

03

О детонационно-индуцированной имплантации микрочастиц в подложку

© В.В. Голуб, М.Ф. Иванов, А.Д. Киверин, И.С. Яковенко

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

E-mail: ivanov_mf@mail.ru

Поступило в Редакцию 28 мая 2014 г.

Анализируется концепция использования волн детонации газообразных топлив для ускорения микрочастиц, наносимых на твердотельную подложку. Методами численного моделирования исследована динамика микрочастиц (размерами от 1.0 до 100 μm) в потоке за ударной волной, возникающей в результате выхода детонационной волны из канала в химически нейтральный газ и далее взаимодействующей с отстоящей от среза канала подложкой. Продемонстрирована тенденция к снижению эффективности процесса нанесения микрочастиц на подложку в импульсе детонационной волны с уменьшением размеров частиц, начиная с размеров порядка или меньше 10 μm (4–15 μg). На основе детального анализа динамики процесса предложено для повышения эффективности имплантации частиц малого размера использовать профилированные подложки.

Одним из перспективных методов нанесения покрытий из микро- и наночастиц на твердотельную подложку является имплантация частиц в импульсе детонационной волны [1]. Детонационная волна, распространяющаяся в канале, является самоподдерживаемой и сохраняет свои импульсные характеристики вплоть до выхода из канала через сопло [2]. Таким образом, на выходе мы имеем ударно-волновой импульс контролируемой амплитуды и протяженности. Частицы, переносимые потоком за фронтом ударной волны, частично оседают на твердотельной подложке, помещенной на заданном расстоянии от среза сопла. В зависимости от импульсных характеристик детонационной волны, от геометрии сопла и мишени, от размера и физико-химических свойств частиц меняются полезный расход частиц (процент частиц, достигших подложку) и распределение частиц на поверхности подложки. В данной работе из большого количества факторов, определяющих эффективность имплантации частиц в твердотельную подложку, выделим роль

размера частиц в формировании гетерогенного потока. Рассмотрим ускорение частиц размеров от 1.0 до 100 μm , вызванное детонацией стехиометрической водородно-воздушной смеси. В качестве критерия для оценки эффективности процесса имплантации частиц будем руководствоваться требованием максимальной концентрации осевших частиц на подложке.

Примем следующую постановку задачи. В начальный момент времени полуоткрытый канал круглого сечения заданного диаметра (2 см) заполнен стехиометрической водородно-воздушной смесью при нормальных условиях; в канал помещены микрочастицы заданного размера (от 1.0 до 100 μm); на расстоянии 1–2 калибров от среза канала расположена твердотельная преграда. Задача решалась в приближении малой массовой концентрации частиц α_p в газовой фазе ($\alpha_p = m_p/m_g \ll 1$, где m_p и m_g — удельные массы фазы частиц и газовой фазы соответственно), что позволяло использовать приближение слабозаимодействующих частиц, не оказывающих влияние на характеристики потока. Предполагалось, что изначально частицы распределялись равномерно в тонком слое толщиной 1 мм вблизи от среза сопла. В расчетах рассматривалось распространение детонационной волны в сегменте канала протяженностью 4 см до ее воздействия на слой взвешенных частиц при выходе из сопла. Скорость детонационной волны и термодинамическое состояние продуктов горения в потоке за ее фронтом определялись термодинамикой горения стехиометрической водородно-воздушной смеси и имеют следующие значения: $D = 1.97 \text{ km/s}$, $p_{CJ} = 15.8 \text{ atm}$, $T_{CJ} = 2925.0 \text{ K}$.

Газодинамика описывалась системой уравнений Навье–Стокса для сжимаемой вязкой среды с учетом теплопроводности, многокомпонентной диффузии и энерговыделения за счет химических реакций. Для расчета кинетики горения водородно-воздушной смеси использовалась редуцированная схема из 9 реакций. Динамика частиц рассчитывалась в приближении Стокса переноса невзаимодействующих частиц в газовом потоке. Полученные результаты были подтверждены дополнительными вычислительными экспериментами с использованием континуальной модели микрочастиц и системы двухтемпературных, двухскоростных уравнений динамики гетерогенной среды. Численное решение реализовывалось с применением многократно апробированных и хорошо зарекомендовавших себя при расчете многомерных реагирующих потоков

математической модели и компьютерного кода, описанных в [3] и других работах авторов, указанных в этой статье.

Рассмотрим подробнее динамику частиц в потоке за ударной волной, возникающей в результате выхода детонационной волны из канала в химически нейтральный газ и далее взаимодействующей с отстоящей от среза канала подложкой. Так как инерционность частиц определяется временем релаксации их скорости к скорости газового потока, которое пропорционально плотности и квадрату диаметра частицы $\tau_p \sim \rho d^2$, частицы одной плотности, но разного размера вовлекаются в поток на разных участках течения, формируемого детонационной волной. В работе рассмотрена динамика частиц с плотностью $\rho_0 = 1 \text{ г/м}^3$, однако результаты могут быть легко с использованием подобия по времени релаксации обобщены на случай больших плотностей (ρ_1) простым пересчетом диаметра частиц как $d_1 = d_0 \sqrt{\rho_0/\rho_1}$.

Результаты численного моделирования показали, что частицы размером порядка $1.0 \mu\text{м}$ ускоряются с некоторым опозданием, двигаясь за точкой Чепмена–Жуге. Частицы размером более $10 \mu\text{м}$ ускоряются намного позже, в области расширяющихся продуктов горения. Последнее совпадает с данными работ [1,2], где рассматриваются ускорения частиц с размерами более нескольких десятков микрон. При этом для наиболее малых частиц масса каждой из них практически не влияет на их скорость в потоке, однако с ростом размеров частиц, как и следует ожидать, более легкие частицы движутся с большей скоростью. На рис. 1 показано изменение со временем основных характеристик облаков частиц разного размера. Так как движение наиболее мелких частиц практически совпадает с движением газовой фазы непосредственно за фронтом ударной волны, отраженная ударная волна практически мгновенно тормозит (метка 1 на рис. 1, *a*) за своим фронтом подлетающие частицы размером порядка $1 \mu\text{м}$ и менее, препятствуя их оседанию на подложку. Часть частиц совместно с продуктами детонации подходит к поверхности подложки в момент времени $t \sim 20 \mu\text{s}$, но, вовлеченная в основное течение, далее разворачивается (метка 2 на рис. 1, *a*). Частицы промежуточных размеров (рис. 1, *b*) в потоке продуктов детонации частично достигают поверхности (метка 3 на рис. 1, *b*), а частично вовлекаются в основное течение в зазоре, что отражается в практически постоянном расстоянии от центра масс облака частиц до поверхности подложки, наблюдаемом на рис. 1, *b*. Крупные частицы (размером порядка нескольких десятков–сотен микрометров), как более инерционные,

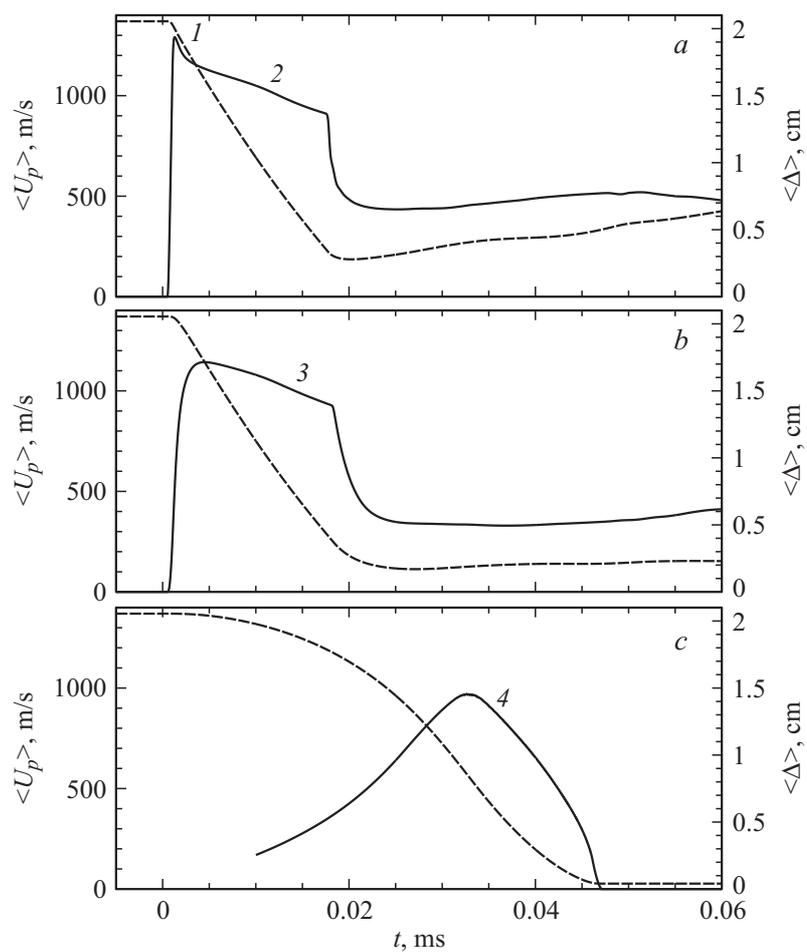


Рис. 1. Хронограммы средней величины модуля скорости частиц (сплошные линии) и расстояния центра масс облака частиц от подложки (штриховые линии). Плотность материала частиц $\rho = 1.0 \text{ g/cm}^3$. Размеры частиц: *a* — $1.0 \mu\text{m}$, *b* — $10.0 \mu\text{m}$, *c* — $100.0 \mu\text{m}$. $t = 0 \text{ ms}$ — момент выхода детонационной волны из канала. Цифрами отмечены характерные стадии, выделенные в проведенном анализе процессов.

не успевают ускориться непосредственно за фронтом ударной волны и вовлекаются только в формирующийся за ударной волной поток продуктов детонации. Накопленный этими частицами при движении в потоке импульс позволяет им преодолеть возвратные течения газовой компоненты и достаточно равномерно оседать на подложке. Так, в варианте, представленном на рис. 1, *c*, частицы с $d = 100 \mu\text{m}$ начинают оседать на подложке в момент времени $t = 33 \mu\text{s}$ (метка 4 на рис. 1, *c*) и на момент времени $t = 47 \mu\text{s}$ практически все достигают подложки. Рис. 2 иллюстрирует различие в распределении частиц размерами 1 и $100 \mu\text{m}$ в несущем потоке между срезом сопла и поверхностью подложки на момент времени $t = 45 \mu\text{s}$. Мелкие частицы размером $1 \mu\text{m}$ вовлечены в вихревое течение продуктов детонации и сносятся потоком вдоль поверхности подложки (рис. 2, *a*), тогда как крупные частицы к рассматриваемому моменту времени уже все оседают на поверхности подложки (рис. 2, *b*).

Использование частиц промежуточных размеров порядка $10 \mu\text{m}$ создает режимы имплантации, неустойчивые к изменению внешних условий. Так, при увеличении расстояния от среза сопла до подложки в струйном течении развиваются сдвиговые неустойчивости и зарождается турбулентность, что может повлиять на развитие процесса имплантации именно частиц такого промежуточного размера. Часть из них может быть вовлечена в вихревое течение и далее выброшена из потока в невозмущенную область, что снижает количество имплантируемых частиц. Отраженные от подложки ударные волны также оказывают воздействие на частицы, искажая их траектории.

Заметим, что для размера частиц от нескольких десятков до сотни и более микрон, наиболее часто используемых для имплантации в настоящее время, газодинамические возмущения несущего потока практически не оказывают заметного влияния на динамику транспортируемых детонационной волной частиц. Однако для ускорения и переноса частиц размером порядка $10 \mu\text{m}$ и менее, интерес к которым в связи с созданием перспективных наноструктурных материалов в настоящее время возрастает, эти возмущения играют существенную отрицательную роль. В этом случае становится актуальной проблема снижения воздействия на частицы газодинамических возмущений в зазоре между срезом сопла и подложкой, вызванных отраженной ударной волной. Можно показать, что влияние газодинамических возмущений существенно снижается, а полезный расход увеличивается при

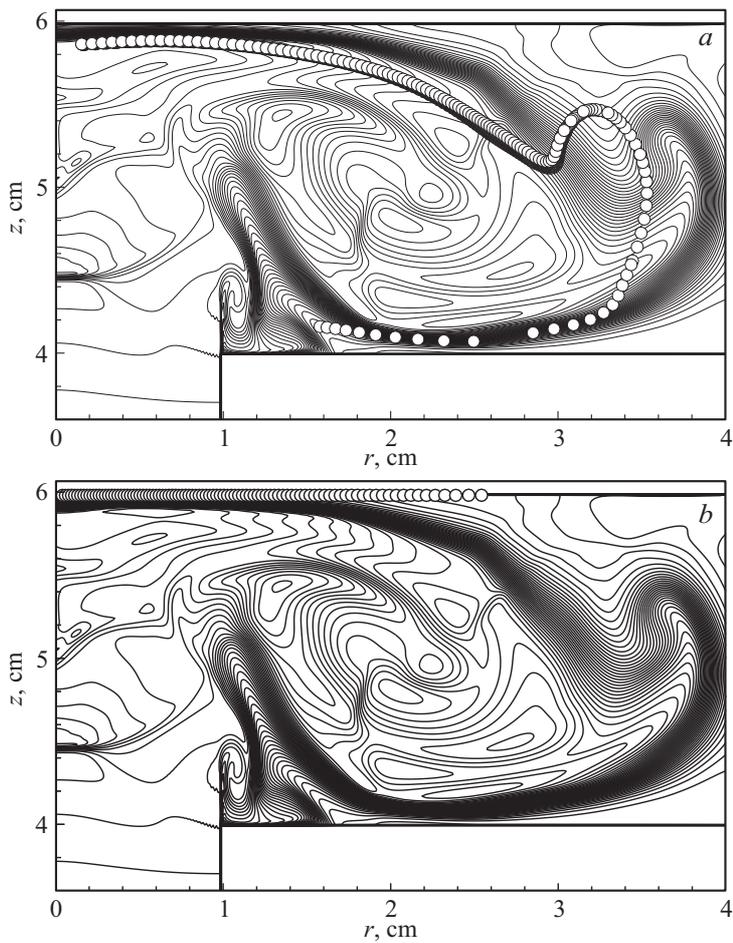


Рис. 2. Распределение частиц в потоке продуктов детонации в зазоре между срезом сопла и подложкой. *a* — частицы размером $1\ \mu\text{m}$, *b* — $100\ \mu\text{m}$. Распределение частиц в потоке отображено маркерами (кружками), концентрация которых пропорциональна объемной плотности облака микрочастиц. Сгущение изолиний соответствует контактному разрыву продукты детонации–воздух. r — расстояние по радиусу от оси канала, z — расстояние вдоль оси канала от начала расчетной области, $z = 4\ \text{cm}$ — положение среза сопла.

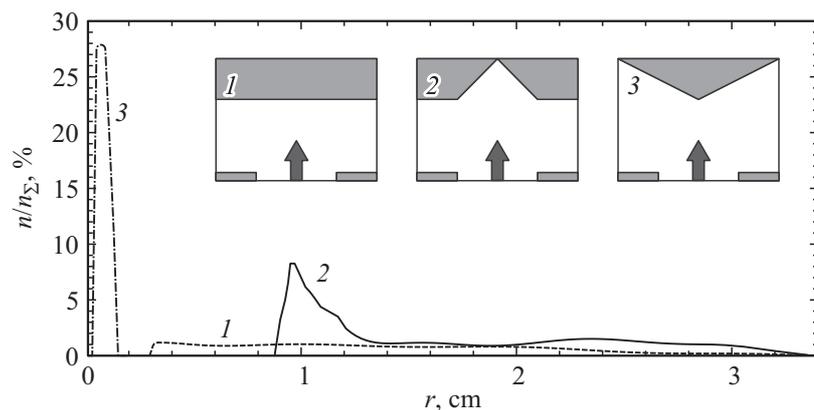


Рис. 3. Распределение осевших частиц вдоль поверхности подложки, отнесенных к полному числу осевших частиц. Расстояние r отсчитывается от оси сопла. Штриховая линия 1 — плоская подложка; сплошная линия 2 — угол между осью сопла и вогнутой поверхностью подложки 45° , наклонная часть подложки переходит в горизонтальную, образуя выпуклый угол (135°), при $r = 1$ см; штрихпунктирная линия 3 — угол между осью сопла и выпуклой поверхностью подложки 60.5° . На врезках схематично показана геометрия подложки в 3 приведенных случаях.

специальном подборе пространственной геометрии и пространственной ориентации подложки. Так, в дополнительно проведенных расчетах как с вогнутыми, так и с выпуклыми профилями подложки было получено повышение эффективности имплантации мелких частиц размером порядка $10\ \mu\text{m}$ по сравнению с достижимой при нанесении их на плоскую подложку, что видно из рис. 3. При отражении ударной волны от профилированной мишени вблизи выпуклых элементов профиля на ранних стадиях наблюдается полное обтекание такого элемента ударной волной. В результате локально отраженная волна несет меньший импульс, что позволяет частицам диаметром около $10\ \mu\text{m}$ достигать поверхности и увеличивает вероятность их оседания вблизи выпуклых элементов профиля поверхности подложки. Статистический анализ показал, что количество осевших частиц вблизи выпуклого элемента профилированной подстилающей поверхности оказывается больше, когда ведущая ударная волна набегаёт по нормали к вершине

угла, близкого к 120° . Заметим также, что в случае профилированной подложки осаждение происходит непосредственно после достижения передней ударной волной поверхности, что значительно уменьшает время нахождения частиц в потоке, а соответственно и их разогрев. Так, в описанной выше постановке в случае плоской подложки осаждение происходит через $80 \mu\text{s}$ после выхода детонации из сопла канала, в то время как профилированную подложку микрочастицы достигают на $60 \mu\text{s}$ ранее.

Таким образом, показано, что наибольшую эффективность имеет процесс имплантации крупных частиц ($\sim 100 \mu\text{m}$ и более). При этом можно выделить околопредельные режимы имплантации с размерами частиц порядка $10 \mu\text{m}$, полезный расход для которых при нанесении их на плоскую подложку весьма низок из-за неустойчивости к газодинамическим возмущениям в области между срезом сопла и подложкой.

Обнаружено, что для микрочастиц размерами порядка $1.0\text{--}10.0 \mu\text{m}$ профилирование поверхности подложки приводит к существенному (на порядок) повышению удельной концентрации осевших частиц вблизи выпуклых элементов подложки.

Список литературы

- [1] *Lim N.S., Das S., Park S.Y., Kim M.C., Park C.G.* // Surface and Coatings Technology. 2010. V. 205. P. 430–435.
- [2] *Гавриленко Т.П., Николаев Ю.А., Уляницкий В.Ю.* // Физика горения и взрыва. 2010. Т. 46. № 3. С. 125–133.
- [3] *Ivanov M.F., Kiverin A.D., Liberman M.A.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. V. 36. P. 7714–7727.