрофизических параметров плазмы при помощи зондовых методов. Эффект модифицирования поверхности полимеров исследовался методами: атомно-силовой микроскопии, сканирующей электронной микроскопии, ИК спектроскопии НПВО, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, определялись краевые углы смачивания дистиллированной водой и высота капиллярного подъема жидкости. Алгоритм самосогласованного моделирования плазмы базировался на совместном решении кинетического уравнения Больцмана для электронов, уравнений химической кинетики для различных типов частиц и уравнений колебательной кинетики для молекул в основном электронном состоянии.

Показано, что воздействие плазмы пониженного и атмосферного давлений в аргоне, кислороде и их смесях на поверхность пленок полипропилена и ПЭТФ сопровождается улучшением смачиваемости, изменением химической структуры поверхности (в частности увеличивается содержание кислорода), реорганизацией микрорельефа. При обработке ткани ПЭТФ большой площади в плазме пониженного давления в аргоне проявляется неоднородность эффекта модифицирования по поверхности материала, которая нивелируется по мере увеличения времени обработки в плазме.

Установлено, что основными устойчивыми продуктами деструкции пленки полипропилена в плазме пониженного давления в аргоне являются молекулы CO и H<sub>2</sub>. Предложены механизмы деструкции пленки полипропилена, а также образования CO и H<sub>2</sub>.

Показано, что появление в плазме аргона продуктов деструкции полипропилена приводит к изменению электрофизических характеристик плазмы: температура газа и приведенная напряженность электрического поля возрастают по мере увеличения степени загрузки реактора обрабатываемым материалом.

Установлено, что горение плазмы атмосферного давления в потоке аргона, кислорода и их смесях сопровождается диффузией компонентов окружающего воздуха вглубь разряда. В результате, инертный газ Ar разбавляется компонентами воздуха (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O), а в плазме начинают генерироваться гидроксил-радикалы, атомы кислорода и азотсодержащие частицы, которые существенно влияют на параметры разряда.

По предложенной математической модели с использованием экспериментально найденных температур газа, приведенных напряженностей, геометрических размеров разряда были определены концентрации и потоки кислород- и азотсодержащих частиц. Установлено, что величины концентраций активных частиц сильно зависят от состава и скорости потока плазмообразующего газа. Предложены механизмы взаимодействия активных компонентов плазмы с пленками полипропилена и ПЭТФ.

## **Секция 6**

# **ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ И АППАРАТОСТРОЕНИЕ**



## О роли озона в процессах очистки воздуха от паров летучих органических соединений плазмой, генерируемой импульсным коронным разрядом

About the role of ozone in the processes of air purification from vapors of volatile organic compounds by plasma generated by pulsed corona discharge

Филатов И.Е., Уварин В.В., Кузнецов Д.Л.

*Filatov I.E., Uvarin V.V., Kuznetsov D.L.*

*Институт электрофизики УрО РАН*

*620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 106, E-mail: fil@iep.uran.ru*

The role of ozone in the processes of plasma-chemical air purification using pulsed electric discharges is discussed. Using the method of competing reactions, it is shown that unsaturated compounds have the greatest activity with respect to ozone. This research will be useful for the development of combined plasma-catalytic methods of air purification.

Летучие органические соединения (ЛОС) представляют собой важный класс вредных промышленных выбросов. Одним из перспективных методов очистки воздуха от них является обработка воздушных потоков неравновесной плазмой, генерируемой электрическими разрядами различных типов. Неравновесная плазма, генерируемая разрядами в газовых смесях на основе воздуха, всегда содержит атомарный кислород. Атомарный кислород - это высоко-реакционноспособное соединение, которое реагирует как с примесями, так и с молекулярным кислородом, который находится в большом избытке. Процесс дезактивации атомарного кислорода по реакции  $O + O_2 + M \rightarrow O_3$  протекает с константой скорости  $k = 5.51 \cdot 10^{-34} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$  и, принимая во внимание, что  $[M] = [O_2] + [N_2] \sim 2.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ,  $[O_2] \sim 0.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  для бимолекулярного процесса:  $k \sim 1.5 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ . Простые оценки показывают, что для типичных концентрации примесей  $[X_i] \sim 250 \text{ ppm}$  и менее, процесс дезактивации атомарного кислорода молекулярным кислородом с образованием озона превалирует над его реакцией с примесью  $X_i$ . Озон обладает высокой окислительной способностью и реагирует со многими соединениями, но скорости взаимодействия обычно недостаточно для окисления продуктов «в реальном времени» в потоках газа.

Таким образом, озон является одним из важнейших участников процессов удаления ЛОС. В процессах очистки воздуха органические примеси, в зависимости от их функционального состава, по-разному влияют на процессы с участием озона: 1) участвуют в перехвате атомарного кислорода; 2) непосредственно реагируют с озоном или опосредованно, за счет побочных продуктов, 3) катализируют разложение озона сами по себе или через побочные продукты и т.п. Метод формальной кинетики [1] не позволяет четко разделить эти процессы, однако позволяют получить ряд интересных выводов и предположений. Так, одна из модификаций метода, с применением ряда модельных смесей ЛОС позволяет выделить группы соединений, различающиеся реакционной способностью по отношению к озону [2–4]. С использованием смесей карбонильных, ароматических, непредельных, галогенсодержащих соединений на установке, генерирующей импульсный разряд длительностью 20–45 нс и амплитудой 60–150 кВ, показано, что непредельные соединения, не содержащие в своем составе атомы хлора, обладают наибольшей активностью по отношению к озону.

Эффективность наработки озона в воздухе, не содержащем примесей, может служить надежным критерием энергетической эффективности электрофизической установки на базе разрядов различного типа.

Найденные закономерности будут полезны для разработки эффективных комбинированных плазмохимических и плазмокаталитических методов очистки воздуха.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проекты № 20-48-660062 и № 20-08-00882).

### Библиографический список

1. Филатов И. Е., Уварин В. В., Кузнецов Д. Л. // *Журнал технической физики* **2018**. Т. 88. С. 702.
2. Филатов И. Е., Уварин В. В., Кузнецов Д. Л. // *Письма в ЖТФ* **2020**. №. 2. С. 47.
3. Filatov I. E., Uvarin V. V., Kuznetsov D. L. // *7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE)* **2020**. IEEE. С. 322.
4. Filatov I. E., Uvarin V. V., Kuznetsov D. L. // *7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE)* **2020**. IEEE. С. 317.

## Использование метода конкурирующих реакций для исследования процессов очистки воздуха от паров летучих органических соединений с помощью неравновесной плазмы импульсных разрядов

Application of the method of competing reactions to study the processes of air purification from vapors of volatile organic reactions using a nonequilibrium plasma of pulsed discharges

**Филатов И.Е., Уварин В.В., Кузнецов Д.Л.**

*Filatov I.E., Uvarin V.V., Kuznetsov D.L.*

*Институт электрофизики УрО РАН*

*620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 106, E-mail: fil@iep.uran.ru*

A method of rapid and effective investigation of the relative reactivity of volatile organic compounds with respect to the components of a nonequilibrium plasma generated in an air stream by a pulsed corona discharge is proposed. The proposed approach allows us to identify the main mechanisms of transformation. The parameters of the relative reactivity of common solvents, unsaturated and halogenated compounds were measured. The different role of ozone in the processes of air purification by discharge plasma is shown.

Летучие органические соединения (ЛОС) являются важными компонентами промышленных выбросов. Перспективными методами очистки воздушных потоков от них являются плазмохимические методы, использующие плазму импульсного разряда, генерируемую разрядами различного вида. ЛОС, в зависимости от функционального состава обладают различной реакционной способностью по отношению к компонентам неравновесной плазмы. Большое количество методов исследования очистки воздуха от ЛОС не позволяет правильно оценить относительную реакционную способность соединений и определить энергетическую эффективность процесса очистки воздуха. Кроме того, достаточно часто встречается ситуация, когда множество ЛОС, в том числе различных классов, содержатся в потоках загрязненного воздуха одновременно. Для определения относительной реакционной способности нами предложен эффективный метод, основанный на методах формальной кинетики. Одновременно присутствующие в смеси компоненты находятся в равных реакционных и аналитических условиях, поэтому их относительная реакционная способность может быть измерена с высокой точностью даже с использованием «медленного» газохроматографического метода. Такой прием широко используется для нахождения констант скоростей процессов и известен как метод конкурирующих реакций.

С помощью экспериментальной установки, подробно описанной в работах [1, 2] проведены исследования групп соединений различной функциональности. В экспериментах использовался импульсный коронный разряд амплитудой напряжения: 60–120 кВ, длительностью 25–45 нс. Показано [3, 4], что множество полифункциональных и ароматических соединений при концентрациях 250–500 ppm при степени конверсии 90% удаляются с плазмохимическим выходом:  $G=1-5$  мол./100 эВ. Ненасыщенные соединения, использующиеся как мономеры для производства пластмасс, в аналогичных условиях удаляются с выходом  $G=2-30$  мол./100 эВ. Увеличение энергетической эффективности в последнем случае объясняется вовлечением реакций с озоном. Галогенированные ненасыщенные соединения (такие как перхлорэтилен и трихлорэтилен) удаляются с высокой эффективностью, особенно в средах, не содержащих кислород:  $G=15-30$  мол./100 эВ.

Определена относительная реакционная способность ряда соединений различных групп и делаются выводы о различиях механизмов удаления.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проекты № 20-48-660062 и № 20-08-00882).

### Библиографический список

1. Филатов И. Е., Уварин В. В., Кузнецов Д. Л. // *Журнал технической физики* **2018**. Т. 88. С. 702.
2. Филатов И. Е., Уварин В. В., Кузнецов Д. Л. // *Письма в ЖТФ* **2020**. №. 2. С. 47.
3. Filatov I. E., Uvarin V. V., Kuznetsov D. L. // *7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE)* **2020**. IEEE. С. 322.
4. Filatov I. E., Uvarin V. V., Kuznetsov D. L. // *7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE)* **2020**. IEEE. С. 317.

## Контроль одно - и двухстадийного атомно-слоевого травления пленок вольфрама и молибдена в галогенсодержащей плазме

Control of one - and two-stage atomic-layer etching of tungsten and molybdenum films in halogen-containing plasma

Амиров И.И., Изюмов М.О.

*Amirov I.I., Izyumov M.O.*

*Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН  
150007, г. Ярославль, ул. Университетская, 21, e-mail: ildamirov@yandex.ru*

The results of etching of W and Mo films in a cyclic, two-stage process of atomic-layer etching in an  $\text{SF}_6/\text{Ar}$  plasma and in a one-stage continuous etching in a  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  plasma are presented. The control of processes on the surface was carried out by the refractometry method according to the change in the signal of the reflection of the laser beam from the surface of the samples. The efficiency of the method for monitoring the process of atomic-layer etching of metals is shown.

Атомно-слоевое травление (АСТ) пленок тугоплавких металлов W и Mo нанометровой толщины является перспективным процессом формирования дорожек металлизации суб-10 нм технологии нанoeлектроники [1]. Разработка таких процессов осуществляются с использованием хлор или фторсодержащей плазмы с *in situ* контролем процесса [2, 3]. В данной работе *in situ* контроль травления пленок металлов осуществлялся по изменению сигнала отражения лазерного луча от поверхности образца. Ранее такая методика использовалась при исследовании низкоэнергетического распыления пленок металлов ионами аргона [4].

Эксперименты проводили в реакторе плотной плазмы  $\text{SF}_6/\text{Ar}$  и  $\text{Cl}_2$  ВЧ индукционного разряда низкого давления, конструкция которого была аналогичной конструкции ректора, приведенной в [4]. Условия проведения были следующими:  $P=0.6-2$  Па,  $W=500$  Вт. Энергию ионов, падающих на образец определяли по величине потенциала самосмещения, возникающим при подаче ВЧ смещения на электрод, на котором устанавливался образец. Образцами служили пленки металлов толщиной 40-50 нм, нанесенные на окисленную поверхность пластинок Si. По изменению сигнала отраженного луча лазера было обнаружено, что в плазме  $\text{Cl}_2$  при низкой энергии ионов ( $E_i < 100$  эВ) и температуре образца  $\sim 300$  К травление W и Mo происходило с образованием на поверхности пленки хлоридов металлов во всем исследуемом диапазоне давления 0.6-2 Па. Чистое травление металлов происходило при давлении 0.6 Па с увеличением температуры до  $\sim 500$  К. Скорости травления W и Mo были близкими по величине и равнялись  $\sim 1$  нм/с. При таких условиях скорость травления Si была более, чем в 100 раз больше скорости травления  $\text{SiO}_2$  и равнялась 3 нм/с. Контроль процесса травления по изменению сигнала отраженного луча при реализации циклического, двухстадийного атомно-слоевого травления W в плазме  $\text{SF}_6/\text{Ar}$  позволил зарегистрировать образование фторида металла на первой стадии фторирования в плазме  $\text{SF}_6$  и ее удаление на второй стадии в плазме Ar при повышенной энергии ионов. Длительности первой и второй стадий процесса АСТ были одинаковыми и равнялись 10 секунд. Эксперименты показали эффективность применяемой методики для контроля процесса АСТ и непрерывного, одностадийного травления металлов.

Работа выполнена по проекту РФФИ № 18-29-27017\18.

### Библиографический список

1. Paolillo S., Wan D., Lazzarino F., Rassoul N., Piumi D., Tokei Z. // *J. Vac. Sci. Technol. B* **2018**. 36, 03E103.
2. Kim D.S., Kim J.E., Lee W.O., et al. // *Plasma Process Polym.* **2019**. 1900081.
3. Xie W., Parsons G.N. // *J. Vac. Sci. Technol. A* **2020**. 38, 022605.
4. Amirov I. I., Izyumov M. O., Naumov V. V. // *J. Surf. Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. **2016**. V. 10. P. 855.

## О спектрах собственных волн в плазменном волноводе с неоднородным заполнением при наличии столкновений

On the spectra of natural waves in a plasma waveguide with inhomogeneous filling in the presence of collisions

Двинин С.А., Кодирзода З.А.\*, Синкевич О.А.\*\*\*, Солихов Д.К.\*

Dvinin S.A., Kodirzoda Z.A., Sinkevich O.A., Solikhov D.K.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Физический факультет  
119991, г. Москва, Ленинские Горы 1–2, E-mail: dvinin@phys.msu.ru

\*Таджикский национальный университет,

972403, Таджикистан, г. Душанбе, проспект Рудаки, 17, E-mail: davlat56@mail.ru

\*\*\*Национальный исследовательский университет Московский Энергетический институт,  
111250, Москва, Красноказарменная ул. 14, E-mail: oleg.sinkevich@itf.mpei.ac.ru

The evolution of the dispersion characteristics of surface and damped waves in a plasma waveguide with inhomogeneous filling in the presence of collisions is analyzed analytically and numerically. It is shown that the evolution of the structure of eigenfunctions with a change in the electron density depends significantly not only on the geometry and dimensions of the plasma waveguide, but also on the ratio of the electron collision frequency  $\nu$  to the field frequency  $\omega$ .

Аналитически и численно проанализирована эволюция дисперсионных характеристик поверхностных и затухающих волн в плазменном волноводе с неоднородным заполнением (плазма шириной  $2L$ , отделенная от электродов слоями пространственного заряда толщиной  $2d$ ) при наличии столкновений. Показано, что эволюция структуры собственных функций с изменением плотности электронов существенно зависит не только от геометрии и размеров плазменного волновода, но также и отношения частоты столкновений электронов  $\nu$  к частоте поля  $\omega$ .

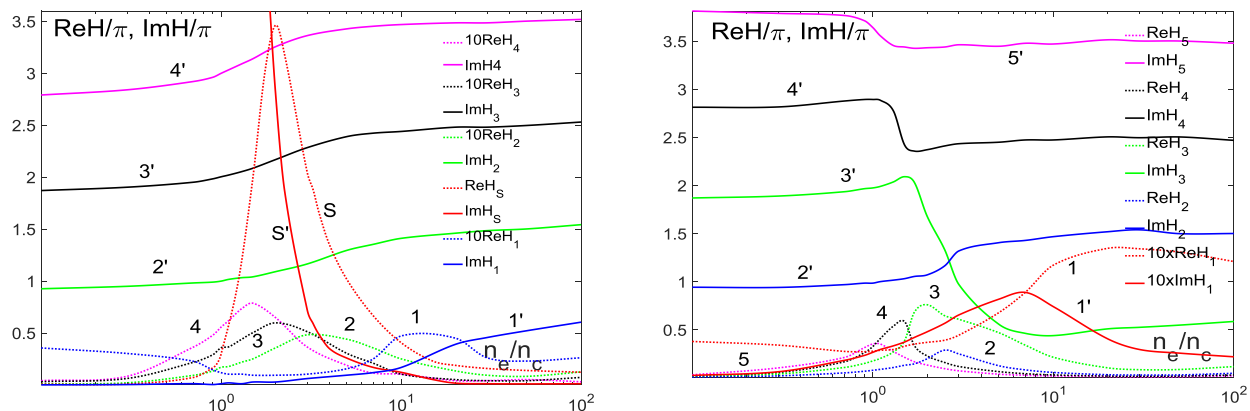


Рис. 1. Постоянная распространения  $H$  поверхностной волны как функция плотности электронов. Частота поля 135.6 МГц,  $L = 4$  см,  $d = 3$  мм,  $\nu/\omega = 0.2$ .

Рис 2. То же, что на рис. 1, но  $\nu/\omega = 1$ .

При  $\nu/\omega \ll 1$  поверхностная мода сначала переходит в одну из сильно затухающих мод (рис. 1, кривые  $S, S'$ ). Моды с меньшими номерами пере замыкаются как в бесстолкновительном случае [1] (рис. 1, кривые 1–4), с большими – идет пере замыкание с предыдущей модой (рис. 2, кривые 4, 5). При  $\nu/\omega \gg 1$  первая мода представляет собой квази-ТЕМ волну (рис. 2, кривая 1). Более высокие моды также пере замыкаются с предыдущей (рис. 2, кривые 4, 5). В промежуточном случае  $\nu/\omega \sim 1$  возможны более сложные варианты (рис. 2, кривые 2, 3). Полученные результаты принципиальны для построения теории емкостных ВЧ разрядов с большим размером электродов [2, 3] и применения теории возмущений для расчета характеристик плазменных волноводов.

### Библиографический список

1. Двинин С.А., Синкевич О.А., Солихов Д.К., Кодирзода З.А. // *Физика плазмы*. 2020. Т. 46. С. 1094.
2. Двинин С.А., Синкевич О.А., Солихов Д.К., Кодирзода З.А. // *Физика плазмы*. 2021. Т. 47. С. 40.
3. Двинин С.А., Синкевич О.А., Солихов Д.К., Кодирзода З.А. // *Физика плазмы*. 2021. Т. 47, С.195.

## Создание широкоапертурных ускорителей электронов с плазменными эмиттерами и выводом пучка в атмосферу

Creation of wide-aperture electron accelerators with plasma emitters and beam extraction into the atmosphere

**Воробьев М.С., Коваль Н.Н., Сулакшин С.А., Дорошкевич С.Ю., Торба М.С., Леванисов В.А.**

*Vorobyov M.S., Koval N.N., Sulakshin S.A., Doroshkevich S.YU., Torba M.S., Levanisov V.A.*

*Институт сильноточной электроники СО РАН*

*634055, г. Томск, проспект Академический 2/3, E-mail: [koval@hcei.tsc.ru](mailto:koval@hcei.tsc.ru)*

*Institute of High Current Electronics, Siberian Branch, RAS (IHCE SB RAS)*

*2/3 Akademicheskoy Avenue, Tomsk, 634055 Russia, E-mail: [koval@hcei.tsc.ru](mailto:koval@hcei.tsc.ru)*

The paper will present two types of low-energy (up to 200 keV) wide-aperture (more than 1000 cm<sup>2</sup>) electron accelerators with plasma emitters and the extraction of the generated beam into the ambient atmosphere. One of the accelerators is a pulse-periodic electron accelerator with a plasma cathode based on a low-pressure arc discharge, the second is with a plasma anode based on a low-pressure pulse-periodic glow discharge and a non-self-sustained high-voltage glow discharge.

The work is devoted to the energy efficiency and stability of the operation of such electron accelerators, as well as to the limitation of the parameters of the generated beams.

Examples of the use of such accelerators for scientific and technological purposes are given.

В работе будут представлены два вида низкоэнергетических (до 200 кэВ) широкоапертурных (более 1000 см<sup>2</sup>) ускорителей электронов с плазменными эмиттерами и выводом генерируемого пучка в атмосферу. Один из ускорителей – импульсно периодический ускоритель электронов с плазменным катодом на основе дугового разряда низкого давления, второй – с плазменным анодом на основе частотного импульсно-периодического тлеющего разряда низкого давления и несамостоятельного высоковольтного тлеющего разряда.

Работа посвящена энергетической эффективности и стабильности работы таких ускорителей электронов, а также ограничению параметров генерируемых пучков.

Приведены примеры использования таких ускорителей в научных и технологических целях.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект №20-79-10015).

### Библиографический список

1. Н.Н. Коваль, Е.М. Окс, Ю.С. Протасов, Н.Н. Семашко. // Эмиссионная электроника. М: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009. – 596 с.
2. E. Oks, Plasma Cathode Electron Sources, Wiley, 2006.

## Установка для плазмохимической обработки углеродных тканей

Equipment for plasma-chemical treatment of carbon fabrics

**Гракович П.Н., Толстомятов Е.М., Иванов Л.Ф., Шелестова В.А., Макаренко В.М.,  
Стратанович В.А.**

*Grakovich P.N., Tolstomyatov E.M., Ivanov L.F., Shelestova V.A., Makarenko V.M., Stratanovich V.A.*  
*Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого НАН Беларуси;*  
*246050 Республика Беларусь, г. Гомель, ул. Кирова 32а*  
*E-mail: vitalystratanovich.mpri@gmail.com*

Представлена опытно-промышленная установка для плазмохимической обработки (ПХО) углеродных материалов, используемых в производстве современных композиционных материалов.

The paper demonstrates an experimental-industrial plant for plasma-chemical processing of carbon materials used in the production of modern composite materials.

Плазменные технологии нашли широкое применение в современной технике. Одним из перспективных направлений является плазмохимическая обработка (ПХО) наполнителей для полимерных композиционных материалов. Плазмохимическое модифицирование углеродных волокон (УВ) в среде фторсодержащих газов приводит к осаждению на их поверхности фторполимерного покрытия, что способствует усилению взаимодействия волокна с политетрафторэтиленом (ПТФЭ) [1]. Этот способ используется в технологии производства антифрикционных композитов «Суперфлувис» и «Суперфлувис+».

В ИММС НАН Беларуси спроектирована, изготовлена и эксплуатируется опытно-промышленная установка для ПХО УВ. Она имеет в своем составе вакуумный модуль, внутрикамерное устройство, систему подачи реакционного газа, высоковольтный генератор для питания тлеющего разряда, устройство управления, устройство контроля состава плазмы и скорости роста покрытия. Установка оснащена двумя специально изготовленными высоковольтными (до 2 кВ) генераторами мощностью до 200 Вт с широкими возможностями изменения частоты (10-50 кГц) и управления параметрами импульсов. Система подачи реакционного газа состоит из баллона, буферного объема, запорного клапана, дозатора, трубопроводов. Автоматизированная система управления позволяет эксплуатировать установку как в ручном, так и в автоматическом режиме.

УВ обрабатываются в составе тканей. Рулон углеродной ткани перематывается с одного вала на другой, проходя через зону электрического разряда. Особенностью конструкции внутрикамерного устройства является то, что обрабатываемая углеродная ткань служит одним из электродов. Это способствует более эффективному осаждению покрытия, чем на диэлектрических поверхностях. Конструкция перемоточного устройства позволяет проводить обработку углеродной ткани шириной до 650 мм.

Конструкция установки позволяет в широком диапазоне варьировать технологические среды и параметры процесса и тем самым изменять свойства получаемых покрытий. Имеется возможность реализации технологического процесса, состоящего из нескольких операций, например, предварительной обработки (травление в кислородной плазме) и формирования фторполимерного покрытия [2]. Конструкция перемоточного устройства позволяет обрабатывать не только углеродную ленту различных типоразмеров, а также проводить обработку нетканых материалов. Производительность установки ПХО – около 20 кг в смену.

Основным материалом, получаемым на установке, является углеродный материал «Белум» (ТУ ВУ 400084698.177), который поставляется производителю композиционного материала «Суперфлувис». Данный материал работоспособен в узлах трения без смазки, характеризуется высокими износостойкостью, герметизирующей способностью, термо- и химстойкостью.

### Библиографический список

1. Патент РБ 6214, МПК С 08J, 2001.
2. Патент РБ 22089, МПК С 08J, 2016.

## Некоторые особенности горения разряда постоянного тока в 3% растворе хлорида натрия в трубке

Some features of the combustion of a DC discharge in a 3% sodium chloride solution in a tube

**Валиев Р.И.\*, Мастюков К.Ш., Мирзаянова Э.Б., Мусатова С.С., Фахрутдинова И.Т., Хафизов А.А.\***

*Valiev R.I.\*, Mastukov K.Sh., Mirzayanova E.B., Musatova S.S., Fakhrutdinova I.T., Hafizov A.A.\**

*Казанский национальный исследовательский технический университет, 420111, Россия, г. Казань, ул. Карла Маркса, д.10, E-mail: tagirina@mail.ru*

*\*Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Россия, Казань, ул. Кремлевская, 18*

The results of studies of some characteristics of a DC discharge in a 3% sodium chloride solution for various interelectrode distances ( $l = 50-150$  mm) are presented. The  $I - V$  characteristics, the dependences of the voltage and current changes with time:  $U = f(t)$  and  $I = f(t)$  of the discharge for different interelectrode distances were investigated.

Целью данной работы является изучение ВАХ, вольтсекундных и амперсекундных зависимостей от времени для электрических разрядов постоянного тока в 3% растворе хлорида натрия для следующих межэлектродных расстояний: 50, 100 и 150 мм.

ВАХ носят падающий характер для всех межэлектродных расстояний. Независимо от значений межэлектродного расстояния сначала происходит электрический пробой. Об этом свидетельствуют вольтсекундные и амперсекундные зависимости от времени (на рис.1 расстояние между электродами равно 150 мм). Пробой в газожидкостной среде с пузырьками воздуха происходит через 30 с. Из рис. 1а видно, что зависимость  $U=f(t)$  имеет свои особенности. Величина  $U$  в промежутке времени от 40 до 80 с практически остается постоянной и с равномерными пульсациями между двумя скачками напряжения имеет значение до 800 В. Значения тока при этом совершают колебания в течение 60 с, далее значения тока также сохраняются.

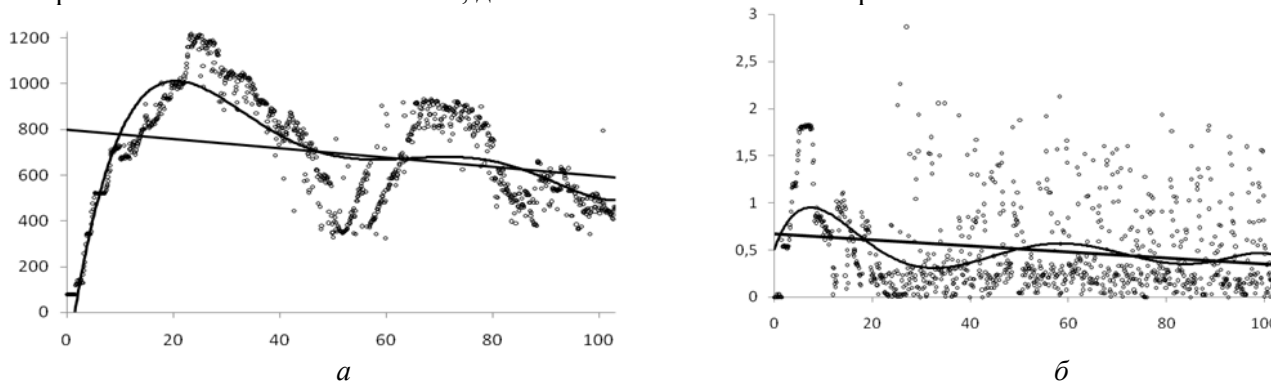


Рис.1. а) – зависимость изменения напряжения по времени  $U=f(t)$  и б) – зависимость изменения тока по времени  $I=f(t)$  при  $l=150$  мм

### Библиографический список

1. Галимзянов И.И., Гайсин А.Ф., Фахрутдинова И.Т., Шакирова Э.Ф., Ахатов М.Ф., Каюмов Р.Р.//Теплофизика высоких температур. 2018. Т. 56. № 2. С. 306-309.
2. Панов В.А., Василяк Л.М., Ветчинин С.П., Печеркин В.Я., Сон Э.Е. / Прикладная физика, 2016, №1. С. 61-65.
3. L.N.Bagautdinova, R.Sh.Basyrov, I.I.Galimzyanov, A.I.F.Gaysin, A.Z.F.Gaysin, F.M.Gaysin, I.T.Fakhrutdinova //Materials Today: Proceedings, Vol 19, Part 5, pp.2564-2565, 2019.  
Mardanov R. R., Kayumov R. R., Akhatov M. F., Gaisin A. F. A review of use of barrier discharge for modification of surface of polymers// Journal of Physics: Conference Series, LTP Coatings 2019, 1588 (2020) 012029 IOP Publishing doi:10.1088/1742-6596/1588/1/012029



## Плазмохимические реакторы для обработки порошкообразного хитозана: оптимизация конструкции и рабочих процессов

Plasma-chemical reactors for processing powdered chitosan: design and workflow optimization

**Васильев М.Н., Васильева Т.М., Хтет Ко Ко Зау, Аунг Чжо У, Йе Хлаинг Хтун**

*Vasiliev M.N., Vasilieva T.M., Htet Ko Ko Zaw, Aung Kyaw Oo, Ye Hlaing Htun*

*Московский физико-технический институт*

*141700, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9*

*E-mail: [vasileva.tm@mipt.ru](mailto:vasileva.tm@mipt.ru)*

Two types of plasma chemical reactors for chitosan powder processing at fore-vacuum pressure are described. Their reaction volumes are formed by joint action of electron beam and RF electromagnetic field on gaseous or aerosol plasma generating medium filling a container. The preloaded powder is mechanically mixed or acoustically dispersed in the reaction volume during the treatment. The reactors are compared in terms of physical phenomena responsible for their stable operation and possible industrial application.

Проведено сравнение двух конкурирующих схем организации рабочего процесса в пучково-плазменных реакторах, предназначенных для обработки порошков коммерческого хитозана с целью последующего промышленного использования получаемых при этом продуктов. Рассматриваются реакторы с коаксиальной и планарной конфигурациями реакционной зоны. В реакторах обоих типов холодная химически активная плазма возбуждается совместным действием на плазмообразующую среду электронного пучка и высокочастотного электромагнитного поля, а подлежащий обработке порошок хитозана находится в реакционной зоне в виде механически перемешиваемого или диспергированного порошка. Прототипы этих реакторов описаны в [1].

В реакторах коаксиальной конфигурации порошок обрабатывается внутри металлического или диэлектрического барабана, непрерывно или циклически вращающегося вокруг горизонтальной оси. При вращении порошок распределяется в пристеночном слое барабана, где происходит его перемешивание. На оси барабана установлен активный ВЧ-электрод в виде пористой трубки, через которую подается плазмообразующий газ; корпус барабана служит пассивным электродом. В реакторах планарной конфигурации порошок также находится в объеме цилиндрического контейнера, но ось контейнера вертикальна. На дне контейнера размещена вибрирующая на низких частотах пьезоэлектрическая пластина, которая одновременно служит ВЧ-электродом, активным или пассивным. Вибрации пластины приводят к формированию над ней кипящего слоя порошка.

Испытания реакторов в обеих конфигурациях показали, что они пригодны для обработки хитозана с целью получения низкомолекулярных водорастворимых продуктов. Однако, испытания выявили и общие физические проблемы, которые требуют изучения при проектировании реакторов, а также при оптимизации рабочего процесса. Это – управление процессами в комбинированной плазме, находящейся внутри контейнера, в том числе – обеспечение устойчивости реакционного объема. Для коаксиальной геометрии реактора постановка физической задачи достаточно проста: электронно-пучковая или гибридная плазма возбуждается в газе, заполняющем контейнер. В планарной конфигурации плазма генерируется в аэрозоле, что существенно усложняет анализ.

Результатом проведенных исследований стали найденные в физических, технологических и вычислительных экспериментах диапазоны изменения и оптимальные комбинации параметров, характеризующих электронный пучок, газовый разряд и геометрию реакционного объема, которые обеспечивают устойчивую работу реактора. При анализе рассмотренных конструкторских решений и схем организации рабочих процессов учитывались также присущие им эксплуатационные преимущества и недостатки, которые могут оказаться значимыми при практическом использовании пучково-плазменных реакторов в производственных условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-2-00501 А и Аспирант №19-38-90009).

### Библиографический список

1. Vasiliev M., Vasilieva T. // “Beam plasmas: materials production”, *Encyclopedia of Plasma Technology* (Ed.: J. Leon Shohet), 2016, Taylor & Francis Inc., Boca Raton, USA, pp. 152.

## Плазмохимическое превращение бензола в различных условиях

Plasma-chemical Transformation of Benzene under Various Conditions

**Лещик А.В., Рябов А.Ю., Очередыко А.Н., Кудряшов С.В.**

*Leshchik A.V., Ryabov A.Yu., Ocheredko A.N., Kudryashov S.V.*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти  
Сибирского отделения РАН*

*634055, Томск-55, проспект Академический, 4, E-mail:andrey@ipc.tsc.ru*

The capability of control of the plasma-chemical process of the transformation of organic substances under various conditions is shown in the case of benzene. The conditions for ordering the polymer structure under the effect of a barrier discharge plasma on a benzene admixture in an inert medium have been created. The transformation of an excess of benzene vapors leads to the formation of an effective channel for the withdrawal of the formed reaction products from the discharge zone. Substitution of an inert gas for oxygen under these conditions makes it possible to selectively oxidize benzene to phenol.

Превращение веществ в плазме электрического разряда имеет ряд преимуществ перед традиционными термokatалитическими процессами и вызывает большой интерес к их изучению. Наиболее распространенными плазмохимическими процессами с участием органических соединений являются получение различных покрытий, очистка промышленных газов и пиролиз углеводородов. Исследований по направленному синтезу органических веществ в плазме электрического разряда крайне мало.

Бензол активно применяется в промышленности и является исходным сырьем для многих нефтехимических процессов. Использование его в плазмохимии, как правило, ограничено процессами удаления микропримесей бензола из различных газов. Нередко такие процессы сопровождаются образованием трудно исследуемых полимероподобных веществ на стенках реактора, осложняющим протекание плазмохимического процесса. Нами [1] было показано, что процессами полимеризации в барьерном разряде можно управлять.

Эксперименты проводили в плазмохимическом реакторе с барьерным разрядом в атмосфере гелия или аргона с содержанием паров бензола до 6% в исходной смеси. В этих условиях на электродах реактора образуются упорядоченные локализованные структуры. Среди продуктов идентифицированы би- и трифенилы, фенилциклогексадиен и фенилциклогексен, а также их различные соединения с предельными и непредельными заместителями.

При превращении бензола в избытке его паров, когда происходит их конденсация и образование жидкой пленки на поверхности электродов реактора, процессы полимеризации веществ отсутствуют. В этих условиях основными продуктами являются бифенил и фенилциклогексадиен, идентифицированы соединения бензола с различными заместителями [2]. Значительное сужение спектра образующихся соединений и снижение их молекулярной массы в данных условиях свидетельствует об эффективном канале вывода образующихся продуктов из плазмы барьерного разряда.

Замена инертного газа на кислород при обработке бензола в избытке его паров приводит к его окислению и образованию до 81 % фенола. Высокая селективность процесса и отсутствие продуктов повторного воздействия разряда позволяют достоверно исследовать механизм реакции окисления бензола в плазме барьерного разряда.

Эффективный способ вывода продуктов реакции из разрядной зоны позволяет увеличить селективность плазмохимических процессов и получить новые фундаментальные данные о закономерностях и механизмах превращения органических соединений в электрических разрядах, что послужит научной основой для создания нового поколения процессов нефтехимического и органического синтеза.

### Библиографический список

1. Кудряшов С.В., Рябов А.Ю., Щеголева Г.С. // *Химия высоких энергий*. **2013**. Т.47. №3 С. 231–236.
2. Перевезенцев С.А., Кудряшов С.В., Боганов С.Е., Рябов А.Ю., Щеголева Г.С. // *Химия высоких энергий*. **2011**. Т.45. №1. С. 65–68.

## Авторский указатель

Akishev Yu. S.	14	Гильман А.Б.	9, 57, 58
Aung Kuaw Oo	78, 103	Горбатов А.В.	36
Bashmakova D.E.	8, 27, 28	Горбатов С.А.	77
Biliak K.	13	Горнушкин И.Б.	66
Choukourov A.	13	Гракович П.Н.	101
Cieslar M.	13	Григорьян Г.М.	24, 74
Dopita M.	13	Гриневич В.И.	29, 30
Efremov A.M.	8, 26, 27, 28	Гусев Г.И.	29
Hanuš J.	13	Гусейн-Заде Н.Г.	48
Hongorova O.V.	28	Гущин А.А.	29, 30
Htet Ko Ko Zaw	78, 103	Двинин С.А.	76, 99
Košutova T.	13	Демина Т.С.	46, 59
Kwon K.-H.	8, 26, 27, 28	Демьянов А.В.	24, 74
Nikitin D.	13	Дорошкевич С.Ю.	100
Ondič L.	13	Дятко Н.А.	23, 24, 74
Pleskunov P.	13	Ермаков А.А.	49, 62, 65, 66
Popelář T.	13	Ефремов А.М.	32, 33
Protsak M.	13	Жовтянский В.А.	19
Smirnov S.A.	16	Зайцева П.А.	43
Taflichuk R.	13	Заклецкий З.А.	48
Travkina D.S.	8, 26	Зиновьев А.В.	57, 58
Varga M.	13	Зотович А.И.	40
Ye Hlaing Htun	78, 103	Зырянов С.М.	40
Татаринев А.В.	42	Эпштейн И.Л.	42
Агафонов А.В.	60	Иванов А.Н.	71
Акопова Т.А.	59	Иванов И.А.	77
Александров Н.Л.	18	Иванов Л.Ф.	101
Амиров И.И.	11, 40, 98	Иванов П.П.	12
Амиров Р.Х.	12	Извекова А.А.	31
Андреев С.Н.	80, 89, 90	Изюмов М.О.	11, 98
Архипенко В.И.	20	Истранова Е.В.	59
Ахмадулина Н.С.	48	Казак А.В.	20
Багаутдинова Л.Н.	83	Карпов И.В.	56
Бакшина П.И.	91, 92, 93	Картавых С.К.	80
Батукаев Т.С.	25	Кашапов Л.Н.	41
Бельгибаев Э.Р.	83	Кашапов Н.Ф.	41
Белянин А.Н.	72	Квиткова Е.Ю.	30
Бернацкий А.В.	21, 80	Кириллов А.А.	20
Бирдибекова А.В.	59	Киселев М.А.	38
Блинов Д.И.	72	Князев А.В.	84
Бобылев А.В.	32, 33, 34, 35	Ковалева Д.С.	30
Борзосекос В.Д.	48, 84	Коваль Н.Н.	81, 100
Вабищевич Е.Н.	20	Кодирзода З.А.	76, 99
Валеев Р.И.	83, 102	Козак А.К.	48
Васильев М.Н.	15, 103	Козин А.С.	32, 33
Васильева Т.М.	15, 78, 103	Колесникова Э.П.	19
Василькин Д.П.	94	Колик Л.В.	48
Волкова В.П.	69	Кончечков Е.М.	48, 84
Волошин Д.Г.	40	Корнев А.Р.	49
Воробьев М.В.	72	Корнев Р.А.	49, 62, 63, 64, 65, 66
Воробьев М.С.	100	Кочетов И.В.	18, 23, 24, 74
Воронова Е.В.	84	Кравец Л.И.	50
Гаджиев М.Х.	86, 87, 89, 90	Крашевская Г.В.	25
Гайнутдинов Р.В.	50	Кропоткин А.Н.	40
Гатин А.К.	57, 58	Кудряшов М.А.	51, 52, 53, 54

Кудряшов С.В.	104	Скворцова Н.Н.	48, 84
Кузнецов А.А.	9, 57, 58	Скрылева Е.А.	57, 58
Кузнецов Д.Л.	96, 97	Смирнов С.А.	43, 73, 94
Кузьменко В.О.	47, 82	Смирнова Е.А.	55
Кумеева Т.Ю.	70	Смирнова К.В.	31, 71
Лагунов В.В.	21	Соколов А.С.	48
Лебедев Ю.А.	6, 22, 25	Солихов Д.К.	76, 99
Леванисов В.А.	100	Стариковский А.Ю.	18
Летунов А.А.	48, 84	Степахин В.Д.	48, 84
Лещик А.В.	104	Стратанович В.А.	101
Логвиненко В.П.	84	Сулакшин С.А.	100
Логунов А.А.	51, 52, 53, 54	Сырцова Д.А.	58
Лопав Д.В.	40	Тепляков В.В.	58
Лунев И.В.	59	Тимашев П.С.	59
Мазалецкий Л.	11	Титов А.Ю.	42
Макаренко В.М.	101	Титов В.А.	60, 61, 67
Малахов Д.В.	48, 84	Тихонов А.В.	77
Малюгин А.А.	32, 33, 34, 35	Тихонов В.Н.	77
Мастюков К.Ш.	102	Толстомятов Е.М.	101
Милегина А.О.	70	Томкович Н.В.	20
Минаева С.А.	59	Торба М.С.	100
Мирзаянова Э.Б.	102	Тюфтяев А.С.	86
Мочалов Л.А.	51, 52, 53, 54	Уварин В.В.	96, 97
Мурин Д.Б.	32, 33, 34, 35, 36, 91, 92, 93	Ушаков А.В.	56
Мусатова С.С.	102	Фахрутдинова И.Т.	102
Мяконьких А.В.	7, 47, 55, 82	Федоров Л.Ю.	56
Назаров В.В.	64	Филатов И.Е.	96, 97
Наумова И.К.	67	Фролова А.А.	59
Очередько А.Н.	104	Хафизов А.А.	83, 102
Очкин В.Н.	21, 23, 80	Хлюстова А.В.	60, 61, 67
Ощенко И.И.	73	Холодков И.В.	68, 70
Павлюк С.А.	68	Холодкова Н.В.	68, 70
Перфильева А.В.	79, 85	Чебакова В.Ю.	41
Петрикова В.Ю.	37	Чепелев В.М.	90
Петров А.Е.	48	Чистилинов А.В.	79, 85, 86, 87, 88, 90
Пивоваренко С.А.	32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 91, 92, 93	Чувиллин Д.Ю.	64
Пискарев М.С.	9, 57, 58	Шабарова Л.В.	63
Попов М.А.	18	Шавелкина М.Б.	12
Пророкова Н.П.	68	Шавкута Б.С.	59
Прохоров И.О.	51, 52, 53, 54	Шахатов В.А.	22
Рахимова Т.В.	40	Шелестова В.А.	101
Рогожин А.Е.	55	Шестериков А.Ю.	77
Руденко К.В.	7, 47, 55, 82	Шикова Т.Г.	69
Рыбкин В.В.	31, 71	Шильке М.А.	29
Рябов А.Ю.	104	Шишилов О.Н.	48
Саргсян М.А.	79, 85, 88, 89	Шишкин А.И.	63
Сенатулин Б.Р.	57, 58	Шкрунин В.Е.	49, 62, 65, 66
Симончик Л.В.	20	Шутов Д.А.	31, 71
Синкевич О.А.	76, 99	Ю.А.Лебедев	42
Сироткин Н.А.	60, 61, 67	Яблоков М.Ю.	50
Ситанов Д.В.	36, 37, 38, 72	Якушин Р.В.	87, 88

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ лекции школы молодых учёных</b> .....	5
Микроволновые разряды в жидких углеводородах: современное состояние.....	6
Лебедев Ю.А.	
Применение плазмы для изготовления приборов наноэлектроники: текущие достижения и технологии будущего.....	7
Руденко К.В., Мяконьких А.В.	
On relationships between kinetics of gas-phase and heterogeneous plasma chemical processes in multi-component fluorocarbon gas mixtures.....	8
Efremov A.M., Bashmakova D.E., Travkina D.S., Kwon K.-H.	
Модифицирование полиэтилентерефталата в низкотемпературной плазме для использования в медицине и биологии.....	9
Гильман А.Б., Пискарев М.С., Кузнецов А.А.	
Эффекты формирования высокоаспектных Si структур при травлении в хлорсодержащей плазме.....	11
Амиров И.И., Изюмов М.О., Мазалецкий Л.	
Термодинамический анализ пиролиза этанола при синтезе углеродных наноструктур в плазменных струях постоянного тока: влияние типа плазмообразующего газа.....	12
Шавелкина М.Б., Иванов П.П., Амиров Р.Х.	
Preparation of the optically active nanofluids of metals using a magnetron sputter-based gas aggregation cluster source.....	13
Nikitin D., Pleskunov P., Taffichuk R., Biliak K., Protsak M., Hanuš J., Košutova T., Dopita M., Cieslar M., Popelář T., Ondič L., Varga M., Choukourov A.	
Streamer discharges on/in dielectric and conductive liquids.....	14
Akishev Yu. S.	
Магистерская программа «Пучково-плазменные системы и плазмохимические технологии»: опыт разработки и внедрения в учебный процесс для студентов из дальнего зарубежья.....	15
Васильев М.Н., Васильева Т.М.	
Plasma chemical etching and modification of polymer materials in industry.....	16
Smirnov S.A.	
<b>Секция 1 КИНЕТИКА, ТЕРМОДИНАМИКА И МЕХАНИЗМЫ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ</b> .....	17
Распад плазмы высоковольтного наносекундного разряда в водород- и углеводород-кислородных газовых смесях.....	18
Александров Н.Л., Попов М.А., Кочетов И.В., Стариковский А.Ю.	
Механизм отклонений от закономерностей трехчастичной рекомбинации в плотной плазме аргона.....	19
Жовтянский В.А., Колесникова Э.П.	
Конверсия смеси метана с углекислым газом в синтез-газ в тлеющем разряде атмосферного давления.....	20
Архипенко В.И., Вабищевич Е.Н., Кириллов А.А., Казак А.В., Симончик Л.В., Томкович Н.В.	
Влияние гетерогенных процессов на поведение концентрации молекул кислорода в тлеющем разряде.....	21
Бернацкий А.В., Лагунов В.В., Очкин В.Н.	

Константа скорости разложения углекислого газа электронным ударом.....	22
Лебедев Ю.А., Шахатов В.А.	
Влияние процесса ионизации на пространственную релаксацию средней энергии электронов в неоне в постоянном электрическом поле .....	23
Дятко Н.А., Кочетов И.В., Очкин В.Н.	
Экспериментальное и расчетно-теоретическое исследование населенности метастабильных состояний атомов Хе в тлеющем разряде постоянного тока.....	24
Григорьян Г.М., Демьянов А.В., Дятко Н.А., Кочетов И.В.	
Экспериментальное исследование начальной стадии зажигания СВЧ-разряда в жидких углеводородах .....	25
Лебедев Ю.А., Крашевская Г.В., Батукаев Т.С.	
Plasma parameters and kinetics of plasma chemical processes in $C_4F_8 + Ar/O_2$ gas mixtures.....	26
Efremov A.M., Travkina D.S., Kwon K.-H.	
Plasma parameters and kinetics of plasma chemical processes in $CHF_3 + Ar/O_2$ gas mixtures.....	27
Efremov A.M., Bashmakova D.E., Kwon K.-H.	
Plasma chemistry and reactive-ion etching kinetics in $CF_4/CHF_3 + O_2$ gas mixture .....	28
Efremov A.M., Bashmakova D.E., Hongorova O.V., Kwon K.-H.	
Очистка сточных вод, содержащих 2,4-дихлорфенол, в плазменно-каталитическом реакторе.....	29
Гусев Г.И., Гушин А.А., Гриневич В.И., Шильке М.А.	
Воздействие диэлектрического барьерного разряда на водные растворы <i>n</i> -хлоранилина.....	30
Гушин А.А., Квиткова Е.Ю., Ковалева Д.С., Гриневич В.И.	
Получение порошков оксида никеля в плазменно-растворной системе .....	31
Извекова А.А., Смирнова К.В., Шутов Д.А., Рыбкин В.В.	
Кинетические закономерности травления кремния в ВЧ плазме смесей фреона R-14 с аргоном.....	32
Мурин Д.Б., Пивоваренок С.А., Ефремов А.М., Козин А.С., Бобылев А.В., Малюгин А.А.	
Кинетика травления кремния и спектры излучения высокочастотной плазмы $CF_4/O_2$ .....	33
Мурин Д.Б., Пивоваренок С.А., Ефремов А.М., Козин А.С., Бобылев А.В., Малюгин А.А.	
Электрофизические параметры и спектры излучения плазмы смесей тетрафторметана с инертными и молекулярными газами .....	34
Мурин Д.Б., Пивоваренок С.А., Бобылев А.В., Малюгин А.А.	
Влияние добавок Ar, He, $O_2$ и $H_2$ на электрофизические параметры и спектры излучения тлеющего разряда во фреоне R-23 .....	35
Мурин Д.Б., Пивоваренок С.А., Бобылев А.В., Малюгин А.А.	
Теоретический подход к анализу температуры нейтральной компоненты в неравновесной плазме .....	36
Пивоваренок С.А., Горбатов А.В., Мурин Д.Б., Ситанов Д.В.	
Изучение процесса гетерогенной рекомбинации атомов хлора на арсениде галлия в плазме смеси хлора с кислородом.....	37
Ситанов Д.В., Пивоваренок С.А., Петрикова В.Ю.	

Особенности определения констант скоростей процессов гетерогенной рекомбинации атомов хлора на арсениде галлия в смесях хлора с кислородом и аргоном.....	38
Ситанов Д.В., Пивоваренок С.А., Киселев М.А.	

## **Секция 2 МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ОЦЕНКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ И ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ .....**

Теоретическое и экспериментальное исследование кинетических процессов в индукционном разряде в смеси Ar/Cl <sub>2</sub> .....	40
Волошин Д.Г., Кропоткин А.Н., Лопаев Д.В., Зотович А.И., Зырянов С.М., Рахимова Т.В., Амиров И.И.	
Численное решение обратной задачи прогнозирования выхода водорода методом Хука-Дживса.....	41
Кашапов Л.Н., Кашапов Н.Ф., Чебакова В.Ю.	
Численное моделирование СВЧ разряда в смесях этанола и воды.....	42
Лебедев Ю.А., Татаринцев А.В., Эпштейн И.Л., Титов А.Ю.	
Численное моделирование разрядов в воздухе, кислороде и смесях аргона с кислородом .....	43
Зайцева П.А., Смирнов С.А.	

## **Секция 3 ПОРОШКИ, ПЛЕНКИ, ПОКРЫТИЯ, МОДИФИКАЦИЯ И СТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ПОЛУЧЕНИЕ В ПЛАЗМЕ (ВКЛЮЧАЯ НАНОТЕХНОЛОГИИ), СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ. ПЛАЗМЕННАЯ МЕДИЦИНА И БИОЛОГИЯ .....**

Обработка в плазме полимерных материалов для регенеративной медицины .....	46
Демина Т.С.	
Плазменное травление пористых диэлектриков с ультранизкой диэлектрической проницаемостью.....	47
Мяконьких А.В., Кузьменко В.О., Руденко К.В.	
Исследование плазмохимического синтеза микро и наночастиц при взаимодействии мощного гиротронного импульса со смесями порошков Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Pd.....	48
Заклецкий З.А., Гусейн-Заде Н.Г., Скворцова Н.Н., Шишилов О.Н., Ахмадулина Н.С., Борзосек В.Д., Кончечков Е.М., Колик Л.В., Соколов А.С., Козак А.К., Петров А.Е., Малахов Д.В., Летунов А.А., Степахин В.Д.	
Лазерноиндуцированный пробой, как новый метод получения боридов молибдена.....	49
Корнев Р.А., Шкрунин В.Е., Корнев А.Р., Ермаков А.А.	
Электронно-лучевое диспергирование политетрафторэтилена в вакууме для создания покрытий на трековых мембранах для очистки воды методом мембранной дистилляции.....	50
Яблоков М.Ю., Кравец Л.И., Гайнутдинов Р.В.	
Гетероэпитаксиальный плазмохимический синтез тонких пленок оксида галлия .....	51
Мочалов Л.А., Логунов А.А., Прохоров И.О., Кудряшов М.А.	
Плазмохимический синтез тонких пленок тройных систем халькогенидов свинца для фотодетекторов среднего ИК-диапазона .....	52
Логунов А.А., Мочалов Л.А., Прохоров И.О., Кудряшов М.А.	



Получение наноструктурированных материалов на основе халькогенидов галлия методом плазмохимического осаждения из газовой фазы .....	53
Кудряшов М.А., Логунов А.А., Мочалов Л.А., Прохоров И.О.	
Осаждение тонких пленок оксида цинка в аргон-кислородной плазме .....	54
Прохоров И.О., Мочалов Л.А., Логунов А.А., Кудряшов М.А.	
Плазмо-стимулированное атомно-слоевое осаждение рутения и оксида рутения .....	55
Смирнова Е.А., Мяконьких А.В., Рогожин А.Е., Руденко К.В.	
Плазмохимический синтез металлоорганических каркасных структур на основе циркония .....	56
Карпов И.В., Ушаков А.В., Федоров Л.Ю.	
Воздействие разряда постоянного тока на свойства, химический состав и морфологию поверхности пленок полипиромеллитимида .....	57
Пискарев М.С., Зиновьев А.В., Гильман А.Б., Скрылева Е.А., Сенатулин Б.Р., Гатин А.К., Кузнецов А.А.	
Плазмохимическая модификация газоразделительных мембран из поливинилтриметилсилана .....	58
Зиновьев А.В., Пискарев М.С., Скрылева Е.А., Сенатулин Б.Р., Гатин А.К., Гильман А.Б., Сырцова Д.А., Тепляков В.В., Кузнецов А.А.	
Воздействие низкотемпературной плазмы на свойства пленок из коллагена .....	59
Бирдибекова А.В., Лунев И.В., Фролова А.А., Шавкута Б.С., Минаева С.А., Истранова Е.В., Демина Т.С., Аكوпова Т.А., Тимашев П.С.	
Синтез слоистых двойных гидроксидов Zn/Al в плазме импульсного подводного разряда .....	60
Сироткин Н.А., Хлюстова А.В., Титов В.А., Агафонов А.В.	
Влияние условий плазменной обработки на выход водорастворимой фракции хитозана .....	61
Хлюстова А.В., Сироткин Н.А., Титов В.А.	
Водородное восстановление тетрафторида кремния в ВЧИ разряде как новый метод получения моноизотопного кремния .....	62
Корнев Р.А., Шкрунин В.Е., Ермаков А.А.	
Моделирование газотермодинамических процессов водородного восстановления летучих галогенидов в ВЧИ термической плазме .....	63
Корнев Р.А., Шабарова Л.В., Шишкин А.И.	
Водородное восстановление $\text{MoF}_6$ и синтез карбида молибдена в ВЧИ разряде пониженного давления .....	64
Корнев Р.А., Назаров В.В., Чувиллин Д.Ю.	
Водородное восстановление $\text{BCl}_3$ и $\text{BF}_3$ в разряде, индуцируемом лазерным пробоем .....	65
Корнев Р.А., Шкрунин В.Е., Ермаков А.А.	
Синтез хлорфторсиланов в разряде, индуцируемом лазерным пробоем .....	66
Корнев Р.А., Шкрунин В.Е., Ермаков А.А., Горнушкин И.Б.	
Повышение всхожести и ускорение развития всходов огурцов ( <i>Cucumis sativus</i> ) с использованием воды после плазмохимической обработки .....	67
Наумова И.К., Титов В.А., Хлюстова А.В., Сироткин Н.А.	
Характеристики поверхности полиэфирной ткани, обработанной в растворах диоксида кремния и теломеров тетрафторэтилена .....	68
Холодкова Н.В., Холодков И.В., Пророкова Н.П., Павлюк С.А.	

Изменение поверхностных свойств пленок ПЭТФ при обработке в плазме аргона и его смесях с кислородом .....	69
Шикова Т.Г., Волкова В.П.	
Применение ICP плазмы фторсодержащих газов для модификации свойств поверхности полиэфирной ткани .....	70
Холодков И.В., Холодкова Н.В., Кумеева Т.Ю., Милегина А.О.	
Плазменно-растворный синтез порошков оксидов меди .....	71
Смирнова К.В., Рыбкин В.В., Иванов А.Н., Шутов Д.А.	
Анализ электрической активности кожных покровов в области пунктурных точек (БАТ) .....	72
Ситанов Д.В., Белянин А.Н., Блинов Д.И., Воробьев М.В.	
Электрофизические параметры плазморастворных систем переменного тока .....	73
Ощенко И.И., Смирнов С.А.	
Влияние примеси азота на характеристики тлеющего разряда постоянного тока в ксеноне .....	74
Григорьян Г.М., Демьянов А.В., Дятко Н.А., Кочетов И.В.	
<b>Секция 4 ОРГАНИЧЕСКИЙ И НЕОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ГАЗОФАЗНЫХ И ТВЕРДОФАЗНЫХ ПРОДУКТОВ</b>	
<b>Секция 5 ГЕНЕРАТОРЫ ПЛАЗМЫ И ДИАГНОСТИКА РЕАГИРУЮЩЕЙ ПЛАЗМЫ .....</b>	
<b>75</b>	
О пространственной структуре плазмы и высокочастотного поля в источниках плазмы при высоких плотностях электронов .....	76
Двинин С.А., Кодирзода З.А., Синкевич О.А., Солихов Д.К.	
Разработка источника низкотемпературной неструктурной плазмы .....	77
Горбатов С.А., Иванов И.А., Тихонов А.В., Тихонов В.Н., Шестериков А.Ю.	
Генерация многофазных потоков гибридной плазмы в свободном пространстве и в каналах с диэлектрическими стенками .....	78
Васильева Т.М., Хтет Ко Ко Зау, Йе Хлаинг Тун, Аунг Чжо У	
Исследование пространственного распределения эмиссионных спектров второй положительной системы азота в разряде с жидким электродом .....	79
Чистилин А.В., Саргсян М.А., Перфильева А.В.	
Трансформация ФРЭЭ в разряде в Не при разных добавках молекул H <sub>2</sub> O .....	80
Андреев С.Н., Бернацкий А.В., Картавых С.К., Очкин В.Н.	
Оборудование и процессы пучковой и электроразрядной генерации однородной низкотемпературной плазмы в больших объемах для научных и технологических целей .....	81
Коваль Н.Н.	
Диагностика индуктивно-связанной плазмы фторбромуглеродных газов .....	82
Кузьменко В. О., Мяконьких А. В., Руденко К. В.	
Анализ электрофизических характеристик плазмы электрического разряда в газожидкостной среде раствора хлорида натрия .....	83
Валеев Р.И., Хафизов А.А., Бельгибаев Э.Р., Багаутдинова Л.Н.	

Оценка газовых температур в гетерогенной плазме, образующейся над поверхностью слоя металл-диэлектрической порошковой смеси в результате разряда, инициируемого импульсом мощного гиротрона .....	84
Летунов А.А., Воронова Е.В., Князев А.В., Логвиненко В.П., Скворцова Н.Н., Борзосеков В.Д., Кончечков Е.М., Малахов Д.В., Степахин В.Д.	
Исследование пространственного распределения эмиссионных спектров второй положительной системы азота в разряде с жидким электродом .....	85
Чистилинов А.В., Саргсян М.А., Перфильева А.В.	
Определение напряжённости поля в разряде с жидким катодом при разных составах и электрохимических свойствах жидкого катода .....	86
Чистилинов А.В., Гаджиев М.Х., Тюфтяев А.С.	
Исследование переноса воды и органических соединений в газовую фазу из водных растворов в разряде с жидким катодом Investigation of the transfer of water and organic compounds into the gas phase from aqueous solutions in a discharge with a liquid cathode .....	87
Чистилинов А.В., Гаджиев М.Х., Якушин Р.В.	
Исследование структуры разрядного канала разряда с жидким катодом Investigation of the discharge channels structure in a discharge with a liquid cathode .....	88
Чистилинов А.В., Саргсян М.А., Якушин Р.В.	
Некоторые методы диагностики потокового послесвечения электродного СВЧ-разряда атмосферного давления .....	89
Антипов С.Н., Саргсян М.А., Гаджиев М.Х.	
Хроматографический анализ реагирующей холодной плазменной струи электродного СВЧ-разряда атмосферного давления в потоке аргона .....	90
Чепелев В.М., Чистилинов А.В., Антипов С.Н., Гаджиев М.Х.	
Спектры излучения плазмы смеси фреона R-12 с водородом .....	91
Мулин Д.Б., Пивоваренко С.А., Бакшина П.И.	
Эмиссионные спектры тлеющего разряда постоянного тока смеси дифтордихлорметана с кислородом .....	92
Мулин Д.Б., Пивоваренко С.А., Бакшина П.И.	
Спектральный состав плазмы дифтордихлорметана с инертными газами .....	93
Мулин Д.Б., Пивоваренко С.А., Бакшина П.И.	
Физико-химические закономерности модифицирования полиэтилентерефталата и полипропилена плазмой аргона и его смесей с кислородом .....	94
Василькин Д.П., Смирнов С.А.	
<b>Секция 6 ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ И АППАРАТОСТРОЕНИЕ .....</b>	<b>95</b>
О роли озона в процессах очистки воздуха от паров летучих органических соединений плазмой, генерируемой импульсным коронным разрядом .....	96
Филатов И.Е., Уварин В.В., Кузнецов Д.Л.	
Использование метода конкурирующих реакций для исследования процессов очистки воздуха от паров летучих органических соединений с помощью неравновесной плазмы импульсных разрядов .....	97
Филатов И.Е., Уварин В.В., Кузнецов Д.Л.	
Контроль одно - и двухстадийного атомно-слоевого травления пленок вольфрама и молибдена в галогенсодержащей плазме .....	98
Амиров И.И., Изюмов М.О.	

О спектрах собственных волн в плазменном волноводе с неоднородным заполнением при наличии столкновений .....	99
Двинин С.А., Кодирзода З.А., Синкевич О.А., Солихов Д.К.	
Создание широкоапертурных ускорителей электронов с плазменными эмиттерами и выводом пучка в атмосферу .....	100
Воробьёв М.С., Коваль Н.Н., Сулакшин С.А., Дорошкевич С.Ю., Торба М.С., Леванисов В.А.	
Установка для плазмохимической обработки углеродных тканей .....	101
Гракович П.Н., Толстомятов Е.М., Иванов Л.Ф., Шелестова В.А., Макаренко В.М., Стратанович В.А.	
Некоторые особенности горения разряда постоянного тока в 3% растворе хлорида натрия в трубке .....	102
Валиев Р.И., Мастюков К.Ш., Мирзаянова Э.Б., Мусатова С.С., Фахрутдинова И.Т., Хафизов А.А.	
Плазмохимические реакторы для обработки порошкообразного хитозана: оптимизация конструкции и рабочих процессов .....	103
Васильев М.Н., Васильева Т.М., Хтет Ко Ко Зау, Аунг Чжо У, Йе Хлаинг Хтун	
Плазмохимическое превращение бензола в различных условиях .....	104
Лещик А.В., Рябов А.Ю., Очердько А.Н., Кудряшов С.В.	

**IX Международный симпозиум  
по теоретической и прикладной  
плазмохимии**

**XVI Школа по плазмохимии для молодых  
ученых России и стран СНГ**

13 – 17 сентября 2021 г., Иваново, Россия

**СБОРНИК ТРУДОВ**

Подписано в печать 23.08.2021. Формат 60x84 1/8. Бумага писчая.  
Печ. л. 14,25. Усл. печ. л. 13,25. Уч. изд. л. 13,9. Тираж 80 экз. Заказ 21451

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный  
химико-технологический университет»

Отпечатано в ОА «Ивановский издательский дом»  
153000, г. Иваново, ул. Степанова, 5  
Тел.: 8(4932) 30-14-11, 30-32-37 e-mail: 30-14-11@rambler.ru

ISBN 978-5-904580-91-9

