



UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI

Școala Doctorală de Fizică

Procese fizice asociate sintezei de nanowall-uri de carbon în plasmă

Rezumat TEZĂ DE DOCTORAT

Silviu-Daniel Stoica

Conducător științific:

Cercetător Științific Gradul I Dr. Gheorghe Dinescu

INVITAȚIE

.....

Vă invităm să participați joi, **20 Septembrie 2012**, ora 09⁰⁰, în Amfiteatrul 4 al Facultății de Fizică, Universitatea din București, la susținerea publică a Tezei de doctorat intitulată:

Procese fizice asociate sintezei de nanowall-uri de carbon în plasmă

elaborată de domnul:

SILVIU-DANIEL STOICA

în vederea obținerii titlului de Doctor în fizică.

Comisia de doctorat este formată din:

Președinte:	Prof. Univ. Dr. Daniela Dragoman	Director, Școala Doctorală de Fizică, Universitatea din București.
Conducător Științific:	CS I Dr. Gheorghe Dinescu Profesor Școala Doctorală de Fizică	Institutul Național de Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației. Universitatea din București.
Membri:	CS I Dr. Leona-Cristina Nistor	Institutul Național de Fizica Materialelor.
	CS I Dr. Bogdana-Maria Mitu	Institutul Național de Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației.
	Prof. Univ. Dr. Ștefan Antohe	Facultatea de Fizică, Universitatea din București.

Prefață

Obiectivul prezentei lucrări constă în evidențierea influenței proceselor fizice care conduc la creșterea nanowall-urilor (pereților nanometrici) de carbon în jet de plasmă în expansiune generat în radiofrecvență la presiune scăzută, în amestec de Ar/H₂/C₂H₂. Sinteza nanostructurilor carbonice de tipul pereți nanometrici de carbon se bazează pe creșterea materialului din radicalii carbonici generați prin disocierea unei hidrocarburi gazoase, radicalii obținuți fiind transportați de plasma în expansiune la un substrat încălzit, unde are loc procesul de sinteză. Datorită prezenței plasmei, procesul de creștere este influențat și de bombardamentul cu particule încărcate (ioni).

Lucrarea a fost elaborată în Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației, Laboratorul de Plasmă de Temperatură Joasă, Gupul de Procese în Plasmă, Materiale și Suprafețe, grup condus de Cercetător Științific Gradul I Dr. Gheorghe Dinescu. Prof. Dr. Gheorghe Dinescu este și conducătorul acestei teze de doctorat.

Structura tezei

Teza este structurată pe următoarele capitole: o scurtă introducere în care este prezentată relevanța subiectului de cercetare ales în raport cu tendințele actuale în domeniu, un capitol în care sunt prezentate metoda de producere și caracteristicile materialelor nanostructurate de tipul pereților nanometrici de carbon, urmat de trei capitole dedicate metodelor utilizate la diagnosticarea plasmei de lucru și rezultatelor obținute cu ajutorul acestor metode în vederea corelării parametrilor plasmei cu cei experimentali, un capitol cu rol de a analiza într-un mod unitar rezultatele științifice obținute în capitolele anterioare și în final, un capitol de concluzii generale.

Capitolul I este dedicat studiului materialului carbonic nanostructurat bi-dimensional de tip pereți nanometrici de carbon (carbon nanowalls - CNWs), prezentării metodei utilizate pentru sinteza acestor materiale, precum și caracteristicilor de material, insistând pe morfologie. Metoda folosită pentru depunerea pereților nanometrici de carbon a fost dezvoltată în cadrul grupului de cercetare și este o variantă a depunerii chimice din fază de vapori asistată de plasmă, utilizând o descărcare de radiofrecvență la presiune scăzută, în amestec de Ar/H₂/C₂H₂. De asemenea, în acest capitol prezint influența parametrilor de lucru (debitul masic de argon, presiunea de lucru, distanța măsurată de la punctul de injecție la substrat) asupra caracteristicilor morfologice ale nanostructurilor sintetizate.

Capitolul II este dedicat studiului radiației optice emise de plasmă în timpul procesului de sinteză a pereților nanometrici de carbon. În prima parte a capitolului sunt evidențiate informațiile de natură științifică furnizate de tehnica de spectroscopie optică de emisie, precum identificarea speciilor atomice și moleculare, precum și a temperaturilor specifice plasmei, urmând ca în a doua parte să realizez un studiu al dependenței emisiei acestor specii și temperaturilor de parametrii experimentali (debit masic de argon, presiune de lucru, poziția în raport cu punctul de injecție).

Capitolul III este dedicat studiului conținutului de specii încărcate (electroni, ioni) din plasmă, cu ajutorul tehnicii de sondă Langmuir. Calculul densității de electroni, a temperaturii electronice, precum și bombardamentul ionic provenit din potențialul plasmei este evidențiat mai întâi pentru un set de date stabilite, urmând ca în ultima parte a capitolului să realizez un studiu al dependenței acestor mărimi de parametrii experimentali utilizați efectiv la depunerea pereților nanometrici de carbon.

Capitolul IV este dedicat caracterizării jetului de plasmă din punct de vedere al conținutului de specii cu timp lung de viață (atomi și molecule aflate pe starea fundamentală) cu ajutorul tehnicii de spectrometrie de masă. Aceste specii nu pot fi măsurate direct prin spectroscopie optică de emisie, deoarece nu emit fotoni. Cu ajutorul acestor măsurători se poate calcula gradul de descompunere al acetilenei în plasmă și evidenția prezența clusterilor moleculari carbonici obținuți prin asocierea fragmentelor de acetilenă.

Capitolul V este dedicat analizei într-o manieră unitară a rezultatelor obținute în capitolele anterioare. Pe baza acestor rezultate, se pot identifica procesele ce au loc în jetul de plasmă și speciile cu rol dominant în procesul de sinteză a pereților nanometrici de carbon.

Teza se încheie cu un capitol de Concluzii Generale.

Rezultatele obținute în cadrul studiilor doctorale au fost finanțate prin următoarele programe de cercetare, respectiv proiecte:

- o Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007 – 2013
 - Proiect „Îmbunătățirea procesului de formare prin studii doctorale în științe exacte”, contract nr. POSDRU/88/1.5/S/56668
- o Programul Nucleu INFLPR (2009-2012)
- o Programul Resurse Umane PNCDI II
 - Nr. 92/TE_228 – „Funcționalizarea în plasmă a nanowall-urilor de carbon pentru controlul superhidrofobiei și al atașării nanoparticulelor și entităților biologice” (2010-2012)

Articole publicate

A1

Titlu: Fe-catalyzed carbon nanotubes growth on fluidized powders by remote radiofrequency plasma beam
Autori: 1. S. Vizireanu, G. Dinescu, S.D. Stoica, R. Birjega, C. Ghica, V. Teodorescu, L. Nistor, R. Ganea
Revista: Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 10, 8 2056-2060
Data: 2008

A2

Titlu: Radiofrequency plasma beam deposition of various forms of carbon based thin films and their characterization.
Autori: S. Vizireanu, S.D. Stoica, B. Mitu, M.A. Husanu, A. Galca, L. Nistor, G. Dinescu.
Revista: Applied Surface Science, **255**, 10, 5378 – 5381
Data: 2009

A3

Titlu: Plasma techniques for nanostructured carbon materials synthesis. A case study: carbon nanowall growth by low pressure expanding RF plasma.
Autori: S. Vizireanu, S.D. Stoica, C. Luculescu P, L.C. Nistor, B. Mitu, G. Dinescu.
Revista: Plasma Sources Science and Technology, **19**, 034016
Data: 2010

A4

Titlu: Optical and structural studies on Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ thin films obtained by radiofrequency assisted pulsed plasma deposition.
Autori: N.D. Scarisoreanu, A.C. Galca, L. Nedelcu, A. Ioachim, M.I. Toacsan, E. Morintale.
Revista: Applied Surface Science, **256**, 6526-6530.
Data: 2010

A5

Titlu: Generation of dust projectiles passing over an obstacle in the plasma sheath.
Autori: C.M. Ticos, S.D. Stoica and G.L. Delzanno.
Revista: Physics of Plasmas **19**, 083701.
Data: 2012

N.B. Articolele A2-A5 au fost publicate în perioada stagiului doctoral.

Mulțumiri

Cu prilejul finalizării acestei lucrări, doresc să mulțumesc celor care m-au îndrumat și mi-au împărtășit din cunoștințele profesionale și abilitățile experimentale, celor care m-au sprijinit moral, au fost alături de mine și m-au încurajat pe parcursul acestei perioade.

Doresc să adresez domnului Prof. Dr. Gheorghe Dinescu sincere mulțumiri și sentimente de recunoștință pentru sprijinul acordat în elaborarea tezei de doctorat, pentru bunăvoința, răbdarea și înțelegerea oferite în această perioadă.

Doresc să mulțumesc pe această cale domnului Prof. Univ. Dr. Ștefan Antohe pentru implicarea sa în obținerea de fonduri europene pentru susținerea doctoranzilor, prin acordarea de burse doctorale, printre ai cărei beneficiari m-am numărat și eu.

Mulțumesc distinșilor membri ai comisiei de doctorat: doamnei Prof. Univ. Dr. Daniela Dragoman, Director al Școlii Doctorale de Fizică a Universității din București și președinte al comisiei, doamnei CS I Dr. Leona-Cristina Nistor de la Institutul Național de Fizica Materialelor, domnului Prof. Universitar Dr. Ștefan Antohe, decan al Facultății de Fizică, Universitatea din București și doamnei CS I Dr. Bogdana-Maria Mitu, Institutul Național pentru Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației, pentru timpul acordat referării acestei teze și pentru sugestiile și discuțiile dedicate perfecționării lucrării de doctorat.

Doresc să-i mulțumesc în mod special domnului Lector Dr. Marian Băzăvan pentru încrederea acordată cât și pentru sprijinul oferit atât în timpul anilor de facultate, cât și la investigațiile de spectroscopie optică de emisie necesare tezei de doctorat.

Doresc să mulțumesc colegilor de laborator cu care am avut plăcerea să colaborez: Dr. Sorin Vizireanu, Dr. Claudia Stancu, Dr. Rosini Ioniță, Dr. Veronica Sătulu, Daniela Ioniță, Maximilian Teodorescu, Dr. Andrada Lazea, Dr. Tomy Acsente, Dr. Ioana Luciu, Elena Raiciu, Monica David, Mihaela Martin, Ștefania Niculescu și Ion Nicolae pentru discuțiile pe care le-am purtat pe marginea materialului

prezentat în această lucrare cât și pentru atmosfera de reală prietenie și colegialitate.

Într-un mod special, doresc să-i mulțumesc kolegei mele CS I Dr. Bogdana Mitu pentru recomandările și sugestiile formulate pe parcursul elaborării acestei teze.

Mulțumesc kolegilor mei de facultate Daniela Dobrin (Piroi), Cristian Stancu, Valentin Ion pentru constanța colaborării noastre.

Calde mulțumiri prietenilor mei Gabriel Voitcu și Ionel Stan, care de-a lungul anilor mi-au fost aproape și m-au susținut.

În mod deosebit vreau să mulțumesc părinților mei pentru dragostea necondiționată cu care m-au înconjurat încă de la început, pentru încrederea oferită, înțelegerea și pentru sprijinul acordat în tot ceea ce am întreprins în viață. Aveți toată dragostea, afecțiunea și recunștința mea.

Doresc să îi mulțumesc din suflet iubitei mele, Alexandra, pentru înțelegerea, liniștea și dragostea cu care mă înconjoară.

Aș dori să exprim recunoștința, mulțumire și respect bunicilor mei, Gheorghe și Maria Albu, care mi-au fost aproape întotdeauna, m-au ajutat și mi-au oferit sfaturi atunci când am avut nevoie.

Cuprinsul tezei

PREFAȚĂ	i
CUPRINS	vi
LISTĂ DE FIGURI.....	ix
INTRODUCERE. RELEVANȚA TEMEI DE CERCETARE	1
CAPITOLUL I	
SINTEZA NANOSTRUCTURILOR DE TIP „CARBON NANOWALLS” ÎN JET DE PLASMĂ DE RADIOFRECVENȚĂ	
I.1. Carbon nanowalls: pereți nanometrici de carbon, nanostructuri carbonice bi-dimensionale .	7
I.2. Sistemul experimental de sinteză în plasmă	11
I.3. Proprietăți morfologice și structurale ale nanopereților de carbon.....	17
I.4. Influența parametrilor experimentali asupra morfologiei nanopereților de carbon	17
I.4.1. Influența debitului masic de argon.....	20
I.4.2. Influența presiunii de lucru	22
I.4.3. Influența distanței inel de injecție-substrat	23
I.5. Concluzii	24
CAPITOLUL II	
APLICAREA SPECTROSCOPIEI OPTICE DE EMISIE PENTRU CARACTERIZAREA SPECIILOR DIN JETUL DE PLASMĂ GENERATĂ ÎN Ar/H ₂ /C ₂ H ₂	
II.1. Tehnica OES și informațiile furnizate de aceasta	26
II.1.1. Evidențierea speciilor emisivă atomice și moleculare	28
II.1.2. Determinarea temperaturilor speciilor din plasmă.....	29
II.1.2.1 Utilizarea tehnicii de simulare a spectrelor moleculare	30
II.2. Sistemul experimental	32
II.3. Dependența emisiei spectrale a plasmei de parametri de lucru	33
II.3.1. Influența debitului masic de argon.....	38
II.3.2. Influența presiunii de lucru	39
II.3.3. Influența distanței punct de injecție-substrat.....	41
II.4. Concluzii	42

CAPITOLUL III

UTILIZAREA TEHNICII SONDEI LANGMUIR PENTRU CARACTERIZAREA POPULAȚIILOR DE ELECTRONI ȘI IONI DIN JETUL DE PLASMĂ

III.1. Tehnica sondei Langmuir și caracterizarea plasmei.....	43
III.2. Configurația experimentală de măsură.....	44
III.3. Dependența caracteristicilor populației electronilor și ionilor din jetul de plasmă de parametrii de lucru.....	50
III.3.1. Influența amestecului de gaze	51
III.3.2. Influența debitului masic de argon	53
III.3.3. Influența distanței inel de injecție-substrat.....	54
III.4. Concluzii	56

CAPITOLUL IV

APLICAREA SPECTROMETRIEI DE MASA LA CARACTERIZAREA JETULUI DE PLASMĂ GENERATĂ ÎN Ar/H₂/C₂H₂

IV.1. Metoda spectrometriei de masă pentru studiul speciilor din plasmă.....	57
IV.2. Sistemul experimental	59
IV.3. Dependența compoziției chimice a plasmei de parametrii de lucru	62
IV.3.1. Influența debitului masic de argon	67
IV.3.2. Influența presiunii de lucru.....	69
IV.3.3. Influența distanței punct de injecție-substrat	71
IV.4. Concluzii	73

CAPITOLUL V

EVIDENȚIEREA PROCESELOR DIN PLASMA UTILIZATĂ LA SINTEZA DE NANOWALL-URI DE CARBON

V.1. Procese de excitare și ionizare a argonului	75
V.2. Producerea speciilor ce conduc la sinteza materialelor carbonice bi-dimensionale	76
V.3. Ipoteze asupra mecanismului de sinteză	78
V.4. Concluzii	80

CONCLUZII GENERALE.....	81
-------------------------	----

BIBLIOGRAFIE	83
--------------------	----

PUBLICAȚII	88
------------------	----

INTRODUCERE. MOTIVAȚIA TEMEI ALESE

Cercetările în domeniul nanostructurilor carbonice bi-dimensionale prezintă un deosebit interes în topul dezvoltării actuale a nanotehnologiei. Spre deosebire de celelalte nanostructuri carbonice, a căror sinteză se poate realiza printr-o gamă variată de metode, precum CVD [Kumar et al., 2010], descărcări în arc [Iijima et al., 1993], [O'Connell, 2006], vaporizare laser [Rao et al., 1995], nanowall-urile (pereții nanometrici) de carbon au fost obținute aproape exclusiv prin tehnici cu plasmă de tip PECVD. Astfel, a fost raportată depunerea cu succes de CNW folosind plasmă de microunde (MPECVD-microwave PECVD) [Wu et al., 2001], de radiofrecvență (RF-PECVD: Radiofrequency PECVD) [Vizireanu et al., 2010; Kondo et al., 2010; Vizireanu et al., 2008; Hiramatsu et al., 2004; Gul'a's et al., 2008] sau descărcări în curent continuu (DC PECVD) [Wu et al., 2004; Dikonimos et al., 2007], cazuri în care plasma asistă procesul de depunere. Cu toate acestea, mecanismul de creștere a CNW-urilor și controlul morfologiei și proprietăților nu a fost clarificat îndeajuns.

Procesele fizice care intervin în volumul plasmei în timpul procesului de depunere a nanowall-urilor de carbon sunt:

- ionizarea moleculelor de gaz prin ciocniri electronice;
- disocierea și fragmentarea moleculelor prin ciocniri electronice;
- excitarea pe nivelele energetice superioare;
- dezexcitare radiativă;
- reacții în volum și reasocierea radicalilor în molecule mai mari.

La nivelul substratului au loc procese de adsorbție, migrație, nucleație și creștere a filmului carbonic. Datorită prezenței plasmei, aceste procese sunt influențate și de fluxurile de particule încărcate (ioni), care pot contribui la procesul de sinteză. Procesele sunt susținute numai de speciile plasmei cu timp lung de viață (metastabili), care sunt transportate în curentul de gaz la distanțe mari de zona de descărcare, unde se află substratul.

Pentru înțelegerea mecanismelor principale care intervin în generarea speciilor și care conduc la sinteza materialelor carbonice bidimensionale este necesară investigarea plasmei și obținerea de informații privind fluxurile de particule neutre și încărcate în vecinătatea substratului, temperaturile și densitățile componentelor din plasmă, etc. În plus, tehnicile existente se referă la specii diferite din plasmă, astfel că este necesară utilizarea simultană a mai multor tehnici ce oferă complementaritate și pot conduce la un tablou complet asupra plasmei.

Această lucrare este centrată pe obținerea și discutarea rezultatelor obținute cu ajutorul următoarelor tehnici de diagnosticare:

1. spectroscopie optică de emisie, pentru investigarea radicalilor emisivi și speciilor excitate din plasmă. Spectroscopia de emisie este o tehnică ce examinează distribuția după lungimile de undă a numărului de fotoni emiși de atomii și moleculele din plasmă, în timpul tranziției de pe o stare excitată pe o stare cu energie mai mică [Cota-Sanchez et al., 2004];

2. măsurători de sonde electrice Langmuir, pentru caracterizarea conținutului de specii încărcate, electroni și ioni, din jetul de plasmă utilizat la sinteza nanowall-urilor de carbon [Vizireanu et al., 2010], și pentru diagnosticarea plasmelor injectate cu particule [Ticos et al., 2012]. Dintre metodele de contact pentru diagnosticarea plasmei, sondele electrice sunt cel

mai puțin costisitoare și totuși cele mai rapide și de încredere instrumente de diagnosticare, furnizând valori ale parametrilor plasmei, precum potențialul flotant V_f și cel al plasmei V_p , temperatura electronilor T_e , densitățile de electroni n_e și ioni n_i și funcțiile de distribuție (EEDF) ale particulelor încărcate (electroni, ioni).

3. spectrometrie de masă pentru caracterizarea jetului de plasmă RF din punctul de vedere al conținutului de specii cu timp lung de viață, cum ar fi atomi și molecule în starea fundamentală și radicali moleculari, precum și a distribuțiilor lor după energii, în apropierea substratului. Aceste specii nu pot fi măsurate direct prin spectroscopie de emisie deoarece ele nu emit fotoni. În plus, sistemul utilizat în teză permite și determinarea distribuției energetice a neutrilor și ionilor din plasmă.

CAPITOLUL I

SINTEZA NANOSTRUCTURILOR DE TIP „CARBON NANOWALLS” ÎN JET DE PLASMĂ DE RADIO-FRECVENȚĂ

Carbonul stă la baza unei varietăți largi de materiale precum grafitul, diamantul, materiale polimerice, filme subțiri de carbon amorf.

Varietatea formelor polimorfe ale nanostructurilor de carbon include fullerenele (dimensionalitate 0D) [Rao *et al.*, 1995], nanotuburile de carbon (cu pereți singurari sau multipli, 1D) [Meeyappan *et al.*, 2003] și pereții nanometrici de carbon (carbon nanowalls-CNWs, 2D) [Wu *et al.*, 2002]. Pereții nanometrici de carbon rezultă din suprapunerea unui număr redus de structuri grafenice. În raportările din literatura de specialitate [Wu *et al.*, 2004; Vizireanu *et al.*, 2010] privind acest material, sunt prezentate ca structuri cristaline plane, cu planul grafenelor orientat în general perpendicular pe substrat, așa cum sunt prezentate și în *Figura I.1*. Pereții nanometrici de carbon sunt extrem de interesanți datorită dimensiunilor reduse și a anizotropiei bi-dimensionale, a muchiilor ascuțite ale acestora și a suprafeței imense raportată la un volum redus. Această dimensionalitate și aranjare conferă deosebite oportunități din punct de vedere al aplicațiilor în domenii precum chimie, biologie [Wu *et al.*, 2010]. Ca urmare a importanței și noutății acestui material s-au efectuat experimente de sinteză a pereților nanometrici de carbon.

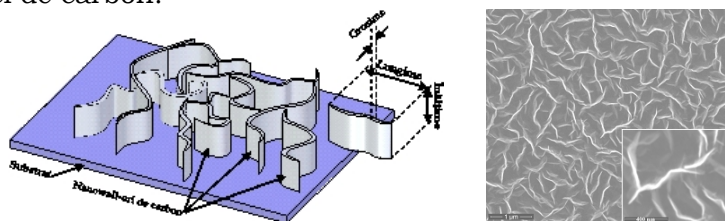


Figura I.1: a) imagine schematică și b) imagine SEM a nanopereților de carbon

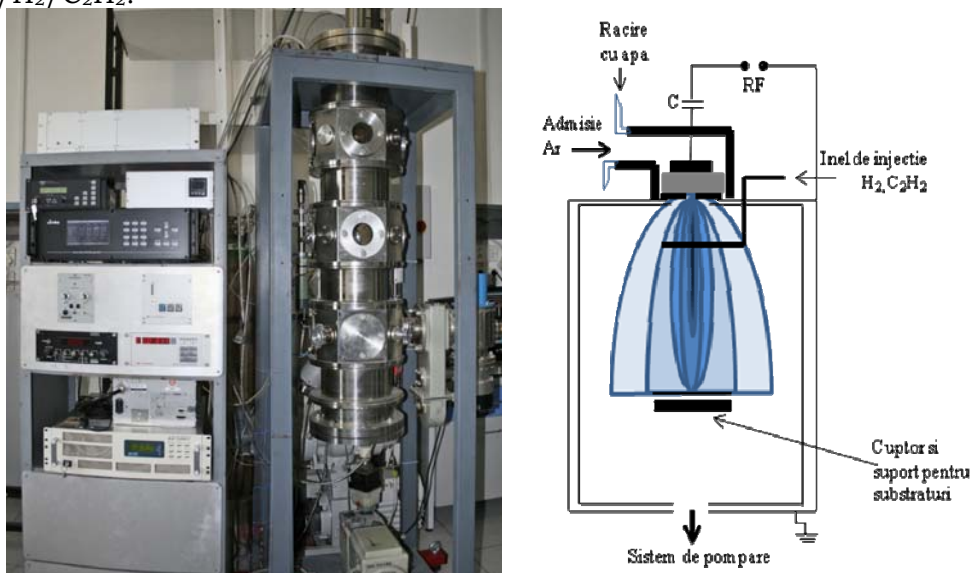
Factorii importanți ce contribuie la creșterea materialului carbonic nanostructurat și care influențează dimensiunile (lungimi/înălțimi/grosimi, orientare, formă, densitate superficială) acestora trebuie controlați pe parcursul procesului de creștere. Acești factori sunt:

1. Raportul amestecului de gaze injectate (precursor/gaz activ). Rolul principal al acestor gaze este de formare a speciilor carbonice precursore creșterii nanostructurilor bi-dimensionale, corodare a fazei amorfe, de stopare a formării de carbon amorf pe parcursul procesului de sinteză și de orientare a creșterii nanostructurilor într-o anumită direcție [Wu *et al.*, 2004];
2. Presiunea de lucru are, de asemenea, o importanță deosebită asupra morfologiei și proprietăților pereților nanometrici de carbon, întrucât aceasta influențează atât drumul liber mediu al speciilor, cât și energia acestora, respectiv densitatea lor [Vizireanu *et al.*, 2011];
3. Natura și dimensiunea metalului catalizator (Ni, Fe, Co). Particulele catalizatoare reprezintă punctul de pornire al materialului carbonic și de dimensiunile lor depind diametrul și tipul nanostructurilor [Vizireanu *et al.*, 2006]. De remarcat este faptul că am obținut de asemenea, sintetizarea cu succes a pereților nanometrici de carbon prin depunere chimică din fază de vapori asistată de plasmă în absența materialului metalic catalitic;

4. Temperatura de creștere, valoarea acesteia fiind cuprinsă între 400-800 °C. Temperatura substratului este un alt parametru cheie în sinteza de astfel de materiale [Vizireanu *et al.*, 2007; Vizireanu *et al.*, 2009];
5. Distanța măsurată de la punctul de injecție la substrat are de asemenea o mare importanță asupra morfologiei și proprietăților materialului, întrucât plasma este în expansiune și prezintă neomogenități importante de-a lungul axei de simetrie.

SISTEMUL EXPERIMENTAL ȘI PROCEDURA DE LUCRU

În *Figura I.2* este prezentată imaginea și diagrama sistemului experimental, folosit pentru sintetizarea pereților nanometrici de carbon, în jet de plasmă de radiofrecvență la presiune scăzută, generată în amestec de Ar/H₂/C₂H₂.



*Figura I.2: a) imagine și b) schița sistemului experimental utilizat în depunerea pereților nanometrici de carbon [Vizireanu *et al.*, 2008]*

Procedura standard de lucru, folosită la depunerea de materiale carbonice nanostructurate, este următoarea:

- primul pas constă într-un tratament termic (700 °C) într-un jet de plasmă de argon în care se introduce hidrogen (debit masic de Ar 1050 sccm, debit masic de H₂ 25 sccm, presiune de lucru $p \sim 1$ mbar, timp de 5 minute). Acest tratament are ca scop activarea legăturilor libere de la suprafața substratului, în vederea formării de centre de creștere;
- următorul pas constă în depunerea de material carbonic în prezența gazului activ (hidrogen), prin disocierea unei hidrocarburi gazoase (acetilena), la temperaturi ale substratului de 500-800 °C (raportul fluxurilor de gaze Ar/H₂/C₂H₂: 1050/25/1 sccm, $p \sim 1,1$ mbar, $T = 700$ °C, timp de depunere de 30 minute). La terminarea procesului de depunere, proba se răcește până la temperatura camerei în atmosferă de Ar.

Morfologia materialului depus a fost studiată prin microscopie electronică de baleiaj atât în vedere frontală cât și laterală, rezultatele fiind prezentate în *Figura I.4*.

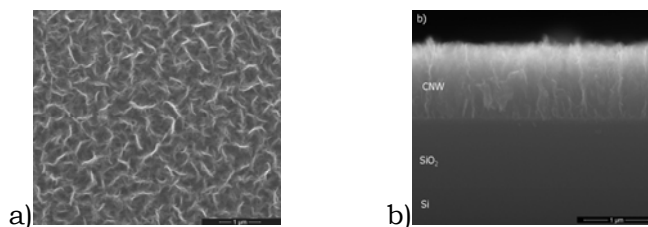


Figura I.4: a) morfologia nanowall-urilor de carbon depuse în condiții standard și b) imagine SEM în secțiune transversală a CNW crescute în condiții standard

Lucrarea de față urmărește stabilirea unor corelații între parametrii experimentali ce influențează caracteristicile plasmei, cum ar fi debitul masic de argon, presiunea de lucru în timpul procesului de sinteză, respectiv distanța măsurată de la punctul de injecție al precursorului, parametrii plasmei (densități ionice și electronice, temperaturi electronice, de rotație și vibrație a speciilor moleculare) și caracteristicile morfo-structurale ale materialului carbonic obținut. Pentru realizarea acestui scop, am realizat experimente de sinteză și respectiv de diagnostică a plasmei în care am variat pe rând fiecare dintre acești parametri, menținând ceilalți parametri constanți.

INFLUENȚA DEBITULUI MASIC DE ARGON

Dependența morfologiei filmelor nanostructurate de fluxul de argon este prezentată în *Figura I.8*.

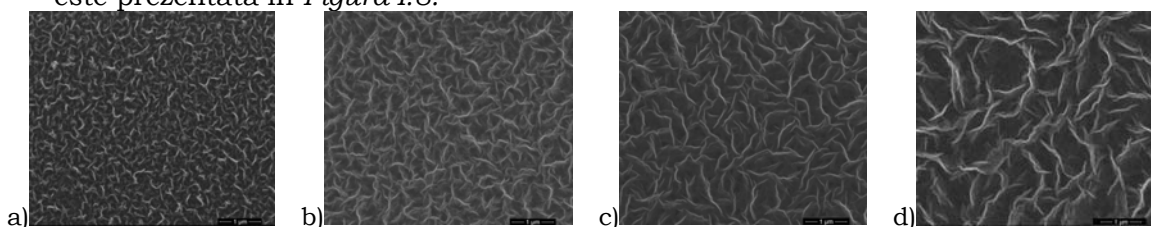


Figura I.8: Morfologia nanostructurilor de carbon sintetizate în jet de plasmă la 300 W, 700 °C dar la diferite rapoarte de debite masice de Ar/H₂/C₂H₂: a) 375/25/1 sccm; b) 715/25/1 sccm; c) 1050/25/1 sccm; d) 1400/25/1 sccm

Forma, distribuția, suprafața și mărimea nanostructurilor s-a schimbat evoluând de la nanowall-uri de mărimi reduse, dar de densitate mare (*Figura I.8a*), la structuri largi răspândite ca pachete lamelare nanostructurate (*Figura I.8 d*). Structurile din *Figura I.8d*) sunt bine separate, având suprafață extinsă și muchii ascuțite. Schimbarea morfologiei cu debitul masic de argon este una continuă, amestecuri de morfologii putând fi întâlnite la debite masice intermediare.

INFLUENȚA PRESIUNII DE LUCRU

În *Figura I.9* sunt prezentate morfologiile nanowall-urilor de carbon obținute la o presiune joasă (a), respectiv presiune ridicată (b, c) raportate la presiunea folosită în condiții standard de lucru, situație exemplificată la începutul capitolului.

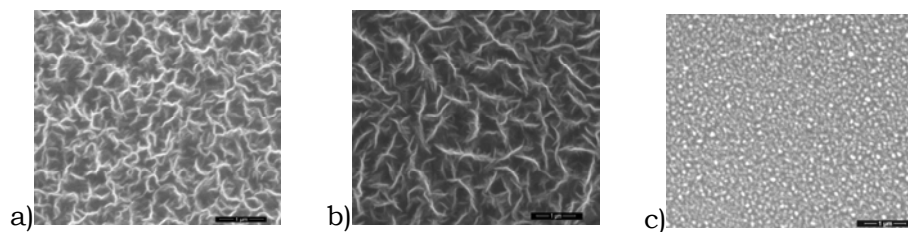


Figura I.9: Imagini SEM ale nanowall-urilor de carbon sintetizate la diferite presiuni de lucru, dar păstrând ceilalți parametri constanți: a) 0.6 mbar, b) 2 mbar, c) 10 mbar

În ambele cazuri (a și b, c) pot fi observate modificări morfologice ale filmului depus. Astfel, la o presiune de 0.6 mbar se obține creșterea nanowall-urilor de carbon, dar lungimea individuală a CNW-urilor scade până la aproximativ $0.2 \mu\text{m}$, în timp ce densitatea lor crește. La presiune mai mare, 2 mbar, se obțin pereți nanometrici de carbon, cu lungimi de $1.5 \mu\text{m}$, dar densitate mică. Crescând și mai mult presiunea (10 mbar sau mai sus), nu mai poate fi observată sinteza CNW, în schimb pot fi observate structuri de tip picături de carbon sau o creștere incipientă a nanofibrelor de carbon (Figura I.9 c)).

INFLUENȚA DISTANȚEI PUNCT DE INECȚIE-SUBSTRAT

În cazul studierii influenței poziției substratului față de zona de generare a radicalilor carbonici (zona de inecție a precursorului în jetul de plasmă) în formarea nanostructurilor carbonice bidimensionale, imaginile obținute pot fi observate în Figura I.10:

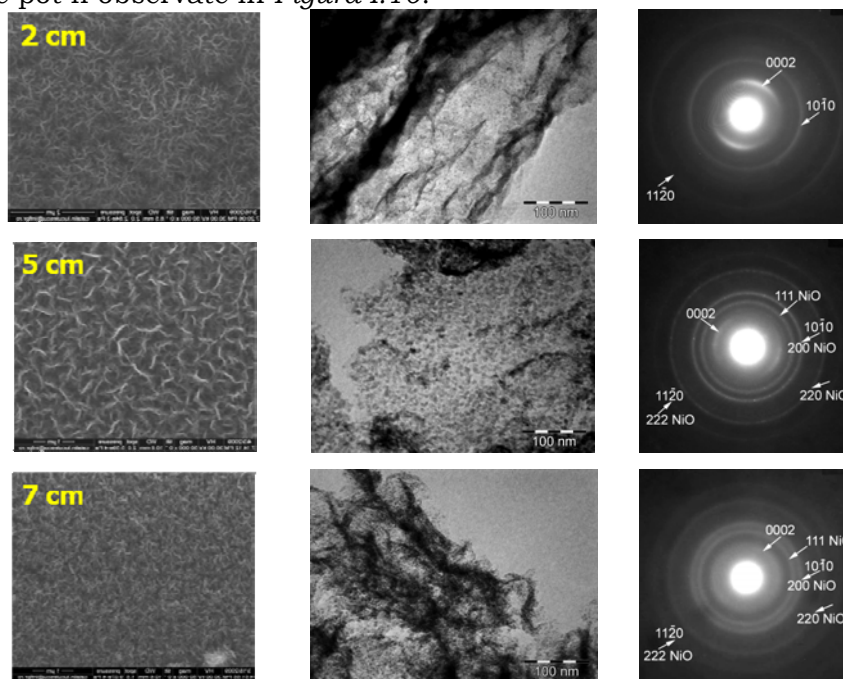


Figura I.10: Imagini a) SEM, b) TEM, c) SAED ale nanopereților de carbon sintetizați la distanțe diferite ale substratului față de punctul de inecție, păstrând ceilalți parametri constanți

După cum se poate observa din Figura I.10, s-au obținut nanostructuri carbonice de tipul pereților nanometrici de carbon, de diferite forme și dimensiuni, în funcție de distanța la care a avut loc procesul de sinteză. Din imagini se observă că la distanța de 5 cm nanowall-urile de carbon au o

densitate mică, sunt bine separate unele de celelalte, au lungimi și grosimi mari și prezintă domenii grafitice mari, dar sunt mai puțin ordonate după o direcție preferențială. La 2 cm se observă o densitate mai mare de nanopereți, cu lungimii medii și grosimi mici, puternic ordonate de-alungul unei direcții preferențiale, în timp ce la distanța de 7 cm, nanopereții carbonici au lungimi mici, dar grosimi mari și sunt formați din domenii grafenice mici, fără o orientare preferențială.

CONCLUZII

Au fost elaborate probe de tip material carbonic nanostructurat bi-dimensional din jet de plasmă de radiofrecvență la presiune joasă generată în argon, în care s-a introdus printr-un inel de injecție acetilenă, cu rol de precursor. S-a dovedit că materialul este constituit din pereți de carbon nanometrici grafitici, cu dimensiuni: grosimi 10-50 nm, lungimi și lățimi în domeniul 0.4 - 2 μm .

Am studiat proprietățile materialelor carbonice în funcție de: debitul masic de argon, presiunea de lucru în timpul procesului de depunere, distanța punct de injecție – substrat.

S-a ajuns la concluzia că pentru obținerea de nanostructuri carbonice debitul masic al gazului purtător, în care este generată plasma, are un rol foarte mare. La debite masice mici de Ar (100-300 sccm) sunt obținute structuri de tip acicular (tip nanotub, nanofibră de carbon), la fluxuri de peste 1000 sccm de Ar structurile sunt lamelare, bidimensionale de tip pereți nanometrici de carbon, bine separate unele de celelalte.

Un rol important în creșterea pereților nanometrici de carbon îl are, de asemenea, presiunea din camera de reacție în timpul procesului de sinteză. Astfel, la presiuni joase (0.6 mbar) se pot observa nanostructuri de tipul nanowall-uri de carbon definite, dar de dimensiuni mici și densitate mare, în timp ce la presiuni mari (10 mbar) nu se mai realizează sinteza de nanostructuri carbonice bidimensionale.

Distanța măsurată de la punctul de injecție până la substrat este de asemenea importantă în creșterea pereților nanometrici de carbon. Astfel, în domeniul distanțelor 2-7 cm, au fost obținute formațiuni de tip nanowall-uri de carbon având diferite mărimi și densități. La distanțe mici, lungimea CNW este de aproximativ 0.5-1 μm , grosimi de aproximativ 30 nm și densități ridicate comparativ cu densitățile nanowall-urilor depuse la distanțe mari. La distanțe mai mari, densitatea CNW scade, iar lungimea lor este mică, de aproximativ 0.25 μm .

CAPITOLUL II

APLICAREA SPECTROSCOPIEI OPTICE DE EMISIE PENTRU CARACTERIZAREA SPECIILOR DIN JETUL DE PLASMĂ GENERATĂ ÎN Ar/H₂/C₂H₂

Spectrul de emisie al unui element sau compus chimic reprezintă măsurarea intensității funcție de lungimea de undă sau frecvența. Un spectru tipic optic de emisie este compus din linii, intervale de lungimi de undă (ale frecvențelor) arată o intensitate semnificativ diferită de zero, sau background-ul radiației. Aceste linii sunt caracterizate de forma: cum variază intensitatea cu frecvența (lungimea de undă) și “intensitatea generală”, care este în general exprimată ca “peak” sau maxim. Dacă considerăm un spectru de emisie atomic, liniile sunt date de tranzițiile atomice, ce emit fotoni cu o anumită energie. Fiecare linie observată poate fi cauzată de una sau mai multe tranziții ce generează fotoni cu energii similare, ce nu pot fi distinse de spectrometrul folosit în experiment.

Jeturile de plasmă de radiofrecvență reprezintă surse de plasmă cu răspândire largă, folosite pentru sinteza materialelor, precum nanostructuri carbonice [Malesevic et al., 2007] sau pentru modificarea suprafețelor [Ionita et al., 2009]. Cunoașterea proprietăților locale ale plasmei este importantă pentru înțelegerea mecanismului de creștere. Tehnica de spectroscopie optică de emisie furnizează informații asupra speciilor emisivă, precum atomii, speciile moleculare, radicalii formați datorită decompoziției precursorului și reacțiilor chimice între speciile din plasmă.

În *Figura II.2* este prezentată diagrama sistemului experimental folosit la investigarea plasmei utilizate la depunerea pereților nanometrici de carbon.

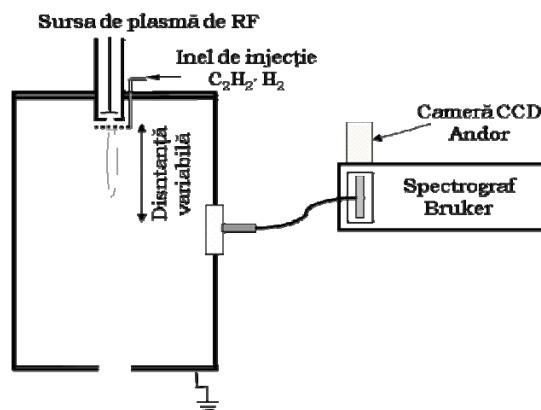


Figura II.2: Diagrama sistemului experimental

DEPENDENȚA EMISIEI SPECTRALE A PLASMEI DE PARAMETRII DE LUCRU

Un spectru de emisie tipic obținut dintr-un jet de plasmă de argon în care se introduce hidrogen și acetilenă (Ar/H₂/C₂H₂=1050/25/1 sccm) la o distanță de 5 cm de la punctul de injecție, presiune de lucru $p=1.1$ mbar, putere de radiofrecvență introdusă în descărcare $P_{RF}=300$ W, este prezentat în *Figura II.3*.

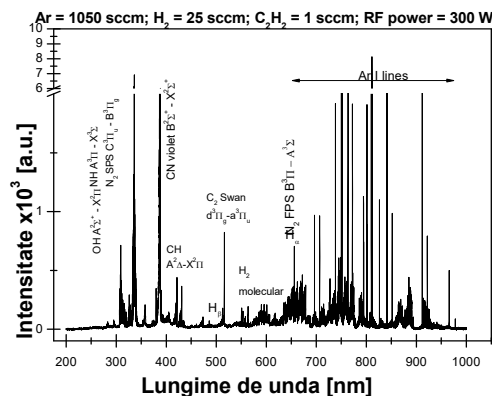


Figura II.3: Spectru de emisie tipic pentru jetul de plasmă în condiții standard

Cele mai importante semnale într-un spectru OES tipic provin de la radicalii moleculari C_2 ($d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$, $\Delta v=0$, 516.5 nm), CH ($A^2\Delta - X^2\Pi$, $\Delta v=0$, 431.4 nm), OH ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$, 308 nm) (prin intermediul benzilor sistemelor lor spectrale), CN violet ($B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$), NH ($A^3\Pi - X^3\Sigma$), moleculele N_2 (First Positive System $B^3\Pi - A^3\Sigma$ și Second Positive System $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$) și de la atomii de H și Ar (696.5 nm). Identificarea benzilor moleculare în spectre a fost realizată folosind referința [Pearse et al., 1976], iar pentru liniile atomice s-au folosit bazele de date spectrale precum NIST (The National Institute of Standards and Technology atomic spectra database) și Kurucz. Benzile N_2 , emisia radicalilor CN și OH pot fi explicate prin prezența în mediul de sinteză a urmelor de aer și vaporilor de apă, datorită vidului grosolan și/sau impurităților gazoase prezente în gazele de admisie.

Temperaturile de rotație și vibrație au fost determinate prin simularea numerică a benzilor rotaționale moleculare ale radicalului C_2 și prin compararea acestor rezultate cu spectrele experimentale. Simulările spectrelor OES au fost realizate în colaborare cu profesorul M. Băzăvan, Facultatea de Fizică, Universitatea din București.

INFLUENȚA DEBITULUI MASIC DE ARGON

Prin compararea spectrelor înregistrate pentru diferite debite masice de Ar, se poate observa faptul că odată cu creșterea debitului masic de argon, care este excitat și ionizat în sursa de plasmă și apoi transportat în zona de injecție a gazelor active și precursor, crește și intensitatea liniilor spectrale. Acest fapt dugează o disociere crescută odată cu creșterea fluxului de gaz purtător și generarea mai multor specii carbonice emisivă.

Atât temperatura de vibrație, cât și cea de rotație prezintă un tendință descendentă cu creșterea debitului masic de argon, echivalentă cu răcirea gazului în apropierea substratului de la valori în echilibru cu temperatura setată a substratului (973 K) până la aproximativ 700 K. Comportamentul temperaturii de vibrație sugerează că moleculele de C_2 se află pe nivele vibraționale mai scăzute, deci mai departe de pragul de disociere.

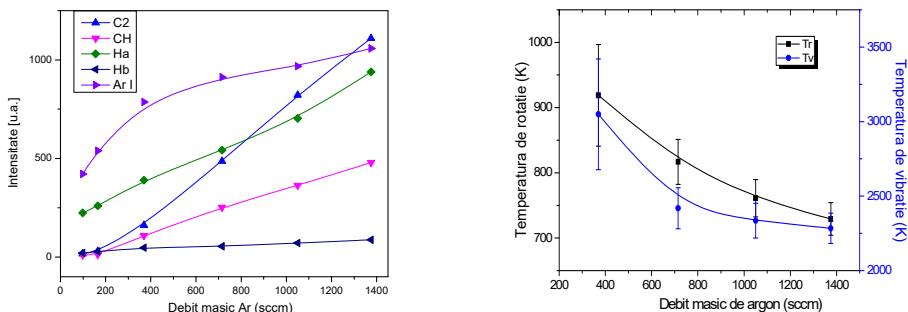


Figura II.7: a) Dependența intensității speciilor emise funcție de debitul masic de argon introdus în descărcare și b) temperaturile de rotație și vibrație funcție de debitul masic de argon

INFLUENȚA PRESIUNII DE LUCRU

Pe parcursul acestui set de măsurători am urmărit influența presiunii de lucru asupra intensității speciilor emise din plasmă. În cadrul experimentelor am variat presiunea din camera de reacție în domeniul 0.65-2 mbar, păstrând ceilalți parametri experimentali constanți ($\text{Ar}/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2=1050/25/1$ sccm, $d=5$ cm, $P_{\text{RF}}=300$ W). După cum se poate observa și din Figura II.9a), există o tendință descendentă pentru toate speciile emise. De menționat faptul că în apropierea presiunii de 1.1 mbar, presiune la care se obțin pereți nanometrici de carbon de bună calitate, intensitățile tuturor speciilor prezintă un minim local. Acest aspect se observă mai bine în Figura II.9b), unde este prezentată dependența de presiune a raportului dintre intensitatea locală a C₂, CH, H și intensitatea liniei argonului.

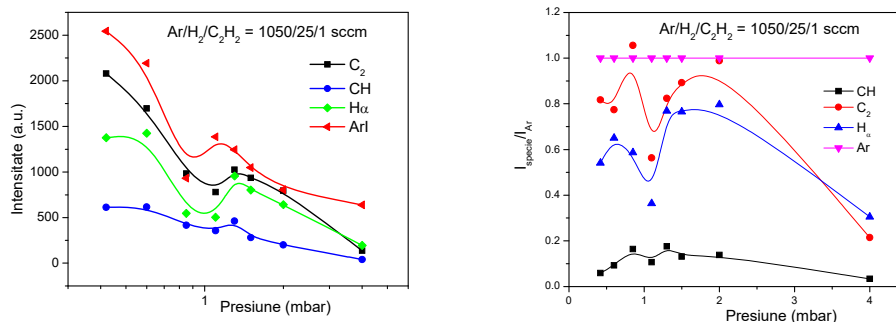


Figura II.9: a) Dependența intensității speciilor emise și b) dependența raportului dintre intensitățile locale ale C₂, CH, H și intensitatea locală a liniei Ar funcție de presiunea de lucru din reactor

INFLUENȚA DISTANȚEI PUNCT DE INJECTIE - SUBSTRAT

După cum se poate observa și din Figura II.11, există o tendință descendentă pentru toate speciile, cu excepția regiunii de la 5 cm, unde se observă o creștere a emisiei de radicali. Trebuie reamintit că această distanță corespunde celei pentru care se obțin pereți nanometrici de o bună calitate.

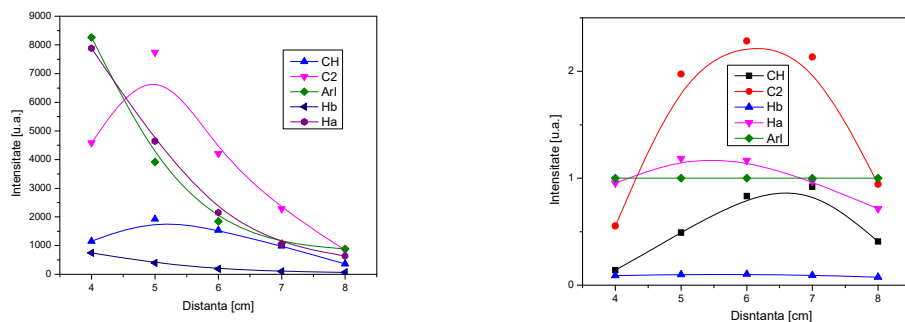


Figura II.11: a) Dependența de distanță a intensităților de emisie a speciilor C_2 , CH, H și Ar și b) dependența de poziție a raportului intensităților liniilor C_2 , CH, H și intensitatea liniei Ar

CONCLUZII

Am realizat investigații prin spectroscopie optică de emisie urmărind influența parametrilor experimentali (debit masic de argon, presiune de lucru, distanță injecție-substrat) asupra emisieii semnalelor provenite de la speciile din plasmă considerate a fi importante în procesele de sinteză a nanowall-urilor de carbon.

În urma investigațiilor realizate prin spectroscopie optică de emisie am observat prezența radicalilor carbonici C_2 , CH și a atomilor de H în spectrele optice de emisie.

Au fost determinate temperaturile de rotație/vibrație prin simularea numerică a benzilor rotaționale moleculare aparținând C_2 și prin compararea acestor rezultate cu spectrele experimentale. S-a observat faptul că temperatura plasmei este similară temperaturii substratului.

CAPITOLUL III

UTILIZAREA TEHNICII SONDEI LANGMUIR PENTRU CARACTERIZAREA POPULAȚIILOR DE ELECTRONI ȘI IONI DIN JETUL DE PLASMĂ

Literatura de specialitate cu privire la măsurătorile de sondă Langmuir conține numeroase referințe [Chhowalla et al., 2001; Sato et al., 2006]. Dintre metodele de contact pentru diagnosticarea plasmei, sondele electrice sunt cel mai puțin costisitoare și totuși cele mai rapide și de încredere instrumente de diagnosticare, furnizând valori ale parametrilor plasmei, precum potențialul flotant V_f și cel al plasmei V_p , temperatura electronilor T_e , densitățile de electroni n_e și ioni n_i precum și funcțiile de distribuție (EDF) ale particulelor încărcate (electroni, ioni), ceea ce conduce la o înregistrare directă a fluxurilor de particule [Popov et al., 2006].

Sonda Langmuir folosită în cadrul tezei de doctorat face parte dintr-un sistem Hiden Analytical Limited's ESPION Advanced Langmuir Probe. Acest sistem asigură o metodă ușoară pentru analiza caracteristicii electrice a plasmei. Un sistem complet cu sondă fixă constă dintr-o unitate de interfațare (EPIU – ESPION Probe Interface Unit), o sondă răcită cu gaz, compensată electrostatic în radio-frecvență și cabluri de conectare (vezi Figura III.1). Sistemul este operat prin intermediul unui calculator ce rulează aplicația Hiden Analytical Limited's ESPsoft, sub sistemul de operare Windows XP. Aplicația ESPsoft permite editarea parametrilor achiziționați și stocarea lor ca fișiere. Aceștia pot fi selectați și folosiți pentru achiziția de date; datele rezultate pot fi apoi analizate automat sau manual pentru a obține rapoarte grafice sau sub formă de text.

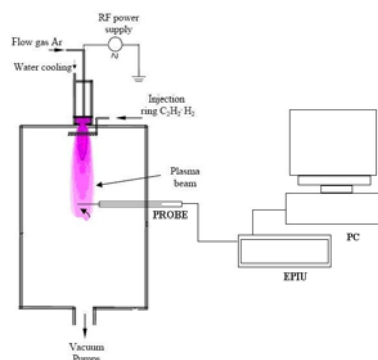


Figura III.1: Sistem de analiză ESP cu sondă fixă

INFLUENȚA AMESTECULUI DE GAZE

Într-o primă fază a experimentelor, am analizat influența diferitelor gaze asupra evoluției caracteristicii volt-amperice și a funcției de distribuție și de asemenea, asupra parametrilor plasmei. Introducerea hidrogenului și acetilenei în plasma de argon complică considerabil caracteristica volt-amperică.

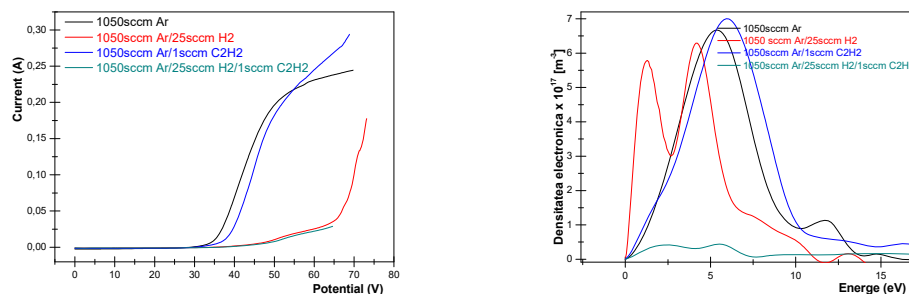


Figura III.5: a) Caracteristica volt-amperică și b) funcția de distribuție normalizată a energiilor electronilor pentru diferite amestecuri de gaze (Ar, Ar/H₂, Ar/C₂H₂, Ar/H₂/C₂H₂)

Investigarea plasmei în argon pur duce la o caracteristică volt-amperică clasică. Introducerea în descărcare a H_2 și C_2H_2 complică substanțial caracteristica. În cazul argonului pur, funcția de distribuție a populației electronice prezintă un maxim la 5.29 eV. La introducerea hidrogenului în plasma de argon se observă apariția a două maxime pronunțate în funcția de distribuție, ale căror maxime sunt deplasate spre energii mai mici, respectiv la 1.29 eV și 4.21 eV. Introducerea acetilenei în plasma de argon conduce la o deplasare a maximumului spre energii mai mari față de cazul amestecului Ar/ H_2 , respectiv 5.97 eV și o îngustare a funcției de distribuție. În cazul amestecului Ar/ H_2/C_2H_2 funcția de distribuție prezintă de asemenea două maxime pronunțate la 2.38 eV, respectiv 5.48 eV.

INFLUENȚA DEBITULUI MASIC DE ARGON

Am urmărit influența debitului masic de argon asupra parametrilor plasmei, în prezența gazelor activ și precursor în descărcare ($H_2/C_2H_2=25/1$ sccm).

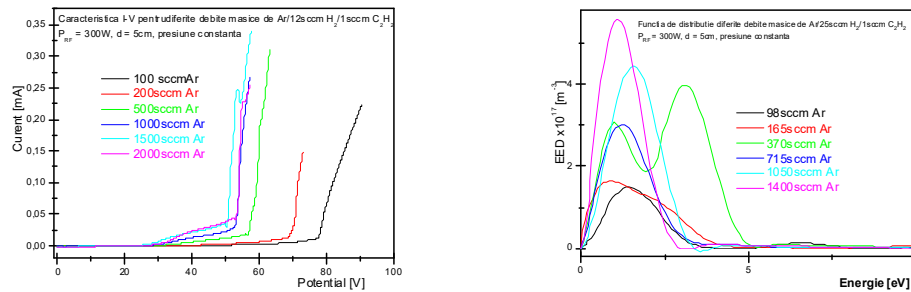


Figura III.7: a) Caracteristica volt-amperică și b) funcțiile de distribuție normale a energiilor electronilor pentru diferite fluxuri de argon ($d = 5$ cm, $P_{RF} = 300$ W)

După cum se poate observa și în Figura III.7, există două populații electronice cu temperaturi diferite. De asemenea, se observă o deplasare a maximumului funcției de distribuție electronice către energii mari cu creșterea fluxului și o funcție de distribuție mai largă la debite masice mari. Potențialul plasmei prezintă o tendință descendentă în raport cu debitul de argon injectat în descărcare, prezentând un minim în jurul valorii de 1050 sccm, valoare pentru care densitatea de ioni în plasmă este maximă (nu este reprezentată aici). De asemenea, se poate observa o tendință descrescătoare în cazul temperaturii electronice, cu un minim corespunzător unui debit masic de argon de 1050 sccm. Densitățile electronice a ambelor populații electronice prezintă un maxim localizat în dreptul valorii debitului masic pentru care se obțin CNW-uri de calitate superioară (1050 sccm).

INFLUENȚA DISTANȚEI INEL DE INECȚIE - SUBSTRAT

Prin acest set de măsurători am urmărit influența distanței duză – sondă, asupra caracteristicii volt-amperice. Experimentele au fost realizate în aceleași condiții de debite masice de gaze (1050 sccm Ar/25 sccm H_2 /1 sccm C_2H_2), presiune (1 mbar), putere de radiofrecvență (300 W), dar la diferite distanțe față de punctul de injecție al precursorilor, în domeniul 4 - 8 cm.

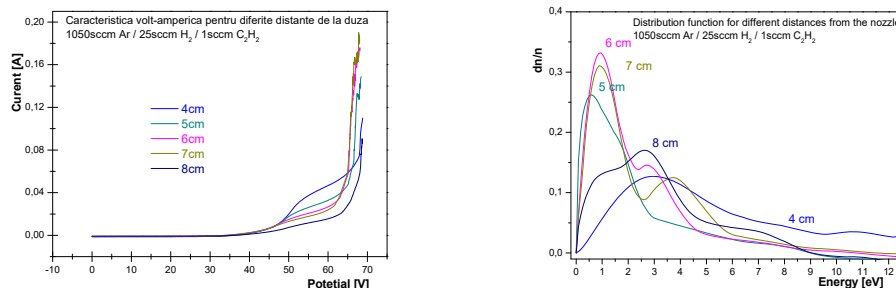


Figura III.11: a) caracteristica volt-amperică și b) funcția de distribuție normală a energiei electronilor pentru diferite distanțe substrat – punct de injecție

Pentru această compoziție a plasmei este specifică o distribuție electronică cu două populații de electroni. Funcțiile de distribuție corespunzătoare celor două populații de electroni își deplasează maximumul în dependență cu poziția. Particularitatea rezultatelor constă în faptul că pentru ambele populații electronice, valorile acestor maxime sunt cele mai mici în jurul distanței de 5 cm. Acest lucru se corelează cu aspectul spectrelor de emisie corespunzătoare, deoarece scăderea temperaturii electronice defavorizează excitarea speciilor cu nivele energetice mari, în timp ce permite excitarea benzilor moleculare (C_2 , CH), ce au nivele energetice mai scăzute.

CONCLUZII

Au fost realizate măsurători electrice pe o plasmă de postdescărcare RF generată la presiune joasă. Plasma a fost generată în diferite amestecuri de gaze, gazul purtător fiind argonul. Au fost investigate caracteristicile volt-amperice pentru plasmă generate la debite masice de argon diferite, în domeniul 100 – 1400 sccm și la diferite distanțe punct de injecție – substrat, între 4 – 8 cm.

Parametrii determinați prin procesarea caracteristicilor volt-amperice au fost: energiile electronilor, temperaturile electronice, funcțiile de distribuție după energii, densitățile electronilor și potențialul plasmei.

Funcțiile de distribuție ale electronilor prezintă două maxime corespunzătoare existenței a două populații electronice, respectiv electroni lenți și electroni rapizi. Pozițiile maximelor depind de parametrii experimentali folosiți. Pentru valorile parametrilor experimentali de debit masic de argon și distanță față de punctul de injecție pentru care se sintetizează CNW-uri de calitate superioară, temperaturile electronilor caracteristice ambelor populații prezintă valori minime, asociate cu valori maxime ale densităților de electroni.

CAPITOLUL IV

APLICAREA SPECTROMETRIEI DE MASĂ LA CARACTERIZAREA JETULUI DE PLASMĂ GENERAT ÎN Ar/H₂/C₂H₂

Spectrometria de masă reprezintă o tehnică analitică de măsurare a raportului masă-sarcină (m/Q) a particulelor încărcate [Sparkman, 2000]. Este folosită pentru determinarea maselor particulelor, pentru determinarea compoziției chimice a unei probe sau molecule. Spectrometria de masă funcționează prin ionizarea compușilor chimici pentru generarea moleculelor încărcate sau fragmentelor moleculare și măsurarea raportului lor masă-sarcină. Pentru a măsura caracteristicile moleculelor, spectrometrul de masă le convertește în ioni, astfel încât pot fi transportate și manipulate de câmpurile electrice și magnetice externe. Datorită faptului că ionii sunt foarte reactivi și au timp de viață scurt, formarea și manipularea lor trebuie să aibe loc în vid (presiuni de ordinul 10^{-6} - 10^{-8} mbar).

În cadrul unei măsurători standard, ionizarea este realizată cu ajutorul unei flux de electroni cu energii mari și separarea ionilor este obținută prin accelerarea și concentrarea ionilor într-o rază, ce este apoi curbată de un câmp magnetic extern. Apoi, ionii sunt detectați electronic și informația obținută este depozitată și analizată de calculator.

DEPENDENȚA COMPOZIȚIEI CHIMICE A PLASMEI DE PARAMETRII DE LUCRU

În ceea ce privește măsurătorile de spectrometrie de masă, acestea au fost realizate într-un alt sistem experimental decât măsurătorile de sonde Langmuir, respectiv spectroscopie de emisie. Raportul fluxurilor de gaze a fost Ar/H₂/C₂H₂ = 1050/25/1 sccm, la o presiune totală de 1 mbar, la 5 cm distanță de punctul de injecție. Sinteza de nanowall-uri de carbon a fost de asemenea demonstrată pentru aceste condiții.

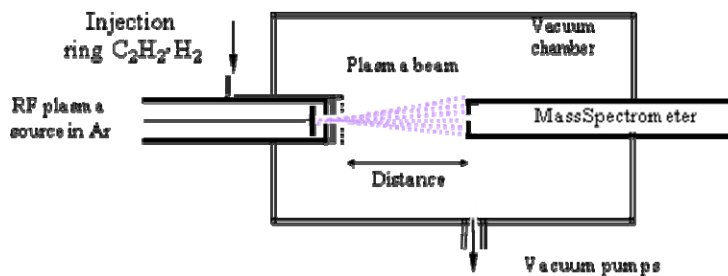


Figura IV.2: diagrama sistemului experimental în care au avut loc măsurătorile de spectrometrie de masă

Într-o primă fază am realizat măsurători de spectrometrie de masă în condiții standard de depunere a pereților nanometrici de carbon. Sistemul permite decelarea energetică a speciilor ionice cu o rezoluție de 0.05 eV, într-un interval energetic de până la 1kV. În acest context, au fost realizate simultan măsurători de masă în intervalul 1-100 a.m.u. și măsurători energetice pentru fiecare masă în intervalul energetic 1-100 eV. Întrucât semnalul în zonele corespunzătoare argonului simplu și dublu ionizat (20, 40 a.m.u) avea valori mai mari decât cele permise pe detector, aceste zone au fost excluse din măsurători.

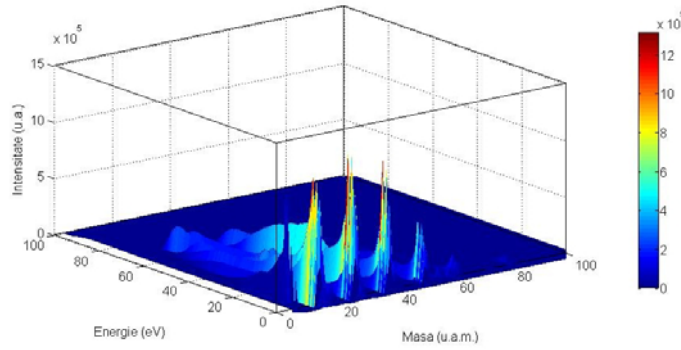


Figura IV.3: Reprezentare tridimensională în coordonate masă-energie-intensitate a ionilor din plasmă în condiții standard

În Figura IV.4 sunt prezentate două secțiuni pe axa energetică, echivalent a două spectre de masă, corespunzătoare energiilor de 0.4 eV și respectiv 53.4 eV, utilizând aceeași dimensionare a scalei intensității.

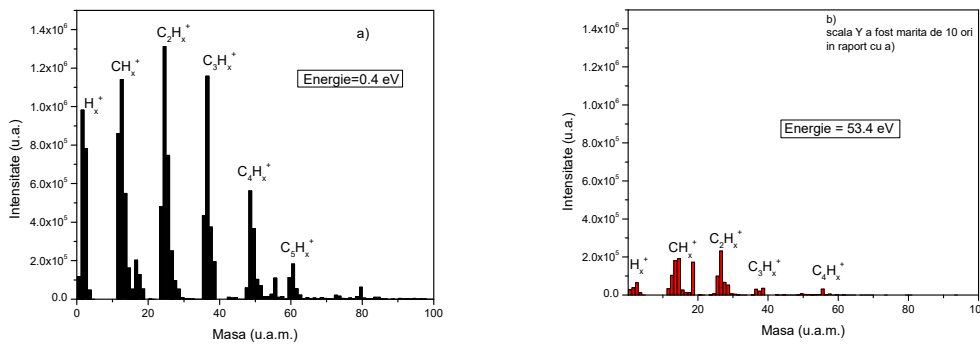


Figura IV.4: Spectrele de masă ale speciilor ionice prezente în plasmă pentru a) energie mică și b) energie mare

Ionii principali pot fi grupați în trei categorii: asociați hidrogenului (H^+ , H_3^+), asociați argonului (semnal excedentar) și carbonului (C^+H_x , $C_2H_x^+$, $C_3H_x^+$, $C_4H_x^+$, etc). Acești ioni au abundență diferită la valori energetice diferite, iar clusterii carbonici de masă mare dispar la energii mari. Cea mai importantă caracteristică a spectrului este prezența clusterelor hidrocarbonice $C_nH_x^+$, ($x=1,2,3$) cu număr crescător de atomi de carbon.

Pentru cazul secționării pe axa masei, se obțin distribuțiile energetice ale fiecărei mase investigate. Pentru ilustrare, au fost prezentate în Figura IV.5, spectrele energetice ale ionului de hidrogen H_3^+ și clusterului carbonic C_3H^+ .

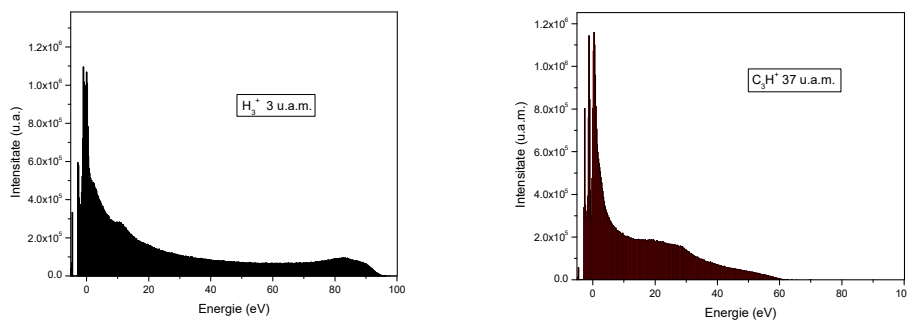


Figura IV.5: Spectrele de masă pentru speciile din plasmă pentru două mase diferite

INFLUENȚA DEBITULUI MASIC DE ARGON

În spectrele energetice se observă că distribuția după energie a ionilor de acetilenă prezintă o deplasare către energii mai mari cu creșterea debitului masic de argon; pe de altă parte, integrala distribuției energetice relevă prezența unui maxim la 715 sccm argon, datorat în special speciilor cu energii mai mici.

Dacă se analizează spectrele de masă corespunzătoare maximului de energie al ionului de acetilenă pentru un flux de 715 sccm, se observă că majoritatea speciilor au abundență maximă în jurul acestei valori de flux. O analiză a spectrelor de masă înregistrate la energii mai mari ar releva o dependență proporțională a speciilor de debitul masic de argon. Întrucât, calitatea nanowall-urilor crește de asemenea cu creșterea debitului masic de argon, rezultă că în procesul de sinteză au o importanță sporită ionii cu energii mai mari, probabil din cauza unui transfer energetic favorabil de la ionii de argon către cei de acetilenă.

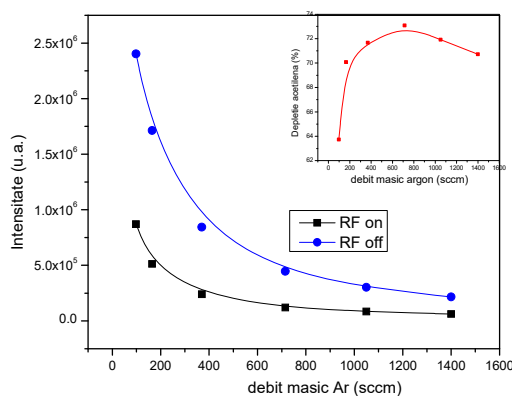


Figura IV.9: Depleția acetilenei în raport cu debitul masic de argon

După cum se poate observa și în figură, atât în cazul în care nu avem plasmă, cât și în cazul în care se aplică o putere de radiofrecvență de 300W în descărcare, intensitatea acetilenei are o tendință descendentă în raport cu debitul masic de argon. În imaginea din medalion se poate observa faptul că depleția acetilenei are loc chiar de la debite masice mici, prezintă o creștere bruscă până în jurul valorii de 1050 sccm Ar, unde atinge o valoare de aproximativ 73%, după care prezintă o scădere lentă, în cazul debitelor mari de gaz.

INFLUENȚA PRESIUNII DE LUCRU

În acest caz, distribuția energetică a acetilenei este asemănătoare pentru toate presiunile de lucru, extinzându-se până la valori de aproximativ 60-70 eV, dar integrala acestora relevă un maxim în jurul presiunii de 1.1 mbar.

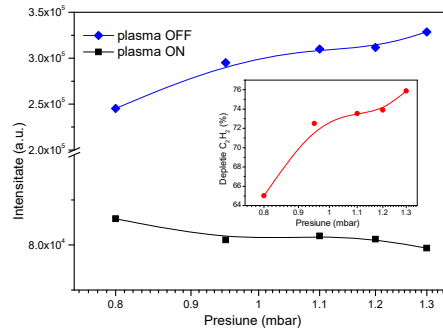


Figura IV.11: Depleția acetilenei în raport cu presiunea de lucru

După cum se poate observa și în Figura IV.11, intensitatea acetilenei are un trend ascendent în cazul absenței plasmei, respectiv descendent în cazul prezenței acesteia. În imaginea din medalion se poate observa o creștere continuă a depleției acetilenei, din cauza existenței unui număr mai mare de ciocniri între particule la aceeași compoziție a amestecului de gaze.

INFLUENȚA DISTANȚEI PUNCT DE INECȚIE - SUBSTRAT

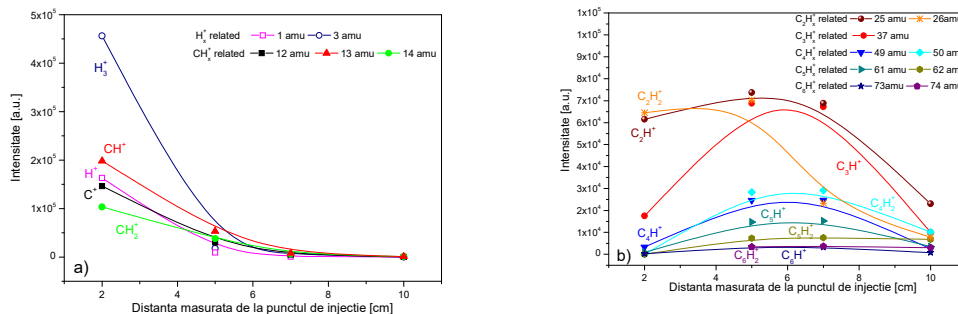


Figura IV.13: Dependenta a) ionilor și b) clusterilor ionici de distanța dintre punctul de inecție și vârful spectrometrului

După cum se poate vedea și din Figura IV.13b), densitățile clusterilor ionici $C_nH_x^+$ ($n \geq 2$, $x=1, 2, 3$) ating maximum în jurul distanței de 5 cm, unde se observă creșterea CNW-urilor de calitate superioară. Acest lucru contrastează comportamentului ionilor cu masă mică (H^+ , H_3^+ și CH_x^+), pentru care se observă o scădere monotonă (Figura IV.13a)). Este important de menționat faptul că distribuțiile după energie ale celor trei categorii de ioni sunt diferite, speciile cu cea mai mare energie la distanță mică de punctul de inecție fiind H^+ și ArH^+ .

CONCLUZII

Am realizat investigații prin spectrometrie de masă pentru o caracterizare a jetului de plasmă RF din punctul de vedere al conținutului de specii neutre și ionizate și a distribuțiilor lor după energii în apropierea substratului.

Astfel de măsurători au permis calcularea gradului de depleție al acetilenei în plasmă, dovedind un consum parțial al precursorului în toate condițiile experimentale investigate. Valorile optimele sintezei de CNW corespund unui consum de aproximativ 75% din precursor.

Am evidențiat prezența clusterilor ionici carbonici cu număr (par și impar) crescător de atomi de carbon ($n=8$). Formarea acestora este posibilă printr-o reacție de adiționare tip polimerizare în plasma alimentată de moleculele de acetilenă rămase nedisociate.

Distribuțiile energetice asociate ionilor de hidrogen, argon și al speciilor de carbon prezintă caracteristici diferite; în general, speciile de hidrogen au energiile cele mai mari, în timp ce clusterii ionici carbonici de masă mare au distribuții înguste, plasate către energii mici. Cu creșterea distanței față de sursa de plasmă, toți ionii, indiferent de masa acestora au energii mai mici (se termalizează).

CAPITOLUL V

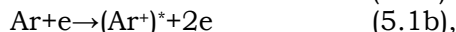
EVIDENȚIEREA PROCESELOR DIN PLASMA UTILIZATĂ LA SINTEZA DE NANOWALL-URI DE CARBON

Densitatea locală de specii într-o poziție dată în lungul curgerii este dată de două contribuții [Vizireanu *et al.*, 2010]: (i) de la speciile generate prin transferul de energie al ionilor și metastabililor de argon, transportate de gazul în curgere și (ii) de la speciile provenite din excitări prin ciocnirile electronice. Ambele contribuții conduc la descompunerea acetilenei și disocierea hidrogenului, obținându-se radicali ce apoi reacționează între ei.

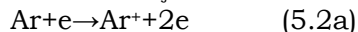
Speciile existente în plasmă includ electroni, ioni și metastabili de argon ($\text{Ar}^{+,m}$), ioni moleculari de acetilenă (C_2H_2^+), ioni și atomi de hidrogen (H^+ , H_2), clusteri hidrocarbonici de mase mari, rezultați în urma unor reacții de clusterizare ce au la bază ioni cu masă mică (CH_x^+ , C_2H_x^+).

PROCESE DE EXCITARE ȘI IONIZARE A ARGONULUI

Studiul excitării electronice a gazelor rare joacă un rol important în înțelegerea naturii proceselor de excitare a atomilor. Ionizarea și excitarea prin ciocniri electronice a atomului de argon are loc preponderent în zona descărcării în urma unor procese care au loc fie într-un singur pas, prin ciocnirea cu un electron rapid cu o energie mai mare decât pragul de excitare/ionizare al atomului de argon, după cum arată și ecuația umătoare:



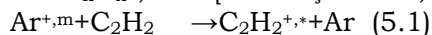
fie prin ionizarea și excitarea în doi pași:



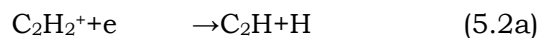
PRODUCEREA SPECIILOR CE CONDUC LA SINTEZA MATERIALELOR CARBONICE BI-DIMENSIONALE

Datorită faptului ca avem o descărcare sub formă de jet de plasmă, apare o desfășurare a concentrației speciilor, ce depinde de ratele de reacție și viteza de curgere a gazului. În apropierea punctului de injecție predomină procesele disociative, ce conduc la formarea radicalilor ionici și atomici cu mase mici. De-a lungul curgerii, procesele de polimerizare încep să devină importante și prin urmare crește concentrația de ioni cu mase mari, în timp ce speciile de alimentare încep să dispară. La distanțe mari, densitățile speciilor vor fi iarăși mici, ca urmare a consumării precursorului și celorlalte pierderi (prin difuzie, depunere pe pereții reactorului). Ca rezultat al acestor procese, concentrația clusterilor ionici de carbon va crește și după ce va atinge un maxim, va începe să scadă. De asemenea, speciile hidrogenate descreșc monoton în lungul curgerii.

Ionii și metastabilii de argon au suficientă energie pentru a disocia moleculele de acetilenă (C_2H_2), producând o serie de largă de specii hidrocarbonice, precum C_xH_y și C_xH_y^+ , cu $1 \leq x \leq 2$ și $1 \leq y \leq 2$, specii ce participă mai apoi la procese de recombinație ce conduc la producerea de clusteri ionici de carbon C_nH_x^+ , $n \geq 1$ [Janev și Reiter, 2004; Yasuda, 1985].



Prin ciocniri cu electroni cu energii mici, acetilena poate produce următoarele reacții:



[Vizireanu et al., 2010]

De asemenea, în plasmă sunt prezenți și electroni rapizi (după cum se poate observa în capitolul III - EEDF), cu energii mai mari decât pragul de ionizare al acetilenei (11.4 eV), fiind capabili să producă direct ioni prin ciocniri cu moleculele de acetilenă.



IPOTEZE ASUPRA MECANISMULUI DE SINTEZĂ

Materialul carbonic de tipul pereților nanometrici de carbon este obținut în apropierea maximului concentrației clusterilor ionici. Astfel, putem presupune că clusterii ionici C_nH_x ($n \geq 2$) stau la baza sintezei nanowall-urilor. Datorită comportării diferite a clusterilor carbonici și speciilor hidrogenate, raportul densităților acestora se întinde pe un domeniu larg de valori.

Creșterea unui material carbonic bi-dimensional de calitate bună la o distanță de 5 cm între substrat și punctul de injecție, arată că în această poziție sunt favorizate concentrația mare de specii constructive, energii ionice și conținutul de hidrogen pentru creșterea materialului cristalin simultan cu înlăturarea fazei amorfe a carbonului. Sintetizarea la distanțe mici a nanopereților de carbon de dimensiuni reduse, cu muchii ascuțite este corelată cu prezența ionilor cu energii mari, incluzând hidrogen, prezent în apropierea duzei. În schimb, la distanțe mari materialul pierde din trăsăturile cristaline, datorită predominării depunerii carbonului amorf.

CONCLUZII

Procesele fizico-chimice ce au loc în cazul jetului de plasmă de radiofrecvență în expansiune la presiune joasă, generat în argon și injectat cu hidrogen și acetilenă, prezintă un grad ridicat de complexitate.

Chimia plasmei este inițiată prin generarea speciilor de argon în spațiul interelectrodic, predominant prin ciocniri electronice, și se continuă în camera de depunere printr-o combinație de procese de ciocniri electronice și transfer energetic de la ionii și metastabilii lor de argon către gazul precursor și gazul activ injectate în apropierea duzei.

Suplimentar, am arătat, cu ajutorul datelor obținute din spectrometria de masă, că formarea clusterilor ionici de masă mare cu număr par sau impar de atomi de carbon se datorează unui lanț de polimerizare ionic susținut de moleculele de acetilenă nedisociate în plasmă. Putem presupune că acești clusteri formați reprezintă speciile ce conduc la creșterea pereților nanometrici de carbon.

Controlul calității materialului se poate realiza prin setarea unei presiuni de lucru propice producerii clusterilor în combinație cu utilizarea unui flux de gaz purtător și a unei distanțe optime care să asigure prezența acestora în vecinătatea substratului.

CONCLUZII GENERALE

✓ Am depus probe de tip material carbonic nanostructurat din jet de plasmă de radiofrecvență la presiune joasă generată în argon, în care s-a introdus printr-un inel de injecție acetilenă, cu rol de precursor, și hidrogen, cu rol de gaz activ. S-a dovedit că materialul este constituit din pereți de carbon grafitici de dimensiuni nanometrice, caracterizați din punct de vedere al dimensionalității de grosimi între 10-50 nm, lungimi în domeniul 0.4 - 2 μm și înălțimi dependente de timpul de sinteză (tipic peste 1 μm la 15 minute de depunere).

✓ Am arătat că există o plajă largă de valori ale parametrilor experimentali ce pot fi variați pe parcursul procesului de depunere, astfel încât să putem obține pereți nanometrici de carbon de calitate superioară (muchii ascuțite, raport arie/volum ridicat, bine definite și separate unele de celelalte).

✓ Am stabilit dependența caracteristicilor de material (lungime, grosime, densitate superficială de structuri carbonice) de parametrii experimentali (debit masic, presiune, distanță).

✓ Am realizat investigarea simultană, prin tehnici complementare, a speciilor din plasma de radiofrecvență în expansiune la presiune joasă, în amestecuri de Ar/H₂/C₂H₂, urmărind:

a) speciile cu timp scurt de viață (radiative) din spectroscopie optică de emisie;

b) speciile cu timp lung de viață (radicali, molecule atomice) prin spectrometrie de masă. Utilizarea spectrometriei de masă pentru speciile ionice este pentru prima oară raportată în literatură.

c) speciile încărcate (electroni, ioni) din măsurători de sonde Langmuir.

✓ În urma investigațiilor realizate prin spectroscopie optică de emisie am observat prezența radicalilor carbonici C₂, CH în spectrele optice de emisie.

✓ Am arătat că funcțiile de distribuție ale electronilor pot avea unul sau două maxime corespunzătoare existenței uneia sau a două populații electronice.

✓ Am stabilit că în mediul de creștere (plasmă în apropierea substratului) sunt prezenți clusteri ionici de carbon cu masă mare C_nH_x⁺ (n=1÷8, x=1÷3); emițând ipoteza că aceștia sunt precursori ai creșterii nanowall-urilor de carbon.

✓ Am evidențiat că, în plasma utilizată, desompunerea precursorului și procesele de excitare sunt rezultatul unui mecanism mixt cuprinzând procese de ciocnire electronică combinate cu cele de transfer energetic de la ionii și metastabilii argonului, creați în descărcare.

✓ Am stabilit o corelație între condițiile experimentale optime pentru obținerea CNW și parametrii plasmei: densitate mare a clusterilor ionici, o temperatură a gazului în jur de (773±50) K și o temperatură de vibrație de aproximativ (2300±100) K.

Referințe (listă selectată)

- Chhowalla M., Teo K.B.K., Ducati C., Rupesinghe N.L., Amaratunga G.A.J., Ferrari A.C., Roy D., Robertson J. and Milne W. I., *J. Appl. Phys.* 90 10 (2001)
- Cota-Sanchez G., Soucy G., Huczko A. and Lange H., *Carbon* 43 3153 (2005)
- Dikonimos Th., Giorgi L., Giorgi R., Lisi N., Salernitano E., Rossi R., *Diamond Relat. Mater.*, 16 1240-1243 (2007)
- Gul'aș M., Cojocaru C.S., Fleaca C.T., Farhat S., Veis P. and Le Normand F., *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 43, 353-356 (2008)
- Hiramatsu M., Shiji K., Amano H. and Hori M., *Appl. Phys. Lett.*, 84, 23, 4708 - 4710, (2004)
- Iijima, T. Ichisashi, *Nature*, 363 (6430), 603 (1993)
- Ionita E.R., Ionita M.D., Stancu E.C., Teodorescu M., Dinescu G., *Appl. Surf. Sci.* 255 10, 5448-5452 (2009)
- Janev R.K., Reiter D., *Physics of Plasmas* 11, 2 (2004)
- Kondo H., Hiramatsu M., Sekine M. and Hori M. *Appl. Phys. Express* 3 045102 (2010)
- Kumar M. and Ando Y., *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10, 3739-3758 (2010)
- M. Meyyappan, L. Delzeit, A. Cassell, D. Hash, Carbon nanotube growth by PECVD:a review, *Plasma Sources Sci. Technol*, 12, 205-216 (2003)
- Malesevic A., Vizireanu S., Kemps R., Vanhulsel A., Van Haesendonck C., Dinescu G., *Carbon* 45, 2932-2937 (2007)
- O'Connell M.J., *Carbon Nanotubes: Properties And Applications*, CRC Press (2006)
- Pearse R.W.B., Gaydon A.G., Chapman and Hall (1976)
- Popov Tsv.K., Dimitrova M., Dias F.M., Tsaneva V.N., Stelmashenko N.A., Blamire M.G. and Barber Z.H., *J. Phys., Conference Series* 44 60-69 (2006)
- Rao C.N.R., Seshadri R., Govindaraj A., Sen R., *Mater. Sci. Eng.*, R15, 95, 209-262 (1995)
- Sato G., Kato T., Oohara W., Hatakeyama R., *Thin Solid Films* 506- 507 550 - 554 (2006)
- Sparkman, David O., *Mass spectrometry desk reference*. Pittsburgh: Global View Pub (2000)
- Ticos C.M., Stoica S.D. and Delzanno G.L., *Phys. Plasmas* 19, 083701 (2012)
- Vizireanu S., Mitu B., Birjega R., Dinescu G. and Teodorescu V.S., *Carbon Nantubes (NATO Science Series II. Physics and Chemistry)* 222 ed V.N. Popov and P. Lambin (Berlin: Springer) 241 (2006)
- Vizireanu S., Mitu B., Dinescu G., Nistor L., Ghica C., Maraloiu A., Stancu M. and Ruxandra G., *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 9 1649 (2007)

- Vizireanu S., Mitu B., Luculescu C.R., Nistor L.C., Dinescu G., Surf. Coat. Technol., doi:10.1016/j.surfcoat.2011.07.09 (2011)
- Vizireanu S., Nistor L., Haupt M., Katzenmaier V., Oehr C., Dinescu G., Plasma Processes and Polymers, 5, 3, 263-268 (2008)
- Vizireanu S., Stoica S.D., Luculescu C., Nistor L.C., Mitu B., Dinescu G., Plasma Sources Sci. Technol., 19, 3, 034016 (2010)
- Vizireanu S., Stoica S.D., Mitu B., Husanu M.A., Galca A., Nistor L. and Dinescu G., Applied Surface Science, 255, 10, 5378 - 5381 (2009)
- Wu Y., Qiao P., Chong T. and Shen Z., Advanced Materials, 14 1, 64-67 (2001)
- Wu Y., Yang B., Zong B., Sun H., Shen Z. and Feng Y., J. Mater. Chem.14 469 (2004)
- Wu Y.H., Qiao P.W., Chong T.C., Shen Z.X., Adv Mater 14, 64-67 (2002)
- Wu Y.H., Yu T., Shen Z.X., J. Appl. Phys. 108, 071301 (2010)
- Yasuda H., Plasma Polymerization, New York: Academic (1985)