

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ В.Н. КАРАЗІНА

На правах рукопису

УДК 533.9

БУРМАКА ГЕННАДІЙ ПАВЛОВИЧ
ЗАПОРОШЕНА ПЛАЗМА В РЕЖИМІ РОЗПАДУ ТА ФОРМУВАННЯ
ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК В ПЛАЗМІ

Спеціальність – 01.04.08

«Фізика плазми»

Дисертація на здобуття вченого ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник:
академік НАН України,
доктор фізико-математичних наук, професор
Азарєнков Микола Олексійович

ХАРКІВ – 2017

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
Розділ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	18
1.1. Запорошена квазістаціонарна плазма та формування порошинок.....	18
1.2. Запорошена плазма в режимі розпаду.....	26
1.3. Формування нанотрубок в плазмі.....	29
1.4. Моделювання процесів, що відбуваються під час росту вуглецевих нанотрубок в плазмі	34
Розділ 2. ВПЛИВ МЕТАСТАБІЛЬНИХ АТОМІВ НА ГУСТИНУ ЕЛЕКТРОНІВ У ЗАПОРОШЕНІЙ ПЛАЗМІ , ЩО РОЗПАДАЄТЬСЯ	37
2.1. Теоретична модель запорошеної плазми, що розпадається.....	39
2.2. Результати розрахунків та їх обговорення	47
2.3. Висновки до розділу 1	52
Розділ 3. ВПЛИВ ВТОРИННОЇ ЕМІСІЇ НА ГУСТИНУ ЕЛЕКТРОНІВ У ЗАПОРОШЕНІЙ АРГОНОВІЙ ПЛАЗМІ, ЩО РОЗПАДАЄТЬСЯ	54
3.1. Теоретична модель.....	56
3.2. Результати розрахунків.....	64
3.2.1. Концентрація теплових електронів.....	64
3.2.2. Енергетичні та вторинні електрони.....	78
3.3. Висновки до розділу 2.....	71
Розділ 4. ФОРМУВАННЯ ЛІСУ НАНОТРУБОК В ПЛАЗМІ.....	75
4.1. Теоретична модель.....	77
4.2. Результати досліджень, які було отримано за допомогою ВКБ підходу....	86
4.3. Спрощена модель, що описує формування лісу вуглецевих нанотрубок за неоднорідного осадження нейтральних частинок з плазми на їх поверхню.....	99
4.4. Висновки та аналіз результатів.....	106
ВИСНОВКИ.....	109
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	112

ВСТУП

Фізичні процеси в плазмі з нано- та мікрооб'єктами інтенсивно досліджуються в провідних світових наукових центрах. Істотне місце серед досліджень фізики плазми займають дослідження з так званої запырошеної (комплексної) плазми та дослідження з використання плазми для формування вертикально спрямованих вуглецевих наноструктур (нанотрубок, наноконусів, нановолокон та ін.). У одній і тій же розрядній камері за одного й того же робочого газу, але за різних зовнішніх умов, можуть сформуватися, як порошинки так і вертикально спрямовані вуглецеві наноструктури (наприклад, у розряді, де одним з робочих газів є ацетилен).

Область фізики запырошеної плазми включає в себе задачі астрофізики, фізики космічної плазми, наук про планети, фізики атмосфери, керованого термоядерного синтезу, різних технологічних застосувань та ін. [1-5]. Запырошена плазма, крім іонів та електронів, містить заряджені тверді або рідкі частинки (порошинки). Їх розмір є набагато меншим за довжину екранування плазмою їх електростатичного поля. Типовий розмір порошинок (їх також називають пиловими частинками) у лабораторній плазмі знаходиться у діапазоні від десятків нанометрів до (як правило) сотень мікрометрів.

Якщо в плазмі газового розряду присутні порошинки, вони суттєво впливають на властивості розряду [1]. Ці частинки можуть з'явитися в хімічно-активній плазмі внаслідок взаємодії іонів та хімічно-активних радикалів з нейтральними частинками плазми або зі стінками розрядної камери або зі зразками, які обробляються плазовими потоками. Формування порошинок спостерігалось в багатьох експериментах, де один з робочих газів містив атоми кремнію або вуглецю. Так, формування порошинок мало місце у фтор-вуглецевій плазмі, що широко використовується для травлення мікроструктур, та у кремнієво-вуглецевих розрядах, що застосовуються для створення сонячних батарей [6]. Формування порошинок у хімічно-активній плазмі відбувається в результаті серії складних хімічних і фізичних реакцій та процесів у розрядній камері. Процес формування залежить від сорту та тиску робочого газу, потужності, що

вводиться до розряду, та інших параметрів розряду. В цілому, можна виділити декілька основних етапів, що мають місце за формування порошинок [7]. На першому етапі у результаті плазмохімічних реакцій формуються стабільні наночастинки або кластери нанорозміру. Після цього має місце етап коагуляції наночастинок, коли вони, зіштовхуючись між собою, об'єднуються і утворюють наночастинки розміром у декілька десятків нанометрів. На першому етапі формування наночастинки, в основному, є незарядженими, а на другому етапі більшість з них, як правило, негативно заряджена, що затрудняє об'єднання частинок між собою. На третьому етапі розмір частинок збільшується завдяки осадженню на їх поверхню іонів та радикалів з плазмового середовища. На цьому етапі розмір порошинок, як правило, збільшується з часом лінійно [8,9]. Порошинки також можуть бути внесені до плазми ззовні, як, наприклад, в експериментах на Міжнародній космічній станції (МКС) за умов мікрогравітації [10].

За виробництва пристроїв мікроелектроніки, комп'ютерних схем та інших приладів, коли використовуються плазмові технології травлення поверхонь та нанесення покриттів, субмікронні порошинки, що осаджуються на зразки, як правило, є шкідливими. Тому у 90-х роках 20 століття основною метою досліджень запорошеної плазми було знайти методи, як запобігти осадженню порошинок на поверхні, що оброблялись у плазмових реакторах, та зупинити формування порошинок у плазмовому об'ємі. На сьогоднішній день, в результаті досліджень багатьох наукових груп [11-14] рух, місцезнаходження та формування порошинок достатнього великого розміру (більше або порядку 100 нм) у плазмових реакторах достатньо добре керується. Але розміри напівпровідникових пристроїв в мікроелектроніці з кожним роком зменшуються, і порошинки меншого розміру найближчим часом стануть шкідливими у різних плазмових технологіях.

Було з'ясовано, що порошинки також формуються біля стінок у пристроях керованого термоядерного синтезу. Вони є радіоактивними, а також можуть суттєво вплинути на плазму в центральних областях цих пристроїв. Тому рух порошинок в

пристроях керованого термоядерного синтезу повинен ретельно контролюватися. З цією метою в останні роки у провідних світових наукових центрах проводяться інтенсивні дослідження магнітоактивної плазми, що містить порошинки [15-17]

З іншого боку, порошинки, що вирощуються в хімічно-активній слабоіонізованій плазмі газових розрядів низького тиску, мають дуже цікаві властивості з практичної точки зору. Порошинки, які вирощено плазмовими методами, використовуються при створенні нових матеріалів [18], твердих покриттів, каталізаторів, наноструктурованих силіконових плівок, у деяких оптичних пристроях та ін. Порошинки у плазмі можна покрити різноманітними речовинами і зробити мікро- та нанооб'єкти з бажаними поверхневою структурою та властивостями. У плазмових реакторах можна їх вирощувати бажаного розміру (від декількох нанометрів до декількох мікрометрів), у великій кількості і при цьому порошинки можна зробити приблизно однакового розміру та хімічно активними [14,18-20]. Хімічні та фізичні властивості порошинок, їх розмір та структуру можна змінювати в залежності від запланованого використання [14]. Фото-люмінесцентні властивості, твердість та пружність тонких плівок, що формуються у плазмі під час осадження наночастинок, є кращими у порівнянні зі звичайними, не наноструктурованими плівками [14,21-23]. Порошинки розміром у декілька нанометрів у майбутньому можуть використовуватися для транспортування ліків у людському тілі [18].

Вирощувати та модифікувати порошинки нано- та субмікронного розміру в нерозрядних камерах доволі складно, а в плазмовому об'ємі газових розрядів низького тиску робити це простіше [14]. За формування у розрядних камерах оточуюче плазмове середовище суттєво впливає на параметри нано- та субмікронних порошинок (їх розмір, густину, геометричну форму, хімічний склад та заряд). Порошинки, в свою чергу, суттєво впливають на параметри плазми (густина електронів та іонів, температуру електронів, функцію розподілу електронів за енергією та поглинання енергії у плазмовому об'ємі) [1,24-26]. Тому для керування порошинками у розрядних

камерах необхідно знати, як плазмове оточення впливає на порошинки, а порошинки — на параметри плазми.

Запорошена плазма зараз інтенсивно досліджується у провідних наукових центрах різних країн світу, таких як США, Німеччина, Франція, Англія, Японія, Австралія, Росія, Китай, Індія та Україна [24-52]. Німецькими, російськими та американськими вченими було проведено експерименти з дослідження структур, що формуються порошинками (пилових кристалів, порожнин, шарів та вихрів) у плазмі газових розрядів низького тиску за умов мікрогравітації [31,36]. У роботах [27,28,31,33,39-41] вивчалися властивості пилових порожнин, куль та кристалів, які формуються у запорошеній слабоіонізованій плазмі [27,28,41,33,39-41], а в роботах [1,35,37,53] досліджувалися сили, що діють на порошинки в газових розрядах низького тиску. Багато робіт присвячена вивченню заряду порошинок за різних зовнішніх умов [1,26,37,38,42,43,50-52], а також дослідженню формування порошинок у різних розрядах [1,54-58]. Велика кількість робіт присвячена дослідженню збудження, розповсюдження та загасання хвиль у запорошеній плазмі [26-28].

Треба зазначити, що на сьогоднішній день стаціонарну запорошену плазму досить добре вивчено, на відміну від нестаціонарної. В лабораторних умовах важливим прикладом нестаціонарної плазмово-пилової системи є запорошена плазма, що підтримується в імпульсному режимі. У більшості експериментів з дослідження такої плазми розглядалися розряди з концентрацією заряду порошинок, що є значно меншою концентрації електронів (зокрема, в експериментах на борту міжнародної космічної станції [59] та в лабораторних умовах [60]). Тому при моделюванні цих розрядів вплив порошинок на процеси перенесення, народження та загибелі електронів не був врахований. Експерименти з плазмою, яка має високі концентрації порошинок, проводяться в Рурському університеті м. Бохума (ФРН). В експериментах [61] досліджувалася запорошена плазма в аргоні і в суміші аргону з ацетиленом. Експерименти науковців Рурського університету показали, що часова залежність густини електронів у сильно запорошеній плазмі, що розпадається, веде себе

незвичайним чином [61]. Вона спочатку спадає з часом, через дуже короткий відрізок часу досягає локального мінімуму, потім зростає і за часу 0.25-0.5 мсек має локальний максимум, а потім зменшується з часом. Часова залежність густини електронів у запорошеній плазмі, що розпадається, суттєво відрізняється від цієї залежності у незапорошеній плазмі і потребує теоретичного пояснення. В експериментах науковців Рурського університету порошинки формувалися у ємнісному розряді, де робочим газом була суміш аргону з ацетиленом. Сильно запорошена плазма, що є в режимі розпаду, також вивчалася науковцями Київського національного університету імені Т. Г. Шевченка. У роботі [62], використовуючи числові методи «частинка в клітинці» та Монте-Карло, було досліджено рух порошинок у плазмі, що розпадається. Було з'ясовано, що після зупинки підводу енергії до розряду, субмікронні порошинки рухаються з периферійних областей плазми до її центру.

Розряди, в яких присутній ацетилен, також використовуються для формування вертикально спрямованих вуглецевих наноструктур (наноконусів, нановолокон та нанотрубок) [63]. Ці структури інтенсивно досліджуються завдяки можливості їх ефективного використання при створенні електронних емітерів, композиційних матеріалів з унікальними фізичними та хімічними властивостями, біосенсорів та багатьох інших пристроїв для наукових цілей, промисловості та медицини [64]. Для вирощування прямих вуглецевих нанотрубок в останні роки широко використовується метод плазмохімічного осадження з газової фази [65-66].

Нанотрубки, синтезовані з використанням плазми, як правило, більш прямі, формуються за більш низької температури підложки та мають більші швидкості росту, ніж ті ж структури, які було отримано без використання плазми [67]. Крім цього, на поверхню нанотрубок можуть бути нанесені різні матеріали в тих самих плазмових реакторах, де вони були сформовані, що необхідно для створення різних пристроїв. Формування нанотрубок у плазмових реакторах зазвичай відбувається за присутності на підложці, на якій формуються ці наноструктури, наночастинок-каталізаторів. Під час росту одношарових вуглецевих нанотрубок частинки-

каталізатори у більшості випадків залишаються прикріпленими до підложки [68]. Ідеальна нанотрубка уявляє собою згорнуту в циліндр графітову поверхню. Поверхня створена атомами вуглецю, які викладено правильними шестикутниками. Графітова поверхня може бути згорнута в циліндр різним чином, тобто мати різну хіральність [69]. Від хіральності залежать електричні властивості нанотрубок, тобто чи є нанотрубка напівпровідником або металом. На кінцях нанотрубок атоми вуглецю утворюють правильні п'ятикутники. Якщо нанотрубка складається з декількох коаксіальних циліндричних поверхонь, то вона називається багатошаровою, якщо ж з однієї поверхні, то – одношаровою.

Властивості нанотрубок сильно залежать від параметрів плазми, сорту робочого газу та властивостей наночастинок - каталізаторів. На теперішній час питання про вплив плазми на формування вуглецевих наноструктур недостатньо вивчено.

Одне зі слабо вивчених питань в цій області є питання про ріст лісу одношарових вуглецевих нанотрубок, коли їх довжина перевищує декілька мікрометрів і наночастинки - каталізатори під час росту нанотрубок залишаються на підложці. За відсутності плазми та великих довжин нанотрубок нейтральні частинки газового розряду, що містять вуглець, осаджуються в основному поблизу верхівки нанотрубок і доставка атомів вуглецю ("будівельного матеріала нанотрубок") до частинок-каталізаторів може відбуватися тільки за рахунок дифузії атомів вуглецю по поверхні нанотрубок [70]. Було знайдено, що при рості одношарових нанотрубок у присутності плазми вуглець до частинок- каталізаторів може ефективно доставлятися також іонами плазми, які містять у своєму складі вуглець [71], але при цьому не враховувалися такі важливі процеси на поверхні нанотрубок, як термічна та іон-індукована дисоціація нейтральних частинок, що містять у своєму складі вуглець, та взаємодія газу, що травить, з адсорбованими частинками на поверхні. Вплив вищевказаних процесів на ріст одношарових вуглецевих нанотрубок вивчалось в роботі [72], але при цьому розглядався тільки випадок, коли іони і нейтральні частинки осідають рівномірно на поверхню нанотрубок.

Все це свідчить про загальнофізичну та практичну значущість досліджень фізичних процесів в плазмі з нано- та мікрооб'єктами та на поверхні наноструктур, зокрема, в запорошеній плазмі, яка є в режимі розпаду, та підчас формування лісу одношарових вуглецевих нанотрубок методом плазмохімічного осадження з газової фази. Наведені приклади використання запорошеної плазми та нанотрубок, що формуються з використанням плазми, прислужуються обґрунтуванню необхідності проведення досліджень того, як параметри запорошеної плазми в режимі розпаду (густини електронів та іонів, температура електронів, розподіли атомів у збуджених станах та заряд порошинок) залежать від процесів, що відбуваються у плазмовому об'ємі, та необхідності проведення досліджень того, як потоки частинок з плазмового середовища (іонів та різноманітних нейтральних частинок) впливають на формування лісу одношарових вуглецевих нанотрубок за плазмохімічного осадження з газової фази.

Актуальність теми

Дану дисертаційну роботу присвячено теоретичному дослідженню властивостей газорозрядної плазми, що містить порошинки та є в режимі розпаду, а також вивченню впливу плазмового середовища на формування лісу одношарових вуглецевих нанотрубок за плазмохімічного осадження з газової фази.

Вивчення властивостей газорозрядної плазми, що містить порошинки та є в режимі розпаду, є актуальною задачею сучасної фізики, бо ця плазма використовується для встановлення загальних властивостей взаємодії заряджених частинок, а також у багатьох технологічних процесах. Дослідження запорошеної плазми становить певний інтерес і для науковців, що займаються вивченням плазми в пристроях з керованого термоядерного синтезу, плазми іоносфери Землі та космічної плазми [1,27,73]. Вивчення впливу плазмового середовища на формування лісу одношарових вуглецевих нанотрубок є також актуальною задачею сучасної фізики, бо плазма використовується для формування різноманітних наноматеріалів при створенні

електронних емітерів, композиційних матеріалів з унікальними фізичними та хімічними властивостями, біосенсорів та багатьох інших пристроїв для наукових цілей, промисловості та медицини.

Значна увага до газових розрядів низького тиску, які містять у своєму об'ємі порошинки, є незмінною вже протягом багатьох років. У результаті досліджень різних наукових груп було вивчено різні властивості заповненої плазми, такі як розповсюдження хвиль, заряджання порошинок, формування різних структур у заповненій плазмі (пилових кристалів, куль та порожнин), рух електронів, іонів та порошинок та сили, що діють на порошинки [1,28,55,74-80]. При цьому, у більшості випадків автори наукових праць досліджували плазму у стаціонарному режимі (заповнену плазму ємнісних, індукційних розрядів та розряду постійного струму). За досліджень заповненої плазми в режимі розпаду розглядався, як правило, випадок, коли густина заряду порошинок є малою ($|n_d Z_d| \ll n_e$, де n_d та Z_d – це концентрація та заряд порошинок відповідно). При цьому властивості заповненої плазми, що є в режимі розпаду та має високу густину заряду порошинок, до останнього часу були недостатньо дослідженими. Тому властивості заповненої плазми, що є в режимі розпаду та має високу густину заряду порошинок, вивчаються в даній дисертаційній роботі.

Зараз джерела плазми широко застосовуються при вирощуванні різноманітних наноматеріалів [76-79,81]: вуглецевих нанотрубок, нановолокон, наноконусів, наночастинок та ін. Наноструктури, в яких повздовжні розміри значно перевищують поперечні (нанотрубки, нановолокна та наноконуси), як правило, механічно та хімічно стійкі і дозволяють генерувати інтенсивні струми електронів у доволі слабких зовнішніх електричних полях. Для контролювання процесу формування наноструктур у плазмових реакторах важливо знати, як плазмове оточення впливає на формування наноструктур, зокрема, лісу вуглецевих одношарових нанотрубок. Тому

вплив плазми на формування лісу вуглецевих одношарових нанотрубок досліджується в даній дисертаційній роботі.

Таким чином, у дисертаційній роботі вивчаються властивості газорозрядної плазми, що містить порошинки та є в режимі розпаду, а також вплив плазмового середовища на формування лісу одношарових вуглецевих нанотрубок за плазмохімічного осадження з газової фази.

Беручи до уваги, що запорошена плазма зараз активно досліджується і використовується у плазмових технологічних процесах, а плазмові методи застосовуються для формування різних наноструктур, можна впевнено стверджувати, що вибір об'єкту досліджень у даній дисертації є дійсно актуальним для фізики плазми, а розробка запропонованої теми та практичне використання її теоретичних результатів буде важливим для наукової спільноти.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана в Харківському національному університеті імені В.Н. Каразіна. Дослідження, матеріали яких містяться в дисертації, були проведені відповідно з науково-дослідними темами фізико-технічного факультету Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна:

1. «Фізичні процеси в плазмі, яка містить нано- і мікрооб'єкти» (номер державної реєстрації №0111U007701, 2011р.)
2. «Вплив домішок на поширення, загасання та поглинання електромагнітних хвиль в плазмових пристроях» (шифр 7-13-09, номер державної реєстрації №0109U001330, 2009-2012 р.).
3. «Взаємодія електромагнітних хвиль та пучків заряджених частинок із багатокомпонентною плазмою та матеріалами в пристроях термоядерного синтезу» (шифр 7-13-12, номер державної реєстрації №0111U010006, 2012 – 2014 р.).

4. «Рідкісні ядерні процеси і розпади, спектроскопія розпадів та структура ядер» (шифр 1-13-15, номер державної реєстрації №0115U000473, 2017р.).
5. «Взаємодія потоків заряджених частинок і випромінювання із речовиною» (шифр 6-13-13, номер державної реєстрації №0112U005919, 2013 – 2015 р.).
6. «Формування та діагностика нано- та мікро-розмірних об'єктів і структур та їх вплив на середовище» (шифр 13-13-14, номер державної реєстрації №0114U000130, 2014 – 2016 р.).
7. Теоретичні засади фізики нестационарної плазми з наночастинками» (шифр 40-15 та 1/Ф64, 2015 – 2016 р.)

Мета і задачі досліджень

Основною метою дисертаційної роботи є розробка фізичних засад запорошеної плазми, що є в режимі розпаду, та побудова теорії, що описує формування лісу одношарових вуглецевих наноструктур у присутності плазми.

Для досягнення цієї мети в даній роботі сформульовано і розв'язано низку задач, а саме:

- 1) розроблено теоретичні та числові моделі запорошеної плазми, що є в режимі розпаду та має високу густину заряду порошинок;
- 2) отримано часові залежності густин електронів, іонів, атомів аргону в метастабільному стані, заряду порошинок та температури електронів у запорошеній та незапорошеній плазмі, що є в режимі розпаду;
- 3) визначено та порівняно вплив генерації електронів за зіткнень метастабільних атомів між собою та їх генерації за вторинної електронної емісії при зіткненнях іонів з електродами на часові залежності густини електронів у сильно запорошеній та незапорошеній плазмі, що розпадаються;
- 4) порівняно розраховані часові залежності густини електронів та густини атомів аргону в метастабільному стані у плазмі, що розпадається, з експериментальними даними науковців Рурського університету (ФРН);

- 5) розроблено теоретичні та числові моделі, що описують формування лісу одношарових вуглецевих нанотрубок у присутності плазми;
- 6) отримано аналітичний вираз для швидкості росту одношарових вуглецевих нанотрубок у плазмовому оточенні;
- 7) з'ясовано, як швидкість росту лісу одношарових вуглецевих нанотрубок залежить від довжини нанотрубок, густин іонів, вуглеводневих нейтральних частинок та атомів газу, що травить, в плазмовому оточенні, енергії іонів та температури на поверхні нанотрубок.
- 8) визначено умови, коли відсутнє формування вуглеводневої плівки між нанотрубками, яка може зашкодити росту лісу одношарових вуглецевих нанотрубок.

Об'єктом дослідження є вертикально спрямовані одношарові вуглецеві нанотрубки; вуглеводнева плівка, що формується на підкладці, на якій ростуть нанотрубки; заряджені та нейтральні частинки у запорошеній плазмі, що розпадається; плазма газового розряду, що містить порошинки та є у режимі розпаду.

Предметом дослідження є процеси, що відбуваються під час росту вуглецевих нанотрубок; фізичні процеси, що визначають густини нейтральних та заряджених частинок, заряд порошинок та температуру електронів у запорошеній плазмі; параметри запорошеної плазми, що є в режимі розпаду (густина електронів, іонів, атомів аргону в метастабільному стані, заряд порошинок та температура електронів); швидкість росту вуглецевих одношарових нанотрубок, швидкість формування вуглецевої плівки між нанотрубками, час життя атомів вуглецю на поверхні нанотрубок.

Методи дослідження

Досліджуючи швидкість росту лісу одношарових вуглецевих нанотрубок,

враховано, що густини потоку нейтральних частинок та іонів з плазми на поверхню вуглецевих одношарових нанотрубок, відстань між якими є достатньо малою, мають приблизно експоненціальну залежність від відстані від вершин нанотрубок. Враховуючи, що за типових експериментальних умов дифузійна довжина атомів вуглецю по поверхні нанотрубок є значно меншою за довжину, що характеризує осадження нейтральних частинок та іонів на поверхню нанотрубок, паралельно з числовим методом (методом Рунге – Кутта) для розрахунку швидкості росту нанотрубок використано метод Вентцеля-Крамерса-Бріллюена (ВКБ). За розробки спрощеної моделі, що описує формування лісу одношарових вуглецевих нанотрубок, припускалося, що на відстані від вершин нанотрубок до точки, де потоки нейтральних частинок на поверхню нанотрубок зменшуються в e - раз, ці потоки є однорідними, а на більших відстанях вони дорівнюють нулю. Для розв'язання рівнянь цієї спрощеної моделі застосовано стандартні методи розв'язання однорідних диференціальних рівнянь.

За моделювання запорошеної аргонної плазми, що є в режимі розпаду, враховано генерацію електронів за зіткнень метастабільних атомів між собою та за вторинної емісії при зіткненнях іонів з електродами. Розрахунки параметрів цієї плазми проводилися за зовнішніх умов, що відповідали експериментам науковців Рурського університету (м. Бохум, ФРН). Густина електронів у стаціонарній плазмі та часові залежності потенціалу електродів у плазмі, що є в режимі розпаду, за розрахунків бралися відповідними до експериментальних. Розраховані часові залежності для густини електронів та густини атомів аргону у збудженому стані було порівняно з експериментальними даними німецьких науковців. За числових розрахунків часових залежностей параметрів плазми було використано метод Рунге – Кутта 4-го порядку.

Наукова новизна одержаних результатів

В дисертаційній роботі вперше побудовано теорію сильно запорошеної плазми, що є в режимі розпаду та враховує генерацію електронів за зіткнень метастабільних атомів між собою та генерацію вторинних електронів за зіткнень іонів з електродами.

Вперше в моделі сильно запорошеної плазми, що є в режимі розпаду, враховано втрати енергії електронів на стінках розрядної камери.

Вперше показано, що збільшення густини електронів у сильно запорошеній плазмі, що розпадається, може відбуватися завдяки їх генерації за зіткнень метастабільних атомів між собою. У попередніх дослідженнях цієї плазми німецькими науковцями припускалося, що це збільшення відбувається завдяки вторинній емісії електронів за зіткнень іонів з порошинками, але в моделі німецьких науковців не враховувалися втрати електронів та іонів на стінках розрядної камери, генерація електронів за зіткнень метастабільних атомів між собою та коефіцієнт вторинної емісії з порошинок припускався дуже високим (~ 1) [82,83].

Вперше досліджено вплив вторинної електронної емісії за зіткнень іонів з електродами на часові залежності густини електронів у сильно запорошеній плазмі, що розпадається.

Вперше досліджено формування лісу одношарових вуглецевих нанотрубок у плазмі, використовуючи метод Вентцеля-Крамерса-Бріллюена.

Вперше отримано аналітичні вирази для швидкості росту лісу вуглецевих одношарових нанотрубок у плазмовому середовищі за неоднорідного осадження іонів та радикалів на поверхню нанотрубок. Раніше цей вираз було отримано тільки для випадку однорідного осадження іонів та радикалів на одношарові нанотрубки [72].

Вперше знайдено умови, коли швидкість росту лісу довгих одношарових вуглецевих нанотрубок може бути більшою за низьких температур поверхні нанотрубок, ніж за високих температур.

Практичне значення одержаних результатів

Результати виконаних досліджень є важливими для розвитку фізики плазми та газового розряду. Вони можуть використовуватися при поясненні експериментів з вивчення запорошеної плазми та експериментів з формування вуглецевих наноструктур плазмовими методами. Зокрема, в дисертаційній роботі пояснено експерименти, які було проведено у Рур-університеті (м. Бохум, ФРН) та Токійському інституті технологій (Японія).

До числа організацій, де можливе використання здобутих результатів, слід віднести Інститути фізики плазми і плазмової електроніки та нових методів прискорення ННЦ ХФТІ, Інститут ядерних досліджень НАН України, Науковий фізико-технологічний центр МОН та НАН України, Харківський та Київський національні університети, Інститут космічних досліджень НАН України.

Результати виконаних досліджень можуть бути також корисними для вдосконалення сучасних плазмових технологій формування наноструктур, осадження тонких плівок та інших покриттів, модифікації та створення нових матеріалів та структур.

Особистий внесок здобувача

В усіх роботах, що опубліковано за темою дисертації, здобувач брав безпосередню участь на всіх стадіях їх виконання, включаючи постановку задач, розробку і застосування теоретичних та числових методів, аналіз одержаних результатів та їх підготовку до публікації. У наукових роботах, опублікованих за темою дисертації спільно з співавторами, особистий внесок здобувача полягає в наступному: участь в обговоренні і постановці завдання, знаходження її аналітичного рішення і участь в проведенні чисельного моделювання, аналіз результатів і підготовка до публікації матеріалів проведених досліджень, а також підготовка доповідей та виступ на двох міжнародних конференціях та на двох Українських конференціях з фізики плазми та керованого термоядерного синтезу. Таким чином, особистий внесок

здобувача в одержання результатів, що виносяться на захист в дисертаційній роботі, є визначальним.

Апробація результатів дисертації

Основні результати досліджень за темою дисертаційної роботи доповідались на наступних міжнародних конференціях: Ukrainian Conference and School on Plasma Physics and Controlled Fusion, Crimea, Ukraine, 2012; Ukrainian Conference and School on Plasma Physics and Controlled Fusion, Kharkiv, Ukraine, 2014, на Українській конференції з фізики плазми та керованого термоядерного синтезу, Київ, 2013, а також на конференції «Сучасні проблеми фізики та хімії на транспорті і в будівництві – матеріали Всеукраїнською наукової конференції молодих вчених і студентів», Харків, 2008.

Публікації

Матеріали, що увійшли в дисертаційну роботу, опубліковано в 7-ми журнальних статтях, серед яких 5 статей у журналах з імпакт-фактором. З них 5 статей опубліковано в наукових виданнях України з фізико-математичних наук та 2 статті в міжнародних наукових рецензованих виданнях з фізико-математичних наук з імпакт-фактором вище 2.

Матеріали, що увійшли в дисертаційну роботу, також представлено в 5 докладах на двох міжнародних конференціях та трьох Українських конференціях.

Всього за тематикою дисертації опубліковано 12 робіт.

Структура та обсяг дисертації

Дисертаційна робота містить вступ, огляд літератури, чотири розділу основного тексту, висновки і список використаних літературних джерел з 221 найменувань. Повний обсяг дисертації становить 131 сторінок. Список використаних літературних джерел міститься на 15 сторінках. Дисертаційна робота містить 21 рисунок та 4 таблиці.

Розділ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Запорошена квазістаціонарна плазма та формування порошинок

Запорошена плазма є надзвичайно привабливим та цікавим об'єктом для досліджень за рахунок широкої поширеності плазмово-пилових систем, а також через цілу ланку унікальних (простота отримання, спостереження та управління параметрами, можливість вимірювання на кінетичному рівні) та незвичних (відкритість системи, динаміка заряджання частинок, висока дисипативність, здібність до самоорганізації та формування впорядкованих структур) властивостей.

В результаті досліджень різних наукових груп було вивчено багато властивостей запорошеної плазми, таких як заряджання пилових частинок та їх формування, поширення хвиль у запорошеній плазмі, формування структур, рух електронів, іонів та пилових частинок та сили, що діють на пилові частинки [1,28,55,74]. Здебільшого автори наукових праць розглядали запорошену плазму у стаціонарному режимі (радіочастотну плазму ємнісних та індукційних розрядів та плазму постійного струму).

Серед сучасних напрямків досліджень в області запорошеної плазми можна виділити наступні:

- формування впорядкованих структур, кристалізація та фазові переходи в системі пилових частинок у різних типах плазми;
- елементарні процеси в пиловій плазмі: заряджання пилових частинок, взаємодія між частинками, зовнішні сили, що діють на пилові частинки;
- лінійні та нелінійні хвилі у запорошеній плазмі; їх динаміка, затухання та нестійкості.
- вплив пилових частинок на властивості запорошеної плазми.

На порошинки, що знаходяться у плазмі, осаджуються електрони та іони і порошинки отримують від'ємний заряд, а в деяких випадках позитивний (як, наприклад, в шарах просторового заряду біля електродів або за умов сильного

ультрафіолетового випромінювання). Порошинки нанорозміру, як правило, мають малий заряд, що дорівнює декільком зарядам електронів, або є незарядженими [1,84]. Зі збільшенням радіусу порошинок їх заряд зростає. Так, порошинки мікророзміру у плазмі можуть мати заряд порядку -10^3e (де e – абсолютне значення заряду електрона), а пилові частинки радіусом у декілька десятків мікрометрів заряд порядку -10^4e [1,85].

Внаслідок великого заряду порошинок, що мають розмір у декілька мікрометрів або більше, потенційна енергія електростатичної взаємодії порошинок, яка пропорційна зарядам взаємодіючих пилових частинок, є великою. Тому неідеальність підсистеми пилових частинок реалізується значно легше, ніж неідеальність електроніонної підсистеми, хоча концентрація мікрочастинок зазвичай є значно нижчою за концентрації електронів. Тому можливе появлення ближнього порядку або навіть кристалізація у системі пилових частинок [1]. Вперше упорядковані квазікристалізовані структури заряджених мікрочастинок експериментально були реалізовані у 1959 р. [86] за допомогою пастки Пауля [87]. Можливість кристалізації пилової системи у нерівноважній газорозрядній плазмі була досліджена Ікезі [88] у 1986 р. Між тим, можливість спостерігати експериментально впорядковані системи пилових частинок з'явилася тільки в середині 90-х років у плазмі височастотного розряду поблизу границі катодної області [88-91], де за рахунок великої величини електричного поля можлива компенсація сили тяжіння та левітація частинок. Пізніше впорядковані системи пилових мікрочастинок було знайдено в термічній плазмі за атмосферного тиску [92], в позитивному стовпі тліючого розряду постійного струму [93] та в ядерно-збудженій пиловій плазмі [94,95].

В лабораторних умовах порошинки у плазмі спостерігалися ще в 1920-х роках Ленгмюром [96], але активне дослідження запорошеної плазми почалося лише декілька десятиріч тому у зв'язку з розвитком таких напрямків, як електрофізика та електродинаміка продуктів згорання ракетних палив, електрофізика робочого тілу магнітогідродинамічних генераторів на твердому паливі, фізика запорошених газових хмар в атмосфері [97-99]. В кінці 80-х років активно вивчалось заряджання пилових

частинок, розповсюдження та загасання хвиль у запорошеній плазмі, нестійкості у запорошеній плазмі в космосі [100-102].

Інтерес до досліджень запорошеної плазми сильно виріс у зв'язку з широким використанням технологій плазмового покриття поверхонь та травлення в мікроелектроніці, а також при виробництві тонких плівок та наночастинок [1, 103]. Цей інтерес пояснюється тим, що присутність пилових частинок в технологічній плазмі не тільки приводить до забруднення поверхні напівпровідникового елемента і таким чином до збільшеного виходу дефективних елементів, а також збуджує плазму непередбачуваним чином. Щоб запобігти цим негативним ефектам, треба більш детально досліджувати процеси формування та росту конденсованих частинок в газорозрядній плазмі, механізми їх переносу та вплив порошинок на властивості розряду. Коли вдалося спостерігати за формуванням кристалічних структур в різних типах запорошеної плазми в 90-х роках [88-95], це призвело до зростання кількості досліджень в цій області. Кількість досліджень продовжує зростати і сьогодні.

Велику цінність являють собою експерименти з дослідження запорошеної плазми в умовах мікрогравітації, які були проведено вперше у 1998 р. на орбітальній станції «Мир», а у 2001 р. – на Міжнародній космічній станції [104]. Відсутність гравітації суттєво вплинуло на дослідження: істотно зменшився вплив електричних полів, які необхідні в земних умовах для левітації пилових частинок у розрядах, та анізотропії плазми, яку визвано цими полями.

У лабораторних експериментах найбільш детально досліджувалося формування порошинок у розрядах, де в склад молекул робочого газу входять атоми вуглецю або кремнію. Було з'ясовано, що формування порошинок у газових розрядах, в яких одним з робочих газів є сілан SiH_4 , відбувається завдяки взаємодії негативних іонів SiH_3^- з іншими частинками цих розрядів [1,58]. Формування порошинок субмікронного розміру в Ar/CH_4 та $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$ ємнісних розрядах досліджувалося у роботах [105,106]. Було з'ясовано, що в склад порошинок, що формуються в цих розрядах, входять атоми вуглецю та водню, при цьому більшість атомів вуглецю мають зв'язок sp^3 гібридизації

[105,107]. В цих роботах було припущено, що негативні іони $C_2H_2^-$ ініціюють формування порошинок у аргон-вуглеводневих розрядах. Ці іони з'являються у результаті наступної реакції: $C_2H_2 + e^- \rightarrow C_2H^- + H$.

Тому для ініціювання формування порошинок необхідні молекули ацетилену, які можуть з'явитися як у результаті різних хімічних реакцій у розряді, так і просто бути напущеними у розряд. Це пояснює відмінність формування порошинок в Ar/CH_4 та Ar/C_2H_2 ємнісних розрядах. В експериментальній роботі [105] було показано, що в одній і тій же розрядній камері, за одного й того ж тиску суміші робочих газів у випадку Ar/C_2H_2 пилові частинки утворюються у розряді за доволі низької потужності (~20 Вт), а в Ar/CH_4 ємнісному розряді тільки, коли вона є достатньо високою (~60 Вт). У роботі [105] було також показано, що ініціювати формування порошинок в Ar/CH_4 ємнісному розряді за низької потужності, що вводиться до розряду, можна також короткочасним напуском ацетилену до розрядної камери. В аргон-ацетиленовій плазмі формування порошинок мало періодичну залежність від часу (порошинки росли у розмірі і зникали з розряду, потім процес їх формування починався спочатку), що не спостерігалось в Ar/CH_4 ємнісному розряді, в якому потужність збільшувалася до 60 Вт на короткий час (після збільшення потужності формувалися порошинки і вони залишалися достатнього довго у розряді (5-20 хвилин, що дорівнювало часу протікання розряду.)). Зображення порошинок, що формувалися в експериментах науковців Рур-університету м. Бохума (ФРН) [108,109], показано на рис. 1.1.

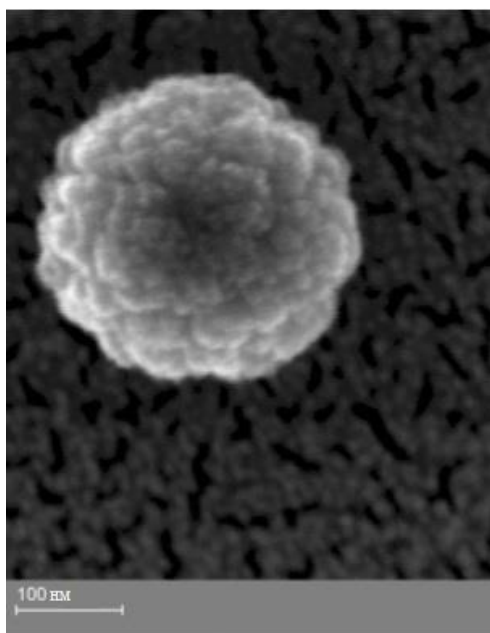


Рис. 1.1. Отримане за допомогою електронного мікроскопу типове зображення порошинки, що формується в аргон-ацетиленовій або аргон-метановій плазмі [109].

Цікаво зазначити, що вважається, що молекули ацетилену також є відповідальними за формування одношарових вуглецевих нанотрубок, але для формування одношарових вуглецевих нанотрубок, як правило, необхідні наночастинки-каталізатори на підложці та доволі високі температури на поверхні цієї підкладки (~ 1000 K). За одних і тих же умов на підкладці з частинками-каталізаторами можуть формуватися вуглецеві вертикально-спрямовані наноструктури, а в плазмовому об'ємі – порошинки. Так у роботі [109] досліджувалося формування вертикально-спрямованих наноконусів на підкладці з наночастинками-каталізаторами на дні $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CH}_4$ індуктивного джерела плазми. В експериментах науковців Нанянг технологічного університету (Сінгапур) спостерігалось, що формування наноконусів має місце за підігріву до кількох сотень градусів Цельсія поверхні, на якій знаходилася підкладка [105]. За відсутності підігріву на підкладці знаходили частинки мікророзміру. Було припущено, що ці частинки формуються в $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CH}_4$ плазмовому середовищі. Коли підкладка, на якій ростуть наноструктури, гаряча, то порошинки, які формуються у плазмовому середовищі, не можуть сісти на підкладку завдяки

термофоретичній силі, що відштовхує ці частинки від підкладки до плазмового об'єму. Коли поверхня підкладки холодна, то ця сила мала або спрямована в іншу сторону і порошинки осаджуються на поверхню, що вкрита частинками-каталізаторами, та заважають росту наноконусів [108].

В останні десятиріччя також інтенсивно досліджувалося, як порошинки впливають на властивості плазми газового розряду, в якій вони знаходяться. Було з'ясовано, що температура електронів у сильно заповишеній плазмі, зазвичай, більша, ніж у не заповишеній плазмі за тих же самих зовнішніх умов [1] Температура зростає зі збільшенням густини порошинок або їх радіусу, при цьому, густина електронів зменшується [1].

У роботі [109] досліджувалося, як пилові частинки впливають на плазму симетричного ємнісного 13,56 МГц розряду в аргоні, аксіальні розміри якого менші за радіальні. Було знайдено, що при збільшенні радіусу порошинок завдяки збільшенню числа електронів, які осаджуються на порошинки, інтенсивність випромінювання 660,45 нм ліній атомів аргону та температура електронів зростають, а густина електронів зменшується. При великих радіусах порошинок максимальне випромінювання мало місце з області, що була розташована біля середини між електродами. За відсутності порошинок максимальне випромінювання з розряду спостерігалось біля електродів. У роботі [109] було також з'ясовано, що зі збільшенням радіусу порошинок розмір шарів просторового заряду біля електродів зменшується.

У роботах [110] та [111] було досліджено властивості електронегативної плазми, яка містила субмікронні порошинки або порошинки радіусом 5 - 10 нм. Для SiH_4 заповишеної плазми було розроблено одновимірні гідродинамічні моделі, за допомогою яких було з'ясовано, як параметри цієї плазми залежать від зовнішніх параметрів (тиску робочого газу, потужності, що поглинається на одиниці площі, та ширини плазмового шару), розміру та густини порошинок. У моделях вважалося, що електричне поле, яке підтримувало плазму, було просторово однорідним, а плазма, що складалася з іонів SiH_3^+ , SiH_3^- , електронів та заряджених порошинок, була

квазінейтральною. Було з'ясовано, що густина негативних іонів n_- може бути підвищена за рахунок збільшення потужності Q , що поглинається на одиниці площі розряду, розміру порошинок або тиску робочого газу.

Температура електронів у SiH_4 пиловій плазмі зменшувалася при підвищенні тиску робочого газу та зменшенні розміру, густини порошинок [110]. На відміну від звичайної плазми, де температура електронів T_e слабо залежала від потужності, у запорошеній плазмі T_e зростала при зменшенні Q . Це відбувалося тому, що зі зменшенням Q при фіксованих густині та розмірі порошинок вплив порошинок на інші частинки плазми зростав.

Було також показано, як порошинки впливають на просторовий розподіл густини позитивних іонів n_i [110,111]. Коли просторовий розподіл густини пилових частинок був близьким до однорідного, при збільшенні відносного заряду пилових частинок в одиниці об'єму $|n_d Z_d|/n_i$ розподіл n_i ставав більш однорідним. Це відбувалося тому, що при збільшенні $|n_d Z_d|/n_i$ зростали втрати іонів на пилових частинках у порівнянні з їх втратами на стінках розрядної камери та в процесах іон-іонної рекомбінації, і профіль густини іонів починав залежати від профілю $|n_d Z_d|$.

У роботі [111] також було досліджено, як функція розподілу за зарядом пилових частинок радіусом 5 – 10 нм залежить від зовнішніх параметрів. В цій роботі було показано, що електромагнітне випромінювання (яке виникає при переході електронів з одного енергетичного рівня на інший в молекулах (або атомах) робочого газу, що перебувають у збуджених станах) суттєво впливає на властивості електронегативної пилової плазми. Хвилі електромагнітного випромінювання падають на пилові частинки і завдяки фотоефекту частина електронів емітується з пилових частинок. Це може привести до зменшення заряду пилових частинок, густини позитивних іонів та температури електронів, а також до збільшення густин електронів та негативних іонів [111].

Для розрядів, що містять пилові частинки, було також побудовано кінетичні моделі [112,113]. За допомогою цих моделей було досліджено вплив пилових частинок на функцію розподілу електронів за енергією (ФРЕЕ), густини електронів та іонів, ефективну температуру електронів та електричне поле, що підтримує плазму. Дослідження проводилися для випадку, коли робочим газом був аргон. У роботах [112, 113], використовуючи просторово усереднену модель запорошеної плазми, було з'ясовано, як параметри цієї плазми залежать від густини та розміру порошинок та потужності, що поглинається у розряді. Було показано, що при збільшенні густини порошинок або їхнього розміру завдяки збільшенню електричного поля, що підтримує плазму, кількість високоенергетичних електронів відносно їх загального числа зростає. Електричне поле зростає, щоб збалансувати генерацію частинок у розряді та їх втрати на порошинки та стінках розрядної камери. При достатньо високій густині порошинок ФРЕЕ, яка у звичайній високочастотній плазмі є близькою до дрюйвестейнівського розподілу, завдяки осадженню електронів на порошинки може змінити форму і стати близькою до максвелівського розподілу електронів за енергією.

У роботі [113] було досліджено вплив пружних та непружних електрон-пилових зіткнень на ФРЕЕ. Було з'ясовано, що непружні зіткнення електронів з порошинками впливають на ФРЕЕ сильніше, ніж пружні електрон-пилові зіткнення. При одному і тому електричному полі, що підтримує плазму, функція розподілу електронів за енергією, яка була розрахована при врахуванні збирання електронів порошинками, є меншою у діапазоні високих енергій та більшою за низьких енергій, ніж ФРЕЕ, що була розрахована без урахування непружних електрон-пилових зіткнень, враховуючи тільки пружні електрон-пилові зіткнення. В цій роботі було також показано, що просторові розподіли параметрів плазми суттєво залежать від просторового розподілу густини порошинок. Ефективна температура електронів при просторово неоднорідному розподілі порошинок є також просторово неоднорідною, навіть при просторово однорідному високочастотному електричному полі, що підтримує плазму.

В останньому випадку завдяки осадженню електронів на порошинки температура електронів є більшою там, де $n_d = 0$.

У роботі [114] було досліджено просторові розподіли густини електронів та іонів, електричного поля, що підтримує плазму, та температури електронів в ємнісних та індукційних високочастотних (13.56 МГц) розрядах при неоднорідному розподілі густини порошинок у плазмовому об'ємі цих розрядів. Було отримано, що в ємнісному заповненому розряді ефективна температура електронів T_{eff} є вищою там, де $n_d \neq 0$, ніж у сусідніх областях з $n_d = 0$. Зростання T_{eff} в областях, де знаходяться порошинки, відбувається завдяки збільшенню високочастотного електричного поля в цих областях, яке в ємнісних розрядах залежить локально від густини електронів. У роботі [115] було також показано, що в індукційних ВЧ розрядах ефективна температура електронів в області з порошинками може бути меншою, ніж у сусідніх областях, в яких відсутні порошинки, завдяки осадженню електронів на порошинки і нелокальній залежності електричного поля, що підтримує плазму, від густини електронів.

У роботі [116] було досліджено вплив просторового дрейфу електронів на ФРЕЕ у заповненій обмеженій плазмі. Було показано, що довжина релаксації енергії електронів зменшується при зростанні розміру та густини порошинок. При достатньо високих a_d , n_d та параметрах плазми, що є типовими для експериментів з формування порошинок, вона є меншою за розміри плазми. Було з'ясовано, що при цьому ФРЕЕ добре описується однорідним рівнянням Больцмана.

1.2. Заповнена плазма в режимі розпаду

Більшість досліджень, які згадувалися у попередньому підрозділі, було проведено для стаціонарної або квазістаціонарної заповненої плазми. Але у деяких плазмових технологіях газові розряди використовуються в імпульсному режимі [117]. Тому представляють цікавість дослідження заповненої плазми, що є в режимі розпаду.

Запорошена плазма в режимі розпаду вивчалася в останні десятиріччя, але менш інтенсивно, ніж ця плазма в стаціонарному режимі. У роботі [118] було досліджено заряд наночастинок у запорошеній плазмі, що є в режимі розпаду, і було встановлено, що більшість порошинок є незарядженими. Часову залежність заряду порошинок у плазмі, що є в режимі розпаду, з пиловими частинками діаметру 6,8 мкм було вивчено у роботі [59]. У цій роботі було запропоновано теоретичний опис для розрядження порошинок у запорошеній плазмі, а також показано існування залишкового від'ємного заряду на пилових частинках. Був виміряний від'ємний заряд на порошинках радіусу в декілька сотень нанометрів на пізніх стадіях розпаду запорошеної плазми [119], і цей заряд було проаналізовано зі застосуванням різноманітних теоретичних методів. Було показано, що перехід від амбіполярної дифузії до вільного руху частинок у плазмі, що знаходиться у режимі розпаду, впливає на розрядження порошинок на пізніх стадіях розпаду. Але у більшості теоретичних досліджень запорошеної плазми у режимі розпаду, густина заряду пилових частинок на початкових стадіях розпаду плазми була набагато меншою за концентрацію електронів. Тому в цих роботах не враховувався вплив пилових частинок на різні параметри плазми, такі, як концентрації електронів, іонів та метастабільних атомів аргону і температура електронів. Більш того, у наукових роботах з вивчення зміни температури електронів у запорошеній плазмі, що є в режимі розпаду [59, 60], нехтували охолодженням електронів за рахунок їх осадження на стінки камери та електроди. Між тим, було показано, що осадження електронів з високою енергією на стінки розрядної камери є основним механізмом втрати енергії в незапорошеній індуктивній плазмі, яка є в режимі розпаду [119].

Результати експериментів із сильно запорошеною плазмою у режимі розпаду, в якій концентрація електронів продемонструвала неочікуване зростання на самому початку розпаду плазми, представлено в роботах [61,120]. За допомогою моделі постійної густини і методу Монте-Карло було проаналізовано властивості сильно запорошеної плазми у режимі розпаду [61,120]. Зростання концентрації електронів на ранніх стадіях розпаду плазми було пояснено вторинною емісією електронів із пилових

частинок за припущення, що коефіцієнт вторинної емісії $\gamma \approx 1$. Але при вимірюванні коефіцієнт γ для матеріалу пилових частинок виявився значно меншим ($\gamma = 0,01$) [61]. У моделях [61,120] не була врахована дифузія електронів та іонів до стінок розрядної камери та втрата енергії електронів за рахунок дифузії частинок.

У роботі [121] було використано інший теоретичний підхід для описання аномального зростання густини електронів на початку розпаду плазми. В цій роботі припускалося, що десорбція електронів з пилових частинок є доволі інтенсивною, і заряд наночастинок у плазмі, що є в режимі розпаду, визначався рівністю потоків електронів та іонів на поверхню наночастинок [122,123]. Результати розрахунків показали, що максимум концентрації електронів повинен спостерігатися для часів менше за 50 мкс [121], тоді як в експерименті максимум мав місце за часів 250-500 мкс [120], в залежності від умов розряду та радіусу пилових частинок.

Зазначимо, що аномальне збільшення концентрації електронів у плазмі, що розпадається, раніше спостерігалось у незапорошеному імпульсному гелієвому розряді [124-126], і це зростання було пояснено генерацією електронів за зіткнень метастабільних атомів один з одним. Зіткнення метастабільних частинок можуть сильно вплинути на концентрацію електронів n_e за великих концентрацій метастабільних атомів. Цей процес може грати значну роль для плазми з високою концентрацією пилових частинок n_d , де густина метастабільних атомів значно більша за цю густину у незапорошеній плазмі [127]. Відлипання електронів при осадженні збуджених атомів на поверхню пилових частинок (вторинна емісія) може також впливати на заряд пилових частинок та концентрацію електронів [55].

Також у попередніх експериментальних дослідженнях плазми, що є в режимі розпаду та має високу концентрацією пилових частинок, було виявлено високий негативний потенціал на електродах відносно заземлених стінок розряду [128,129]. Це означає, що вторинна електронна емісія за зіткнень іонів з поверхнею електродів може вплинути на параметри запорошеної плазми, що є в режимі розпаду.

Досліджуючи поведінку потенціалу на електродах під час розпаду плазми у різних сумішах газів та запорошеній плазмі, було визначено густини іонів перед початком розпаду плазми. Було досліджено, як властивості плазми залежать від ємностей конденсаторів, які було приєднано до електродів в експериментах з плазмою, що є в імпульсному режимі [128]. Розглядалися випадки 470 нФ та 47 нФ. Було з'ясовано, що властивості плазми перед її розпадом слабо залежать від величини ємності конденсатору, але ця величина суттєво впливає на зміну потенціалу з часом на електродах під час розпаду плазми та слабо впливає на зміну з часом густини електронів.

У роботі [129], вивчаючи властивості плазми у режимі розпаду, було з'ясовано, що шари просторового заряду зростають з часом розпаду швидше, коли металеві електроди не покриті діелектричною плівкою, ніж у випадку, коли це покриття є присутнім. Присутність плівки на електродах, що сформувалася в результаті осадження на електроди молекул ацетилену та порошинок, суттєво також впливає на час розпаду плазми. Цей час зростає зі збільшенням товщини діелектричної плівки. Причиною того, що за відсутності плівки час розпаду менше, може бути присутність радикалів на металевих поверхнях, які активно реагують з електронами плазми.

1.3. Формування нанотрубок

Відкриття фулеренів у 1989 р. [130] та розробка технологій їх отримання у значній кількості [131] визвали систематичні дослідження наноструктур вуглецю. Основним елементом цих структур є графітовий шар – поверхня, що складається з правильних шестикутників, у вершинах яких містяться атоми вуглецю. У випадку фулеренів така поверхня має замкнену сферичну або сфероїдальну форму [132]. Поверхня фулеренів включає не тільки правильні шестикутники, але й правильні п'ятикутники.

Наряду зі сфероїдальними структурами, графітовий шар може утворювати і структури у вигляді циліндрів [133], що мають назву нанотрубок. Інтерес до

вуглецевих нанотрубок пов'язаний із їх унікальними властивостями, завдяки яким вони можуть бути використані у багатьох додатках, наприклад, при конструюванні електронних емітерів, створенні композиційних матеріалів з унікальними хімічними та фізичними властивостями, біосенсорів та багатьох інших приладів для наукових цілей, промисловості та медицини [62,134,135].

Дуже швидко після розробки технології отримання фулеренів було з'ясовано, що за термічного розпилення графітового анода в електричній дузі разом з фулеренами формуються протяжні структури, що уявляють собою згорнуті в одношарову або багатшарову трубку графітові шари [133]. Довжина цих структур, що отримали назву «нанотрубки» досягає декількох мікрон і більше та на декілька порядків перевищує їх діаметр, що становить зазвичай від одного до декількох нанометрів. При цьому на відміну від фулеренів, котрі осаджуються разом з сажею на стінках газорозрядної камери, нанотрубки знаходяться переважно на поверхні катода [132].

Вивчення нанотрубок за допомогою електронних мікроскопів показало, що більшість нанотрубок складається з декількох графітових шарів, або вкладених один в інший, або накручених на одну вісь. Відстань між шарами практично завжди складає 0,34 нм, що відповідає відстані між шарами у кристалічному графіті. Нанотрубки зазвичай закінчуються напівсферичною головкою, структура якої включає в себе як правильні шестикутники так і правильні п'ятикутники та схожа на половину молекули фулерена.

У перших експериментах з формування наноструктур в осаді, що покривав поверхню катода, кількість нанотрубок не перевищувала декількох відсотків, але у результаті оптимізації технології вихід нанотрубок піднявся до десятків відсотків [136,137]. Більшість нанотрубок, котрі спостерігалися в перших експериментах, уявляли собою багатшарові структури, відрізнялися друг від друга кількістю шарів, формою наконечника та іншими характеристиками, що ускладнювало їх аналіз та застосування у різних технологіях.

Різниця в хімічній активності циліндричної стінки нанотрубки та її сферичної головки дозволила створити методи керування параметрами нанотрубки, що базуються на її частковому окисленні [138,139]. За допомогою цих методів було створено нанотрубки з відкритими кінцями, а також одношарові нанотрубки. Після цього почалися інтенсивні дослідження формування нанотрубок зі заданими параметрами. Розвиток технологій отримання нанотрубок зі заданими параметрами пов'язаний з використанням каталізаторів [140], в якості яких зазвичай використовуються перехідні метали [141]. Це дозволило отримати зразки, що містять в основному одношарові нанотрубки, та привело до створення матеріалу, в якому домінують одношарові нанотрубки однакового радіусу [141].

Вуглецеві нанотрубки можна вирощувати різними методами. Найбільш широко розповсюдженим методом отримання вуглецевих нанотрубок є термічне розпилення графітового електроду в плазмі дугового гелієвого розряду за тиску в декілька сотень Торр [133]. Цей метод дозволяє отримувати нанотрубки в кількості достатній для детального дослідження їх фізико-хімічних властивостей. Нанотрубки, що вирощують цим методом, характеризуються різною хіральністю, тобто кутом орієнтації графітової площини відносно вісі нанотрубки. Було з'ясовано, що оптимальні умови для вирощування нанотрубок у плазмі дугового гелієвого розряду відрізняються від тих, що є типовими для вирощування фулеренів. Зокрема, для вирощування фулеренів оптимальним є тиск 100-150 Торр, а для вирощування нанотрубок — приблизно 500 Торр. До збільшення виходу нанотрубок призводить використання катоду більшого діаметру (більше 10 мм) [132].

Вуглецеві нанотрубки, що отримують в дуговому розряді, зазвичай мають відносно невелику довжину (менше 1 мкм). Ця обставина, а також відносно висока вартість нанотрубок за рахунок низької продуктивності їх синтезу, ускладнюють практичне використання нанотрубок.

Зазначені недоліки вдалося частково подолати за рахунок використання різних каталізаторів Mn [142], Co [143,144], Fe [144,145], Ni [144,146], Sc [147,148], La [148, 149], V [150,151], Ce [152], Gd [153], Zr [154], Y [155,156], Ti [149,150].

Для отримання вуглецевих нанотрубок методом термічного розпилення графіту, крім газорозрядного нагрівання, використовують також інші методи концентрації енергії на графітовій поверхні. Так, у роботі [157] джерелом висококонцентрованої енергії служило імпульсне опромінення лазером.

Нанотрубки ефективно формуються не тільки за умов приповерхневої низькотемпературної плазми, котра виникає за електродугового або лазерного розпилення графітової мішені, але також за електролізу, коли всі учасники процесу знаходяться у конденсованому стані [158].

Крім вищезазначених методів на сьогоднішній день існує багато шляхів синтезу вуглецевих нанотрубок [159].

Одним з найефективніших методів синтезу вуглецевих нанотрубок є метод, який базується на використанні процесу розпаду (крекінгу) ацетилену в присутності каталізаторів [139]. Відмінні особливості цього методу синтезу нанотрубок є широке розмаїття модифікацій та висока якість одержуваних зразків. Для каталітичного розпаду ацетилену та інших газів, що в своєму складі містять вуглець, в останнє десятиріччя широко використовуються газові розряди. Використання газорозрядної плазми є доцільним для формування вертикально спрямованих вуглецевих нанотрубок, які є необхідними для створення різноманітних приладів. У роботах [137,160] було показано, що вертикальна спрямованість нанотрубок може бути досягнута, коли вони ростуть щільно на поверхні та підтримують одна одну під час росту, утворюючи так званий «ліс» нанотрубок. У роботі [161] було з'ясовано, що при вирощуванні вертикально спрямованих нанотрубок у плазмовому середовищі майже немає обмежень на щільність лісу. У плазмі навіть окрема нанотрубка може рости перпендикулярно до поверхні підкладки. Більш того, вертикально спрямовані одношарові вуглецеві нанотрубки за формування у плазмі можуть досягати значних

довжин (50 мкм). Також важливим є той чинник, що швидкості росту нанотрубок за плазмохімічного осадження можуть бути більшими при менших температурах у порівнянні з іншими методами вирощування нанотрубок. Це може бути дуже корисним для вирощування нанотрубок однакової хіральності, оскільки розподіл нанотрубок за хіральністю зменшується зі зниженням температури [162]. Це також може здешевити процес прикріплення нанотрубок до поверхонь, які мають відносно низькі температури плавлення. На сьогодні відомо, що вертикальна орієнтація одношарових вуглецевих нанотрубок, що формуються при плазмохімічному осадженні, досягається за рахунок сильного електричного поля біля підкладки [163-165]. Оскільки у плазмі генерація радикалів та молекул у збудженому стані, що несуть атоми вуглецю до частинок-каталізаторів на підкладці, може контролюватися зміною потужності, що вводиться до розряду, то за рахунок цього можна точніше контролювати час росту та довжину наноструктур. Так, у роботі [166] було отримано короткі (до 100 нм) одношарові вуглецеві нанотрубки з вузьким хіральним розподілом. Крім того, вуглецеві нанотрубки можуть оброблятися у тих самих розрядних камерах, де їх було вирощено [71].

В експериментах з формування лісу одношарових вуглецевих нанотрубок було з'ясовано, що нанотрубки ростуть краще при плазмохімічному осадженні [120,127], ніж при звичайному термічному осадженні з газової фази. У більшості експериментів частинки каталізатору, на яких ростуть нанотрубки, прикріплюються до підкладки в газорозрядній камері [167-169]. Це означає, що частинки каталізатору за високих довжин нанотрубок можуть стати недосяжними для потоків нейтральних частинок з плазми, які осаджуються біля верхівки нанотрубок.

Розмір частинок каталізатору та сорт їх матеріалу може бути різним, як і сорти газу, що травить, (H , NH_3 та ін.) та робочого газу (C_2H_2 , C_2H_4 та ін.) [170], що суттєво впливає на параметри росту вуглецевих нанотрубок. Було відмічено, що наявність хімічно активного водню як газу, що травить, має негативний вплив на формування одношарових вуглецевих нанотрубок [170]. Між тим, у роботі [171] було синтезовано

одношарові вуглецеві нанотрубки за великих концентрацій водню, які перевищували в рази концентрацію робочого газу, що містить вуглець.

1.4. Моделювання процесів, що відбуваються під час росту вуглецевих нанотрубок у плазмі

Тим часом, незважаючи на велику кількість експериментальних досліджень та значний успіх у синтезі вертикально-спрямованих вуглецевих наноструктур у плазмі, результати моделювання процесів, що відбуваються під час росту вуглецевих нанотрубок, є недостатніми. Це пов'язано зі складнощами моделювання цих процесів. Процеси в плазмі та на підкладці, які визначають формування наноструктур, характеризуються широким діапазоном часових та просторових масштабів [65]. Так, процеси на підкладці визначаються розмірами частинок-каталізаторів ($\sim$ нм), а у плазмовому об'ємі розмірами розрядної камери (як правило, декілька або десятки сантиметрів).

В результаті, реалістичні моделі, що описують формування вуглецевих наноструктур, повинні бути розділені, принаймні, на моделі газорозрядної плазми та моделі, що описують процеси на поверхні з частинками-каталізаторами. Газорозрядні моделі використовуються для розрахунку потоків заряджених і нейтральних частинок та потоків енергії з плазмового середовища на підкладку та на поверхню наноструктур. Для опису процесів на поверхні під час росту наноструктур, зазвичай, використовують молекулярно-динамічний або феноменологічні підходи. Останній базується на рівняннях балансу частинок на поверхні [172,173]. Молекулярно-динамічний підхід дає інформацію про кути осадження частинок з плазмового середовища на поверхню, їх енергії та потоки, про неоднорідність потоків частинок [174,175].

Але він є дуже складним із-за великого різноманіття частинок в хімічно-активній плазмі. З іншого боку, феноменологічний підхід, що базується на рівняннях балансу частинок на поверхні, є відносно простим і був успішно реалізованим для опису формування алмазоподібних структур [174,175] та вуглецевих

нанотрубок, що формуються за відсутності плазми [70,176]. Феноменологічні моделі потребують знань про порогові енергії для різних процесів на поверхні нанотрубок. Ці порогові енергії можна отримати за допомогою аналізу експериментальних даних, або обчислити, застосовуючи методи молекулярної динаміки та вивчаючи взаємодію різних частинок на атомному рівні [109]. Результати числових розрахунків показали, що дифузія атомів вуглецю по поверхнях нанотрубок та наночастинок відіграє важливу роль за росту вуглецевих нанотрубок [177,178]. Використовуючи результати розрахунків, що описували поведінку атомів вуглецю на поверхні нанотрубок, Лушев з співавторами [70,176] розробив феноменологічну модель, що ефективно описувала формування вуглецевих нанотрубок за осадження на підкладку з наночастинками-каталізаторами молекул, які містили у своєму складі атоми вуглецю. Було показано, що коефіцієнти, які описують поверхневі процеси на частинках каталізатора, сильно залежать від температури каталізатора [70,179]. Застосовуючи Монте-Карло підхід, у роботі [70] було з'ясовано, що потоки вуглеводневих молекул на поверхню лісу нанотрубок є неоднорідними і експоненціально зменшуються з відстанню від вершин нанотрубок.

В останнє десятиріччя з'явилися теоретичні роботи, що описують формування вуглецевих вертикально-спрямованих наноструктур у плазмовому середовищі. Було розроблено феноменологічні моделі для опису росту нановолокон у плазмі [72,180]. Було розглянуто випадок, коли процеси формування нановолокон також відбуваються під впливом каталітичних наночастинок, які в процесі росту нановолокон знаходяться зверху наноструктур, що характерно для більшості експериментів по вирощуванню цих наноструктур плазмовими методами [180]. Розраховані залежності швидкості росту нановолокон від температури їх поверхні [72,180] добре узгоджувалися з експериментальними залежностями [181]. У роботі [182] було досліджено, як потоки іонів та нейтральних частинок, що осаджуються на поверхню нановолокон, впливають на розподіл температури вздовж нановолокон. Було з'ясовано, що температура поверхні нанотрубок може суттєво відрізнятися від температури металевої поверхні, на

якій знаходиться кремнієва підкладка з нановолокнами. Різниця температур зростає зі збільшенням товщини підкладки, довжини нанотрубок, температури та густини робочого газу та густини іонів, що осаджуються на поверхню нанотрубок. За зовнішніх умов, що розглядалися у роботі [182], температура поверхні нанотрубок слабо змінювалася вздовж їх вісі.

Потоки з плазми можуть суттєво нагрівати поверхню нанотрубок [183].

У роботі [72] було розроблено теоретичну дифузійну модель для опису формування одношарових вуглецевих нанотрубок у плазмовому середовищі. Ця модель припускала, що атоми вуглецю можуть рухатися по поверхні вуглецевої нанотрубки на мікронні відстані [184]. При цьому вважалося, що потоки частинок з плазми на поверхню нанотрубок є однорідними і не залежать від довжини нанотрубок за їх росту. В теоретичних дослідженнях за допомогою цієї моделі було отримано, що швидкість росту нанотрубок стає сталою за великих часів росту. Але експерименти з формування лісу одношарових вуглецевих нанотрубок у плазмі показують інше: нанотрубки перестають рости, коли їх довжина досягає декількох десятків мікрометрів [161]. Крім того, до недавнього часу не було пояснено, чому щільно скупчені вертикально спрямовані нанотрубки за росту у плазмі можуть бути значно довшими, ніж за її відсутності. Ще одним відкритим питанням залишається ріст лісу одношарових вуглецевих нанотрубок за плазмохімічного осадження з газової фази за малих температур їх поверхні. Зазначимо, що за формування нанотрубок методом термічного розпаду ацетилену в присутності наночастинок- каталізаторів незначне зменшення температури росту від оптимальної, зазвичай, супроводжується повним зупиненням їх росту [161]. Відповісти на всі ці питання повинно допомогти моделювання росту лісу нанотрубок у плазмовому оточенні.

Розділ 2. ВПЛИВ МЕТАСТАБІЛЬНИХ АТОМІВ НА ГУСТИНУ ЕЛЕКТРОНІВ У ЗАПОРОШЕНІЙ ПЛАЗМІ, ЩО РОЗПАДАЄТЬСЯ

У даному розділі приведено теоретичний опис запорошеної плазми у режимі розпаду, в якій густина заряду порошинок $|n_d Z_d|$ (де n_d та Z_d – концентрація та заряд порошинок відповідно) більша за концентрацію електронів n_e . Дослідження проводилися з метою пояснення експериментальних даних науковців Рурського університету (ФРН) [44]. В експериментах німецьких науковців плазма створювалась ємнісним розрядом (частоти 13,56 МГц) між двома електродами діаметром 30 см, які знаходилися на відстані 7 см один від одного. Тиск робочого газу був 0.1 мбар, а потужність, що вводилася до розряду, варіювалася від 20 до 80 Вт [185]. Розряд підтримувався в імпульсному режимі (частота імпульсу 100 Гц з 50% робочим циклом). Вуглеводневі порошинки було сформовано у розряді в суміші аргону з ацетиленом у результаті полімеризації. Після того, як діаметр порошинок становив порядку 100 нм, потік ацетилену у розрядну камеру зупинявся, і експерименти проводилися з запорошеною аргоною плазмою. Порошинки залишалися всередині аргонової плазми без ацетилену та утримувалися у розрядній камері достатньо довго. Температура робочого газу T_g дорівнювала 294 К та 366 К у плазмі без порошинок та запорошеній плазмі відповідно [185].

Запорошена плазма у режимі розпаду вивчалася і раніше, наприклад, у роботах [59,60,186]. Але у більшості попередніх теоретичних досліджень густина заряду порошинок $|n_d Z_d|$ на початкових стадіях розпаду плазми була набагато меншою за концентрацію електронів. Тому не враховувався вплив порошинок на різні параметри плазми, такі як концентрації електронів, іонів та метастабільних атомів аргону та температура електронів. Крім того, у попередніх роботах з розпаду плазми з високою густиною заряду порошинок нехтували охолодженням електронів за рахунок їх осадження на стінки камери та електроди [59]. Хоча іншими авторами було показано, що осадження електронів з високою енергією на стінки розрядної камери є основним

механізмом втрати енергії електронів в індуктивній плазмі, що знаходиться в режимі розпаду [119].

В експериментах німецьких науковців концентрація електронів продемонструвала неочікуване зростання на самому початку розпаду плазми [120]. Використовуючи модель постійної густини та числові методи на базі методу Монте-Карло, це зростання концентрації електронів було пояснено вторинною емісією електронів за зіткнень іонів з порошинками [59]. При цьому припускалося, що коефіцієнт вторинної емісії $\gamma \approx 1$. Між тим, додаткові експериментальні вимірювання тих же німецьких науковців показали, що коефіцієнт γ для матеріалу порошинок є значно меншим ($\gamma = 0,01$) [59]. Крім того, у попередніх моделях німецьких науковців не було враховано дифузію електронів та іонів на стінки розрядної камери та втрата енергії електронів за рахунок дифузії частинок.

Відзначимо, що неочікуване зростання концентрації електронів у плазмі на початкових стадіях її розпаду раніше спостерігалось у незапорошеному гелієвому розряді [124-126], і це зростання було пояснене генерацією електронів за зіткнень метастабільних атомів між собою. Генерація електронів за цих зіткнень може сильно вплинути на концентрацію електронів n_e за значних концентрацій метастабільних атомів. Цей процес може відігравати важливу роль для плазми зі значною густиною порошинок n_d . У запорошеній плазмі температура електронів, зазвичай, значно більша за температуру електронів у незапорошеній плазмі, що призводить до більш інтенсивного збудження за зіткнень з електронами нейтральних частинок газового розряду, і густина метастабільних атомів у запорошеній плазмі може бути значно більшою за цю густину у плазмі без порошинок.

У моделі, що представлено в розділі 2 для опису запорошеної плазми в режимі розпаду, враховано втрати електронів та іонів та втрата енергії електронів на стінках камери, а також на пилових частинках. Для вивчення властивостей запорошеної плазми у режимі розпаду розроблено модель постійної густини для розряду, яка враховує генерацію електронів у наступних процесах: іонізація атомів аргону за їх зіткнень з

електронами, вторинна емісія електронів за зіткнень іонів з порошинками та у зіткненнях метастабільних атомів між собою, які супроводжуються генерацією електронів. Розроблена модель використовується для аналізу властивостей запорошеної плазми у режимі розпаду за експериментальних умов науковців Рурського університету [61,117].

2.1. Теоретична модель запорошеної плазми, що розпадається

У моделі запорошеної аргонної плазми, що є у режимі розпаду, припускається, що розряд радіусу R та довжини L складається з електронів з концентрацією n_e , однозарядних позитивних іонів (Ar^+) з концентрацією n_i , від'ємно заряджених пилових частинок радіусу $a_d = 50$ нм з концентрацію n_d та зарядом Z_d , атомів аргону в основному стані (Ar^0) з концентрацією n_a , метастабільних атомів аргону (Ar_m^*) з концентрацією n_m , атомів аргону у резонансних $4s$ станах ($^3\text{P}_1$ та $^1\text{P}_1$) (Ar_r) з концентрацією n_r , а також атомів аргону у $4p$ станах (Ar_{4p}) з концентрацією n_{4p} [187].

У даній моделі концентрації метастабільних та резонансних атомів n_m , n_r , та n_{4p} представляють сумарну концентрацію атомів аргону у метастабільних станах ($^3\text{P}_0$ та $^3\text{P}_2$), сумарну концентрацію атомів, що знаходяться у резонансних $4s$ станах ($^3\text{P}_1$ та $^1\text{P}_1$), та сумарну концентрацію атомів у $4p$ станах відповідно.

Припускається, що функція розподілу електронів за енергією є максвелівською, а іони та пилові частинки мають температури, що дорівнюють температурі робочого газу. Також припускається, що в плазмі, яка знаходиться у режимі розпаду, електрони генеруються у зіткненнях електронів з атомами аргону, що знаходяться в основному або збудженому станах ($4p$ та $4s$), а також за зіткнень метастабільних атомів між собою. Генерація за зіткнень з електронами може бути ефективною тільки на ранніх стадіях розпаду, коли температура електронів є достатньо високою. У запорошеній плазмі також враховується генерація електронів внаслідок вторинної емісії електронів за іонно-пилових зіткнень [61,117]. Припускається, що втрата електронів та іонів у

розряді є наслідком їх дифузії на електроди та стінки камери, а також завдяки осадженню на пилові частинки.

Враховуючи ці припущення, рівняння балансу електронів може бути записано у наступному вигляді:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_e}{\partial t} = & K^i n_a n_e + \gamma_i K_d^i n_i n_d + k_m n_m^2 + (n_m + n_r) n_e K_m^i + n_{4p} n_e K_{4p}^i - \\ & n_e / \tau_{ew} - K_d^e n_e n_d. \end{aligned} \quad (2.1)$$

А рівняння балансу іонів має вигляд:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = K^i n_a n_e + k_m n_m^2 + (n_m + n_r) n_e K_m^i + n_{4p} n_e K_{4p}^i - n_i / \tau_{iw} - K_d^i n_i n_d. \quad (2.2)$$

У рівняннях (2.1) та (2.2) коефіцієнти іонізації K^i , K_m^i , K_{4p}^i , як функції температури електронів T_e , а також коефіцієнт $k_m \approx 6,2 \times 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$, що описує зіткнення метастабільних атомів між собою, було взято з робіт [186-188]. τ_{ew} та τ_{iw} – часи, які характеризують втрати електронів та іонів на стінках розрядної камери. Припускається, що час, який характеризує дифузійні втрати іонів, має такий же самий вигляд, як і у плазмі без порошинок [60]:

$$\tau_{iw} = \Lambda^2 / D_a,$$

де $\Lambda = 1 / \sqrt{(\pi / L)^2 + (2,405 / R)^2}$, $D_a = \lambda_i \nu_i (1 + T_e / T_i) / 3$ – дифузійна довжина та коефіцієнт дифузії, $\nu_i = \sqrt{8T_i / \pi m_i}$ – середня теплова швидкість іонів, а m_i – маса іонів. При визначенні довжини вільного пробігу іонів $\lambda_i = 1 / (n_a \sigma_{ia} + n_d \sigma_{id})$ враховуються зіткнення іонів з атомами нейтрального газу та порошинками, де $\sigma_{ia} \approx 10^{-14} \text{ см}^2$ – поперечний переріз для зіткнень іонів з нейтральними частинками, а σ_{id} – поперечний переріз для іонно-пилових зіткнень. Коефіцієнти K_d^e та K_d^i , що описують осадження електронів та іонів на порошинки, було розраховано в орбітальному наближенні. Коефіцієнт вторинної емісії γ_i вважався рівним 0,01, що відповідає експериментальним даним роботи [61].

Для від'ємно заряджених порошинок $K_d^e \approx 4\pi a_d^2 (T_e/2\pi m_e)^{0.5} \exp(-e^2|Z_d|/a_d T_e)$, де m_e та e – маса та заряд електрону відповідно.

Коефіцієнт збирання іонів пиловими частинками описується наступним виразом [61]:

$$K_d^i \approx a_d^2 (8\pi T_i/m_i)^{0.5} (1 + \xi\tau + H\xi^2\tau^2\lambda_s n_a \sigma_{ia}).$$

Тут $\tau = T_e/T_i$ та $\xi = |Z_d|e^2/(a_d T_e)$. Функція $H \sim 0,1$ для $0,1 \leq \beta \leq 10$; $H \sim \beta$ для $\beta \ll 1$ та $H \sim \beta^2 (\ln \beta)^3$ для $\beta \gg 1$ [61], де $\beta = |Z_d|e^2/(\lambda_s T_i)$ та λ_s – довжина екранування поля порошинки, що є порядку радіуса Дебая [1]. У виразі для K_d^i враховано зіткнення іонів з частинками нейтрального газу.

Рівняння, що описує заряд пилових частинок має вигляд:

$$\frac{\partial |Z_d|}{\partial t} = K_d^e n_e - K_d^i n_i (1 + \gamma_i). \quad (2.3)$$

Перше складове у правій частині рівняння (2.3) описує заряджання порошинок завдяки осадженню на них електронів. Друге складове описує зменшення негативного заряду порошинок при осадженні на їх поверхню іонів.

Плазма вважається квазінейтральною, тобто

$$n_i = n_e + |Z_d|n_d. \quad (2.4)$$

Так як n_d лишається незмінною під час розпаду плазми, з рівнянь (2.1)-(2.4) випливає, що потоки іонів та електронів на стінки розрядної камери є рівними один одному, тобто $n_e/\tau_{ew} = n_i/\tau_{ew}$.

Температура електронів, як функція часу, описується рівнянням:

$$\frac{3}{2} \frac{\partial T_e}{\partial t} = -I_{coll} - J_w. \quad (2.5)$$

Рівняння (2.5) отримано з рівняння балансу енергії електронів [189] у припущенні, що температура електронів змінюється з часом швидше, ніж густина електронів.

Складове I_{coll} у правій частині рівняння (2.5) враховує втрати енергії електронів у різних зіткненнях:

$$I_{coll} \approx \frac{3m_e}{m_i} v_{ea} (T_e - T_i) + \sum v_j^* U_j^* + S_{ed}, \quad (2.6)$$

де v_{ea} - частота пружних зіткнень електронів з атомами аргону, v_j^* та U_j^* - частота та енергетичний бар'єр непружних зіткнень, що характеризують перехід електронів з основного на j -ий рівень. Складове $S_{ed} \approx 2^{3/2} \pi a_d^2 n_d \sqrt{T_e / (\pi m_e)} \exp(e\Phi_s / T_e) [2T_e - e\Phi_s]$ описує втрати енергії електронів при осадженні на порошинки [109]. $\Phi_s = eZ_d/a_d$ - це потенціал на поверхні порошинок. Втрати енергії електронів на стінках розрядної камери описуються складовим $J_w = (2T_e + E_{ion}) / \tau_{ew}$, в якому $E_{ion} = (T_e/2)(\ln(m_i/2\pi m_e) + 1)$ - втрати енергії, що приходяться на один іон [188]. У виразі (2.6) знехтувано втратами енергії електронів при зіткненнях з атомами, які знаходяться у збуджених станах, оскільки густина цих атомів за умов, що тут розглядаються, значно менша за густину атомів аргону в основному стані.

Густина метастабільних атомів, як функція часу, описується рівнянням:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_m}{\partial t} = & -D_m \frac{n_m}{A^2} - K_2 n_m n_e - K_m^i n_m n_e - k_{quen} n_m n_e - 2k_m n_m^2 - K_5 n_m n_e - K_{2b} n_m n_a - K_m^d n_d n_m + \\ & K_m^* n_a n_e + K_{rq} n_r n_e + K_6 n_{4p} n_e. \end{aligned} \quad (2.7)$$

У цьому рівнянні враховано дифузію метастабільних атомів до стінок розрядної камери, яка характеризується дифузійним коефіцієнтом $D_m \approx 2,42 \times 10^{18} / n_a$ (де n_a в см^{-3}) [188]. K_2 та K_5 - коефіцієнти, що описують зіткнення електронів з метастабільними атомами, в результаті яких атоми переходять в основний та 4р стан, відповідно. k_{quen} - коефіцієнт, що описує зіткнення електронів, які супроводжуються переходами з метастабільних рівнів на резонансні [189]. K_{2b} - коефіцієнт для зіткнень метастабільних атомів з атомами, що знаходяться в незбудженому стані [190]. Вважається, що метастабільні атоми з'являються завдяки переходу електронів з

резонансних 4s рівнів на 4s метастабільні рівні (цей процес описується коефіцієнтом K_{rq} [191]) та завдяки збудженню атомів в основному стані при зіткненнях з електронами (цей процес описується коефіцієнтом K_m^* , який розраховано, використовуючи поперечні перерізи, що надано у роботі [192]). K_6 – коефіцієнт, що описує появу метастабільних атомів при зіткненнях електронів з атомами, що знаходяться у 4p стані. Складове $K_m^d n_d n_m$, де $K_m^d = \pi a_d^2 \sqrt{8T_i / \pi m_i}$ у рівнянні (2.7) описує втрати метастабільних атомів при їх зіткненнях з порошинками. Вирази для коефіцієнтів K_2 , K_5 та K_6 , як функції T_e , взято з роботи [188].

Густини атомів у резонансних 4s та 4p станах було отримано з рівнянь:

$$\frac{\partial n_r}{\partial t} = K_r n_a n_e + k_{quen} n_m n_e + K_6 n_{4p} n_e - \nu_{rs} n_r - D_m \frac{n_r}{\Lambda^2} - K_{rq} n_r n_e - (K_2 + K_5 + K_m^i) n_r n_e, \quad (2.8)$$

$$\frac{\partial n_{4p}}{\partial t} = K_3 n_a n_e + K_5 (n_m + n_r) n_e - \nu_{rp} n_{4p} - D_m \frac{n_{4p}}{\Lambda^2} - (K_4 + K_6 + K_{4p}^i) n_{4p} n_e, \quad (2.9)$$

де $\nu_{rs} \approx 5 \times 10^4 \text{ c}^{-1}$ [191] та $\nu_{rp} \approx 3 \times 10^7 \text{ c}^{-1}$ – частоти, що описують втрати атомів у 4s та 4p станах внаслідок переходу електронів на нижчі електронні рівні. K_r та K_3 – коефіцієнти, що описують появу цих атомів при зіткненнях електронів з атомами, які знаходяться у незбудженому стані. K_2 та K_4 – коефіцієнти, що описують перехід цих атомів в основний стан при зіткненнях з електронами. Вирази для коефіцієнтів K_r , K_3 та K_4 , як функції температури, взято з роботи [188]. Процеси генерації та втрат електронів, метастабільних атомів та атомів у резонансних 4s та 4p станах, які враховано в моделі, показано у таблицях 2.1, 2.2 та 2.3.

Таблиця 2.1. Процеси генерації та втрат електронів, які враховано в моделі.

Реакція	Процес генерації	Коефіцієнт
$Ar^0 + e^- \rightarrow Ar^+ + 2e^-$	Іонізація атомів з основного стану	K^i
$dust(Z_d) + Ar^+ \rightarrow dust(Z_d + 1 + \gamma_i) + \gamma_i e^- + Ar^0$	Вторинна емісія електронів за зіткнень іонів з порошинками	$\gamma_i K^i$
$Ar_m^* + Ar_m^* \rightarrow Ar^0 + e^- + Ar^+$	Генерація електронів за зіткнень метастабільних атомів між собою	k_m
$Ar_r(Ar_m^*) + e^- \rightarrow Ar^+ + 2e^-$	Іонізація атомів, що є в 4s стані	K_m^i
$Ar_{4p} + e^- \rightarrow Ar^+ + 2e^-$	Іонізація атомів, що є в 4p стані	K_{4p}^i
Реакція	Процес втрати	Коефіцієнт
$e^- \rightarrow wall$	Дифузія на стінки камери	$1/\tau_{ew}$
$e^- + dust(Z_d) \rightarrow dust(Z_d - 1)$	Осадження на пилові частинки	K_d^e

Таблиця 2.2. Процеси втрат та генерації метастабільних атомів, які враховано в моделі.

Реакція	Процес втрати	Коефіцієнт
$Ar_m^* \rightarrow Ar^0(wall)$	Дифузія на стінки камери	D_m/Λ^2
$Ar_m^* + e^- \rightarrow Ar^0 + e^-$	Перехід в основний стан за електронного удару	K_2
$Ar_m^* + e^- \rightarrow Ar^+ + 2e^-$	Іонізація електронним ударом	K_m^i
$Ar_m^* + e^- \rightarrow Ar_r + e^-$	Перехід до 4s-резонансного стану за електронного удару	k_{quen}
$Ar_m^* + Ar_m^* \rightarrow Ar^0 + e^- + Ar^+$	Зіткнення метастабільних атомів між собою	$2k_m$
$Ar_m^* + e^- \rightarrow Ar_{4p} + e^-$	Збудження до 4p-резонансного стану	K_5
$Ar_m^* + Ar^0 \rightarrow 2Ar^0$	Зіткнення метастабільних атомів з атомами в основному стані	K_{2b}
$dust(Z_d) + Ar_m^* \rightarrow dust(Z_d) + Ar^0$	Зіткнення метастабільних частинок з порошинками	K_m^d
Реакція	Процес генерації	Коефіцієнт
$Ar^0 + e^- \rightarrow Ar_m^* + e^-$	Збудження з основного стану	K_m^*
$Ar_r + e^- \rightarrow Ar_m^* + e^-$	Перехід з 4s-резонансного стану	K_{rq}
$Ar_{4p} + e^- \rightarrow Ar_m^* + e^-$	Перехід з 4p-резонансного стану	K_6

Таблиця 2.3. Процеси генерації та втрат атомів у резонансних 4s та 4p станах, які враховано в моделі.

Реакція	Процес генерації	Коефіцієнт
$Ar^0 + e^- \rightarrow Ar_r + e^-$	Збудження атомів в основному стані	K_r
$Ar_m^* + e^- \rightarrow Ar_r + e^-$	Перехід до 4s-резонансного стану за електронного удару	k_{quen}
$Ar_{4p} + e^- \rightarrow Ar_r + e^-$	Перехід з 4p стану до 4s - резонансного стану	K_6
$Ar^0 + e^- \rightarrow Ar_{4p} + e^-$	Збудження атомів в основному стані	K_3
$Ar_m^*(Ar_r) + e^- \rightarrow Ar_{4p} + e^-$	Збудження з 4s стану до 4p стану	K_5
Реакція	Процес втрати	Коефіцієнт
$Ar_r \rightarrow Ar^0 + h\nu$	Перехід з 4s-резонансного стану через випромінювання	ν_{rs}
$Ar_{4p} \rightarrow Ar_r(Ar_m^*) + h\nu$	Перехід з 4s-резонансного стану через випромінювання	ν_{rp}
$Ar_r + e^- \rightarrow Ar_m^* + e^-$	Перехід з 4s-резонансного стану до метастабільного	K_{rq}
$Ar_r(Ar_{4p}) + e^- \rightarrow Ar^+ + 2e^-$	Іонізація атомів у 4s(4p)-резонансних станах	$K_m^i(K_{4p}^i)$
$Ar_r(Ar_{4p}) + e^- \rightarrow Ar^0 + e^-$	Перехід атомів з 4s(4p)-резонансного стану до основного	$K_2(K_4)$
$Ar_r(Ar_{4p}) \rightarrow Ar^0(wall)$	Дифузія на стінки камери	D_m/Λ^2

Рівняння (2.1), (2.3) – (2.9) розв’язано числовими методами в два етапи. На першому етапі було розглянуто стаціонарний розряд ($\partial/\partial t = 0$ у всіх рівняннях) і визначено початкові температуру електронів, заряд порошинок, густини атомів у 4s та 4p збуджених станах. Початкову густину електронів було взято з результатів експериментальних вимірювань науковців Рурського університету [61,185]. Радіус

порошинок та початкова густина іонів вважалися відомими. На другому етапі, використовуючи початкові параметри плазми, було розраховано густини електронів, іонів та атомів аргону, що знаходяться у різних збуджених станах, температуру електронів та заряд порошинок, як функції часу. При цьому вважалося, що температура електронів не може бути меншою за температуру робочого газу T_g , тобто після досягнення T_e температури T_g , температура електронів вважалася незалежною від часу і рівною температурі робочого газу. Розрахунки було проведено, використовуючи метод Рунге-Кута 4-го порядку.

2.2. Результати розрахунків та їх обговорення

На рис. 2.1 показано густини електронів, як функції часу, для запорошеної плазми (криві 1 та 2) та незапорошеної плазми (крива 3).

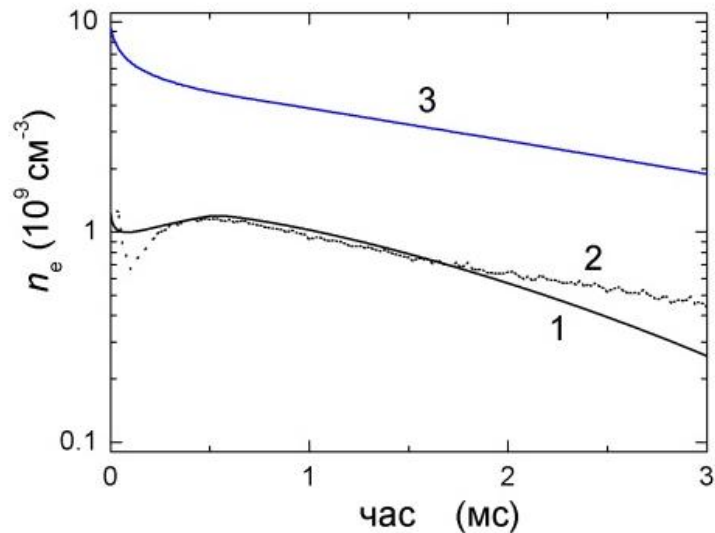


Рис.2.1. Густини електронів у запорошеній (криві 1 та 2) та незапорошеній (крива 3) плазмі. Криві 1 та 3 отримано в результаті числових розрахунків, а крива 2 – в експерименті науковців Рурського університету [193].

Розрахунки було проведено для зовнішніх умов, що відповідають експериментам науковців Рурського університету [40,120,185]. Радіус електродів R дорівнював 15 см, а відстань L між ними 7 см. Запорошена квазістаціонарна плазма підтримувалася за тиску робочого газу 0,076 Тор [185]. Температура робочого газу у плазмі без порошинок дорівнювала 294 К, а у запорошеній плазмі – 366 К [185]. Початкові густини електронів на рис. 2.1 відповідають експериментам, коли потужність, що вводилася до розряду в квазістаціонарній фазі розряду, дорівнювала 50 Вт. Криву 1 на рис. 2.1 отримано для $a_d = 50$ нм, $\gamma_i = 0,01$ та $n_d = 4,2 \times 10^7$ см⁻³.

З рис. 2.1 видно, що у запорошеній плазмі густина електронів спочатку зменшується з часом, досягає мінімуму при $t \approx 0,1$ мс, потім зростає і має максимум

при $t \approx 0,5$ мс, а потім знову зменшується з часом. Залежність густини електронів у запорошеній плазмі суттєво відрізняється від цієї залежності у плазмі без порошинок. Пік густини електронів не спостерігається, коли $n_d = 0$. Зростання густини електронів з часом у запорошеній плазмі, що розпадається, при $0,1 \text{ мс} < t < 0,5 \text{ мс}$, на нашу думку, відбувається завдяки зіткненням метастабільних атомів між собою, які супроводжуються генерацією електронів.

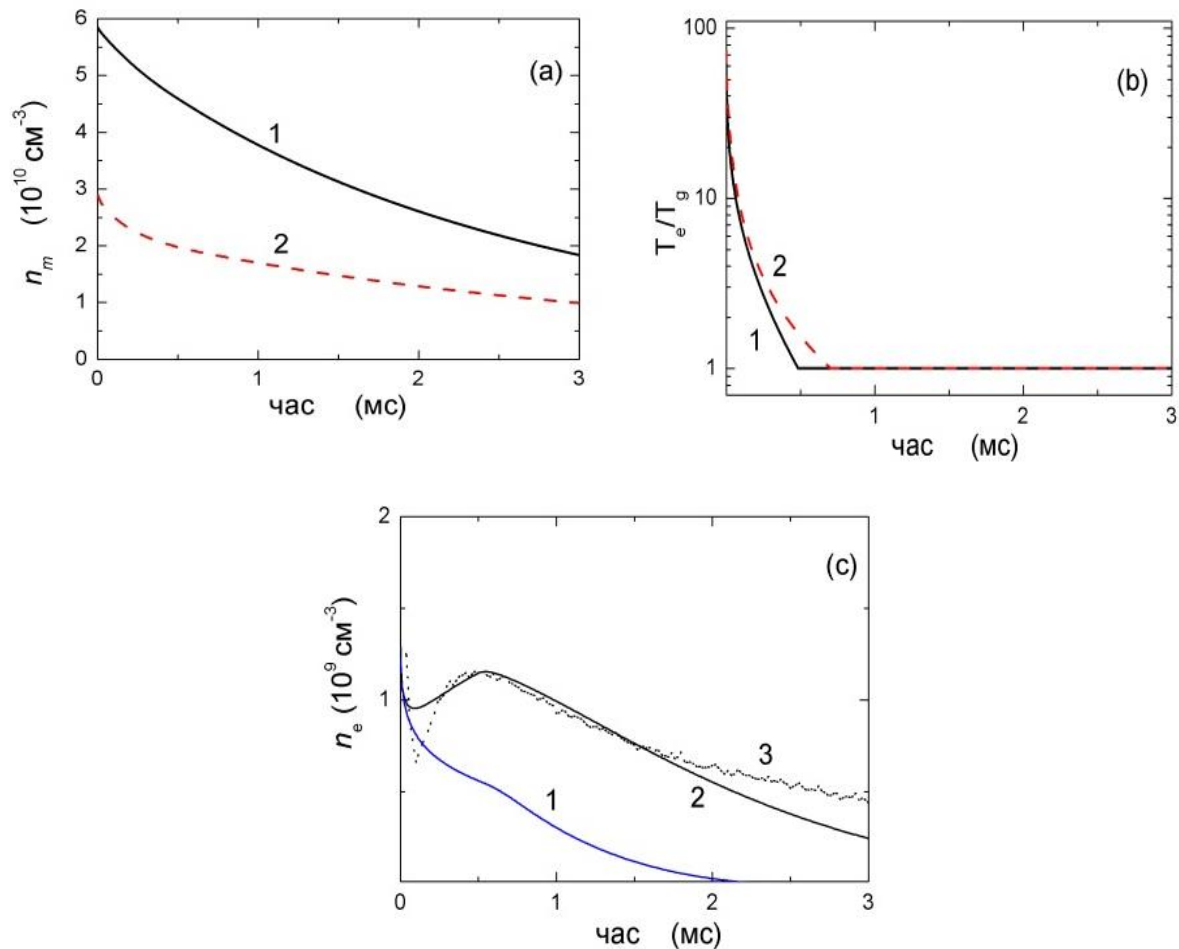


Рис.2.2. (а): густини метастабільних атомів, як функції часу, для запорошеної (крива 1) та незапорошеної (крива 2) плазми за умов, що відповідають рис. 2.1. (б): температури електронів у запорошеній (крива 1) та незапорошеній (крива 2) плазмі. (с): густини електронів, які розраховано за різних припущень (криві 1 та 2), у порівнянні з експериментальною залежністю (крива 3).

Дійсно, за умов, що тут розглядаються, густина метастабільних атомів у незапорошеній плазмі приблизно удвічі менша за цю густину у запорошеній плазмі (дивіться рис. 2.2(a)), а густина електронів за стаціонарних умов у запорошеній плазмі майже у десять разів менша за густину електронів у незапорошеній плазмі (дивіться рис. 2.1). Густина електронів у запорошеній плазмі значно менша за цю густину у плазмі без порошинок завдяки осадженню електронів на порошинки. Завдяки цим втратам температура електронів у стаціонарній запорошеній плазмі вища за цю температуру у незапорошеній плазмі [109].

У запорошеній плазмі, що є в режимі розпаду, температура електронів зменшується з часом швидше, ніж у плазмі без порошинок (дивіться рис. 2.2 (b)). Це відбувається тому, що у запорошеній плазмі додатково до втрат, які є типовими для незапорошених розрядів (втрат енергії електронів при зіткненнях електронів з атомами робочого газу та при осадженні електронів та іонів на стінки розрядної камери), енергія електронів втрачається на порошинках [дивіться рівняння (2.6)].

При $t < 0,5$ мс температура електронів у запорошеній плазмі зменшується з часом, що призводить до істотного зменшення втрат електронів на стінках розрядної камери та на порошинках. Завдяки зменшенню цих втрат на початкових стадіях розпаду плазми (при $0,1 \text{ мс} < t < 0,5 \text{ мс}$) генерація електронів (завдяки зіткненням метастабільних атомів між собою) домінує над їх втратами, і густина електронів зростає. При $t > 0,5$ мс температура електронів дорівнює температурі робочого газу та є незмінною з часом, і втрати електронів змінюються з часом менше, ніж при $t < 0,5$ мс. Тому на етапі, коли $T_e = \text{const}$, втрати електронів домінують над їх генерацією і густина електронів зменшується з часом.

Щоб переконатися, що у запорошеній плазмі, яка розпадається, генерація електронів при зіткненнях між метастабільними атомами суттєво впливає на густину електронів, ми провели розрахунки, не враховуючи генерацію у цих зіткненнях. На рис. 2.2 (c) криву 1 отримано, не враховуючи генерацію електронів у зіткненнях між метастабільними атомами (враховуючи тільки генерацію електронів при зіткненнях

електронів з атомами робочого газу та завдяки вторинній емісії, що обумовлена зіткненнями іонів з порошинками), а криву 2 – враховуючи генерацію при зіткненнях між метастабільними атомами та при зіткненнях електронів з атомами робочого газу, а також завдяки вторинній емісії при взаємодії іонів з порошинками. З рис. 2.2 (с) видно, що у першому випадку результати розрахунків гірше узгоджуються з експериментальними даними, ніж у другому випадку. Таким чином, генерація електронів при зіткненнях метастабільних атомів з іншими метастабільними атомами суттєво впливає на густину електронів у запорошеній плазмі, яка знаходиться в режимі розпаду.

Відзначимо, що при $t > 2$ мс навіть у випадку, коли врахована генерація електронів у метастабільних-метастабільних зіткненнях, спостерігається доволі значна різниця між розрахованою густиною електронів та тою, що виміряна. На нашу думку, ця різниця є завдяки припущенню, що функція розподілу електронів за енергією у плазмі, що розпадається, є максвелівською. Але в реальності вона може суттєво відрізнятися від максвелівського розподілу завдяки втратам електронів з високою енергією на стінках розрядної камери та на порошинках.

Зазначимо, що модель, яку представлено у даному розділі, лягла в основу моделі, що надано у роботі [194]. У роботі [194] було порівняно розраховані часові залежності для густин метастабільних атомів з експериментальними залежностями. Було отримано добре узгодження для незапорошеної плазми, що є в режимі розпаду. У випадку запорошеної плазми розраховані густини метастабільних атомів були приблизно утричі меншими за ті, що було отримано в експериментах науковцями Рурського університету. Крім того, у роботі [194] додатково до процесів генерації електронів, які розглядалися в даному розділі, було враховано генерацію електронів за зіткнень метастабільних атомів з порошинками, що характеризувалася коефіцієнтом вторинної емісії γ_m . За розрахунків коефіцієнти γ_m та γ_i змінювалися у широкому діапазоні, від 0,01 до 1.

У роботі [194] було підтверджено результати, які представлено у даному розділі, а

також отримано деякі нові результати. Зокрема, було показано, що збільшення густини електронів на початку розпаду сильно запорошеної аргонної плазми може бути завдяки наступним процесам:

- (1) вторинній емісії електронів за зіткнень метастабільних атомів аргону з порошинками;
- (2) вторинній емісії електронів за зіткнень іонів з порошинками;
- (3) генерації електронів за зіткнень метастабільних атомів між собою.

Оскільки потоки іонів зменшуються з часом доволі швидко у плазмі, що є в режимі розпаду (потік іонів до стінок розряду пропорційний $\sqrt{T_e}$, а температура електронів дуже швидко спадає з часом), вторинна емісія за зіткнень іонів з порошинками може впливати на густину електронів тільки на початкових стадіях розпаду плазми. Для сильно запорошеної плазми, що є в режимі розпаду, втрати енергії електронів на порошинках завдяки осадженню на них електронів та іонів домінують над втратами енергії електронів на стінках розрядної камери та за непружних електрон-атомних зіткнень. На початку розпаду плазми ($t < 0,5$ мс) втрати метастабільних атомів у сильно запорошеній аргонній плазмі, що є в режимі розпаду, є, в основному, за рахунок їх зіткнень з електронами, а за більших часів – за рахунок їх дифузії до стінок розрядної камери [194,195].

За розпаду запорошеної плазми, що тут розглядається, втрати електронів, як на порошинках, так і на стінках розрядної камери, є важливими (див. рис. 4 (b) роботи [194]).

Вплив вторинної емісії електронів за зіткнень іонів та метастабільних атомів з порошинками на густину електронів може бути суттєвим тільки за коефіцієнтів вторинної емісії, які значно перевищують сумарний коефіцієнт вторинної емісії $\gamma_i = 0,01$, що було виміряно в експерименті [196]. Крім того, за значних γ_m та γ_i максимум густини електронів в їх часовій залежності спостерігається за значно менших часів, ніж в експерименті.

2.3. Висновки до розділу 1

У даному розділі представлено теоретичну модель для запорошеної плазми, що розпадається, за умов, коли втрати електронів на порошинках є суттєвими. В моделі враховано генерацію електронів завдяки електрон-атомним зіткненням, вторинній електронній емісії при взаємодії іонів з порошинками, а також завдяки зіткненням метастабільних атомів аргону між собою. Враховано втрати іонів та електронів та втрати енергії електронів на порошинках та на стінках розрядної камери. Показано, що генерація електронів у зіткненнях метастабільних атомів з іншими метастабільними атомами може суттєво вплинути на густину електронів у запорошеній плазмі, що розпадається. Цей процес, зазвичай, слабо впливає на густину електронів у незапорошеній плазмі, оскільки густина метастабільних атомів у цій плазмі менша за їх густину у запорошеній плазмі. Збільшення густини метастабільних атомів у запорошеній плазмі в порівнянні з незапорошеною відбувається завдяки більшій температурі електронів у запорошеній плазмі. T_e більша у сильно запорошеній плазмі, ніж у плазмі без порошинок, оскільки втрати електронів у запорошеній плазмі є більшими, і, щоб компенсувати ці втрати, іонізація атомів аргону повинна бути більш інтенсивною [1].

Показано, що у запорошеній плазмі, що є в режимі розпаду, температура електронів зменшується з часом швидше, ніж у плазмі без порошинок. Це відбувається тому, що у запорошеній плазмі додатково до втрат, які є типовими для незапорошених розрядів (втрат енергії електронів при зіткненнях електронів з атомами робочого газу та при осадженні електронів та іонів на стінки розрядної камери), енергія електронів втрачається на порошинках.

Розраховані часові залежності для густини електронів у плазмі, що розпадається, добре узгоджуються з експериментальними даними науковців Рурського університету [195], як для сильно запорошеного, так і незапорошеного розрядів. Розраховані часові залежності для густини метастабільних атомів добре узгоджуються з

експериментальними даними у випадку відсутності порошинок, а за їх присутності розраховані густини є у декілька разів меншими за ті, що було отримано в експерименті [194]. Тому, модель сильно заповненої плазми, що є в режимі розпаду, потребує вдосконалення, що і буде зроблено у наступному розділі.

Розділ 3. ВПЛИВ ВТОРИННОЇ ЕМІСІЇ НА ГУСТИНУ ЕЛЕКТРОНІВ У ЗАПОРОШЕНІЙ АРГОНОВІЙ ПЛАЗМІ, ЩО РОЗПАДАЄТЬСЯ

Порівнюючи експериментальні дані та результати числового моделювання запорошеної аргонної плазми, що є в режимі розпаду, у попередньому розділі було показано, що зіткнення метастабільних атомів між собою можуть бути причиною збільшення концентрації електронів на початковій стадії розпаду, яке спостерігалось в експериментах науковців Рурського університету [191]. Але для доброго узгодження між обчисленими часовими залежностями густини електронів та виміряними в експерименті, концентрація метастабільних атомів аргону на початку розпаду плазми за числових розрахунків у попередньому розділі була штучно взята в тричі меншою за вимірне значення.

У роботі [197] було досліджено осадження електронів на порошинки та середній заряд порошинок у сильно запорошеній плазмі, що є в режимі розпаду, використовуючи експериментально виміряні часові залежності для густин електронів та метастабільних атомів аргону. З рівняння балансу електронів було отримано часові залежності для коефіцієнту, що описує збирання електронів порошинками, та для просторово усередненого заряду порошинок. Ці залежності було порівняно з залежностями, які було розраховано за допомогою орбітального наближення. Розділяючи електрони на дві групи, електрони з максвеллівським розподілом за енергією та енергетичні електрони, що з'явилися внаслідок зіткнень метастабільних атомів між собою, було показано що енергетичні електрони суттєво впливають на заряд порошинок у сильно запорошеній плазмі на пізніх стадіях її розпаду.

Крім того, у нещодавніх експериментальних дослідженнях запорошеної плазми в режимі розпаду, що має високу концентрацією порошинок, було виміряно негативну напругу на електродах за розпаду плазми. Ця напруга виявилася достатньо високою (більшою за 20 В при $t < 2$ мс), так що електрони, які генеруються за зіткнень іонів з

електродами (вторинна електронна емісія), можуть мати енергію достатню для подальшої іонізації атомів робочого газу у плазмовому об'ємі [65,198].

У даному розділі досліджено вплив вторинної електронної емісії на властивості аргонної заповненої плазми, що є в режимі розпаду та має високу концентрацією порошків. Запропоновано теоретичну модель постійної густини для заповненої плазми, що розпадається. Ця модель враховує генерацію електронів за їх зіткнень з атомами робочого газу в основному та метастабільних станах, за зіткнень метастабільних атомів між собою та завдяки вторинній емісії електронів, яка виникає за зіткнень іонів плазми з поверхнею електродів. При цьому враховано втрати електронів та іонів за їх осадження на порошки та на стінки розрядної камери. Модель базується на рівнянні балансу для теплових електронів, які вважається мають маквеллівський розподіл за енергією, рівнянні балансу для вторинних електронів, які генеруються через вторинну електронну емісію, рівнянні балансу для іонів та рівнянні балансу для електронів, що генеруються за зіткнень метастабільних атомів між собою (енергетичні електрони), та рівнянні, що описує зарядження порошків.

За допомогою цієї моделі розраховано та проаналізовано часові залежності для концентрацій теплових, вторинних та енергетичних електронів у випадках незаповненої та заповненої плазми, які знаходяться в режимах розпаду. Розміри розрядної камери, температура нейтральних частинок та тиск робочого газу було взято такими ж самими, як і у попередньому розділі. Густина теплових електронів, як функцію часу, було обчислено з врахуванням вторинної електронної емісії та без її врахування. Обидві залежності порівняно з експериментальними даними. Розрахунки проводилися, як для незаповненої, так і для заповненої плазми. Вплив вторинної емісії електронів на часову залежність концентрації електронів порівняно з впливом генерації електронів за зіткнень метастабільних атомів між собою.

3.1. Теоретична модель

Розглянемо циліндричну аксіально-симетричну плазму з радіусом $R = 15$ см та довжиною $L = 7$ см, яка складається з електронів, однозарядних іонів (Ar^+) з концентрацією n_i , від'ємно заряджених пилових частинок з концентрацією n_d , радіусом a_d та середнім (усередненим по всім частинкам) зарядом Z_d (в одиницях заряду електрону e), атомів аргону в основному стані (Ar^0) з концентрацією n_a та метастабільних атомів аргону (Ar^m) з концентрацією n_m [199]. У випадку незапорошеної плазми вважалося, що температури іонів та пилових частинок дорівнюють температурі робочого газу $T_g = 294$ К (що було визначено експериментально [200]). У випадку запорошеної плазми нейтральні частинки, іони та пилові частинки мають температуру $T_g = 366$ К [201]. Було зроблено припущення, що у плазмі, яка знаходиться в режимі розпаду, існує три групи електронів: 1) теплові електрони з максвеллівською функцією розподілу за енергією, які характеризуються температурою електронів T_e та концентрацією n_e ; 2) енергетичні електрони, що генеруються у зіткненнях метастабільних атомів між собою з концентрацією n_{ef} та енергіями приблизно 7,3 еВ [193, 200]; 3) вторинні електрони, що генеруються за зіткнень іонів з поверхнею електродів та характеризуються концентрацією n_h та енергіями, що є близькими до напруги електродів. Іони та електрони втрачаються з розряду через їх дифузію до електродів та стінок розрядної камери та через осадження на пилові частинки.

Як буде показано нижче, концентрації енергетичних електронів та вторинних електронів істотно менші за концентрацію теплових електронів. Але на пізніх стадіях розпаду, енергії електронів, що генеруються у зіткненнях метастабільних атомів між собою та на електродах, значно більші за енергію теплових електронів. Тому, вплив енергетичних та вторинних електронів на зарядження пилових частинок може бути суттєвим [193].

Припускається, що після вимкнення живлення розряду температура електронів зменшується з часом за експоненціальним законом ($T_e(t) = T_{e0} \exp(-t/\tau_T)$) з часом спаду $\tau_T = 50$ мкс (попередній розділ та [49,192]), де T_{e0} – температура електронів перед розпадом плазми, коли розряд підтримується за допомогою радіочастотного генератору. До того ж, припущено, що T_e не може бути меншою за певну температуру T_{aft} (у випадках, що тут розглянуто, $T_{aft} = 0,2$ еВ або $0,1$ еВ), тобто температура електронів залишається незмінною після досягнення T_{aft} [188].

Вважається, що потенціал заземленої циліндричної стінки відносно плазми є $\Phi_w \approx -4,7T_e$ [117]. Знаючи з експерименту потенціал електродів відносно циліндричної стінки V_f , можна визначити потенціал електродів відносно плазми: $U_{el} \approx V_f + \Phi_w$.

На рис. 3.1 показано потенціал електродів як функцію часу, який було виміряно науковцями Рурського університету для незапорошеної та запорошеної плазми, що є в режимі розпаду [126, 127].

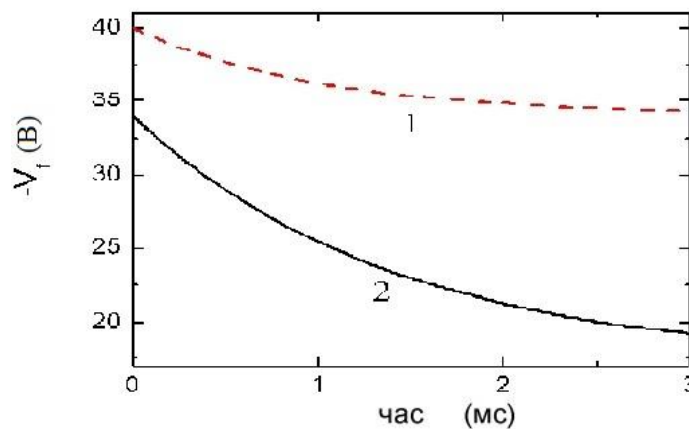


Рис.3.1. Часові залежності потенціалу електродів V_f у випадку незапорошеної (пунктирна крива) та запорошеної (суцільна крива) плазми, що є у режимі розпаду.

Концентрацію теплових електронів, як функцію часу, у плазмі, що розпадається, можна знайти з рівняння балансу:

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = K_a^i n_a n_e + (K_{mh}^i n_m + K_{ah}^i n_a) n_h + n_h \nu_h^* + n_{ef} \nu_f^* + K_{me}^i n_e n_m + K_{mf}^i n_{ef} n_m - n_e / \tau_{ew} - K_d^e n_e n_d \quad (3.1)$$

де K_a^i – коефіцієнт іонізації атомів аргону, що є в основному стані, маквеллівськими електронами, K_{mh}^i та K_{ah}^i – коефіцієнти іонізації атомів аргону, що знаходяться в метастабільних та основному станах, вторинними електронами. ν_h^* та ν_f^* – частоти, які характеризують термалізацію вторинних та енергетичних електронів завдяки непружним зіткненням. K_{me}^i та K_{mf}^i – коефіцієнти іонізації метастабільних атомів тепловими та енергетичними електронами відповідно. τ_{ew} – постійна часу дифузії електронів, яка описує втрату теплових електронів на стінках розряду. K_d^e – коефіцієнт збирання теплових електронів порошинками, який було обчислено у наближенні орбітального руху (дивіться попередній підрозділ).

Концентрація електронів, що генеруються за зіткнень метастабільних атомів між собою, визначається наступним рівнянням:

$$\partial n_{ef} / \partial t = k_m n_m^2 - \nu_f^* n_{ef} - K_d^{ef} n_{ef} n_d - n_{ef} / \tau_{fw}, \quad (3.2)$$

де $k_m \approx 6,2 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{с}^{-1}$ [185] – коефіцієнт генерації електронів за зіткнень метастабільних атомів. K_d^{ef} – коефіцієнт збирання пиловими частинками енергетичних електронів, τ_{fw} – час, що описує втрати енергетичних електронів на стінках розрядної камери [194].

Розраховуючи час τ_{fw} , припускалося, що за розпаду плазми енергетичні електрони осаджуються тільки на циліндричних стінках, що обмежують розряд, оскільки виміряні потенціали електродів за розпаду плазми є більшими за енергію енергетичних електронів, яка поділена на їх заряд (дивіться рис. 3.1). За низьких тисків робочого газу, час за який енергетичні електрони втрачаються з розряду приблизно

дорівнює часу перетину електронами розрядної камери: $\tau_{tr} \approx R/v_f$, де $v_f = \sqrt{2E_f/m_e}$ – швидкість енергетичних електронів, $E_f \approx 7,3 \text{ eV}$ – їх енергія.

За високих тисків час, що описує втрати енергетичних електронів на стінках розрядної камери, визначається часом дифузії $\tau_{diff} \approx L/D_f$, де $L \approx R/2,405$ – дифузійна довжина, $D_f = v_f \lambda_f/3$ – дифузійний коефіцієнт, а λ_f – довжина дифузії енергетичних електронів. Таким чином, ми можемо оцінити час, що описує втрати енергетичних електронів на стінках розрядної камери за різних тисків робочого газу [201]:

$$\tau_{fw} \approx (\tau_{tr}^2 + \tau_{diff}^2)^{1/2} = (R^2/v_f^2 + L^2/D_f^2)^{1/2}.$$

Енергетичні електрони, втрачаючи енергію у зіткненнях з атомами робочого газу, перестають бути високоенергетичними та термалізуються.

Вважається, що основна втрата енергії енергетичних електронів у зіткненнях відбувається через зіткнення з метастабільними атомами, що супроводжуються збудженням метастабільних атомів до 4р рівня. Цей процес характеризується поперечним перерізом збудження $\sigma^{exc} \approx 10^{-14} \text{ cm}^2$ [202]. Тоді частота зіткнень енергетичних електронів з метастабільними атомами $\nu_f^{exc} = \sigma^{exc} v_f n_m$, а час, що характеризує термалізацію енергетичних електронів, приблизно дорівнює $E_f / (\nu_f^{exc} \Delta E_f)$. Тут $\Delta E_f \approx 1,6 \text{ eV}$ – енергія, яка потрібна для 4s-4р переходів, Таким чином, частота, що характеризує термалізацію енергетичних електронів за непружних зіткнень, є $\nu_f^* \approx \nu_f^{exc} \Delta E_f / E_f$.

Коефіцієнт збирання пиловими частинками енергетичних електронів був визначений як $K_d^{ef} = \pi a_d^2 (1 + e\Phi_s/E_f) v_f$ для $-e\Phi_s/E_f < 1$ та $K_d^{ef} = 0$ для $-e\Phi_s/E_f > 1$. Тут $\Phi_s = -e|Z_d|/a_d$ – потенціал на поверхні пилових частинок.

Концентрацію вторинних електронів у плазмі, що є в режимі розпаду, знайдено з наступного рівняння балансу:

$$\partial n_h / \partial t = \gamma_i n_i / \tau_{iw} - n_h \nu_h^* - K_d^h n_h n_d - n_h / \tau_{hw}. \quad (3.3)$$

Перше складове у правій частині рівняння (3.3) описує генерацію вторинних електронів на електродах. Тут γ_i – коефіцієнт вторинної емісії, а τ_{iw} – стала часу дифузії іонів. Стала часу дифузії знайдена у наближенні амбіполярної дифузії [192]. У цьому наближенні $\tau_{iw} = L^2 / D_a$, де L та D_a – ефективна довжина дифузії іонів та коефіцієнт амбіполярної дифузії відповідно [192], вирази для яких надано у попередньому розділі. Друге складове правої частини рівняння (3.3) описує термалізацію вторинних електронів під час непружних зіткнень. Вважається, що за час іонізації одного атому вторинний електрон втрачає енергію $\Delta U_l \approx 20$ еВ [117]. Тому, частота, що описує термалізацію вторинних електронів, може бути визначена як:

$$\nu_h^* \approx K_{ah}^i n_a \frac{\Delta U_l}{U_h},$$

де U_h – енергія вторинних електронів, що вважається рівною потенціалу електродів відносно плазми U_{el} помноженому на заряд електрону. Коефіцієнт K_{ah}^i , який описує іонізацію атомів аргону з основного стану вторинними електронами, був обчислений, використовуючи відповідний поперечний переріз, який наведено у роботі [19].

Третє складове правої частини рівняння (3.3) описує збирання вторинних електронів пиловими частинками. Коефіцієнт збирання був обчислений як $K_d^h = \pi a_d^2 (1 + e\Phi_s / U_h) \nu_h$ для $-e\Phi_s / U_h < 1$ та $K_d^h = 0$ для $-e\Phi_s / U_h > 1$. Тут $\nu_h = \sqrt{2U_h / m_e}$ – швидкість вторинних електронів. Четверте складове правої частини рівняння (3.3) описує втрати вторинних електронів на стінках розрядної камери.

У плазмі в режимі розпаду, вторинні електрони осаджуються тільки на циліндричну стінку та відбиваються від поверхні електродів з потенціалом U_{el} , тому що при перетинанні плазмового об'єму електрони втрачають частину своєї енергії та їх енергія, що припадає на одиничний заряд, стає меншою за U_{el} . Втрати вторинних електронів на стінці характеризуються часом τ_{hw} . За високих тисків робочого газу цей

час дорівнює часу дифузії $\tau_{diff} \approx \Lambda_h^2 / D_h$, де $\Lambda_h \approx R / 2,405$, $D_h = \nu_h \lambda_h / 3$ та λ_h - довжина дифузії, коефіцієнт дифузії та довжина вільного пробігу вторинних електронів відповідно. За малих тисків час втрати вторинних електронів на стінках є часом їх перетину плазмового об'єму: $\tau_{tr} \approx R / \nu_h$. Таким чином, вираз для загального часу втрат вторинних електронів на стінці за розпаду плазми може бути представлено у вигляді:

$$\tau_{hw} \approx (\tau_{tr}^2 + \tau_{diff}^2)^{1/2} = (R^2 / \nu_h^2 + \Lambda_h^4 / D_h^2)^{1/2} \quad (3.4)$$

Треба зазначити, що за включеного радіочастотного генератору, що передає енергію у плазму, вторинні електрони можуть також осаджуватися на електроди, оскільки напруга електродів змінюється з часом. У цьому випадку $\tau_{tr} \approx L / \nu_h$ та $\tau_{diff} \approx \Lambda_h^2 / D_h$. Загальний час втрат енергетичних електронів на стінках розрядної камери за включеного генератору може бути визначено як $\tau_{hw} \approx (\tau_{tr}^2 + \tau_{diff}^2 + \tau_{trap}^2)^{1/2}$, де $\tau_{trap} \approx \delta / f$, де $f = 13,56$ МГц, $\delta = 0,5$ [203].

Час втрат енергетичних електронів на стінках розрядної камери τ_{fw} у рівнянні (3.2) за включеного генератору було обчислено аналогічно часу τ_{hw} [193].

Для обчислення коефіцієнтів K_d^e , K_d^{ef} and K_d^h у рівняннях (3.1)-(3.3), які описують збирання різних електронів пиловими частинками, треба знати заряд пилових частинок, який знайдено з наступного рівняння:

$$\frac{\partial |Z_d|}{\partial t} = K_d^e n_e + K_d^{ef} n_{ef} + K_d^h n_h - K_d^i n_i, \quad (3.5)$$

де K_d^i – коефіцієнт збирання іонів пиловими частинками, вираз для якого було надано у попередньому розділі.

Плазма вважається квазінейтральною, тобто

$$n_i = n_e + n_{ef} + n_h + |Z_d| n_d. \quad (3.6)$$

Так як концентрація пилових частинок не змінюється за час розпаду плазми, з (3.6) маємо:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \frac{\partial n_e}{\partial t} + \frac{\partial n_{ef}}{\partial t} + \frac{\partial n_h}{\partial t} + n_d \frac{\partial |Z_d|}{\partial t}.$$

З останнього рівняння з урахуванням (3.1)-(3.6) отримуємо:

$$(1 + \gamma_i) n_i / \tau_{iw} = n_e / \tau_{ew} + n_{ef} / \tau_{fw} + n_h / \tau_{hw}, \quad (3.7)$$

тобто загальний потік електронів на стінки у $(1 + \gamma_i)$ разів більше за потік іонів. Рівняння (3.7) отримано за припущення, що часова залежність концентрації іонів у режимі розпаду описується рівнянням балансу іонів:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = K_a^i n_a n_e + (K_{mh}^i n_m + K_{ah}^i n_a) n_h + K_{me}^i n_e n_m + K_{mf}^i n_{ef} n_m + k_m n_m^2 - n_i / \tau_{iw} - K_d^i n_i n_d. \quad (3.8)$$

Зазначимо, що складове n_{ef} / τ_{fw} у рівняння (3.7) повинно бути меншим за

$(1 + \gamma_i) n_i / \tau_{iw} - n_h / \tau_{hw}$. Ця умова може не виконуватися за високих густин метастабільних атомів. Тому, для випадку $(1 + \gamma_i) n_i / \tau_{iw} - n_h / \tau_{hw} < n_{ef} / \tau_{fw}$ припускалося, що $n_{ef} / \tau_{fw} = (1 + \gamma_i) n_i / \tau_{iw} - n_h / \tau_{hw}$, а термальні електрони не осаджуються на стінки розрядної камери ($n_e / \tau_{ew} = 0$). Це означає, що у нашій моделі ми вважали, що частина енергетичних електронів відбивається від циліндричних стінок розрядної камери. Це відбиття може відбуватися завдяки зміні пристінкового потенціалу плазми під впливом енергетичних електронів [204].

Рівняння (3.1)-(3.6) було розв'язано числовими методами (використовуючи метод Рунге-Кути) у два кроки. На першому кроці було обчислено температуру електронів, концентрації енергетичних та вторинних електронів, заряд та концентрацію пилових частинок для випадку, коли плазма є у квазістаціонарному режимі. Щоб обчислити стаціонарну температуру електронів T_{e0} , у рівнянні (3.8) вважалось, що

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = 0.$$

На другому кроці для режиму розпаду було обчислено часові залежності для густин теплових, вторинних та енергетичних електронів, концентрації іонів та заряду

пилових частинок, за початкових значень параметрів плазми, які було обчислено на першому кроці числових розрахунків. Часові залежності для концентрації метастабільних атомів та потенціалу електродів у режимі розпаду, а також значення концентрації електронів за квазістаціонарного режиму взято з експерименту науковців Рурського університету. Радіус пилових частинок і концентрація іонів – параметри задачі. Вважалося, що часова залежність просторово-усередненої концентрації метастабільних атомів має наступний вигляд: $n_m(t) = n_m(0) \times \exp(-t/\tau_m)$ [193], де $n_m(0)$ - просторово-усереднена концентрація метастабільних атомів за квазістаціонарних умов, τ_m - характерний час зменшення концентрації метастабільних атомів.

3.2. Результати розрахунків

За допомогою рівнянь (3.1) - (3.8) було обчислено просторово-усереднені параметри плазми (концентрація теплових, енергетичних та вторинних електронів, концентрація іонів та заряд пилових частинок), як функції часу у незапорошеній та запорошеній плазмі, що є в режимі розпаду. Було порівняно вплив генерації електронів за зіткнень метастабільних атомів між собою на часову залежність концентрації теплових електронів з впливом на цю залежність вторинної електронної емісії за зіткнень іонів з електродами [205]. Часова залежність $n_e(t)$ була порівняна з експериментальними результатами робіт [128,129,191].

3.2.1. Концентрація теплових електронів

На рис. 3.2(а) порівняно обчислену концентрацію теплових електронів, як функцію часу, з експериментальними даними роботи [193].

Залежність n_e від часу було обчислено для $L=7$ см, $R=15$ см, $a_d=50$ нм, $n_d=3,3 \times 10^7$ см⁻³, $p=0,1$ мбар, $T_g=366$ К та $\gamma_i=0.1$. Ефективний коефіцієнт вторинної емісії було обрано приблизно таким же, як за бомбардування іонами з енергіями 10-200 еВ металевих поверхонь у роботі [201]. Концентрацію та радіус пилових частинок було обрано близькими до експериментальних [109].

З рис. 3.2 (а) видно, що обчислена концентрація електронів добре узгоджується з експериментальною. Але для $t > 0.75$ мс спадання обчисленої концентрації електронів з часом проходить швидше, ніж в експерименті.

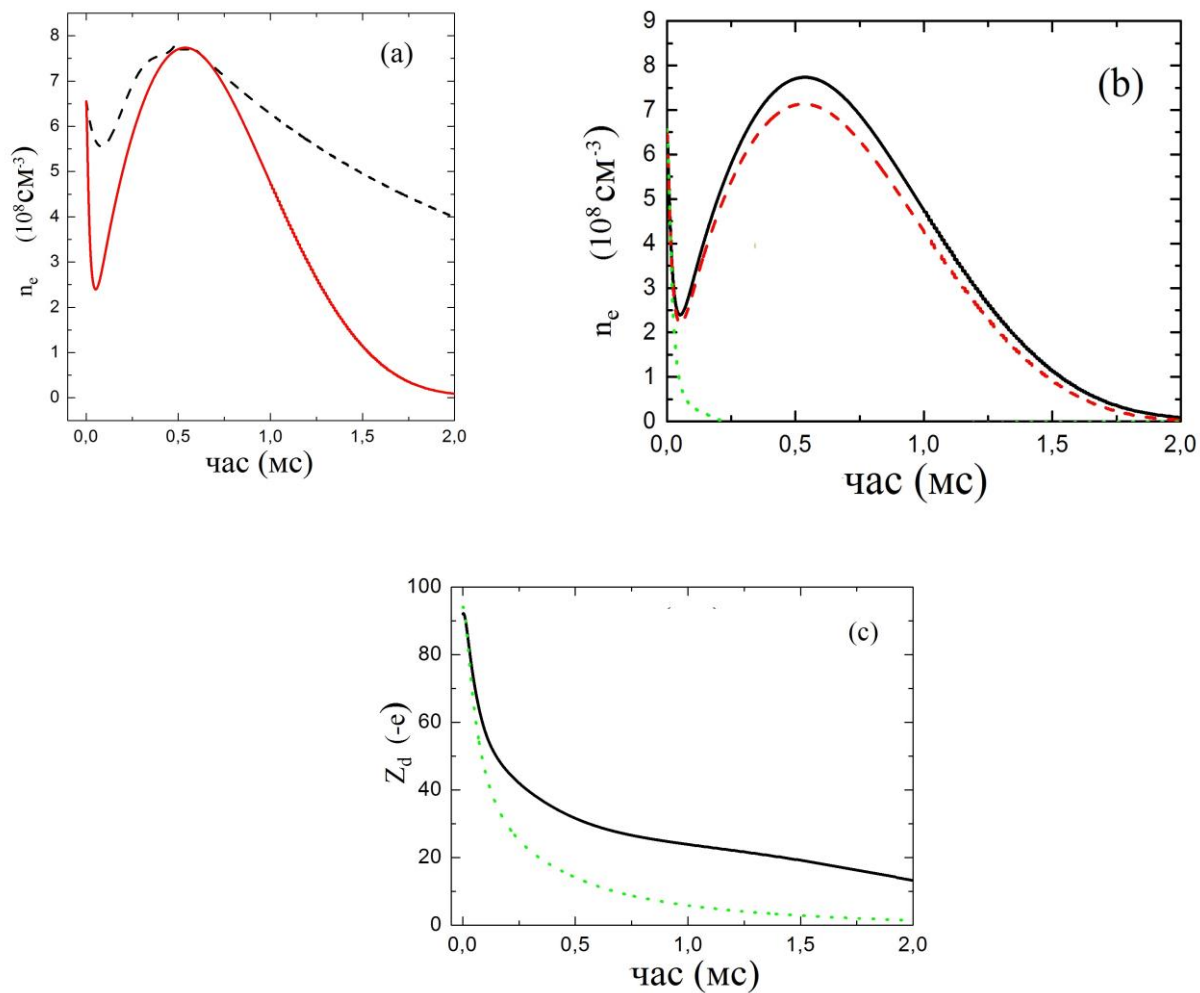


Рис. 3.2. Часова залежність концентрації електронів у аргонівій запорошеній плазмі, що є в режимі розпаду. а) Виміряна (пунктирна крива) та обчислена (суцільна крива) концентрації електронів для $L = 7$ см, $R = 15$ см, $a_d = 50$ нм, $n_d = 3,3 \times 10^7 \text{ см}^{-3}$, $p = 0,1$ мбар, $T_g = 366$ К та $\gamma_i = 0,1$. б) Обчислена за різних наближень концентрація електронів: $k_m \neq 0$, $\gamma_i = 0,1$ (суцільна крива); $k_m \neq 0$, $\gamma_i = 0$ (пунктирна крива); $k_m = 0$, $\gamma_i = 0$ (крапки). в) часова залежність для заряду порошинок, яку було обчислено для $k_m \neq 0$, $\gamma_i = 0,1$ (суцільна крива) та $k_m = 0$, $\gamma_i = 0,1$ (крапки).

Було проаналізовано, як генерація електронів у зіткненнях метастабільних атомів між собою та вторинна електронна емісія з електродів впливають на концентрацію електронів у аргонівій запорошеній плазмі, що є в режимі розпаду. Щоб зрозуміти

роль цих процесів генерації електронів, числові розрахунки було проведено за різних припущень. По-перше, було розглянуто випадок, коли вторинна електронна емісія відсутня, і враховано було тільки генерацію електронів у зіткненнях метастабільних атомів між собою. Було розглянуто також випадок, коли обидва ці процеси відбуваються у розряді. На рис. 3.2(b) залежність $n_e(t)$ показано для $\gamma_i = 0$ (пунктирна крива) та для $\gamma_i = 0,1$ (суцільна крива). З цього рисунку видно, що вторинна електронна емісія збільшує концентрацію електронів у запорошеній плазмі, що є в режимі розпаду. Максимальна концентрація електронів за $\gamma_i = 0,1$ майже на 10% більша ніж за $\gamma_i = 0$.

Також нами було розглянуто випадок, коли $k_m=0$, та $\gamma_i = 0,1$ (відсутня генерація електронів за зіткнень метастабільних атомів, але має місце вторинна електронна емісія). Для цього випадку було знайдено, що концентрація теплових електронів спадає швидко з часом (крапки на рис. 3.2(b)), і теплові електрони майже зникають з розрядної камери при $t \approx 0.25$ мс. Швидкий спад концентрації теплових електронів пояснюється значними втратами електронів за їх осадження на пилові частинки, що мають місце за відносно малого співвідношення $n_e / |Z_d n_d|$.

На рис 3.2 (c) показано часові залежності для заряду порошинок для двох випадків. У першому випадку було враховано генерацію електронів за зіткнень метастабільних атомів між собою та за зіткнень іонів з електродами, а у другому ці процеси не враховано. З цього рисунку видно, що у другому випадку заряд зменшується з часом швидше, ніж у першому випадку. Це відбувається завдяки різниці в залежностях для $n_e(t)$ у цих двох випадках (рис 3.2 (b)). Часові залежності для заряду порошинок у випадках $k_m \neq 0$, $\gamma_i = 0.1$ та $k_m \neq 0$, $\gamma_i = 0$ слабо відрізняються одна від одної.

Зазначимо, що майже таку ж часову залежність для $n_e(t)$, яку було обчислено за $\gamma_i = 0,1$ та $k_m \neq 0$ (суцільна крива на рис. 3.2 (a)), можна обчислити за припущення, що

відсутня вторинна електронна емісія, але при цьому трошки знизивши концентрацію пилових частинок. На рис. 3.3 представлено часову залежність для n_e , яку було обчислено при $n_d = 3.14 \times 10^7 \text{ см}^{-3}$, $\gamma_i = 0,1$ та $k_m \neq 0$.

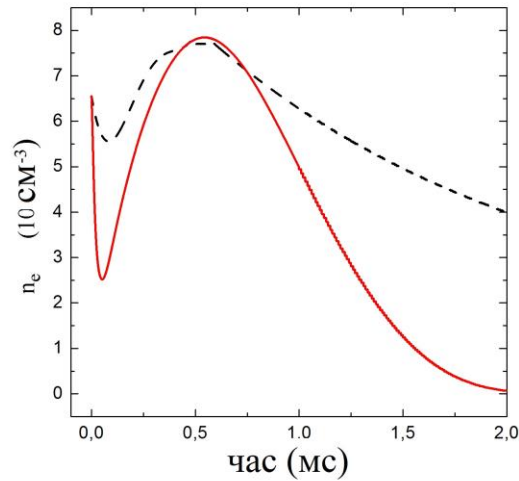


Рис.3.3. Часова залежність концентрації електронів у аргонівій запорошеній плазмі, що є в режимі розпаду. Пунктирна та суцільна криві відповідають виміряним та обчисленим залежностям. Числові розрахунки було проведено при $L = 7 \text{ см}$, $R = 15 \text{ см}$, $a_d = 50 \text{ нм}$, $n_d = 3,14 \times 10^7 \text{ см}^{-3}$, $p = 0,1 \text{ мбар}$, $T_g = 366 \text{ К}$ та $\gamma_i = 0$.

За допомогою моделі, що представлено у цьому розділі, також досліджувалася незапорошена плазма, що є в режимі розпаду. Часові залежності для n_e на рис.3.4 було обчислено для $L = 7 \text{ см}$, $R = 15 \text{ см}$, $n_d = 0$, $p = 0,1 \text{ мбар}$ та $T_g = 294 \text{ К}$. Пунктирну, точкову та штрих-пунктирну криві на рис. 3.4 отримано для випадків: $\gamma_i = 0,1$ та $k_m \neq 0$ (з урахуванням метастабільних зіткнень та вторинної емісії); $\gamma_i = 0$ та $k_m \neq 0$ (відсутня вторинна емісія); $\gamma_i = 0$ та $k_m = 0$ (без врахування метастабільних зіткнень та вторинної емісії) відповідно.

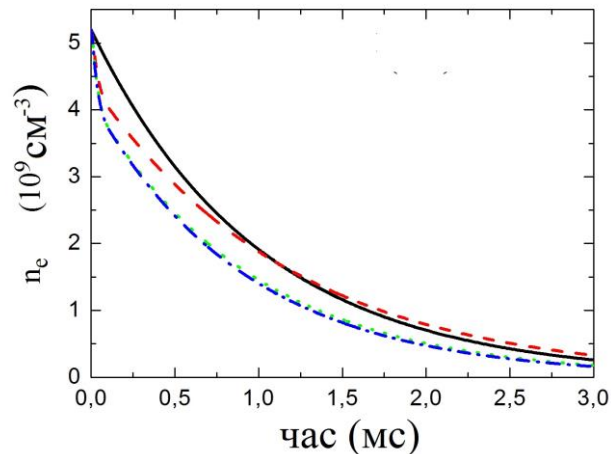


Рис. 3.4 Часові залежності для n_e у незапорошеній плазмі, що є в режимі розпаду. Розрахунки проводилися при $\gamma_i = 0,1$ та $k_m \neq 0$ (пунктирна крива); $\gamma_i = 0$ та $k_m \neq 0$ (крапки); $\gamma_i = 0$ та $k_m = 0$ (штрих-пунктирна крива). Суцільна крива відповідає експериментальній залежності, яку було отримано науковцями Рурського університету.

З рис. 3.4 видно, що добре узгодження між експериментальними даними (суцільна крива) та результатами числових розрахунків досягається у випадку, коли враховується вторинна електронна емісія (пунктирна крива). Концентрації електронів, які обчислено при $\gamma_i = 0$, менші за ті, що отримано при $\gamma_i = 0,1$. Так як концентрація метастабільних атомів у незапорошеній плазмі менша, ніж у запорошеній ($n_{m0} = 1,55 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$ та $n_{m0} = 1,6 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ для запорошеної та незапорошеної плазми відповідно), вплив генерації електронів за метастабільних зіткнень на концентрацію теплових електронів у незапорошеній плазмі, що є в режимі розпаду, є малим.

3.2.2. Енергетичні та вторинні електрони

Концентрація енергетичних електронів більша у запорошеній плазмі, що є в режимі розпаду, ніж в незапорошеній (рис. 3.5(a)).

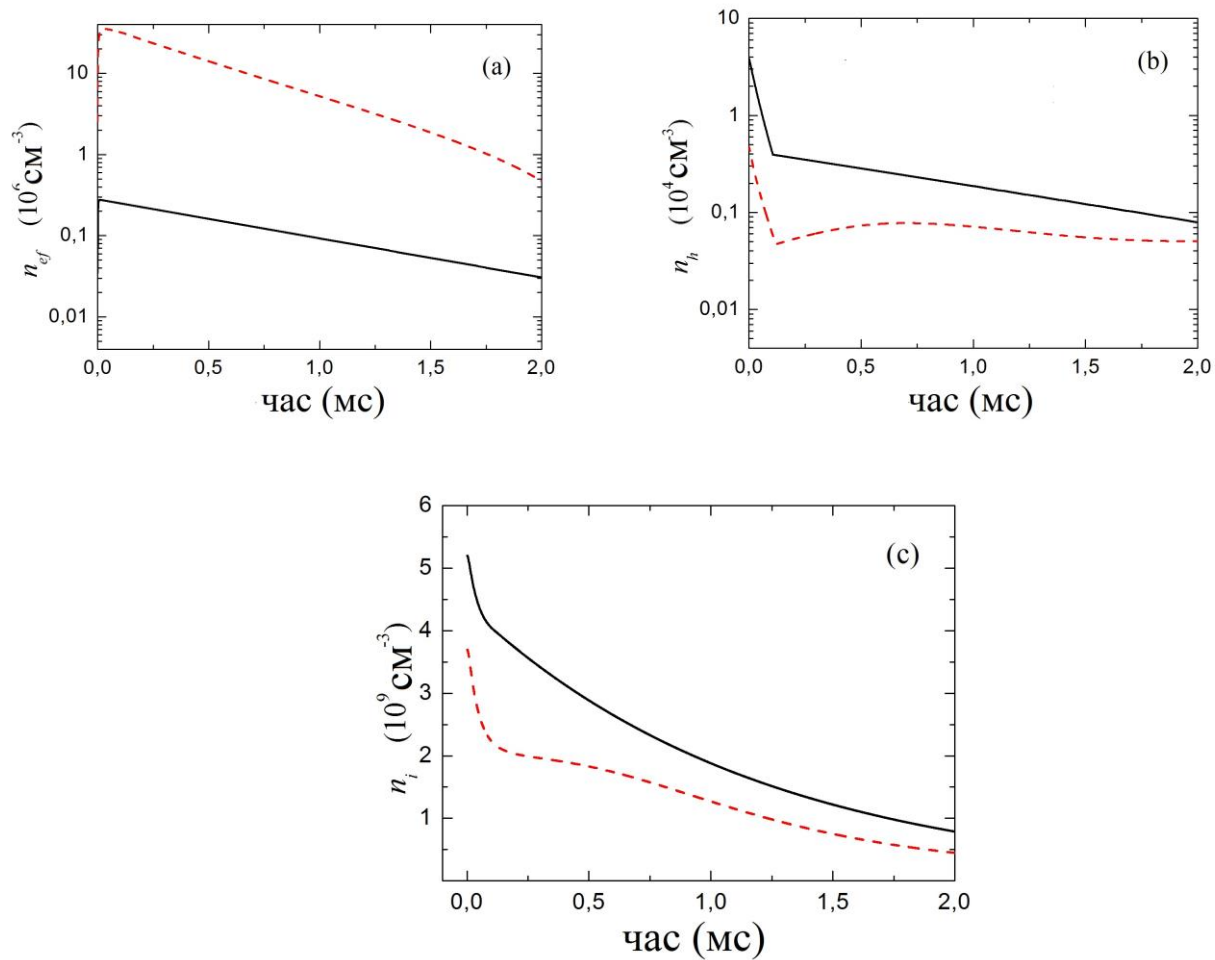


Рис. 3.5 Часові залежності концентрацій енергетичних електронів (а), вторинних електронів (б) та іонів (с) у аргонівій незапорошеній (суцільні криві) та запорошеній (пунктирні криві) плазмі, що є в режимі розпаду. Криві обчислено при $\gamma_i = 0,1$ та $k_m \neq 0$.

Це пояснюється більшою концентрацією метастабільних атомів у запорошеній плазмі, ніж у незапорошеній. У запорошеній плазмі вона більша тому, що там вища температура електронів. Водночас, концентрація енергетичних електронів менша за концентрацію теплових електронів (рис. 3.2 та 3.5). n_{ef} зменшується з часом через спадання концентрації метастабільних атомів. Концентрація вторинних електронів у плазмі, що є в режимі розпаду, менша за концентрацію енергетичних електронів (рис.

3.5(a) та (b)). Це відбувається за рахунок менш ефективної генерації вторинних електронів у порівнянні з генерацією енергетичних електронів ($k_m n_m^2 > \gamma_i n_i / \tau_{iw}$). Так як, вторинні електрони мають енергії більші за порогову енергію іонізації атомів аргону, що є в основному стані, втрата вторинних електронів відбувається в основному завдяки їх термалізації за непружних зіткнень. Тому, концентрація вторинних електронів у плазмі, що є в режимі розпаду, добре апроксимується рівнянням, яке впливає з рівняння (3.3):

$$n_h \approx \gamma_i n_i / (\tau_{iw} \nu_h^*). \quad (3.9)$$

На початковій стадії розпаду плазми ($t \leq 0.1$ мс), концентрація іонів швидко спадає з часом (рис. 3.5(c)). Швидкий спад n_i пояснюється високою температурою електронів, і, як результат, значною їх втратою на стінках та на пилових частинках на початку розпаду плазми. Зазначимо, що у запорошеній плазмі, яка є в режимі розпаду, концентрація вторинних електронів зростає з часом при $0.1 \text{ мс} < t < 0.75$ мс, тоді як вона монотонно зменшується з часом на протязі всього розпаду незапорошеної плазми (рис. 3.5(b)). Це зростання n_h у запорошеній плазмі пояснюється зростанням концентрації електронів, яка супроводжується більш повільною зміною n_i при $0.1 \text{ мс} < t < 0.75$ мс у запорошеній плазмі, в порівнянні з часовою залежністю n_i у незапорошеній плазмі (рис. 3.5(c)). На зростання n_h також впливає більш швидке зменшення з часом ν_h^* у запорошеній плазмі, у порівнянні з незапорошеною плазмою. Частота ν_h^* зменшується швидше з часом у запорошеній плазмі, що розпадається, ніж у незапорошеній тому, що потенціал електродів V_f зменшується з часом швидше у запорошеній плазмі.

3.3. Висновки до розділу 2

У даному розділі вивчено вплив генерації електронів за зіткнень метастабільних атомів аргону між собою та за рахунок вторинної електронної емісії за зіткнень іонів з електродами на часові залежності концентрації теплових електронів для незапорошеної та запорошеної плазми, що є в режимі розпаду. Дослідження було проведено, використовуючи теоретичну модель постійної густини за різних припущень відносно вторинної електронної емісії та зіткнень метастабільних атомів між собою. Обчислені часові залежності для концентрації теплових електронів було порівняно з експериментальними даними та виявлено, що вони знаходяться у доброму узгодженні. Але є кількісна різниця між часовими залежностями для концентрації теплових електронів, яку було розраховано, та експериментальними даними. Зокрема, обчислена густина електронів у запорошеній плазмі, що є в режимі розпаду, при $t > 0,75$ мс спадає швидше, ніж в експерименті (рис. 3.2(a)).

Відмінності у часових залежностях $n_e(t)$ між експериментом та моделлю можуть бути пояснені деякими спрощеннями, які застосовувалися в даній моделі. Зокрема, було зроблено припущення, що теплові електрони є максвеллівськими, тоді як число високоенергетичних електронів у хвості функції розподілу електронів за енергією на пізніх стадіях розпаду плазми може бути значно меншим ніж в максвеллівській функції [119], через осадження високоенергетичних електронів на пилові частинки та стінки камери. У роботах [109,120,121,207,208] було показано, що пилові частинки істотно впливають на функцію розподілу електронів за енергією, температуру електронів та іонізацію нейтрального газу.

Також треба підкреслити, що плазма з високою концентрацією пилових частинок, як правило, неоднорідна, що може вплинути на просторово-усереднені параметри плазми [113,114]. Модель постійної густини, що тут розроблено, не враховує неоднорідність плазми, а це може бути також причиною розходження експериментальних та теоретичних результатів.

Дослідження просторового розподілу параметрів плазми у запорошеній плазмі в режимі розпаду потребує нових теоретичних 1D та 2D моделей та додаткових експериментальних даних.

У даному розділі дослідження проведено для ефективних коефіцієнтів вторинної електронної емісії $\gamma_i = 0,1$ та $\gamma_i = 0$, тоді як насправді цей коефіцієнт для запорошеної плазми в режимі розпаду невідомий. Експерименти показали, що час спадання концентрації електронів τ_e у незапорошеній плазмі сильно залежить від товщини вуглеводневої плівки, яка покриває електроди, і цей час зростає зі збільшенням товщини плівки [65]. Експериментально було оцінено коефіцієнт вторинної емісії з пилових частинок γ у роботі [61], і було знайдено, що цей коефіцієнт є маленьким ($\gamma \approx 0,01$). Нами було проведено розрахунки для випадку, коли ефективний коефіцієнт вторинної емісії, що описує генерацію електронів у зіткненнях іонів з електродами, дорівнює 0,01, та було визначено, що часові залежності концентрації теплових електронів у випадку $\gamma \approx 0,01$ слабо відрізняються від отриманих при $\gamma_i = 0$.

Також треба відзначити, що температура електронів на пізніх стадіях розпаду плазми T_{aft} є також невідомим параметром. Зазвичай, у теоретичних дослідженнях вона береться приблизною до 0,1 eV [196]. У представленій моделі ця температура бралася трохи вищою (0,2 eV) через високий потенціал електродів на протязі всього часу розпаду плазми. Через високий потенціал електродів, електрони, що генеруються на поверхнях електродів, можуть отримати достатньо велику енергію, і, як результат, температура T_{aft} може бути більшою за температуру у інших дослідженнях, де потенціал електродів є малим на пізніх стадіях розпаду плазми. Час t_p , який відповідає максимуму у часовій залежності концентрації теплових електронів у запорошеній плазмі в режимі розпаду (рис. 3.2), сильно залежить від температури T_{aft} . Він збільшується зі зменшенням T_{aft} (рис. 3.6).

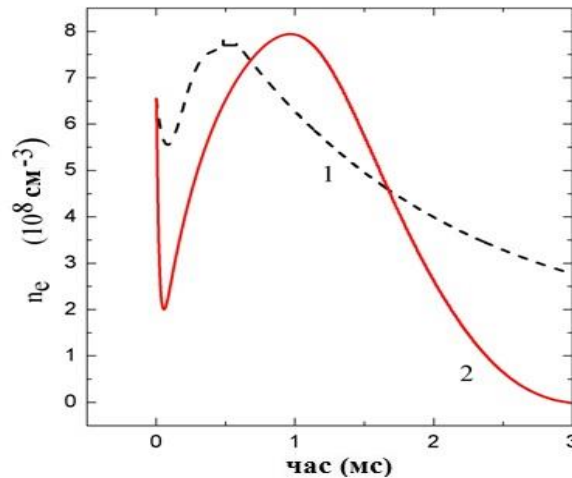


Рис. 3.6. Часова залежність концентрації електронів у аргонівій запорошеній плазмі, що є в режимі розпаду. а) Виміряна (пунктирна крива) та обчислена (суцільна крива) концентрації електронів для тих же параметрів, що і для рис. 3.2, але для $T_{aft} = 0,1$ eV.

У підсумку, в даній роботі розглянуто вплив вторинної електронної, викликаної зіткненнями іонів з електродами, на концентрацію електронів у незапорошеній та запорошеній плазмі, що є в режимі розпаду, використовуючи виміряні часові залежності для концентрацій метастабільних атомів та потенціал електродів. Часові залежності для концентрації теплових електронів обчислено з урахуванням вторинної емісії електронів та порівняно з тими, які було обчислено за відсутності вторинної емісії. Знайдено, що вторинна емісія може збільшити концентрацію електронів у незапорошеній та запорошеній плазмі, що є в режимі розпаду, на декілька десятків відсотків (рис. 3.2 та 3.4).

Обчислені часові залежності $n_e(t)$ краще узгоджуються з експериментом, коли в моделі враховується вторинна емісія електронів. Але у запорошеній плазмі, що є в режимі розпаду, вторинна емісія може також не сильно впливати на часову залежність концентрації електронів через те, що ту ж часову залежність $n_e(t)$, що було обчислено при $\gamma_i = 0,1$, можна отримати при $\gamma_i = 0$ за меншої концентрації пилових частинок

(рис. 3.3). Концентрація електронів, що генеруються у зіткненнях метастабільних атомів, більша у запорошеній плазмі ніж в незапорошеній через те, що концентрація метастабільних атомів більша у випадку запорошеної плазми в режимі розпаду [200]. Але концентрація вторинних електронів, що генеруються у зіткненнях іонів з електродами, більша у незапорошеній плазмі, ніж у запорошеній, через більшу концентрацію іонів у незапорошеній плазмі, що є в режимі розпаду (рис. 3.5).

Розділ 4. ФОРМУВАННЯ ЛІСУ НАНОТРУБОК У ПЛАЗМІ

Одношарові вуглецеві нанотрубки потребують інтенсивного дослідження через свої унікальні властивості [146-153]. Зазвичай, одношарові вуглецеві нанотрубки, які вирощуються за допомогою лазерної абляції, дугового розряду або хімічного осадження, формуються у формі випадково направленою заплутаного поєднання ниток [167,208,210-211]. Між тим, багато технологічних процесів потребують вертикально спрямованих одношарових вуглецевих нанотрубок [208,211].

Зазначимо, що на сьогоднішній день немає чіткого пояснення специфічного впливу плазми на ріст лісу одношарових вуглецевих нанотрубок через складність опису взаємодії частинок плазми (молекули, атоми та радикали у різних енергетичних станах (іонізованому, збудженому, метастабільному та основному)) з частинками-каталізаторами, частинками на поверхні нанотрубок та самими нанотрубками.

Вертикальна спрямованість нанотрубок може бути досягнутою, коли вони формуються на підкладці щільно та підтримують одна одну під час росту [160,213] – так званий «ліс» нанотрубок. При цьому, отримання вертикальних нанотрубок значної довжини є проблематичним, оскільки наночастинки каталізатора, що необхідні для росту нанотрубок, зазвичай, розташовані на поверхні підкладки та є недосяжними для потоків, що містять атоми вуглецю, які осаджуються здебільшого на верхівки одношарових вуглецевих нанотрубок.

Застосування плазми для формування лісу нанотрубок може вирішити багато проблем у різних нанотехнологіях [164,212,214]. При такому вирощуванні нанотрубок практично немає обмежень у щільності їх лісу, а вертикально направлені одношарові вуглецеві нанотрубки можуть досягати великих довжин (50 мкм та більше) [161]. Більш того, швидкості росту нанотрубок, які формуються за плазмохімічного осадження, можуть бути більшими при менших температурах підкладки, ніж у випадку формування цих наноструктур іншими методами.

На сьогодні відомо, що вертикальна орієнтація одношарових вуглецевих нанотрубок, що формуються при плазмохімічному осадженні, досягається за рахунок електричного поля біля підкладки [164,165,213]. Але досі не пояснено, чому щільно згруповані нанотрубки можуть бути такими довгими у присутності плазми, та що необхідно для того, щоб зробити їх ще довгими. Також відкритим питанням залишається їх ріст за малих температур підкладки.

У даному розділі розглянуто ріст одношарових вуглецевих нанотрубок при плазмохімічному осадженні з газової фази. Представлено дифузійну модель, яка враховує неоднорідність осадження потоків нейтральних та заряджених частинок з плазми на поверхню нанотрубок та підкладку, на якій знаходяться частинки каталізатора [215]. Зазначимо, що у більшості попередніх теоретичних досліджень з росту одношарових вуглецевих нанотрубок розглядався випадок одної ізольованої нанотрубки [56,124,159], тоді як у більшості експериментів формувалася ліс нанотрубок [124]. За даного розгляду також вивчається формування вуглецевої плівки на підкладці між нанотрубками, ріст якої може зупинити формування вуглецевих нанотрубок.

Моделювання росту лісу одношарових вуглецевих нанотрубок при плазмохімічному осадженні з газовою фазою проводилося за допомогою ВКБ методу та за допомогою спрощеною аналітичної моделі. Отримані результати методом ВКБ було перевірено за допомогою числових розрахунків, використовуючи метод Рунге-Кути. Спостерігалось добре узгодження між результатами, які було отримано різними методами.

4.1. Теоретична модель

Розглянемо ріст лісу одношарових вуглецевих нанотрубок з напівсферичною вершиною (рис. 4.1). Припустимо, що всі нанотрубки мають однакову довжину, а частинки каталізатору розташовано на підкладці на відстані $x = L_{NT}$ від вершин нанотрубок, де x – координата вздовж вісі нанотрубок, а L_{NT} – їх довжина. Атоми вуглецю вбудовуються в нанотрубки, коли досягають частинок каталізатору.

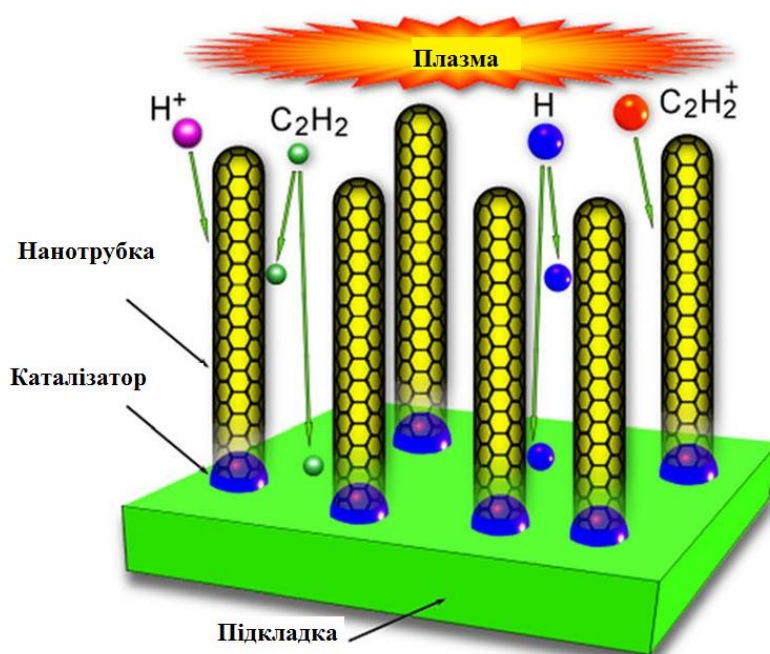


Рис.4.1. Схематичне зображення осадження частинок та ріст лісу нанотрубок на підкладці, яка вкрита частинками каталізатору.

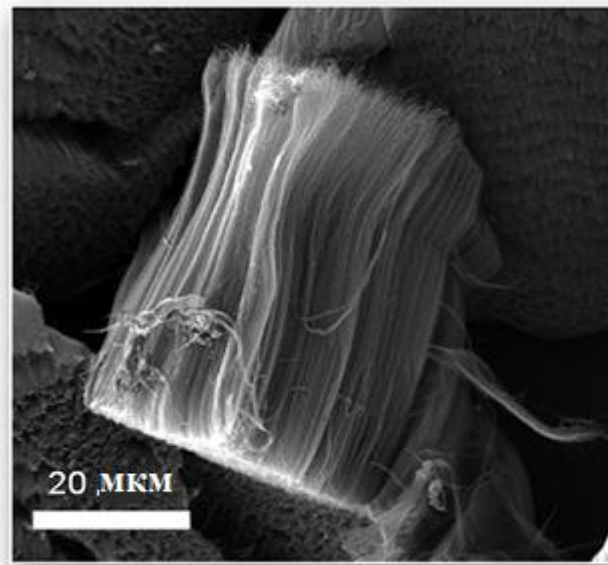


Рис.4.2. Фотографія типового лісу нанотрубок (відокремленого від підкладки), який було вирощено австралійськими науковцями [84].

Плазма (створена, наприклад, у газовому розряді, де робочим газом є суміш C_2H_2/H_2) розташована над лісом нанотрубок та являється джерелом нейтральних частинок та іонів, що містять у своєму складі вуглець та водень: вуглеводневі нейтральні частинки (C_2H_2), вуглеводневі іони ($C_2H_2^+$), атоми або молекули газу, що травить, (H), та іони газу, що травить, (H^+). Вуглеводневі нейтральні частинки та атомарний водень адсорбуються та десорбуються на поверхні нанотрубок та на поверхні підкладки між ними. На рис. 4.2 показано фотографію типового лісу нанотрубок, яку отримано з використанням електронного мікроскопу австралійськими науковцями [211].

Потоки нейтральних частинок, що адсорбуються та десорбуються на поверхні нанотрубок, дорівнюють:

$$j_{ads} = j_{\alpha}(1 - \theta_t), \quad (4.1)$$

$$j_{des} = \theta_{\alpha} \nu_0 \nu \exp(-E_a / k_B T_s), \quad (4.2)$$

де індекс $\alpha = \text{CH}$ та H означає нейтральні частинки C_2H_2 та H відповідно. Тут $j_a = \tilde{n}_a \nu_{tha} \nu \exp(-x/l^*)/4$ – густина потоку нейтральних частинок, l^* – глибина проникнення потоків нейтральних частинок до лісу нанотрубок [216]. Припускається, що довжини спаду потоків C_2H_2 та H однакові. $\nu_{tha} = \sqrt{8k_B T_s / \pi m_a}$ – теплова швидкість частинок сорту α , k_B – постійна Больцмана, E_a – енергія адсорбції [70], $\tilde{n}_a$, θ_a та m_a – об’ємна густина, густина покриття поверхні нанотрубок частинками сорту α та маса частинок сорту α відповідно. $\nu_0 \sim 1,3 \times 10^{15}$ – число осередків на одиничній площі, де можлива адсорбція частинок, а $\nu = 4 \times 10^{12}$ Гц – частота теплових коливань атомів нанотрубки, а T_s – температура поверхні нанотрубок. Припускається, що температура вздовж нанотрубок однакова. Поверхня вуглецевих нанотрубок вкрита молекулами C_2H_2 , атомами водню та вуглецю, а сумарна густина покриття $\theta_t = \theta_{\text{CH}} + \theta_{\text{H}} + \theta_{\text{C}}$, де індекс $\alpha = \text{C}$ відповідає атомам вуглецю. Адсорбовані частинки можуть реагувати з атомами та іонами водню, які осаджуються на поверхню нанотрубок з плазми (наприклад, $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_{(\text{plasma})} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_{3(\text{plasma})}$; $\text{C}_2\text{H}_{2(\text{ads})} + \text{H}^+_{(\text{plasma})} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_{3(\text{plasma})}$), у результаті чого формуються летючі продукти.

Втрата частинок з одиниці поверхні в одиницю часу в результаті їх взаємодії з атомами та іонами водню дорівнює [185]:

$$j_{\text{reac}} = \theta_a \nu_0 \sigma_{\text{ads}} (j_{\text{H}} + j_{\text{H}}^+),$$

де j_{H} та j_{H}^+ – потоки атомів та іонів водню відповідно, а $\sigma_{\text{ads}} \sim 6,8 \times 10^{-16}$ см² – поперечний переріз, який описує взаємодію атомів та іонів водню з адсорбованими на поверхні частинками.

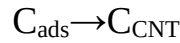
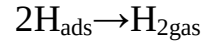
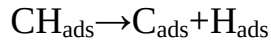
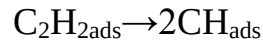
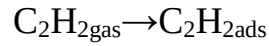
Генерація атомів вуглецю на поверхні нанотрубок відбувається через наступні реакції: 1) термічна дисоціація молекул ацетелену; 2) бомбардування іонами адсорбованих на поверхні молекул C_2H_2 ; 3) декомпозиція на поверхні іонів C_2H_2^+ .

Приріст вуглецю через термічну дисоціацію дорівнює $2\theta_{CH}\nu_0\nu\exp(-\delta E_i/k_B T_s)$, де $\delta E_i \sim 2,1$ еВ – порогова енергія термічної дисоціації [217].

Припускається, що іони з плазми мають достатньо високу енергію $E_i (\geq 2.1$ еВ) для розриву зв'язку в молекулах C_2H_2 на поверхнях нанотрубок, а залишок енергії іона витрачається на нагрівання наноструктур. Приріст атомів вуглецю за бомбардування іонами адсорбованих на поверхні нанотрубок молекул ацетилену дорівнює $2\theta_{CH} j_i$, де $j_i \sim n_i \sqrt{T_e/m_i}$ – потік іонів, $T_e \sim 1,5$ еВ температура електронів у плазмі, а n_i та m_i – концентрація та маса іонів відповідно. Іони, що бомбардують поверхні нанотрубок, розпадаються на цих поверхнях ($C_2H_2^+ \rightarrow 2C_{(ads)} + H_{2(plasma)}$), що призводить до осадження вуглецю на поверхню нанотрубок. Атоми вуглецю, які з'являються на поверхні нанотрубок в результаті термічної дисоціації та бомбардування іонами, дифундують по поверхні нанотрубок до наночастинок-каталізаторів, що знаходяться на відстані $x = L_{NT}$ від вершин нанотрубок, та вбудовуються в нанотрубки [218]. Коефіцієнт поверхневої дифузії дорівнює [70] $D_s = a_0^2\nu\exp(-\delta E_d/k_B T_s)$, де $a_0 \cong 0,14$ нм – міжатомна відстань в нанотрубці, а $\delta E_d \sim 0,8$ еВ – порогова енергія поверхневої дифузії атомів вуглецю по поверхні нанотрубки [217,219].

Нами було зроблено припущення, що час, який характеризує зміну довжини нанотрубки L_{NT}/V_{NT} (де V_{NT} – швидкість росту нанотрубок), набагато більший за характерний час перебування атомів вуглецю на поверхні вуглецевої нанотрубки.

За відсутності плазми припускається, що на поверхню нанотрубок осаджуються тільки молекули ацетилену, де вони дисоціюють, і у камеру повертаються молекули водню. Процес дисоціації йде у декілька етапів [209]:



Включені до моделі процеси, що мають місце на поверхні нанотрубок, надано у Таблиці 4.1.

Таблиця 4.1: Процеси на поверхні нанотрубок, що увійшли до моделі, та їх відповідні параметри. $\tilde{T}_s = k_B T_s$.

Поверхневий процес	Функція/Параметр
1. Адсорбція $C_2H_{2(plasma)} \rightarrow C_2H_{2(ads)}$ $H_{(plasma)} \rightarrow H_{(ads)}$ $H^+_{(plasma)} \rightarrow H_{(ads)}$	$j_{CH}(1 - \theta_t)$ $j_H(1 - \theta_t)$ $j_H^+(1 - \theta_t)$
2. Десорбція $C_2H_{2(ads)} \rightarrow C_2H_{2(des)}$ $H_{(ads)} \rightarrow H_{(des)}$	$\theta_{CH}\vartheta_0 v \exp(-E_a/\tilde{T}_s), E_a=2,9 \text{ eV}$ $\theta_H\vartheta_0 v \exp(-E_a/\tilde{T}_s), E_a=1,8 \text{ eV}$
3. Випаровування вуглецю $C_{(ads)} \rightarrow C_{(evaporation)}$	$n_C v \exp(-E_{ev}/\tilde{T}_s), E_{ev}=1,8 \text{ eV}$
4. Термічна дисоціація $C_2H_{2(ads)} \rightarrow 2C_{(ads)} + H_{2(plasma)}$	$n_{CH} v \exp(-\delta E_i/\tilde{T}_s), \delta E_i=2,1 \text{ eV}$
5. Іон-індукована дисоціація $C_2H_2^+ + C_2H_{2(ads)} \rightarrow 2C_{(ads)} +$ $+H_{2(plasma)} + C_2H_2^+$	$2\theta_{CH}j_i$
6. Розпад іонів $C_2H_2^+_{(plasma)} \rightarrow 2C_{(ads)} + H_{2(plasma)}$	$2j_i$
7. Реакції з воднем $C_2H_{2(ads)} + H_{(plasma)} \rightarrow C_2H_{3(plasma)}$ $C_2H_{2(ads)} + H^+_{(plasma)} \rightarrow C_2H_3(plasma)$ $C_{(ads)} + H_{(plasma)} \rightarrow CH_{(plasma)}$ $C_{(ads)} + H^+_{(plasma)} \rightarrow CH_{(plasma)}$ $H_{(ads)} + H_{(plasma)} \rightarrow H_{2(plasma)}$ $H_{(ads)} + H^+_{(plasma)} \rightarrow H_{2(plasma)}$	$\sigma_{ads} \approx 6,8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$
8. Поверхнева дифузія атомів вуглецю	$D_s = a_0^2 v \exp(-\delta E_d/\tilde{T}_s)$
9. Вбудовування вуглецю в нанотрубку	$k = a_0 v \exp(-\delta E_{inc}/\tilde{T}_s)$

Враховуючи вище зазначені процеси, рівняння балансу частинок (молекул ацетилену та атомів водню і вуглецю) на поверхнях нанотрубок можуть бути представлені у наступному вигляді:

$$j_{CH}(1 - \theta_t) - \theta_{CH}L = 0, \quad (4.3)$$

$$(j_H + j_H^+)(1 - \theta_t) - \theta_H K = 0, \quad (4.4)$$

$$D_s d^2 n_C / dx^2 + 2n_{CH} \nu \exp(-\delta E_i / k_B T_s) + 2\theta_{CH} j_i + 2j_i - \\ - n_C \nu \exp(-E_{ev} / k_B T_s) - n_C \sigma_{ads}(j_H + j_H^+) = 0, \quad (4.5)$$

де $n_a = \theta_a \nu_0$ - поверхнева концентрація частинок сорту α ($=C_2H_2$, H та C),

$L = \nu_0 \nu \exp(-E_a / k_B T_s) + \nu_0 \nu \exp(-\delta E_i / k_B T_s) + \nu_0 \sigma_{ads}(j_H + j_H^+) + j_i$ та

$K = \nu_0 \nu \exp(-E_a / k_B T_s) + \nu_0 \sigma_{ads}(j_H + j_H^+)$.

З рівнянь (4.3) – (4.5) отримуємо:

$$D_s \frac{d^2 n_C}{dx^2} + Q_C - \frac{n_C}{\tau_a} = 0, \quad (4.6)$$

де $Q_C = 2(C_1 + j_i)$ - ефективний потік атомів вуглецю на поверхню нанотрубок,

$$C_1 = \frac{\nu_0 \nu \exp(-\delta E_i / k_B T_s) + j_i}{1 + L j_H / (K j_{CH}) + L / j_{CH}}, \quad \tau_a = [2C_1 / \nu_0 + \nu \exp(-E_{ev} / k_B T_s) + \sigma_{ads}(j_H + j_H^+)]^{-1} -$$

характерний час перебування атомів вуглецю на поверхні нанотрубки.

У загальному випадку рівняння (4.6) не може бути розв'язано аналітично. Але коли зміна потоків нейтральних частинок та іонів вздовж нанотрубок слабка, воно може бути розв'язано за допомогою ВКБ методу. Якщо $\lambda_d \ll l^*, l_i^*$ (де $\lambda_d = \sqrt{D_s \tau_a}$ - довжина поверхневої дифузії, l_i^* - глибина проникнення потоку іонів до лісу нанотрубок), то поверхнева концентрація атомів вуглецю на поверхнях одношарових вуглецевих нанотрубок має наступну залежність від координати x :

$$n_C \approx A \exp \left[\int_0^x \frac{dy}{\lambda_D(y)} \right] + B \exp \left[- \int_0^x \frac{dy}{\lambda_D(y)} \right] + Q_C \tau_a,$$

де A та B – сталі.

Для знаходження сталих A та B було зроблено припущення, що на вершинах нанотрубок (при $x=0$) $d_x n_C = 0$, а біля частинок-каталізаторів (при $x=L_{NT}$) $-D_s d_x n_C = k n_C$ [70]. Тут $k = a_0 \nu \exp(-\delta E_{inc} / k_B T_s)$ - коефіцієнт, який характеризує вбудовування атомів вуглецю у стінку нанотрубок, δE_{inc} – енергетичний бар'єр для цього процесу. Також нами було враховано, що енергетичний бар'єр для дифузії атомів вуглецю на поверхні нанотрубок є більшим за бар'єр на межі каталізатора з атомами вуглецю, що утворюють нанотрубку. Тому вважалося, що $\delta E_{inc} = \delta E_d$ [70].

Враховуючи вище зазначені граничні умови, отримаємо вираз для сталих:

$$A \approx B \approx -\frac{Q_{C1} \tau_{a1}}{2(\cosh \zeta + (D_s / k \lambda_{D1}) \sinh \zeta)},$$

$$\text{де } \zeta = \int_0^{L_{NT}} (1/\lambda_D) dx, Q_{C1} = Q_C(x=L_{NT}), \tau_{a1} = \tau_a(x=L_{NT}), \lambda_{D1} = \lambda_D(x=L_{NT}).$$

Тоді вираз для швидкості росту одношарових вуглецевих нанотрубок буде мати вигляд:

$$V_{NT} \approx -\Omega D_s d_x n_C \Big|_{x=L_{NT}} = \frac{k \Omega Q_{C1} \tau_{a1} \sinh(\zeta)}{\sinh(\zeta) + (k \lambda_{D1} / D_s) \cosh(\zeta)}, \quad (4.7)$$

де Ω – площа, що приходить на один атом вуглецю у стінці нанотрубки.

Глибина проникнення потоків нейтральних частинок робочого газу до лісу нанотрубок залежить від його густини [70]: $l^* \approx 1/(\pi R N)$, де R - це радіус нанотрубок, а N - їх поверхнева густина. Наприклад, коли $R = 1$ нм, $N = 10^{11}$ см⁻² (що приблизно відповідає відстані між нанотрубками порядку 30 нм), глибина проникнення потоків нейтральних частинок робочого газу є порядку 0.3 мкм. Просторова залежність густини потоку іонів на поверхні нанотрубок залежить від параметрів плазми та лісу нанотрубок [207]. У роботі [70] було показано, що можна досягти приблизно однорідного осадження іонів на поверхні нанотрубок, навіть у випадку доволі густого

лісу нанотрубок. Ми вважаємо, що іони осаджуються більш однорідно на поверхні нанотрубок, оскільки швидкість іонів вздовж нанотрубок ($\approx \sqrt{2E_i/m_i}$) є значно більшою за швидкість потоку нейтральних частинок вздовж нанотрубок ($\approx (1/4)\sqrt{8k_B T_s/\pi m_a}$). Так як глибина проникнення частинок з плазмового середовища до лісу нанотрубок пропорційна швидкості частинок, то $l_i^* \approx l^* \sqrt{4\pi E_i/k_B T_s}$.

Нейтральні частинки та іони також осаджуються на поверхню підкладки між вертикально спрямованими нанотрубками. Зона осадження розташована на тому ж рівні, що й основа лісу нанотрубок ($x \sim L_{NT}$). Це осадження може супроводжуватися формуванням (зазвичай аморфної) вуглецевої плівки. Швидкість росту цієї плівки [176]:

$$V_{dep} = j_{dep} M_{dep} / \rho N_a, \quad (4.8)$$

де N_a – число Авогадро, ρ – густина матеріалу плівки ($\rho = 1,2 \text{ г*см}^{-3}$), $M_{dep} \sim 12 \text{ г моль}^{-1}$ – молярна маса матеріалу плівки. У рівнянні (4.8)

$$j_{dep} \sim n_C(L_{NT})v \exp(-\delta E_f / k_B T_s) + 2\delta_j j_i + j_i \theta_{CH}(L_{NT})y_s - (1-\theta_t)\nu_0 \sigma_{bulk}(j_H + j_H^+)/4 - j_i(1-\theta_t)y_{sp}, \quad (4.9)$$

де $\delta E_f \sim 2,3 \text{ еВ}$ – енергетичний бар'єр вбудовування атомів вуглецю в аморфну плівку [72]. Перше складове рівняння (4.9) відповідає за теплове вбудовування атомів вуглецю у плівку. Друге складове описує пряме вбудовування іонів, які містять вуглець. Припускається, що пряме вбудовування можливе тільки для іонів з відносно високою енергією ($E_i \geq 20 \text{ еВ}$) [176]. Тоді $\delta_j = 0$ для $E_i < 20 \text{ еВ}$ та $\delta_j = 1$ для $E_i \geq 20 \text{ еВ}$. Третє складове рівняння (4.9) відповідає за іон-індуковане вбудовування молекул ацетилену C_2H_2 , що характеризується коефіцієнтом $y_s = 2,49 \times 10^{-2} + 3,29 \times 10^{-2} E_i$ [72]. Наступне складове у рівнянні (4.9) описує травлення плівки атомами та іонами водню, а останнє складове відповідає за втрату атомів вуглецю через розпорошення за іонного бомбардування. У рівнянні (4.9) $\sigma_{ads} \sim 6,8 \times 10^{-16} \text{ см}^2$ – поперечний переріз реакції

травлення, y_{sp} - коефіцієнт розпорошення, який залежить від енергії іонів E_i [176]:

$$y_{sp} = -3,89 \times 10^{-7} E_i^2 + 7,04 \times 10^{-4} (E_i - 100) + 8,14 \times 10^{-2} \text{ для } E_i < 100 \text{ еВ.}$$

4.2. Результати розрахунків, які було отримано за допомогою ВКБ підходу

У цьому підрозділі представлено результати розрахунку параметрів, які характеризують ріст лісу одношарових вуглецевих нанотрубок: швидкість росту лісу нанотрубок, характерний час перебування атомів вуглецю на поверхні нанотрубок та швидкість росту вуглецевої плівки між вуглецевими нанотрубками. Ці параметри було знайдено, використовуючи ВКБ підхід, і було з'ясовано, як вони залежать від довжини нанотрубок, температури їх поверхні, глибин проникнення потоків нейтральних частинок та іонів, а також концентрації частинок у плазмі, що падають на поверхню нанотрубок.

Було проведено порівняння швидкостей росту нанотрубок, що ростуть за присутності плазми, з тими, що формуються за її відсутності. На рис.4.3 представлено залежності швидкостей росту для обох випадків. Припускалося, що за відсутності плазми відсутні потоки іонів та газу, що травлять, на поверхню нанотрубок. У випадку плазмового оточення припускалося, що на поверхні нанотрубок осаджуються молекули та іони ацетилену, а також атоми водню.

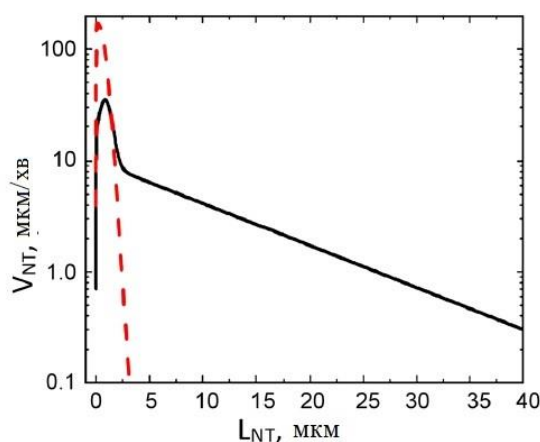


Рис. 4.3. Залежності швидкостей росту одношарових вуглецевих нанотрубок від їх довжини за наявності плазми (суцільна крива) та без плазми (штрихова крива). Криві обчислено при параметрах: $n_{CH} = 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $T_s = 1000 \text{ K}$, $l^* = 0.3 \text{ мкм}$. У випадку без плазми $n_i = n_H = 0$, тоді як у випадку з плазмою $n_i = 3 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $j_H = 5j_{CH}$, $E_i = 10 \text{ eV}$.

З рис.4.3 видно, що за малих довжин нанотрубок (≤ 1 мкм) у випадку без плазми швидкість їх росту значно більша, ніж у плазмі. Це зумовлено значними втратами молекул ацетилену та атомів вуглецю на поверхні нанотрубок через взаємодію з газом, що травить, у випадку, коли присутня плазма. Але при більших довжинах нанотрубок ($>2,5$ мкм), швидкості росту за присутності плазми значно більші, ніж за її відсутності. Таким чином, за відсутності плазми, одношарові вуглецеві нанотрубки можуть ефективно рости до 2,5 мкм, а у випадку за наявності плазми – до 40 мкм. Різниця між швидкостями росту у плазмі та за її відсутності зумовлена різницею в глибинах проникнення потоків нейтральних частинок та іонів до лісу нанотрубок. Так як енергія іонів вища за теплову енергію нейтральних частинок, глибина проникнення іонів також більша за глибину проникнення нейтральних частинок. Тому ліс нанотрубок, що росте без плазми, є коротшим за той, що сформовано за плазмохімічного осадження з газової фази. Цей висновок добре узгоджується з чисельними результатами теоретичних та експериментальних досліджень росту лісу одношарових вуглецевих нанотрубок [70, 161].

При великих L_{NT} ($>>l^*$) генерація атомів вуглецю біля основи нанотрубки зумовлена розпадом іонів $C_2H_2^+$. Таким чином, спад V_{NT} зі збільшенням L_{NT} зменшується, якщо глибина проникнення іонів стає більшою. Так як глибина проникнення іонів зростає зі збільшенням їх енергії, швидкості росту для довгих нанотрубок стають більшими зі збільшенням E_i (рис. 4.4 (а)). Для $L_{NT} >>l^*$ швидкості росту залежать лише від ефективного потоку атомів вуглецю до нанотрубки, який залежить від L_{NT} . Ефективний потік спадає, коли потік іонів стає меншим: $Q_C \approx 2j_i \sim \exp(-L_{NT}/l_i^*)$. При малих довжинах нанотрубок ($L_{NT} < 10l^*$) іони слабо впливають на ріст нанотрубок, тому за малих довжин залежність швидкості росту від енергії іонів є слабкою (рис. 4.4(а)).

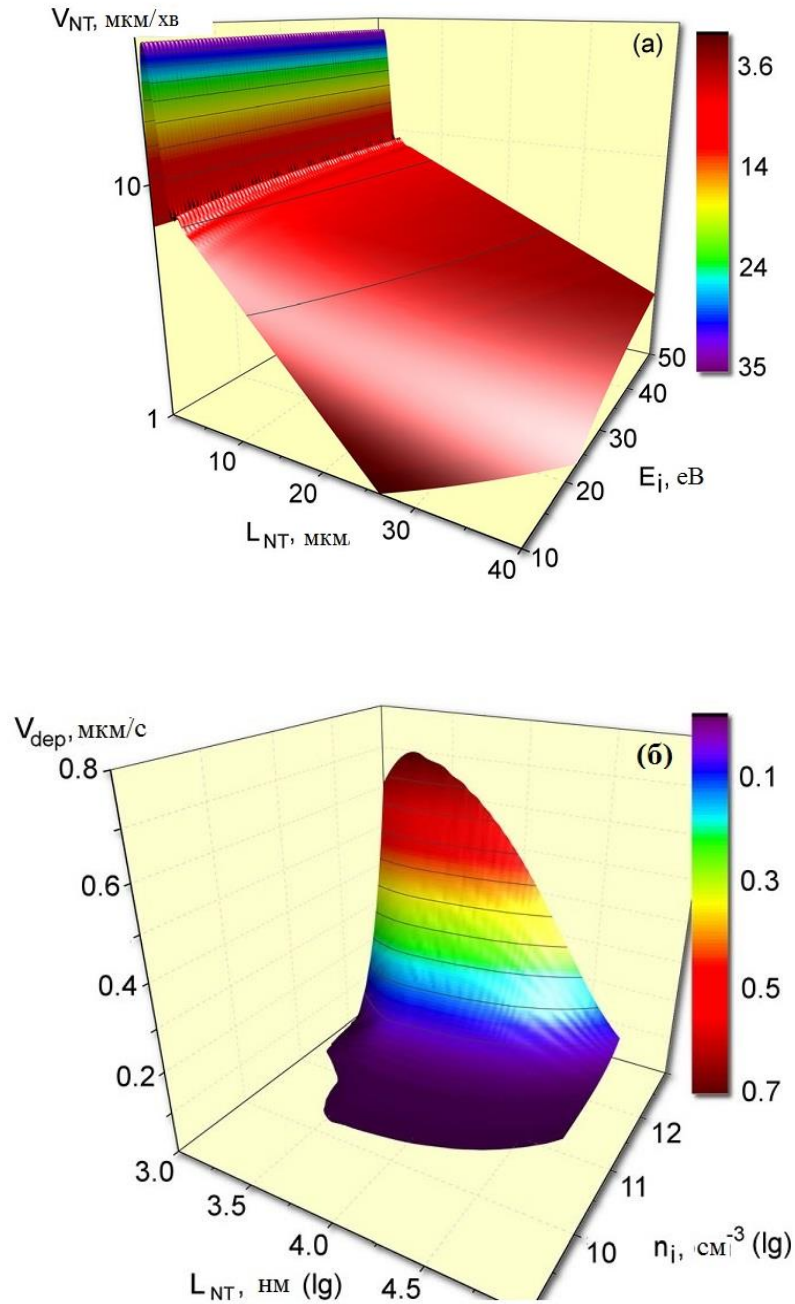


Рис. 4.4. Залежності швидкості росту лісу одношарових вуглецевих нанотрубок (а) та швидкості формування вуглецевої плівки (б) від довжин нанотрубок та енергії іонів вуглеводню (а) та від довжин нанотрубок та густини іонів (б) відповідно. Для рис. 4.4 (а) $n_i = 3 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$, а для рис. 4.4 (б) $E_i = 30 \text{ eV}$. Інші параметри відповідають параметрам рис. 4.3.

Зазначимо, що за відносно високих енергій іонів ($>20\text{-}30\text{ eV}$) можливе пряме вбудовування атомів вуглеводню до аморфної плівки, і ріст лісу нанотрубок супроводжується формуванням вуглецевої плівки. Ця плівка може покрити частинки каталізатору та зупинити ріст лісу нанотрубок. Навіть, якщо потік газу, що травить, до вершин нанотрубок є сильним, формування аморфної плівки починається при великих довжинах нанотрубок ($L_{NT} \gg l^*$), коли потік газу, що травить, до основи нанотрубки стає малим (рис. 4.4 (b)). Формування вуглецевої плівки між нанотрубками має місце, коли концентрація іонів, що вбудовуються в структуру вуглецевої плівки, стає достатньо високою.

Параметри росту лісу вуглецевих нанотрубок залежать від глибини проникнення нейтральних частинок до лісу одношарових вуглецевих нанотрубок (рис.4.5). Залежність швидкості росту нанотрубок від їх довжини є нелінійною (рис.4.5(a)).

Спершу, швидкість росту нанотрубок зростає зі збільшенням їх довжини, досягає максимуму за певної довжини і потім спадає. Зі збільшенням глибини проникнення l^* максимум V_{NT} зміщується до більших значень L_{NT} . Така поведінка залежності швидкості руху від довжини та глибини проникнення зумовлена залежністю V_{NT} від генерації та втрат атомів вуглецю біля основи нанотрубки. Ефективний потік атомів вуглецю до частинок-каталізаторів спадає зі збільшенням L_{NT} через зменшення потоків C_2H_2 та $C_2H_2^+$ до основи нанотрубок. При $L_{NT} < 10l^*$ ефективний потік вуглецю сильно залежить від потоку молекул ацетилену. При великих довжинах ($L_{NT} > 10l^*$) потік нейтральних частинок до основи нанотрубок є малим, і генерація атомів вуглецю біля частинок-каталізаторів є, в основному, завдяки розпаду іонів на поверхні нанотрубок. Тому, для великих довжин нанотрубок залежність ефективного потоку вуглецю від довжини має вигляд $Q_C \approx 2j_i \sim \exp(-L_{NT}/l_i^*)$.

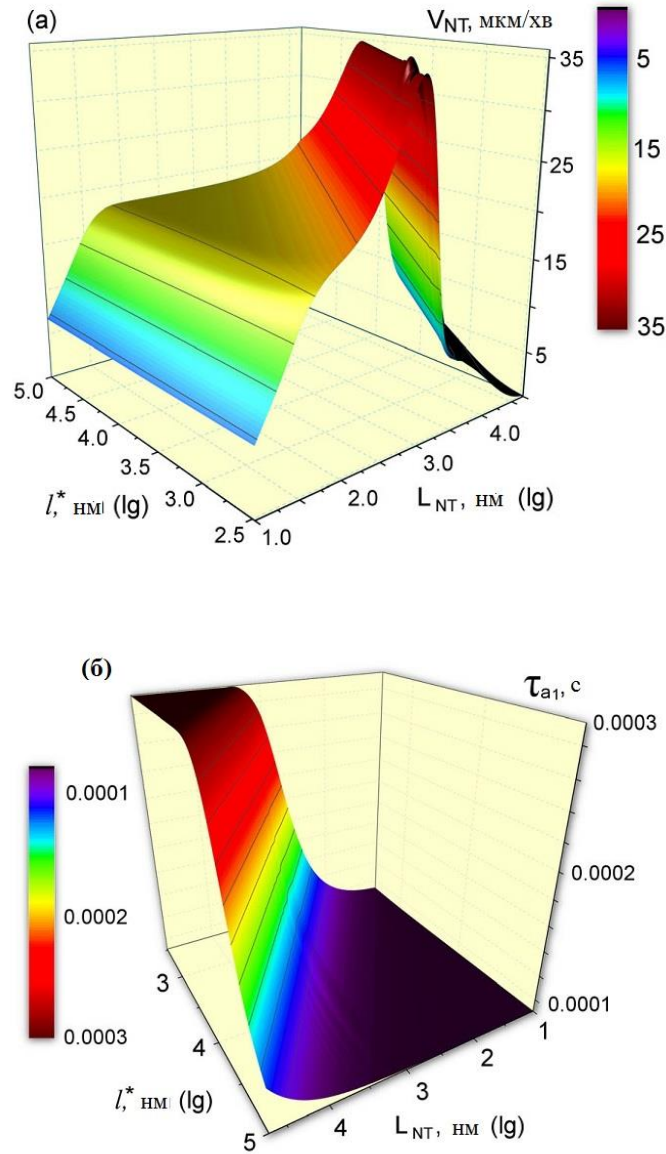


Рис. 4.5. Залежності швидкості росту лісу одношарових вуглецевих нанотрубок (а) та часу перебування атомів вуглецю на поверхнях нанотрубок (б) від довжин нанотрубок та глибини проникнення нейтральних частинок до лісу одношарових нанотрубок. $E_i = 10$ eV, інші параметри відповідають параметрам рис.4.4.

Для малих довжин нанотрубок ($L_{NT} < 10l^*$) характерний час перебування атомів вуглецю біля основи нанотрубок τ_{a1} збільшується зі зростанням L_{NT} через спадання потоку газу, що травить, до основи нанотрубки. При $L_{NT} \gg l^*$ втрата вуглецю біля частинок каталізатору відбувається майже тільки через теплове випаровування та

поверхневу дифузію, і час перебування слабо залежить від довжини нанотрубок, а швидкості росту нанотрубок зменшуються через спад ефективного потоку вуглецю.

Швидкості росту нанотрубок зменшуються зі збільшенням потоку газу, що травить, j_H (рис.4.6 (а)), тому що збільшуються втрати атомів вуглецю та молекул ацетилену у їх взаємодії з атомами водню на поверхнях нанотрубок. Також зменшується і час перебування атомів вуглецю на нанотрубках. Вплив j_H на τ_{al} більше помітний при малих довжинах нанотрубок (рис. 4.6 (б)). Час перебування атомів вуглецю біля основ нанотрубок зростає зі збільшенням довжини нанотрубок через зменшення потоку атомів водню до основ нанотрубок. Між тим, коли потік газу, що травить, до верхівок нанотрубок є малим, а енергія іонів вища за 20-30 еВ, між нанотрубками формується вуглецева плівка (рис. 4.6 (в)).

Якщо потік газу, що травить, до верхівок нанотрубок є великим, а енергія іонів є достатньо високою (>20 еВ), ліс нанотрубок росте доки його довжина не стане більшою за глибину проникнення атомів водню. За більших довжин поверхню між нанотрубками і частинки каталізатору може вкрити вуглецева плівка, і ріст лісу нанотрубок зупиниться. Це пояснює, чому вертикально спрямовані нанотрубки можуть рости лише до певної довжини [161].

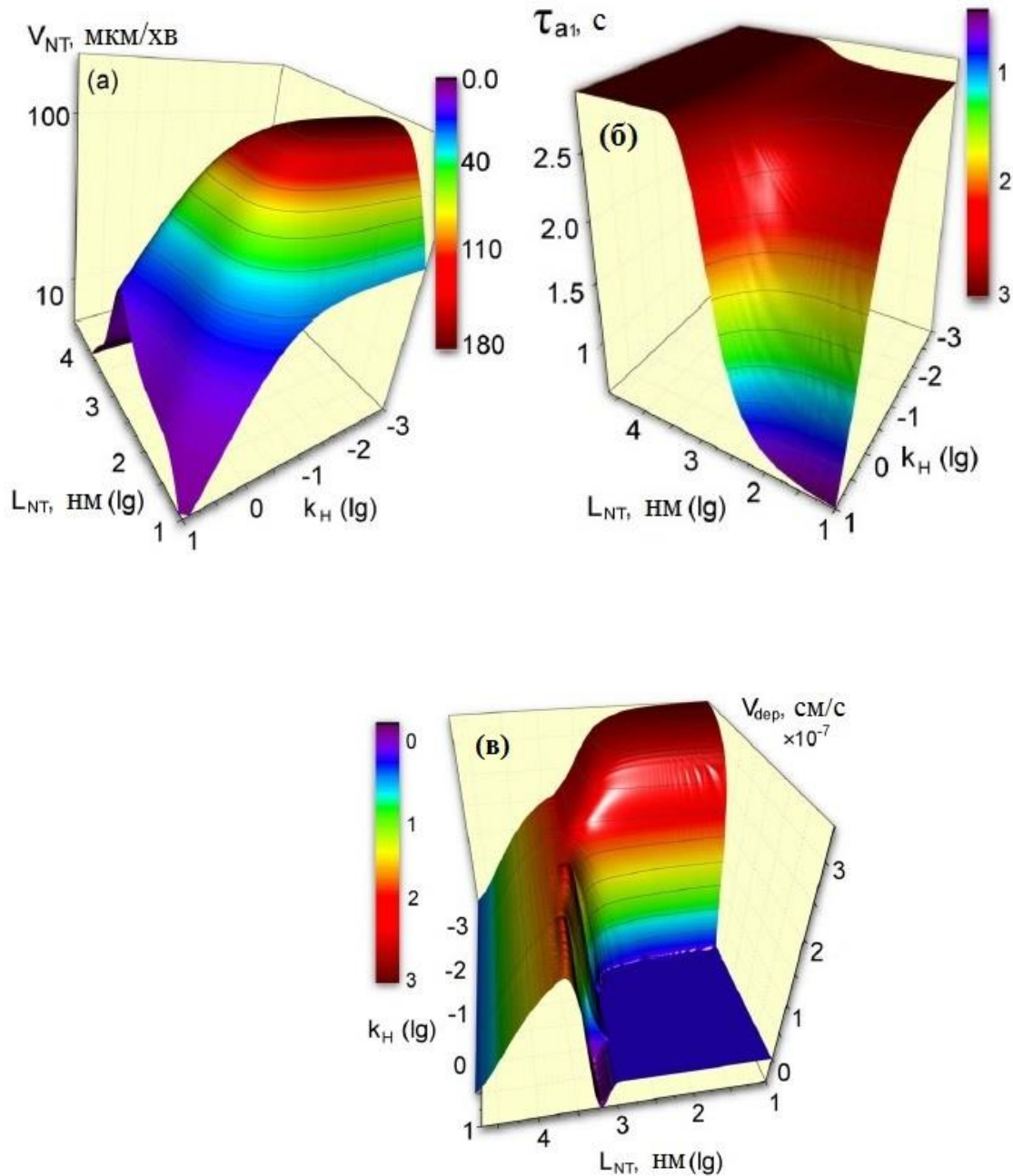


Рис. 4.6. Залежності швидкості росту лісу одношарових вуглецевих нанотрубок (а), часу перебування атомів вуглецю на поверхні нанотрубок біля їх основ (б) та швидкості формування вуглецевої плівки (в) від довжини нанотрубок та відношення густини потоку атомів водню до густини потоку атомів ацетилену $k_H = j_H/j_{CH}$. $E_i = 30$ eV, інші параметри відповідають параметрам на рис.4.5.

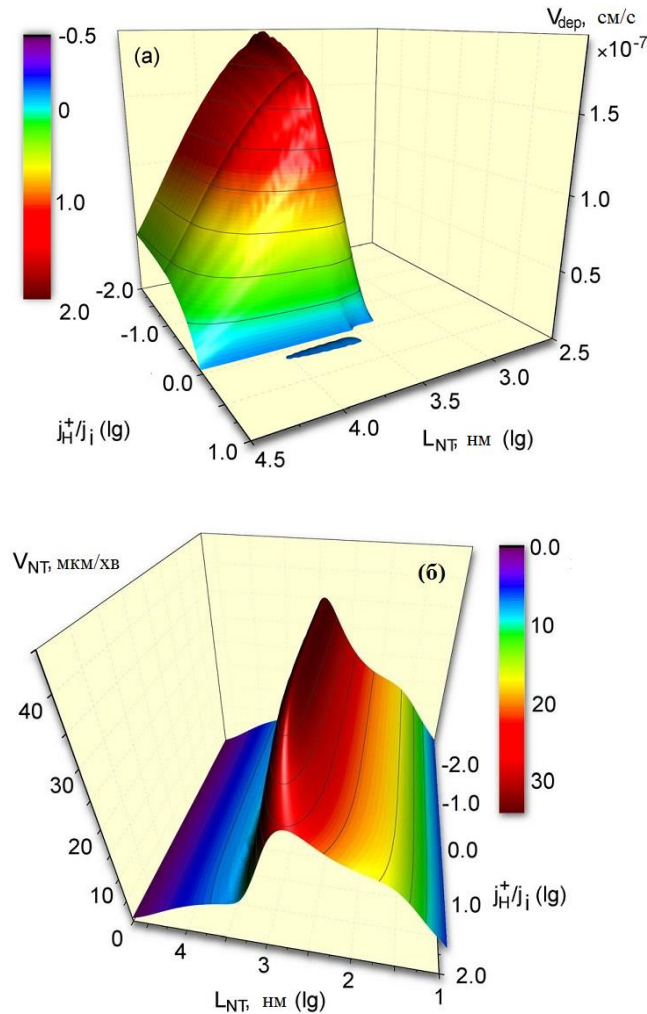


Рис. 4.7. Залежності швидкості росту вуглецевої плівки (а) та швидкості росту лісу одношарових вуглецевих нанотрубок (б) від довжини нанотрубок та відношення густини потоку іонів, що травлять, H^+ до густини іонів $C_2H_2^+$. $E_i = 30$ eV, інші параметри відповідають параметрам рис.4.5.

Щоб запобігти формуванню вуглецевої плівки у випадку, коли на ліс нанотрубок осаджуються іони з енергією більше 20-30 eV, потоки газу, що травить, та іонів, що травлять, мають бути достатньо інтенсивними. Зокрема, плівка не формується за великого потоку іонів водню (рис.4.7(a)). Зазначимо, що іони водню також впливають на швидкість росту лісу нанотрубок (рис.4.7 (б)). При збільшенні потоку іонів водню

швидкість росту зменшується, що узгоджується з експериментальними результатами роботи [213].

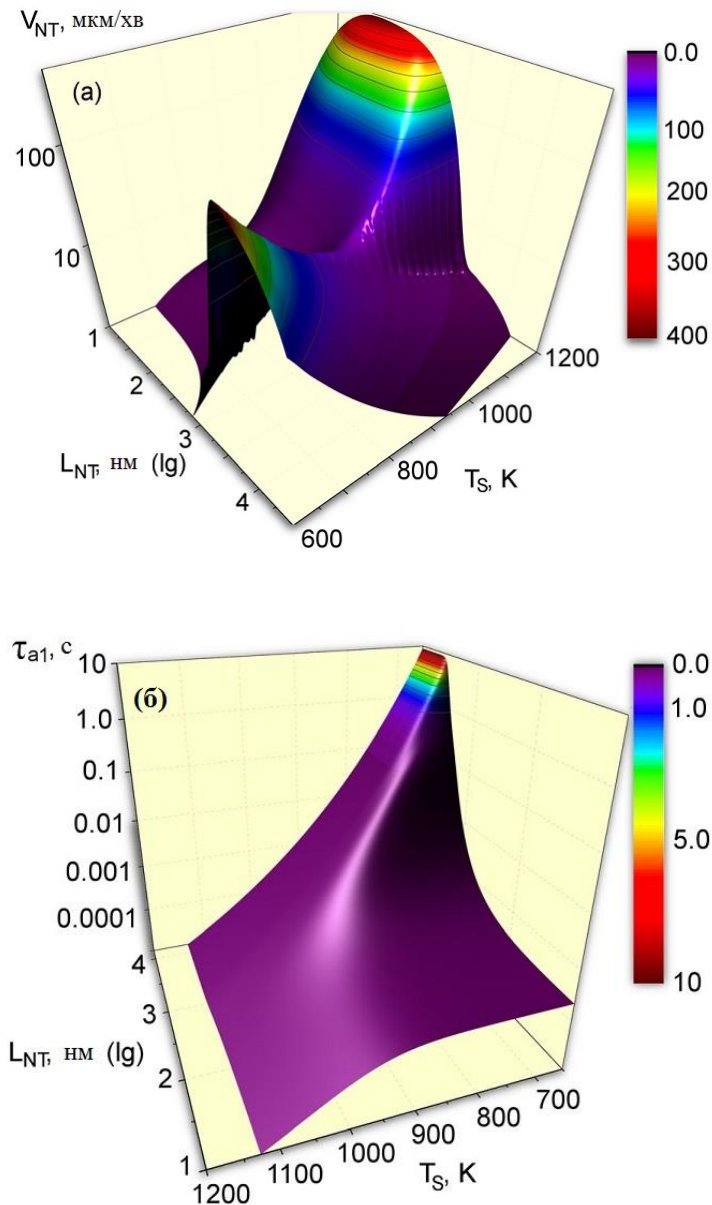


Рис. 4.8. Залежності швидкості росту лісу одношарових вуглецевих нанотрубок (а) та часу перебування атомів вуглецю на поверхні нанотрубок біля частинок-каталізаторів (б) від довжини нанотрубок та температури поверхонь нанотрубок. Розрахунки проведено для $l^*=0.3 \mu\text{m}$, $n_i=3 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$, $n_{CH}=10^{14} \text{cm}^{-3}$, $j_{CH}=5j_H$, $E_i=10 \text{ eV}$ та $j_H=0$.

Запобігти формуванню аморфної вуглецевої плівки між нанотрубками можна також за рахунок її розпилення іонами (наприклад, іонами аргону) . У цьому випадку повинна виконуватися умова: $2\delta_j j_i < j_{iAr}(1-\theta_t)y_{sp}$, яка випливає з рівняння (4.9), де j_{iAr} - густина потоку іонів аргону. Але енергія іонів повинна бути не дуже високою (менше 60 eV), щоб запобігти руйнуванню нанотрубок.

Швидкість росту лісу нанотрубок та час перебування атомів вуглецю біля частинок-каталізаторів є також функціями температури поверхні нанотрубок (рис. 4.8). Для низьких T_s термічна дисоціація молекул вуглеводню не так ефективна, як при високих температурах, а генерація атомів вуглецю відбувається в основному завдяки бомбардуванню іонами адсорбованих молекул ацетилену, а також завдяки розпаду на поверхні нанотрубок вуглеводневих іонів.

За малих $L_{NT} (\leq 8l^*)$ швидкість росту нанотрубок зростає зі збільшенням температури. При цих довжинах нанотрубок різниця між швидкостями росту при малих ($T_s \leq 700$ K) та високих температурах ($T_s \geq 1100$ K) є дуже великою (більше, ніж 100 разів). Це означає, що час для синтезу нанотрубок малої довжини є значно більшим за малих температур, ніж за високих. Тому, у більшості експериментів з низькотемпературного синтезу лісу нанотрубок ці наноструктури є короткими [209,218]. Час перебування атомів вуглецю на поверхні нанотрубок спадає зі збільшенням температури поверхні через збільшення втрат атомів вуглецю за випаровування (рис. 4.8 (b)). Але дисоціація атомів вуглеводню є більш ефективною за високих температур поверхні, що призводить до більших швидкостей росту нанотрубок малої довжини при збільшенні T_s (рис. 4.8 (a)). За високих температур та $L_{NT} \geq 5l^*$ швидкість росту нанотрубок зменшується зі збільшенням їх довжини завдяки зменшенню потоку молекул ацетилену до основ нанотрубок.

Зазначимо, що за великих довжин нанотрубок ($L_{NT} > 10l^*$) їх швидкість росту може бути більшою за низьких температур, ніж за високих. Це пояснюється довшим часом перебування атомів вуглецю на поверхні нанотрубок за низьких T_s . Більш того,

при $T_s < 950$ К швидкості росту нанотрубок можуть зростати при збільшенні довжини, якщо $l^* < L_{NT} < 1$ мкм. Це збільшення довжини пояснюється зменшенням покриття поверхні нанотрубок адсорбованими частинками, коли нанотрубки стають довгими. Для довгих нанотрубок їх швидкість росту збільшується за зменшення T_s (рис. 4.8 (а)). Це означає, що вертикальні одношарові вуглецеві нанотрубки можуть рости за малих температур поверхні у випадку, коли на їх поверхню осаджуються тільки вуглеводні іони з енергіями порядку 10-15 еВ.

Нами було також розглянуто випадок, коли потоки вуглеводневих іонів на поверхню нанотрубок є однорідними, а потоки нейтральних частинок неоднорідними. Вважалося, що потік іонів водню є відсутнім. Для цього випадку на рис. (4.9) та рис. (4.10) показано залежності швидкості росту лісу нанотрубок та часу перебування атомів вуглецю біля наночастинок-каталізаторів від їх довжини для температур поверхонь нанотрубок 800 К та 1000 К відповідно. Розрахунки було проведено для різних глибин проникнення потоків нейтральних частинок до лісу вуглецевих нанотрубок.

З рис. (4.9) видно, що за температури 800 К V_{NT} спочатку збільшується зі збільшенням довжини нанотрубок, досягає максимуму, а потім зменшується. Зі збільшенням глибини проникнення нейтральних частинок до лісу нанотрубок максимум V_{NT} спостерігається за більших довжин нанотрубок. Для довгих нанотрубок швидкість росту слабо залежить від їх довжини.

Для нанотрубок, довжина яких більша за $6l^*$, але менша за $10l^*$, ефективний потік атомів вуглецю до основ нанотрубок зменшується зі збільшенням довжини нанотрубок і їх швидкість росту також зменшується. У випадку довгих нанотрубок ($L_{NT} > 10 l^*$) потік нейтральних частинок з плазмового середовища до основ нанотрубок є малим, і ріст нанотрубок відбувається в основному завдяки розпаду іонів вуглеводню на поверхні нанотрубок. Оскільки за даного розгляду потік іонів є однорідним, то час перебування атомів вуглецю біля частинок каталізаторів та швидкість росту нанотрубок практично не залежать від довжини нанотрубок, коли вони стають

довгими. За великих довжин нанотрубок атоми вуглецю втрачаються з поверхні нанотрубок, в основному, завдяки випаровуванню.

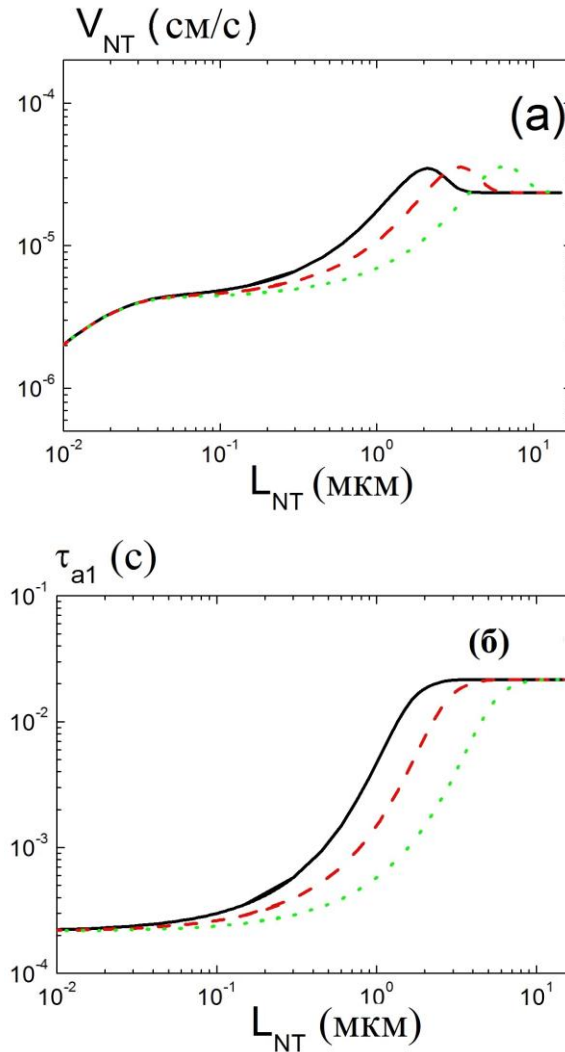


Рис. 4.9. Залежності швидкості росту лісу одношарових вуглецевих нанотрубок (а) та часу перебування атомів вуглецю на поверхні нанотрубок (б) від довжини нанотрубок. Розрахунки проведено для $T_s=800$ К, $n_i=10^{10}\text{ см}^{-3}$, $n_{CH}=10^{15}\text{ см}^{-3}$, $j_H=0,3j_{CH}$, $l^*=1.0$ мкм (крапки), $l^*=0,5$ мкм (пунктирна крива), $l^*=0,3$ мкм (суцільна крива).

За малих довжин нанотрубок час перебування атомів вуглецю біля частинок-каталізаторів збільшується зі зростанням довжини нанотрубок (рис. 4.9 (б)). Це пояснює збільшення швидкості росту нанотрубок за зростання L_{NT} у випадку, коли довжина нанотрубок є малою. Зазначимо, оскільки ефект газу, що травить, на ріст

нанотрубок за малих температур є значним, часи перебування атомів вуглецю біля частинок-каталізаторів суттєво відрізняються для коротких та довгих нанотрубок (приблизно у 100 разів на рис. 4.9 (б)).

Для температури $T_s = 1000$ К вплив газу, що травить, на ріст нанотрубок є незначним, натомість термічні процеси є більш важливими. Різниця між τ_{a1} для малих та великих довжин за низьких температур (рис. 4.9 (б)) є значно більшою, ніж за високих (рис. 4.10 (б)). При $T_s = 1000$ К та $0.1 \text{ мкм} < L_{NT} < l^*$ швидкість росту нанотрубок слабо залежить від їх довжини. Це відбувається тому, що за цих параметрів зменшення потоку молекул вуглеводню до основ нанотрубок при збільшенні L_{NT} супроводжується збільшенням часу τ_{a1} .

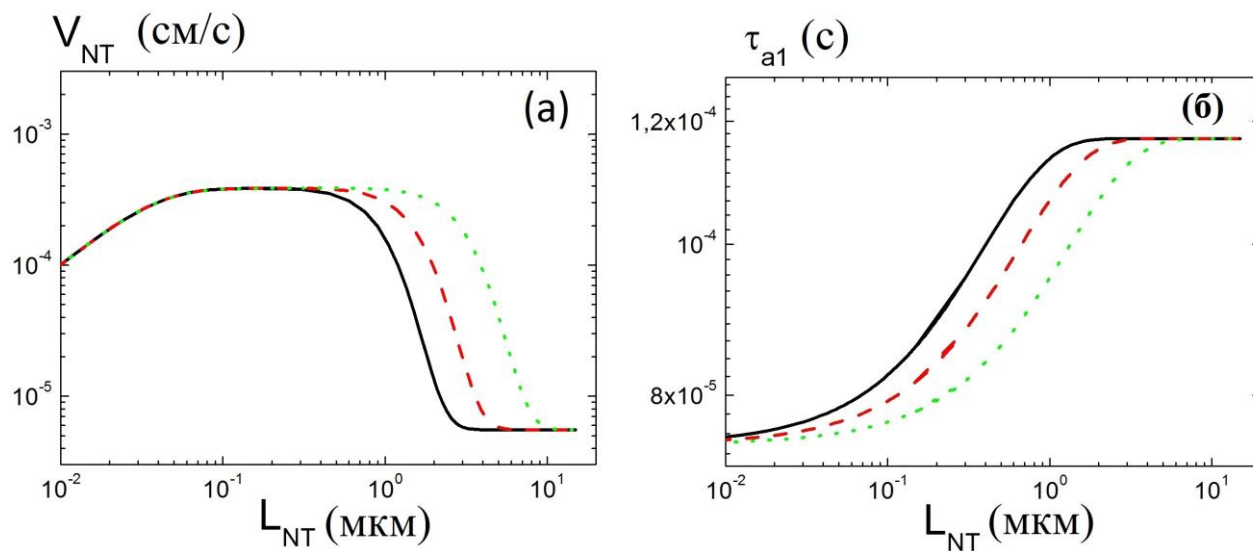


Рис. 4.10. Залежності швидкості росту лісу одношарових вуглецевих нанотрубок (а) та часу перебування атомів вуглецю на поверхні нанотрубок (б) від довжини нанотрубок. Розрахунки проведено для $T_s = 1000$ К, $l^* = 1,0$ мкм (крапки), $l^* = 0,5$ мкм (пунктирна крива), $l^* = 0,3$ мкм (суцільна крива), інші параметри відповідають параметрам рис. 4.9.

4.3. Спрощена модель, що описує формування лісу вуглецевих нанотрубок за неоднорідного осадження нейтральних частинок з плазми на їх поверхню

Також було розроблено спрощену модель для опису росту лісу одношарових вуглецевих наноструктур у плазмі, в якій припускалося, що молекули C_2H_2 та атоми H в області $0 < x < L_{dep}$ осаджуються рівномірно на поверхню нанотрубок, а в області $x > L_{dep}$ їх потік на поверхню нанотрубок дорівнює нулю [220]. L_{dep} відповідає відстані від вершин нанотрубок, на якій потоки нейтральних частинок зменшуються в e разів. Вважалося, що іони $C_2H_2^+$ осаджуються рівномірно на всю поверхню нанотрубок, а потік іонів водню на поверхню нанотрубок є відсутнім. Крім того, на відміну від попередньої моделі вважалося, що за розпаду молекул ацетилену на поверхні нанотрубок з'являються, як атоми вуглецю, так і атоми водню ($C_2H_2 \rightarrow 2C_{(ads)} + 2H_{(ads)}$).

Враховуючи ці припущення, для області $x < L_{dep}$ рівняння балансу молекул ацетилену та атомів вуглецю на поверхні нанотрубок залишаються такими самими, як і раніше (дивіться рівняння (4.3) та (4.5)), а замість рівняння (4.4) у даному випадку розглядається рівняння:

$$j_H(1 - \theta_t) + 2\theta_{CH}M - \theta_H K = 0, \quad (4.10)$$

$$\text{де } M = \nu_0 \nu \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T_s}\right).$$

В області, що розташована при $x > L_{dep}$, баланс атомів вуглецю на поверхні нанотрубок описується наступним рівнянням :

$$D_s \frac{d^2 n_C}{dx^2} - n_C \nu \exp\left(-\frac{\delta E_{ev}}{k_B T_s}\right) + 2j_i = 0, \quad (4.11)$$

З рівнянь (4.3) та (4.10) отримаємо вираз для ступеню покриття поверхні нанотрубок атомами водню

$$\theta_H = \frac{\theta_{CH}}{K} \left(2M + \frac{Lj_H}{j_{CH}} \right) \quad (4.12)$$

та молекулами вуглеводню

$$\theta_{CH} = (1 - \theta_C) \left/ \left[1 + \frac{2M + Lj_C / j_{CH}}{K} + \frac{L}{j_{CH}} \right] \right. \quad (4.13)$$

Підстановка отриманого співвідношення (4.13) в рівняння (4.5) призводить до диференційного рівняння

$$D_s \frac{d^2 n_C}{dx^2} + Q_C - \frac{n_C}{\tau_a} = 0, \quad (4.14)$$

де $Q_C = 2(C_1 + j_i)$ - ефективний потік атомів вуглецю на поверхню одношарових нанотрубок,

$$C_1 = \left[\nu_0 \nu \exp\left(-\frac{\delta E_i}{k_B T_s}\right) + j_i \right] \left/ \left[1 + \frac{2M + Lj_C / j_{CH}}{K} + \frac{L}{j_{CH}} \right] \right.$$

та $\tau_a = \left(\nu \exp\left(-\frac{E_{ev}}{k_B T_s}\right) + \sigma_{ads} j_H + \frac{2C_1}{\nu_0} \right)^{-1}$ - характерний час перебування атомів вуглецю на ділянці поверхні одношарової нанотрубки, яка розташована при $x < L_{dep}$.

Рівняння (4.11) може бути представлено у вигляді

$$D_s \frac{d^2 n_C^*}{dx^2} + 2j_i - \frac{n_C^*}{\tau_a^*} = 0, \quad (4.15)$$

де $\tau_a^* = \nu^{-1} \exp(E_{ev} / k_B T_s)$ - характерний час перебування атомів вуглецю на ділянці поверхні одношарової нанотрубки, яка розташована при $x > L_{dep}$. n_C^* - поверхнева концентрація атомів вуглецю в області $x > L_{dep}$. Вирази для концентрацій атомів вуглецю на ділянках $x < L_{dep}$ та $x > L_{dep}$ будемо шукати у вигляді:

$$\begin{aligned} n_C &= A_1 \exp(-x / \lambda_D) + A_2 \exp(x / \lambda_D) + Q_C \tau_a, \\ n_C^* &= A_3 \exp(-x / \lambda_D^*) + A_4 \exp(x / \lambda_D^*) + 2j_i \tau_a^*, \end{aligned}$$

де n_C - поверхнева концентрація атомів вуглецю в області $0 < x < L_{dep}$. A_1, A_2, A_3, A_4 - сталі. $\lambda_D = \sqrt{D_s \tau_a}$ та $\lambda_D^* = \sqrt{D_s \tau_a^*}$ - довжини поверхневої дифузії для областей $x < L_{dep}$ и $x > L_{dep}$ відповідно.

Для знаходження концентрацій n_C та n_C^* , як функцій координати x , використовувались наступні граничні умови:

- 1) потік атомів вуглецю при $x \leq 0$ відсутній;
- 2) поверхнева концентрація атомів вуглецю на межі $x = L_{dep}$ неперервна;
- 3) потік атомів вуглецю по поверхні нанотрубки при $x = L_{dep}$ неперервний;
- 4) поблизу каталізатора дифузійний потік атомів вуглецю є пропорційним поверхневій концентрації атомів вуглецю. Таким чином, маємо таку систему граничних умов:

$$\begin{cases} \left. \frac{dn_C}{dx} \right|_{x=0} = 0, \\ n_C(x = L_{dep}) = n_C^*(x = L_{dep}), \\ \left. \frac{dn_C}{dx} \right|_{x=L_{dep}} = \left. \frac{dn_C^*}{dx} \right|_{x=L_{dep}}, \\ -D_s \left. \frac{dn_C^*}{dx} \right|_{x=L_{NT}} = kn_C^*(x = L_{NT}). \end{cases}$$

З цієї системи граничних умов знаходимо вираз для швидкості росту лісу одношарових вуглецевих нанотрубок:

$$V_{NT} = \frac{dL_{NT}}{dt} = -\Omega D_s \left. \frac{dn_C^*}{dx} \right|_{x=L_{NT}} = \frac{2k\Omega \left\{ Q_C \tau_a \operatorname{sh}(L_{dep} / \lambda_D) + 2j_i \tau_a^* \frac{\lambda_D}{\lambda_D^*} \operatorname{sh}(\Delta L / \lambda_D^*) \operatorname{ch}(L_{dep} / \lambda_D) + 2j_i \tau_a^* \operatorname{sh}\left(\frac{L_{dep}}{\lambda_D}\right) [\operatorname{ch}(\Delta L / \lambda_D^*) - 1] \right\}}{\mu C \exp(\Delta L / \lambda_D^*) + \eta D \exp(-\Delta L / \lambda_D^*)}, \quad (4.16)$$

де $C = sh(L_{dep} / \lambda_D) + \frac{\lambda_D}{\lambda_D^*} ch(L_{dep} / \lambda_D)$, $D = sh(L_{dep} / \lambda_D) - \frac{\lambda_D}{\lambda_D^*} ch(L_{dep} / \lambda_D)$, $\mu = 1 + \frac{k\lambda_D^*}{D_s}$,

$$\eta = 1 - \frac{k\lambda_D^*}{D_s}, \quad \Delta L = L_{NT} - L_{dep}.$$

Рівняння (4.16) може бути спрощено у деяких граничних випадках.

- 1) Наприклад, у випадку $\Delta L = 0$, тобто коли $L_{NT} = L_{dep}$, формула для швидкості росту нанотрубок набуває такого вигляду:

$$V_{NT} = \frac{k\Omega Q_C \tau_a sh(L_{dep} / \lambda_D)}{sh(L_{dep} / \lambda_D) + \frac{k\lambda_D}{D_s} ch(L_{dep} / \lambda_D)}.$$

- 2) Коли відстань ΔL значно менша, ніж довжина поверхневої дифузії ($\Delta L / \lambda_D^* \ll 1$), то вираз для швидкості росту нанотрубок може бути спрощено, використовуючи розкладання в ряд Тейлора, і він набуває такого вигляду:

$$V_{NT} \approx \frac{k\Omega \left\{ Q_C \tau_a sh(L_{dep} / \lambda_D) + 2j_i \tau_a^* \frac{\Delta L}{\lambda_D^*} \frac{\lambda_D}{\lambda_D^*} ch(L_{dep} / \lambda_D) \right\}}{\left(1 + \frac{k\Delta L}{D_s}\right) sh(L_{dep} / \lambda_D) + \frac{\lambda_D}{\lambda_D^*} \left(\frac{k\lambda_D^*}{D_s} + \frac{\Delta L}{\lambda_D^*} \right) ch(L_{dep} / \lambda_D)}.$$

- 3) При $L_{dep} / \lambda_D \gg 1$ вираз (4.16) також може бути замінено більш простим виразом:

$$V_{NT} = \frac{k\Omega \left\{ Q_C \tau_a + 2j_i \tau_a^* \frac{\lambda_D}{\lambda_D^*} sh(\Delta L / \lambda_D^*) + 2j_i \tau_a^* (ch(\Delta L / \lambda_D^*) - 1) \right\}}{\left(1 + \frac{k\lambda_D}{D_s}\right) ch(\Delta L / \lambda_D^*) + \left(\frac{k\lambda_D^*}{D_s} + \frac{\lambda_D}{\lambda_D^*} \right) sh(\Delta L / \lambda_D^*)}.$$

- 4) Якщо $L_{dep} / \lambda_D \gg 1$ та $\Delta L / \lambda_D^* \gg 1$, то з виразу (4.16) отримаємо:

$$V_{NT} = \frac{2k\Omega j_i \tau_a^*}{1 + \frac{k\lambda_D^*}{D_s}}.$$

З останнього виразу можна зробити висновок, що для довгих нанотрубок та однорідного потоку іонів вуглеводню на їх поверхню швидкість росту лісу нанотрубок не залежить від їх довжини, що добре узгоджується з результатами, приведеними вище у цьому розділі (рис. 4.9 та рис.4.10).

Використовуючи аналітичні вирази, представлені у даному підрозділі, дослідимо як швидкість росту лісу нанотрубок, дифузійна довжина і час, що характеризує перебування атомів вуглецю на поверхні нанотрубок, залежать від довжини нанотрубок, температури їх поверхонь та густини іонів плазми.

На рис. 4.11 показано швидкості росту нанотрубок як функції їх довжини для різних температур поверхонь нанотрубок та трьох значень n_i . Розрахунки було проведено для $L_{dep}=1$ мкм. З рис. 4.11 видно, що при температурах вище 800 К швидкість росту нанотрубок падає при досягненні нанотрубками довжини L_{dep} , а при $T_s \leq 700$ К вона росте.

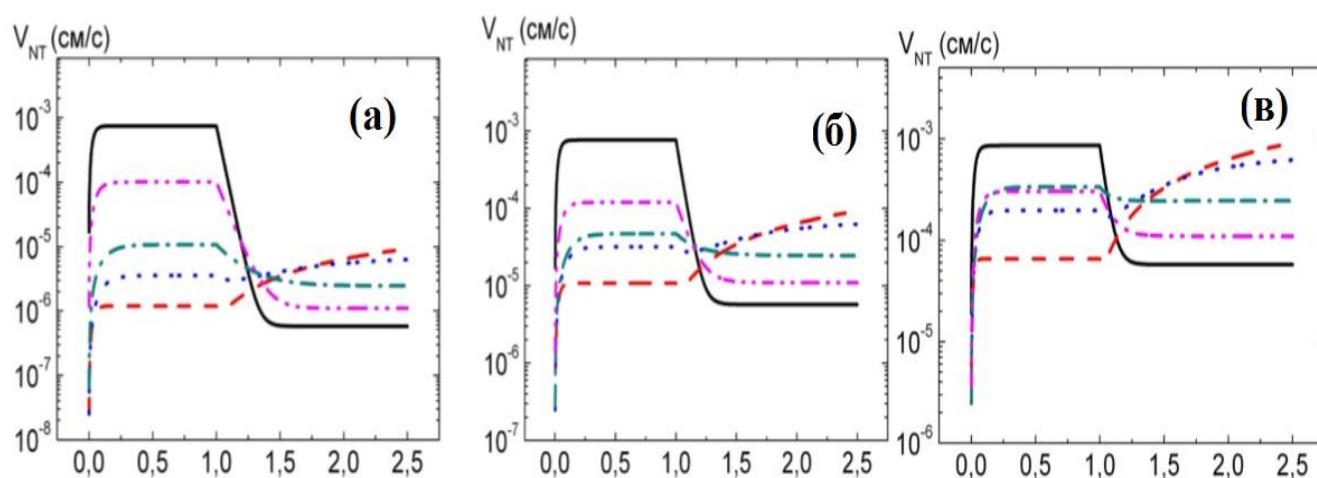


Рис. 4.11. Швидкості росту лісу нанотрубок як функції їх довжини при різних концентраціях іонів: 10^9 см⁻³ (а), 10^{10} см⁻³ (б), 10^{11} см⁻³ (в) при різних температурах поверхонь нанотрубок: 600 К (пунктирна крива), 700 К (точкова крива), 800 К (штрихпунктирна крива), 900 К (подвійна штрих пунктирна крива) і 1000 К (суцільна крива).

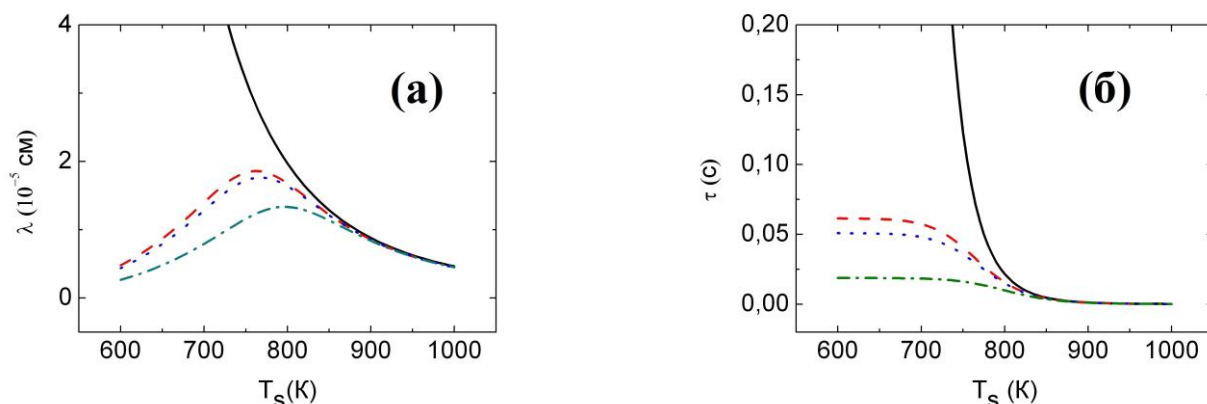


Рис.4.12. (а) : Дифузійні довжини атомів вуглецю в області $x < L_{dep}$, як функції температури при різних концентраціях іонів: 10^9 см $^{-3}$ (штрих-пунктирна крива), 10^{10} см $^{-3}$ (точкова крива), 10^{11} см $^{-3}$ (пунктирна крива), дифузійна довжина в області $x > L_{dep}$ (суцільна крива); (б): характерний час перебування атомів вуглецю на поверхні вуглецевої нанотрубки в області $x < L_{dep}$, як функції температури, при різних концентраціях іонів: 10^9 см $^{-3}$ (штрих-пунктирна крива), 10^{10} см $^{-3}$ (точкова крива), 10^{11} см $^{-3}$ (пунктирна крива), час перебування вуглецю на поверхні вуглецевої нанотрубки в області $x > L_{dep}$ (суцільна крива).

Зменшення швидкості росту нанотрубок при $L > L_{dep}$ та $T_s \geq 800$ K пояснюється тим, що при достатньо високих температурах ефективний потік атомів вуглецю на поверхню, розташовану при $x > L_{dep}$, значно менше потоку на поверхню, що знаходиться в області $x < L_{dep}$. При відносно низьких температурах ($T_s \leq 700$ K) час перебування вуглецю на поверхнях нанотрубок в області $x > L_{dep}$ значно більше, ніж в області $x < L_{dep}$ (рис. 4.12 (б)). Це й призводить до збільшення швидкості росту нанотрубок зі збільшенням їх довжини при низьких температурах, що узгоджується з попередніми результатами, отриманими за допомогою ВКБ методу.

Зі збільшенням концентрації іонів генерація атомів вуглецю на поверхні нанотрубок в іон-індукованих процесах інтенсифікується, що може привести до збільшення швидкості росту нанотрубок (рис. 4.11).

Також було отримано залежності дифузійної довжини (рис. 4.12(a)) та характерного часу перебування атомів вуглецю на поверхнях одношарових вуглецевих нанотрубок (рис. 4.12(b)) від температури T_s . З рис. 4.12 (b) видно, що при низьких температурах ($T_s < 700$ K) час перебування атомів вуглецю на поверхнях нанотрубок слабо залежить від температури поверхонь нанотрубок, так як втрата та генерація атомів вуглецю в цьому температурному діапазоні відбувається в основному за рахунок осадження іонів вуглеводню та атомів водню. При низьких температурах довжина поверхневої дифузії збільшується зі збільшенням температури T_s за рахунок збільшення коефіцієнта дифузії.

4.4. Висновки до розділу 3 та аналіз результатів

У даному розділі представлено теоретичні моделі, які описують ріст лісу одношарових вуглецевих нанотрубок при плазмохімічному осадженні з газової фази. В моделях враховано неоднорідність осадження частинок з газорозрядного об'єму на поверхню нанотрубок, взаємодію молекул вуглеводню та атомів вуглецю з газом, що травить, термічну та іон-індуковану дисоціацію адсорбованих на поверхні нанотрубок молекул вуглеводню, розпад на поверхні іонів вуглеводню, а також дифузію атомів вуглецю по поверхні нанотрубок. Показано, як ріст лісу нанотрубок залежить від різних параметрів цього процесу.

З'ясовано, що у присутності плазми ліс нанотрубок росте до більшої довжини у порівнянні з випадком відсутності плазми через присутність іонів вуглеводню. Після прискорення в електричному полі ці іони набирають швидкості вздовж поверхонь нанотрубок. В результаті глибина проникнення іонів до лісу одношарових вуглецевих нанотрубок більша за глибину проникнення нейтральних частинок. Таким чином, в плазмі вуглеводневі іони можуть досягати основи лісу нанотрубок при більших довжинах нанотрубок, ніж вуглеводневі нейтральні молекули та радикали при хімічному осадженні з газової фази без плазми. Зі збільшенням енергії іонів глибина проникнення іонів до лісу нанотрубок та швидкість росту лісу нанотрубок збільшуються.

Було визначено загальну поведінку залежностей швидкостей росту лісу одношарових вуглецевих нанотрубок при плазмохімічному осадженні з газової фази від їх довжини. На початку формування лісу нанотрубок швидкість їх росту збільшується через зменшення потоку газу, що травить, до частинок-каталізаторів, і має місце збільшення часу перебування атомів вуглецю біля основи нанотрубок. При великих довжинах нанотрубок час перебування атомів вуглецю біля основи нанотрубок перестає бути залежним від довжини нанотрубок, а втрата вуглецю біля основи нанотрубок відбувається в основному через реакцію випаровування. Тому

спадання потоків вуглеводних нейтральних частинок та іонів до основи нанотрубок супроводжується зменшенням швидкості їх росту. Також існує максимум у залежності швидкості росту нанотрубок від їх довжини.

Показано, що газ, що травить, може негативно впливати на швидкість росту лісу вуглецевих нанотрубок. Більш вираженим цей вплив є за малих довжин нанотрубок. Зі збільшенням потоку газу, що травить, до нанотрубок швидкість росту лісу нанотрубок зменшується. З ростом довжини нанотрубок потік частинок газу, що травить, до основи нанотрубок зменшується, тому при великих довжинах нанотрубок вплив газу, що травить, на швидкість росту нанотрубок є малим.

Формування лісу вуглецевих наноструктур суттєво залежить від температури поверхонь нанотрубок. За високих T_s (>1100 K) швидкість росту є значно більшою у порівнянні з випадком росту нанотрубок за малих температур ($T_s < 800$ K), якщо довжина нанотрубок менша за глибину проникнення нейтральних частинок до лісу нанотрубок. Це пов'язано з тим, що при високих температурах атоми вуглецю генеруються в основному за термічної дисоціації, а втрачаються – за їх випарування з поверхонь нанотрубок. Але коли довжина нанотрубок перевищує глибину проникнення нейтральних частинок до лісу нанотрубок, дисоціація ацетилену зменшується, а втрати атомів вуглецю за випаровування при високих T_s є значними, що призводить до суттєвого зменшення швидкості росту вуглецевих нанотрубок. За малих довжин та невисоких температур швидкість росту нанотрубок є малою, але може збільшуватися за значних довжин нанотрубок. Тому, вирощування лісу одношарових вуглецевих нанотрубок оптимально при відносно середніх для цього процесу температурах (~ 1000 K), що підтверджено експериментально [161].

Низькотемпературний ($T_s \sim 600$ K) ріст лісу одношарових вуглецевих нанотрубок при великих довжинах нанотрубок можливий тоді, коли лише іони вуглеводню з енергією порядку 10-15 eV осаджуються на поверхні нанотрубок. У цьому випадку генерація атомів вуглецю на нанотрубках обумовлена розпадом вуглеводних іонів, а їх втрата – термічним випаровуванням. Так як порогова енергія термічного

випаровування може бути більшою порогової енергії вбудовування атомів вуглецю у зростаючі нанотрубки, швидкість росту нанотрубок може збільшитися зі зменшенням температури їх поверхонь. Таким чином, при малих температурах швидкості росту лісу нанотрубок можуть бути доволі високими.

Зазначимо, що ріст лісу одношарових вуглецевих нанотрубок може супроводжуватися формуванням вуглецевої плівки між ними, що може призвести до повного припинення їх росту. Це відбувається, якщо енергія вуглеводних іонів вища за порогову енергію прямого вбудовування іонів у вуглецеву плівку між нанотрубками. Щоб запобігти формуванню плівки, потоки газу, що травить, або іонів, що травлять, до основи нанотрубок повинні бути достатньо великими. Навіть якщо ці потоки до вершин нанотрубок є великими, плівка все одно може формуватися при досяганні нанотрубками довжин у декілька мікрон.

ВИСНОВКИ

Метою дисертаційної роботи було: а) вивчення запорошеної плазми в режимі розпаду та того, як впливають метастабільні атоми на густину електронів у запорошеній плазмі, що знаходиться в режимі розпаду, б) визначення впливу вторинної електронної емісії, яка обумовлена зіткненнями іонів з електродами, на густину електронів у запорошеній аргоновій плазмі в режимі розпаду, в) а також теоретичне дослідження формування лісу одношарових вуглецевих нанотрубок в плазмі.

У результаті теоретичних досліджень та числового модулювання було:

- 1) Розроблено теоретичну модель для запорошеної плазми, що розпадається, за умов, коли втрати електронів на порошинках є суттєвими. В моделі враховано генерацію електронів завдяки електрон-атомним зіткненням, вторинній електронній емісії за взаємодії іонів з порошинками, а також завдяки зіткненням метастабільних атомів аргону між собою. Враховано втрати іонів та електронів та втрати енергії електронів на порошинках та на стінках розрядної камери.
- 2) Показано, що генерація електронів у зіткненнях метастабільних атомів з іншими метастабільними атомами може суттєво вплинути на густину електронів у запорошеній плазмі, що розпадається. Цей процес, зазвичай, слабо впливає на густину електронів у незапорошеній плазмі, оскільки густина метастабільних атомів у цій плазмі менша за їх густину у запорошеній плазмі. Завдяки зіткненням метастабільних атомів один з одним на ранніх стадіях розпаду сильно запорошеної плазми може спостерігатися пік у часовій залежності густини електронів.
- 3) У запорошеній плазмі, що є в режимі розпаду, температура електронів зменшується з часом швидше, ніж у плазмі без порошинок. Це відбувається тому, що у запорошеній плазмі додатково до втрат, які є типовими для незапорошених

розрядів (втрат енергії електронів при зіткненнях електронів з атомами робочого газу та при осадженні електронів та іонів на стінки розрядної камери), енергія електронів втрачається на порошинках.

- 4) Досліджено вплив генерації електронів за зіткнень метастабільних атомів аргону між собою та за рахунок вторинної електронної емісії за зіткнень іонів з електродами на часові залежності концентрації теплових електронів для незапорошеної та запорошеної плазми, що є в режимі розпаду. Для цього дослідження було розроблено модель постійної густини, яка описує часові залежності густин різних електронів у запорошеній плазмі, що розпадається: теплових електронів з максвелівським розподілом за енергією, електронів, що генеруються за зіткнень метастабільних атомів один з одним та мають енергії порядку 7,3 eV, та вторинних електронів, що генеруються за зіткнень іонів плазми з електродами.
- 5) Часові залежності для концентрації теплових електронів обчислено з урахуванням вторинної емісії електронів та порівняно з тими, які було обчислено за умови відсутності вторинної емісії. З'ясовано, що вторинна емісія може збільшити концентрацію електронів у незапорошеній та запорошеній плазмі, що є в режимі розпаду, на декілька десятків процентів.
- 6) Обчислені часові залежності для концентрації теплових електронів було порівняно з експериментальними даними науковців Рурського університету та виявлено, що вони знаходяться у доброму узгодженні.
- 7) Розроблено теоретичну модель, що описує формування лісу вертикально-спрямованих одношарових вуглецевих нанотрубок у плазмовому середовищі. Модель враховує неоднорідність осадження нейтральних частинок та іонів з газорозрядної камери на поверхню нанотрубок, а також можливість формування вуглецевої плівки між нанотрубками, яка може зупинити формування цих структур.

- 8) Проведено теоретичне дослідження росту лісу одношарових вуглецевих нанотрубок при плазмохімічному осадженні з газової фази. Показано, що швидкість росту лісу нанотрубок суттєво залежить від різних параметрів цього процесу (температури поверхні нанотрубок, густин потоків вуглеводневих радикалів та іонів на поверхню нанотрубок та густини атомів газу, що травить, а також від довжини нанотрубок). Показано, що у присутності плазми ліс нанотрубок може мати більшу довжину у порівнянні з його формуванням за відсутності плазми тому, що іони, які містять атоми вуглецю, можуть проникати у ліс нанотрубок на значно більшу глибину, ніж нейтральні частинки.
- 9) Показано, що для запобігання формування вуглецевої плівки між нанотрубками, потоки газу, що травить, та іонів, що травлять, до основи нанотрубок повинні бути достатньо великими.
- 10) Показано, що залежності швидкостей росту лісу одношарових вуглецевих нанотрубок від довжини нанотрубок суттєво відрізняються за низьких та високих температур. Для коротких нанотрубок швидкість їх росту збільшується зі зростанням температури, оскільки інтенсифікується процес термічної дисоціації молекул вуглеводню на поверхні нанотрубок. Для довгих нанотрубок генерація атомів вуглецю поблизу основи нанотрубок відбувається, в основному, за рахунок осадження вуглеводневих іонів. Оскільки час перебування атомів вуглецю на поверхні нанотрубок зростає зі зменшенням температури, то для довгих наторубок швидкість їх росту може збільшуватися зі зменшенням температури поверхні нанотрубок.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Dusty plasmas: physics, chemistry, and technological impacts in plasma processing / Ed. by Bouchoule A.- New York : John Wiley & Sons, 1999. – 418 pp.
2. Introduction to dusty plasma Physics / Shukla P. K., Mamun A. A. - CRC Press, 2001.- 275 pp.
3. Physics and applications of complex plasmas / Vladimirov S.V., Ostrikov K., Samarian A.A. - World Scientific, 2005.- 440 pp.
4. Shukla P. K., Eliasson B. Colloquium: Fundamentals of dust-plasma interactions / Rev. Mod. Phys.- 2009.- Vol.81.- p. 25 (19 pp).
5. Fortov V. E., Ivlev A. V., Khrapak S. A., Khrapak A. G., G. E. Morfill Complex (dusty) plasmas: Current status, open issues, perspectives/ Phys. Rep.- 2005.- Vol. 42.- p. 1-103.
6. Rocca P., Cabarrocas I., Chaabane N., Kharchenko N., Tchakarov S./ Thin Solid Films.- 2002.- Vol. 39.- p. 403-404.
7. Perrin J., Hollenstein Ch. Sources and Growth of Particles / Dusty Plasmas: Physics, Chemistry and Technological Impacts in Plasma Processing.- ed. by A. Bouchoule, Wiley & Sons, Chichester, UK.- (1999).- 483 pp.
8. Berndt J., Kovacevic E., Stefanovic I., Stepanovic O., Hong S. H., Boufendi L., Winter J. Some aspects of reactive complex plasmas / Contrib. Plasma Phys- 2009.- Vol..49.- p.107 – 133.
9. Winter J. Dust in fusion devices – a multi-faceted problem connecting high- and low-temperature plasma physics / Plasma Phys. Control. Fusion.- 2004.- Vol. 46.- p. 583-592.
10. Цытович В.Н. О перспективах экспериментальных и теоретических исследований самоорганизованных пылевых структур в комплексной плазме в условиях микрогравитации» / УФН.- 2015.- Вып. 185.- стр.161–179.
11. Proceedings of the NATO advanced research workshop on the formation, transport and consequences of particles in plasmas / Ed. by Boeuf J.P., Selwyn G. S., Kushner M. J. // Plasma Sources Sci. Technol.-1994.-Vol. 3.- p.239-451.

12. Proceedings of Dusty Plasmas 95 Workshop on generation, transport and removal of particles in plasmas, Wickenburg, Arizona, 1995 / Ed. by Carlile R. N. // J. Vac. Sci. Technol. A-1996.- Vol. 14(2).- p. 489-665.
13. Frontiers in Dusty Plasmas. Proceedings of the Second International Conference on the Physics of Dusty Plasmas / Ed. by Nakamura Y., Yokota T., Shukla P.K.. - Amsterdam: Elsevier, 1999.- 578 pp.
14. Stoffels E., Stoffels W. W., Kersten H., Swinkels G. H. P. M., Kroesen G. M. W. Surface processes of dust particles in low pressure plasmas // Physica Scripta.-2001.-Vol. T 89.- p.168-172.
15. Rudakov D.L., Yu J. H. et al. Dust measurements in tokamaks / Rev. Sci. Instr..- 2008.- Vol. 79.- p.303-309.
16. Bacharis M., Coppins M., Allen J. E. Dust in tokamaks: An overview of the physical model of the dust in tokamaks code / Phys. Plasmas.- 2010.- Vol. 17.- p.042505 (11 p).
17. Thomas E., Lynch B. Jr., Konopka U., Merlino R. L., Rosenberg M. Observations of imposed ordered structures in a dusty plasma at high magnetic field / Phys. Plasmas.- 2015.- Vol. 22.- p.030701.
18. Pitkethly M. J. Nanomaterials - the driving force // Nanotoday.- December 2004.- p.20-29.
19. Tachibana K., Hayashi Y. Analysis of Coulomb-crystal formation process for application to tailored particle synthesis in RF plasmas // Pure Appl. Chem. -1996.-Vol. 68, № 5.- p. 1107-1112.
20. Veprek S., Reiprich S., Shizi L. Superhard nanocrystalline composite materials: The TiN/Si₃N₄ system // Appl. Phys. Lett. – 1995.- Vol. 66, № 20.- p. 2640 - 2642.
21. Roca i Cabarrocas P., Gay P., Hadjadj A. Experimental evidence for nanoparticle deposition in continuous argon-silane plasmas: Effects of silicon nanoparticles on film properties // J. Vac. Sci. Technol. A.-1996.-Vol.14, № 2.- p. 655-659.

22. Kersten H., Schmetz P., Kroesen G. M. W. Surface modification of powder particles by plasma deposition of thin metallic films // *Surface and Coatings Technol.*-1998. – Vol. 108-109.- p. 507 - 512.
23. Roca i Cabarrocas P., Chaâbane N., Kharchenko A. V., Tchakarov S. Polymorphous silicon thin films produced in dusty plasmas: application to solar cells // *Plasma Phys. Control. Fusion.*-2004.-Vol.46.- p. B235 - B244.
24. Chutov Y. I., Goedheer W. J. Dusty radio frequency discharges in argon // *IEEE Trans. Plasma Sci.*-2003.- Vol. 31.- p. 606–613.
25. Goedheer W. J., Chutov Y. I. PIC / MC modeling of dusty radio - frequency discharges // *IEEE Trans. Plasma Sci.*-2004.- Vol. 32, № 2. - p. 551– 554.
26. Shukla P.K., Mamun A.A. *Introduction to Dusty Plasma Systems.*- Bristol: Institute of Physics, 2002.- 450 pp.
27. Цытович В.Н. Плазменно-пылевые кристаллы, капли и облака // *УФН.*-1997.-Т. 167, №1.- стр. 57-99.
28. Vladimirov S. V., Ostrikov K. Dynamic self-organization phenomena in complex ionized gas systems: new paradigms and technological aspects// *Phys. Rep.* – 2004.-Vol. 393.- p. 175 – 380.
29. Boufendi L., Bouchoule A. Industrial developments of scientific insights in dusty plasmas // *Plasma Sources Sci. Technol.* - 2002.- Vol.11.- p. 211–218.
30. Belenguer Ph., Blondeau J. Ph., Boufendi L., Toogood M., Plain A., Bouchoule A., Laure C., Boeuf J. P. Numerical and experimental diagnostics of rf discharges in pure and dusty argon // *Phys. Rev. A.*-1992. - Vol.46, №12.- p. 7923-7935.
31. Morfill G. E., Thomas H. M., Konopka U., Rothermel H., Zuzic M., Ivlev A., Goree J. Condensed plasmas under microgravity // *Phys. Rev. Lett.* -1999.- Vol. 83, №8.- p. 1598-1601.
32. Popel S. I., Golub' A. P., Losseva T. V., Ivlev A. V., Khrapak S. A., Morfill G. Weakly dissipative dust-ion-acoustic solitons // *Phys. Rev. E.*-2003.- Vol. 67.- p. 0564021-0564025.

33. Arp O., Block D., Piel A., Melzer A., Dust Coulomb balls: Three-dimensional plasma crystals // *Phys. Rev. Lett.* - 2004.- Vol. 93, № 16.- p. 1650041- 1650044.
34. Klindworth M., Piel A., Melzer A., Konopka U., Rothermel H., Tarantik K., Morfill G. E. Dust-Free Regions around Langmuir Probes in Complex Plasmas under Microgravity// *Phys. Rev. Lett.* – 2004.- Vol.93, № 19.- p. 1950021 - 1950024 .
35. Daugherty J. E., Graves D. B. Derivation and experimental verification of a particulate transport model for a glow discharge // *J. Appl. Phys.* – 1995. Vol. 78, № 4. – p. 2279 - 2287.
36. Rothermel H., Hagl T., Morfill G. E., Thoma M. H., Thomas H. M. Gravity compensation in complex plasmas by application of a temperature gradient // *Phys. Rev. Lett.* -2002.- Vol. 89, №17.- p.1750011- 1750014.
37. Khrapak S. A., Morfill G. E. Dusty plasmas in a constant electric field: Role of the electron drag force // *Phys. Rev. E.* – 2004.- Vol. 69.- p.0664111 - 0664115.
38. Bystrenko O., Zagorodny A. Screening of dust grains in a weakly ionized gas: Effects of charging by plasma currents // *Phys. Rev. E.*-2003.- Vol. 67, p. 0664031- 0664035.
39. Goree J., Morfill G. E., Tsytovich V. N., Vladimirov S. V. Theory of dust voids in plasmas // *Phys. Rev. E.* – 1999. – Vol. 59, № 6. – p. 7055 - 7067.
40. Samsonov D., Goree J. Instabilities in a dusty plasma with ion drag and ionization // *Phys. Rev. E.* – 1999. – Vol. 59, № 1.- p. 1047 - 1058.
41. Samsonov D., Goree J. Line ratio imaging of a gas discharge // *IEEE Trans. Plasma Sci.* - 1999. – Vol. 27, № 1.- p. 76 – 77.
42. Bystrenko O., Zagorodny A. Effects of bound states in the screening of dust particles in plasmas // *Phys. Lett.* – 2002.- Vol. A299.- p. 383-391.
43. Bystrenko O., Zagorodny A. To the influence of charging process on the grain screening in plasmas // *Ukr. Journal of Phys.* – 2002.- Vol. 47.- p. 341-345.
44. Schram P., Sitenko A., Trigger S., Zagorodny A. Statistical theory of dusty plasmas: Microscopic equations and Bogolyubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon hierarchy // *Phys. Rev. E.*- 2000.- Vol. 63, №1,- p.016403 - 016420.

45. Schram P., Sitenko A., Trigger S., Zagorodny A. Kinetic description of dusty plasmas and problems of grain dynamics // *Contrib. Plasma Phys.* – 2001.- Vol. 41, № 2-3.- p.211-214.
46. Chutov Yu.I., Kravchenko O.Yu., Schram P.P.J.M., Smirnov R.D. Relaxation of dusty plasmas in plasma crystals // *J. Plasma Physics.*-2000.- Vol. 63. - p. 89-96.
47. Chutov Yu.I., Kravchenko O.Yu., Smirnov R.D., Schram P.P.J.M. Statistical properties of relaxing dusty plasmas// *J. de Physique.*-2000.-Vol. 10.- p. 395-398 .
48. Zagorodny A. G., Schram P. P. J. M., Trigger S. A. Stationary velocity and charge distributions in dusty plasma // *Phys. Rev. Lett.*- 2000.- Vol. 84.- p. 3594-3597.
49. Bystrenko O., Zagorodny A. Structure of strongly coupled colloidal plasmas: a Monte-Carlo study // *Phys. Lett. A.*- 2000.-Vol. 274.- p. 47-52.
50. Kubaichuk V.P., Zagorodny A.G. Influence of grain charging dynamics on electromagnetic fluctuations in dusty plasmas // *Phys. Scr.* – 1999.- Vol. 60.- p. 549-555.
51. Bystrenko O., Zagorodny A. Nonlinear phenomena in screening of high-charged grains in plasmas // *Condensed Matter Physics.*-1998.- Vol. 1.- p. 169-178.
52. Kubaichuk V.P., Zagorodny A.G. Grain charging by plasma currents with regard to particle polarization// *Ukr. J. Phys.* -1998.-Vol. 43.- p. 297-301.
53. Barnes M. S., Keller J. H., Forster J. C., O'Neill J. A., Coultas D. K. Transport of dust particles in glow-discharge plasmas // *Phys. Rev. Lett.*-1992.- Vol.68, №3.- p. 313 -316.
54. Bouchoule A., Boufendi L. Particulate formation and dusty plasma behaviour in argon-silane RF discharge // *Plasma Sources Sci. Technol.*-1993.- Vol.2, №3.- p. 204-213.
55. Kortshagen U., Bhandarkar U. Modeling of particulate coagulation in low pressure plasmas // *Phys. Rev. E.* – 1999.- Vol.60, №1.- p. 887-898.
56. Kovacevic E., Stefanovic I., Berndt J., Winter J. Infrared fingerprints and periodic formation of nanoparticles in Ar/C₂H₂ plasmas // *J. Appl. Phys.* – 2003.- Vol.93.- p. 2924-2930.
57. Mikikian M., Boufendi L. Experimental investigations of void dynamics in a dusty discharge // *Phys. Plasmas.* – 2004.- Vol.11, №8.- p.3733-3737.

58. Fridman A. A., Boufendi L., Hbid T., Potapkin B. V., Bouchoule A. Dusty plasma formation: Physics and critical phenomena. Theoretical approach // J. Appl. Phys. – 1996.- Vol. 79, № 3. – p. 1303 - 1314.
59. Ivlev at al. Decharging of Complex Plasmas: First Kinetic Observations // Phys. Rev. Lett. – 2003.- Vol 90.- p. 055003.
60. Couëdel L., Mikikian M., Boufendi L., Samarian A. A. Residual dust charges in discharge afterglow // Phys. Rev. E.- 2006.- Vol. 74.- p. 026403.
61. Stefanović I., Berndt J. et al. Secondary electron emission of carbonaceous dust particles // Phys. Rev. E.- 2006.- Vol. 74.- p. 026406.
62. Kravchenko O.Yu., Maruschak I.S., Yushchyshena Yu.V. Influence of dust particles on rf-discharge plasma afterglow // Problems of atomic science and technology № 1, series: plasma physics.- 2015.- Vol. 21.- p. 220-223.
63. Sankaran R. M. Towards chirality-controlled SWCNTs: can a plasma help? // J. Phys. D. Appl. Phys.- 2011.- Vol. 44.- p. 174005.
64. Helveg S., Lopes-Cartes C., Sehested J., Hansen P. L., Clausen B. S., Rostrup-Nielsen J. R., Abild-Pedersen F., Norskov J. K. Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth // Nature.- 2004.- Vol. 427.- P. 426-249.
65. Meyyappan M. Carbon Nanotubes: Science and Applications // Boca Raton, FL: CRC Press).- 2004.- 304 pp.
66. Ostrikov K Plasma Nanoscience: Basic Concepts and Applications of Deterministic Nanofabrication // Weinheim:Wiley-VCH.- 2008.- 51 pp.
67. Melechko et al. Synthesis of vertically aligned carbon nanofibres for interfacing with live systems // J.Phys. D: Appl. Phys.- 2009.- Vol. 42.- p. 193001.
68. Hofmann et al. In-situ observations of catalyst dynamics during surface-bound carbon nanotube nucleation // Nano Letters.-2008.- Vol. 7.- p. 602-608.
69. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки // УФН.- 1997.- т.167.- №9.- стр. 945-972.

70. Louchev O.A., Laude T., Sato Y., Kanda H. Diffusion-controlled kinetics of carbon nanotube forest growth by chemical vapor deposition // J. Chem. Phys.- 2003.- Vol.188.- P. 7622.
71. Levchenko I., Ostrikov K., Tam E. Uniformity of postprocessing of dense nanotube arrays by neutral and ion fluxes // Appl. Phys. Lett.- 2006.- Vol. 89.- P.223108.
72. Denysenko I., Ostrikov K., Yu M. Y., Azarenkov N. A. Effects of ions and atomic hydrogen in plasma-assisted growth of single-walled carbon nanotubes // J. Appl. Phys.- 2007.- vol. 102.- P.074308.
73. Winter J. Dust in fusion devices – experimental evidence, possible sources and consequences // Plasma Phys. Control. Fusion. -1998.- Vol.40.- P.1201-1210.
74. Agarwal P., Girshick S. L. Numerical modeling of an RF argon-silane plasma with dust particle nucleation and growth // Plasma Chemistry and Plasma Processing.- 2014.- Vol. 34, - p. 489-503.
75. Drenik A., Yuryev P., Vesel A., Margot J., Clergereaux R. Observation of plasma instabilities related to dust particle growth mechanisms in electron cyclotron resonance plasmas // Phys. Plasmas.- 2013. – Vol. 20.- p. 100701.
76. Meyyappan M., Delzeit L., Cassell A., Hash D. Carbon nanotube growth by PECVD: a review // Plasma Sources Sci. Technol.-2003.-Vol. 12, № 2.- P. 205-216.
77. Delzeit L., McAninch I., Cruden B. A., Hash D., Chen B., Han J., Meyyappan M. Growth of multiwall carbon nanotubes in an inductively coupled plasma reactor // J. Appl. Phys. – 2002. – Vol. 91, № 9.- P. 6027- 6033.
78. Hash D. B., Meyyappan M. Model based comparison of thermal and plasma chemical vapor deposition of carbon nanotubes // J. Appl. Phys. – 2003. – Vol. 93, № 1.- P. 750-752.
79. Rutkevych P. P., Ostrikov K., Xu S., Vladimirov S. V. Thermophoretic control of building units in the plasma-assisted deposition of nanostructured carbon films // J. Appl. Phys.-2004.- Vol. 96, № 8.- P.4421-4428.

80. Бизюков А.А., Чибисов А.Д., Ромашенко Е.В. Влияние параметров газоразрядной плазмы на равновесную температуру и плавающий потенциал макрочастицы / VANT.- 2012.- № 6.- с. 175-177.
81. Веремий Ю.П., Черняк В.Я., Филатов С.А., Ольшевский С.В., Форостяный В.О. Влияние температурных условий на процессы формирования УНМ / VANT 2009.- №1 - с. 139-141.
82. Berndt J., Kovacevic E., Selenin V., Stefanovis I., Winter J. Anomalous behavior of the electron density in a pulsed complex plasma // Plasma Sources Sci. Tech.- 2006.- Vol. 15.- p.18.
83. Stefanovic I., Berndt J., Maric D., Samara V., Radmilović-Radenović M., Petrović Z. Lj., Kovačević E., Winter J. Secondary electron emission of carbonaceous dust particles // Phys. Rev. E.- 2006.- Vol. 74.- p. 026406.
84. Denysenko I., K. Ostrikov, S. Xu, M. Yu, C. Diong Nanopowder management and control of plasma parameters in electronegative SiH₄ plasmas // J. Appl. Phys.- 2003.- Vol. 94, No. 9.- p.6097-6107.
85. Фортов В.Е., Храпак А.Г., Храпак С.А., Молотков В.И., Петров О.Е. Пылевая плазма // УФН.- 2004.- т.174, №5.- стр. 495-544.
86. Wuerker R. F., Shelton H., Langmuir R. V. Electrodynamic Containment of Charged Particles // J. Appl. Phys.- 1959.- Vol.30, № 3.- p.342-349.
87. Paul W., Raether M. Das elektrische Massenfiter // Z. Phys.- 1955.- Vol. 14 0№ 3.- p. 262-273.
88. Ikezi H. Coulomb solid of small particles in plasmas // Phys. Fluids.- 1986. –Vol.29.- p.1764.
89. Chu J.H., Lin I. Direct observation of Coulomb crystals and liquids in strongly coupled rf dusty plasmas // Phys. Rev. Lett.- 1994.- Vol. 72.- p.4009.
90. Thomas H., Morfill G. E., Demmel V., Goree J., Feuerbacher B., Möhlmann D. Plasma Crystal: Coulomb Crystallization in a Dusty Plasma // Phys. Rev. Lett.- 1994.- Vol. 73.- p.652.

91. Hayashi Y, Tachibana K. Observation of Coulomb-Crystal Formation from Carbon Particles Grown in a Methane Plasma // Jpn. J. Appl. Phys.- 1994.- Vol. 33.- p. 804.
92. Melzer A., Trottenberg. T Experimental determination of the charge on dust particles forming Coulomb lattices // Phys. Lett. A.- 1994.- Vol. 191.- p. 301-308.
93. Fortov V.E. et al. Emission properties and structural ordering of strongly coupled dust particles in a thermal plasma // Phys. Lett. A.- 1996.- Vol. 219.- p. 89-94.
94. Нефедов А.П., Молотков В.И., Фортвов В.Е. и др. Возникновение жидкостных и кристаллических структур в пылевой плазме // Письма в ЖЭТФ. 2000. - Т. 72. - Вып. 4. - с.313-326.
95. Fortov V.E. et al. Dust particles in a nuclear-induced plasma // Phys. Lett. A.- 1999.- Vol. 258(4-6).- p. 305-311.
96. Fortov V.E. et al. Dust grain charging in the nuclear-induced plasma // Phys. Lett. A.- 2001.- Vol. 284(2-3).- pp.118-123.
97. Langmuir I., Foud C. G., Dittmer A. F. A new type of electric discharge: the streamer discharge // Science.- 1924.- Vol. 60.- № 1557.- p. 392.
98. Yakubov I. T., Khrapak A. G. Thermophysical and electrophysical properties of low temperature plasma with condensed disperse phase // Sov. Tech. Rev. B: Therm. Phys.- 1989.- Vol.2.- pp 269-337.
99. Sodha M.S., Guha S. Physics of Colloidal Plasma // Advances in Plasma Physics.- 1971.- Vol. 4.- p. 219.
100. Soo S. L. Multiphase Fluid Dynamics // Brookfield: Gower Technical.- 1990.- 691 pp.
101. Goertz C.K. Dusty plasmas in the solar system // Rev. Geogr.- Vol. 27.(2)-pp. 271-292.
102. Havnes O., Goertz C. K., Morfill G. E., Grun E., Ip W. Dust charges cloud potential, and instabilities in a dust cloud embedded in a plasma // J. Geophys. Res.- Vol. 92.- p. 2281.
103. Pillip W. et al. The effects of dust on the propagation and dissipation of Alfvén waves in interstellar clouds // Astrophys. J.- 1987.- Vol. 314.- pp.341-351.

104. Boufendi L., Bouchoule A. Industrial developments of scientific insights in dusty plasmas // Plasma Sources Sci. Technol.- 2002.- Vol. 11.- p. 211 – 218.
105. Фортов В.Е., Храпак А.Г., Храпак С.А., Молотков В.И., Петров О.Е. Пылевая плазма // УФН.- 2004.- т.174, №5.- стр. 495-544.
106. Winter J., Berndt J., Hong S.-H., Kovačević E., Stefanović I., Stepanović O. Dust formation of Ar/CH₄ and Ar/₂CH₂ // Plasma Sources Sci. Technol.- 2009.- Vol. 18.- p. 034010-034018.
107. Hong S.-H. , Winter J. Size dependence of optical properties and internal structure of plasma grown carbonaceous nanoparticles studied by in-situ Rayleigh-Mie Scattering Ellipsometry // J.Appl. Phys.- 2006.- Vol.100.- p. 064303.
108. Rutkevych P.P., Ostrikov K., Xu S., Vladimirov S.V. Thermophoretic control of building units in the plasma-assisted deposition of nanostructured carbon films // J. App. Phys.- 2004.- Vol. 96.- p. 4421.
109. Denysenko I., Berndt J., Kovacevic E., Stefanovic I., Selenin V., Winter J. The response of a capacitively coupled discharge to the formation of dust particles: Experiments and modeling // Physics of Plasmas. – 2006. – Vol.13.- p. 073507.
110. Ostrikov K., Denysenko I. B., Vladimirov S.V., Xu S., Sugai H., Yu M. Y. Low-pressure diffusion equilibrium of electronegative complex plasmas // Physical Review E. – 2003. – Vol. 67.- p. 056408.
111. Denysenko I. B., Ostrikov K., Xu S., Yu M. Y., Diong C. H. Nanopowder management and control of plasma parameters in electronegative SiH₄ plasmas // Journal of Applied Physics. – 2003. – Vol. 94, № 9. – P. 6097- 6107.
112. Denysenko I., Yu M. Y., Ostrikov K., Smolyakov A. Spatially averaged model of complex-plasma discharge with self-consistent electron energy distribution // Physical Review E. – 2004. – Vol. 70.- p. 046403.
113. Denysenko I., Yu M. Y., Ostrikov K., Azarenkov N. A., Stenflo L. A kinetic model for an argon plasma containing dust grains // Physics of Plasmas. – 2004. – Vol. 11, № 11. – P. 4959 - 4967.

114. Denysenko I., Ostrikov K., Yu M. Y., Azarenkov N. A. Behavior of the electron temperature in nonuniform complex plasmas // *Physical Review E*. – 2006. – Vol. 74, 036402. – 6 p.
115. Denysenko I., Yu M. Y., Xu S. Effect of plasma nonuniformity on electron energy distribution in a dusty plasma // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2005. – Vol. 38. – P. 403 - 408.
116. Denysenko I., Yu M. Y., Stenflo L., Azarenkov N. A. Ion drag on dust grains in electronegative plasmas // *Physics of Plasmas*. – 2005. – Vol. 12.- p. 042102.
117. Lieberman M. A., Lichtenberg A. J. Principles of plasma discharges and materials processing // New York : John Wiley & Sons, 1994. – 565 pp.
118. Childs M.A., Gallagher A. Plasma charge-density ratios in a dusty plasma // *J. Appl. Phys.*- 2000.- Vol. 87.- p. 1086-1090.
119. Maresca A., Orlov K., Kortshagen U. Experimental study of diffusive cooling of electrons in a pulsed inductively coupled plasma // *Phys. Rev.*- 2002.- Vol. 65.- p.056405.
120. Berndt J., Kovacevic E., Selenin V., Stefanovis I., Winter J. Anomalous behavior of the electron density in a pulsed complex plasma // *Plasma Sources Sci. Tech.*- 2006.- Vol. 15.- p.18.
121. Schweigert I. V., Alexandrov A. L. Effect of nanoparticles on an rf discharge afterglow // *J. Phys. D.*- 2012.- Vol. 45.- p. 325201.
122. Bronold F.X., Fehske H., Kersten H., Deutsch H. Surface states and the charge of a dust particle in a plasma // *Phys. Rev. Lett.*- 2008.- Vol.101.- p. 175002.
123. Bronold F.X., Fehske H., Kersten H., Deutsch H. Towards a Microscopic Theory of Particle Charging // *Contrib. Plasma Phys.*- 2009.- Vol.49.- p. 303.
124. Greenberg K., Hebner. G. Electron and metastable densities in parallel-plane radio-frequency discharges // *J. Appl. Phys.*- 1993.- Vol. 73.- p.8126.
125. Overzet L.J., Kleber J. Effect of metastable atom reactions on the electron energy probability functions in afterglows // *Plasma Sources Sci. Tech.*- 1998.- Vol.7.- p.512.

126. Biondi M.A., Holstein T. Concerning the Mechanism of Electron-Ion Recombination // Phys Rev.- 1951.- Vol.82.- p.453.
127. Bouchoule A., Boufendi L. High concentration effects in dusty plasmas // Plasma Sources Sci. Tech.- 1994.- Vol. 3.- p. 292-301.
128. Sikimic B., Stefanovic I., Denysenko I. B., Winter J. A non-invasive technique to determine ion fluxes and ion densities in reactive and non-reactive pulsed plasmas // Plasma Sources Sci. Tech.- 2013.- Vol. 22.- p.045009.
129. Sikimic B., Stefanovic I., Denysenko I. B., Sadeghi N. Dynamics of pulsed reactive RF discharges in response to thin film deposition // Plasma Sources Sci. Tech.- 2014.- Vol. 23- p. 025010.
130. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E. C60: Buckminsterfullerene // Nature.- 1985.- Vol. 318.- p. 162-163.
131. Kraetschmer W., Lowell D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman Solid C60: a new form of carbon // Nature.- 1990.- Vol. 347.- p. 354-358.
132. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature.- 1991.- Vol. 354.- p. 56-58.
133. Ostrikov K. Reactive plasmas as a versatile nanofabrication tool // Rev. Mod. Phys.- 2005.- Vol. 77.- p.489-511.
134. Ebbesen T.W., Ajayan P.M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes // Nature.- 1992.- Vol. 358.- p. 220.
135. Ebbesen T.W. Patterns in the bulk growth of carbon nanotubes // Chem. Phys. Lett.- 1993.- Vol. .- p. 83.
136. Tsang S. C. , Chen y. K., Harris P. J. F., Green M. L. H. A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes // Nature.- 1993.- Vol. 362.- p. 520.
137. Ebbesen T.W., Ajayan P.M. Purification of nanotubes // Nature.- 1994.- Vol. 367.- p. 519.

138. Jose-Yacaman M., M. Miki-Yoshida, L. Rendón and J. G. Santiesteban Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure // Appl. Phys. Lett.- 1993.- Vol. 62.- p. 657.
139. Ball P. The perfect nanotube // Nature.- 1996.- Vol. 382.- p. 207.
140. Ajayan P. M. Growth of manganese filled carbon nanofibers in the vapor phase // Phys. Rev. Lett.- 1994.- Vol. 72.- p. 1722.
141. Ajayan P. M. Growth morphologies during cobalt-catalyzed single-shell carbon nanotube synthesis // Chem. Phys. Lett.- 1993.- Vol. 215.- p. 509-517.
142. Iijima S., Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter // Nature.- 1993.- Vol. 363.- p. 603.
143. Ohkohchi M et al. Formation of Carbon Nanotubes by Evaporation of Carbon Rod Containing Scandium Oxide // Jpn. J. Appl. Phys.- Vol. 32.- p. L1248.
144. Ugarte D. How to fill or empty a graphitic onion // Chem. Phys. Lett.- 1993.- Vol. 209.- p. 99.
145. Bandow S., Saito Y. Encapsulation of ZrC and V₄C₃ in graphite nanoballs via arc burning of metal carbides/graphite composites // Jpn. J. Appl. Phys.- 1993.- Vol. 32.- p. L1677.
146. Majetich S. A., Artman J. O., McHenry M. E., Nuhfer N. T., Staley S. W. Preparation and properties of carbon-coated magnetic nanocrystallites // Phys. Rev. B.- 1993.- Vol. 48.- p. 16845.
147. Seraphin S et al. Selective encapsulation of the carbides of yttrium and titanium into carbon nanoclusters // Appl. Phys. Lett.- 1993.- Vol. 63.- p. 2073.
148. Saito Y. et al. Correlation between Volatility of Rare-Earth Metals and Encapsulation of Their Carbides in Carbon Nanocapsules // J. Phys. Chem.- 1994.- Vol. 98.- p. 6696.
149. Guo T. et al. Self-Assembly of Tubular Fullerenes // J. Phys. Chem.- 1995.- Vol. 99.- p. 10694.
150. Hsu W.K. et al. Condensed Phase Nanotubes // Nature.- 1995.- Vol. 677.- p. 687.

151. Prasek J. et al. Methods for carbon nanotubes synthesis—review // J.Mater.Chem.- 2011.- Vol. 21.- p. 15872.
152. Ostrikov K., Neyts E.C., Meyyappan M. Plasma nanoscience: from nano-solids in plasmas to nano-plasmas in solids // Adv. Phys.- 2013.- Vol. 62.- p.113.
153. Wang Y.Y., Gupta S., Nemanich R.J. Role of thin Fe catalyst in the synthesis of double- and single-wall carbon nanotubes via microwave chemical vapor deposition // Appl.Phys.Lett.- 2004.- Vol. 85.- p. 2601.
154. Sankaran R. M. Towards chirality-controlled SWCNTs: can a plasma help? // J. Phys. D. Appl. Phys. 2011, 44, 174005.
155. Liu B. et al. Synthesis and characterization of single-walled nanotubes produced with CerNi as catalyst // Chem. Phys. Lett.- 2000.- Vol. 32.- pp. 365-372.
156. Gohier A., Minea T.M., Djouadi M.A., Granier A. Impact of the etching gas on vertically oriented single wall and few walled carbon nanotubes by plasma enhanced chemical vapor deposition // J.Appl.Phys.- 2007.- Vol. 101.- p. 054317.
157. Nozaki T., Ohnishi K., Okazaki K., Kortshagen U. Fabrication of vertically aligned single-walled carbon nanotubes in atmospheric pressure non-thermal plasma CVD // Carbon - 2007.- Vol. 45.- p.364.
158. Pistillo B. R., Gristina R., Sardella E., Lovascio S., Favia P., Nardulli M., d'Agostino R. Plasma processes combined with colloidal lithography to produce nano-structured surfaces for cell adhesion // Plasma Process. Polym.- 2009.- Vol. 6.- p.61.
159. Zhong G., Hofmann S., Yan F., Telg H., Warner J. H., Eder D. Acetylene: A Key Growth Precursor for Single-Walled Carbon Nanotube Forests // J. Phys. Chem. C.- 2009.- Vol. 113.- p. 17321.
160. Kato T., Hatakeyama R. Direct growth of short single-walled carbon nanotubes with narrow-chirality distribution by time-programmed plasma chemical vapor deposition // ACS Nano.- 2010.- Vol. 4.- p. 7395.

161. Keidar M., Waas A.M., Raitses Y., Waldorff E. Modeling of the Anodic Arc Discharge and Conditions for Single-Wall Carbon Nanotube Growth // J.Nanosci. Nnotechnol.- 2006.- Vol. 6.- p.1309-1314.
162. Hoffman S., Sharma R., Ducati C., Du G., Mattevi C. et al. In situ Observations of Catalyst Dynamics during Surface-Bound Carbon Nanotube Nucleation // Nno.Lett.- 2007.- Vol.7.- p.602.
163. Reich S., Li L., Robertson J. Control the chirality of carbon nanotubes by epitaxial growth // Chem.Phys.Lett.- 2006.- Vol. 421.- pp. 469-472.
164. Mantzaris N. V., Gogolides E., Boudouvis A. G., Rhallabi A., Turban G. Surface and plasma simulation of deposition processes: CH₄ plasmas for the growth of diamondlike carbon // J. Appl. Phys.- 1996.- Vol. 79.- p. 3718.
165. Levchenko I., Ostrikov K., Keidar M., Xu S. Microscopic ion fluxes in plasma-aided nanofabrication of ordered carbon nanotip structures // J. Appl Phys.- 2005.- Vol. 98.- p. 064304.
166. Levchenko I., Ostrikov K., Keidar M., Xu S. Deterministic nanoassembly: Neutral or plasma route? // Appl. Phys. Lett- 2006.- Vol. 89.- p. 033109.
167. Baker R. T. K., Harris P. S. Chemistry and Physics of Carbon / ed. by Walker P. L., Thrower Jr., P. A. - Marcel Dekker, New York, 1978.- pp. 83–161.
168. Abild-Pedersen F., Norskov J. K., Rostrup-Nielsen J. R., Sehested J. Helveg S. Mechanisms for catalytic carbon nanofiber growth studied by ab initio density functional theory calculations // Phys. Rev. B.- 2006.- Vol.- 73.- p. 115419.
169. Shibuta S., Maruyama S. Molecular dynamics simulation of formation process of single-walled carbon nanotubes by CCVD method // Chem. Phys. Lett.- 2003.- Vol. 382.- p. 381-386.
170. Neyts E. C., Duin A. C. T., Bogaerts A. Insights in the Plasma-Assisted Growth of Carbon Nanotubes through Atomic Scale Simulations: Effect of Electric Field // J. Am. Chem. Soc.- 2012.- Vol. 134.- p.1256.

171. Hofmann S., Czanyi G., Ferrari A. C., Payne M. C., Robertson J. Surface Diffusion: The Low Activation Energy Path for Nanotube Growth // *Phys. Rev. Lett.*- 2005.- Vol.95.- p.036101.
172. Hofmann S., Ducati C., Kleinsorge B., Robrtson J. Direct growth of aligned carbon nanotube field emitter arrays onto plastic substrates // *Appl. Phys. Lett.*- 2003.- Vol. 83.- p. 4661.
173. Denysenko I., Ostrikov K. Plasma heating effects in catalyzed growth of carbon nanofibres // *J. Phys. D: Appl. Phys.*- 2009.- Vol. 42.- p. 015208.
174. Teo K.B.K. et al. The Significance of Plasma Heating in Carbon Nanotube and Nanofiber Growth // *Nano Lett.*- 2004.- Vol. 4.- p. 921.
175. Avouris Ph., Freitag M., Perebeinos V. Carbon-nanotube photonics and optoelectronics // *Nat. Photon.*- 2008.- Vol. 2.- p. 341.
176. Louchev O. A., Sato Y., Kanda H. Morphological stabilization, destabilization, and open-end closure during carbon nanotube growth mediated by surface diffusion // *Phys. Rev. E.*- 2002.- Vol. 66.- p. 011601.
177. Coudel L., Mikikian M., Boufendi L., Samarian A.A. Influence of the ambipolar-to-free diffusion transition on dust particles charge in a complex plasma afterglow // *Phys. Rev.*- 2006.- Vol. 74.- p. 026403.
178. Ashida S., Lee C., Lieberman M. A. Spatially averaged (global) model of time modulated high density argon plasmas // *J. Vac. Sci. Technol. A* –1995. – Vol. 13. – P. 2498 - 2507.
179. Lymberopoulos D. P. and Economou D. J. Fluid simulations of glow discharges: effect of metastable atoms in argon // *J. Appl. Phys.* – 1993. – Vol. 73 . – p. 3668 - 3679.
180. Tachibana K. Excitation of the 1s5, 1s4, 1s3, and 1s2 levels of argon by low-energy electrons // *Phys. Rev. A* – 1986. – Vol. 34. – p. 1007-1015.
181. Ferreira C. M., Loureiro J., Ricard A. Populations in the metastable and the resonance levels of argon and stepwise ionization effects in a low-pressure argon positive column // *J. Appl. Phys.* – 1985. – Vol. 57. – p. 82 - 90.

182. Yanguas-Gil A., Cotrino J., Alves L. L. An update of argon inelastic cross sections for plasma discharges // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2005. – Vol. 38. – p. 1588-1598.
183. Denysenko I., Stefanović I., Sikimić B., Winter J., Azarenkov N. A. Properties of plasma afterglow with large dust density // Book of abstracts of the Intern. Conf. on Plasma Physics and Contr. Fusion, Alushta.- 2010.- P. 137.
184. Denysenko, I. Stefanović, B. Sikimić, J. Winter, N. A. Azarenkov, and N. Sadeghi, A global model for the afterglow of pure argon and of argon with negatively charged dust particles // Journal of Physics D: Applied Physics.- 2011.- Vol. 44.- p. 205.
185. Stefanović I., Sadeghi N., Winter J. The influence of C_2H_2 and dust formation on the time dependence of metastable argon density in pulsed plasmas // J. Phys. D: Appl. Phys.- 2010.- Vol. 43.- p. 152003.
186. Stefanović I., Berndt J., Maric D., Samara V., Radmilović-Radjenić M., Petrović Z. Lj., Kovačević E., Winter J. Secondary electron emission of carbonaceous dust particles // Phys. Rev. E.- 2006.- Vol. 74.- p. 026406.
187. I. B. Denysenko, I. Stefanović, B. Sikimić, J. Winter, N. A. Azarenkov Discharging of dust particles in the afterglow of plasma with large dust density // Phys. Rev. E.- 2013.- Vol. 88.- p. 023104.
188. Денисенко І.Б. Запорошена плазма в режимі розпаду / Денисенко І.Б., Г.П. Бурмака, М.О. Азаренков // «Вісник Харківського університету».- 2010р.- н. 933, серія: фізична «ядра, частинки, поля».- вип. 4 /48/- с.59-63.
189. Ajayan P.M., Iijima S. Smallest carbon nanotube // Nature.- 1992.- Vol.358.- p. 23.
190. Lee Y.H., Kim S.G., Tomanek D. Catalytic growth of single-wall nanotubes: An ab initio study // Phys.Rev.Lett.-1997.-Vol.78.- p. 2393.
191. Kawamura E., Lichtenberg A. J., Lieberman M. A. Secondary electrons in rf and dc/rf capacitive discharges // Plasma Sources Sci. Technol.- 2008.- Vol.17.- p. 045002.
192. Denysenko I.B., Stefanovic I., Sikimic B., Winter J., Azarenkov N. A. Discharging of dust particles in the afterglow of plasma with large dust density // Phys. Rev. E.- 2013.- Vol. 88.- p. 023104.

193. Hyman H. A. Electron-impact excitation of metastable argon and krypton // Phys. Rev. A.- 1978.- Vol. 18 .- p.441.
194. Demidov V. I., DeJoseph C. A., Kudryavtsev Jr., A. A. Anomalous High Near-Wall Sheath Potential Drop in a Plasma with Nonlocal Fast Electrons // Phys. Rev. Lett.- 2005.- Vol. 95.- p. 215002.
195. Khrapak S. A. et al Particle charge in the bulk of gas discharges // Phys. Rev. E.- 2005.- Vol.- 72.- p. 016406.
196. Phelps A. V., Petrovic Z. Lj. Cold-cathode discharges and breakdown in argon: surface and gas phase production of secondary electrons // Pl. Sour. Sci. Tech.- 1999.- Vol.8.- R21.
197. Sukhinin G. I., Fedoseev A. V., Antipov S. N., Petrov O. F., Fortov V. E. Dust particle radial confinement in a dc glow discharge // Phys. Rev. E.-2013.- Vol.87.- p.013101.
198. Mueller Th., Kinoshita M., Steiner M., Perebeinos V., Bol A. A., Farmer D. B. Efficient narrow-band light emission from a single carbon nanotube p-n diode // Nat. Nanotechnol.- 2010.- Vol. 5.- p. 27.
199. Avouris Ph., Freitag M., Perebeinos V. Carbon-nanotube photonics and optoelectronics // Nat. Photon.- 2008.- Vol. 2.- p. 341.
200. Denysenko I.B. Effect of secondary emission on the afterglow of argon with negatively charged dust particles / I. B. Denysenko, I. Stefanović, N. A. Azarenkov, G. P. Burmaka // Вопросы атомной науки и техники.- 2014 г.- № 6 /94/.- с.157-159.
201. Ren X., Shao D., Zhao G., Sheng G., Hu J., Yang S., Wang X. Plasma Induced Multiwalled Carbon Nanotube Grafted with 2-Vinylpyridine for Preconcentration of Pb(II) from Aqueous Solutions // Plasma Process. Polym.- 2011.- Vol. 8.- p. 589.
202. Chen I.-H., Wang C.-C., Chen C.-Y. Preparation of Carbon Nanotube (CNT) Composites by Polymer Functionalized CNT under Plasma Treatment // Plasma Process. Polym.- 2010.- Vol. 7.- p. 59.

203. Seifi M., Ross D.K., Giannasi A. Raman characterization of single-walled carbon nanotubes produced by the catalytic pyrolysis of methane // Carbon.- 2007.- Vol. 46(9).- pp. 1871-1879.
204. Keidar M. Factors affecting synthesis of single wall carbon nanotubes in arc discharge// J. Phys. D.- 2007.- Vol. 40.- p. 2388.
205. Mantzaris N.V., Gogolides E., Boudouvis A.G., Rhallabi A., Turban G. Surface and plasma simulations of deposition processes: CH₄ plasmas for the growth of diamondlike carbon // J Appl Phys.- 1996.- Vol. 79.-p.3718.
206. Denysenko I. B. Effect of secondary emission on the argon plasma afterglow with large dust density / I. B. Denysenko, I. Stefanović, N. A. Azarenkov, G. P. Burmaka // Physics of Plasmas.- 2015.- Vol. 22.- p. 023702.- 9 pp.
207. Chen W., Dai L., Jiang H., Bunning T. J. Cover picture // Plasma Process. Polym.- 2005.- Vol. 2.- p. 279.
208. Louchev O.A., Dussarrat C., Sato Y. Surface carbonization and nucleation during chemical vapor deposition of diamond// J Appl Phys 1999.- Vol. 86.-p.1736.
209. Wirth C. T., Zhang C., Zhong G., Hofmann S., Robertson J. Diffusion- and reaction-limited growth of carbon nanotube forests // ACS NANO.- 2009.- Vol. 3.- p. 3560-3566.
210. Levchenko I., Ostrikov K., Tam E. Uniformity of postprocessing of dense nanotube arrays by neutral and ion fluxes // Appl. Phys. Lett.- 2006.- Vol. 89.- p. 223108.
211. Burmaka G., Denysenko I.B., Ostrikov K., Levchenko I., Azarenkov N.A. Long, Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes from Plasmas: Morpho-Kinetic and Alignment Controls// Plas. Proc. Pol..- 2014.- vol. 11.- pp. 798-808.
212. Zhao N. et al. Physical activation and characterization of multi-walled carbon nanotubes catalytically synthesized from methane // Mat. Lett.- 2007.- Vol. 61(3).- pp.681-685.
213. Krashennnikov A.V., Nordlund K., Lehtinen P.O., Foster A.S., Ayuela A., Nieminen R.M. Adsorption and migration of carbon adatoms on carbon nanotubes: density-functional ab initio and tight binding studies // Phys. Rev. B.- 2004.- Vol. 69.- p. 073402.

214. Shariat M., Shokri B., Neyts E. C. Plasma enhanced growth of single walled carbon nanotubes at low temperature: A reactive molecular dynamics simulation // Carbon.- 2013.- Vol. 65.- p. 269.
215. Reinke P., Jakob W., Moller W. Influence of the ion energy on the growth and structure of thin hydrocarbon films // J. Appl. Phys.- 1993.- Vol. 74.- p. 1354-1362.
216. Burmaka G.P. Formation of single-walled carbon nanotubes in plasma enhanced chemical vapor deposition / G.P. Burmaka I. B. Denysenko, N.A. Azarenkov // Вопросы атомной науки и техники.- 2012р.- н. 6 (82).- с. 223-225.
217. Burmaka G.P. Growth of forest of single-walled carbon nanotubes at inhomogeneous fluxes from plasma / G.P. Burmaka, I.B. Denysenko, N.A. Azarenkov // Вопросы атомной науки и техники.- 2015р.- н.1 /95/.- с.184-186.
218. Lifshitz Y., Kasi S.R., Rabalais J.W., Eckstein W. Subplantation model for film growth from hyperthermal species// Phys. Rev. B.- 1990.- Vol. 41.- p.10468-10480.
219. Kato T., Hatakeyama R. Direct growth of short single-walled carbon nanotubes with narrow-chirality distribution by time-programmed plasma chemical vapor deposition // ACS Nano.- 2010.- Vol. 4.- p. 7395.
220. Бурмака Г.П. Теоретическая модель, описывающая рост однослойных углеродных нанотрубок в плазме / Г.П. Бурмака, И.Б. Денисенко, Н.А. Азаренков, Р.А. Трофименко // «Вісник Харківського університету».- 2011р.- н. 933, серія: фізична «ядра, частинки, поля».- вип. 2 /50/.- с.24-30.