

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ В.Н. КАРАЗІНА
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
«ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ»
КАФЕДРА МАТЕРІАЛІВ РЕАКТОРОБУДУВАННЯ ТА ФІЗИЧНИХ
ТЕХНОЛОГІЙ

Пояснювальна записка

до дипломного проекту (роботи)
БАКАЛАВРА
на тему

«Формування та утримання наночастинок у біполярному імпульсному розряді»

“Formation and retention of nanoparticles in bipolar pulsed discharge”

Виконав: студент 4 курсу навчання

за ОПП бакалавр

Напрямок підготовки 105 «Прикладна фізика та
наноматеріали»

Шкурко І.К.

Керівник: професор Лісовський В.О.

Рецензент: доцентка І.О. Афанасьєва

Харків – 2024 рік

Анотація

У цій роботі експериментально досліджено формування та утримання наночастинок у біполярному імпульсному розряді при тиску ацетилену 0,14 Торр. Вивчено вплив величин імпульсної напруги, частоти та коефіцієнту заповнення на форму та розміри потенціальної ями, в якій й утримуються наночастинок. За умов мінімальної напруги підтримання розряд має вигляд деформованого еліпсоїда й складається з двох негативних світіннь, що перекриваються. Саме в цій області наявна потенціальна яма для негативно заряджених наночастинок. Досліджено динаміку формування хмари наночастинок, умови їх виходу на стінки трубки.

Показано, що при підвищенні імпульсної напруги два негативних світіння розходяться, що значно розширює потенціальну яму та змінює форму хмари наночастинок. Залежності імпульсної напруги на електродах при фіксованій потужності генератора та ширини потенціальної ями від коефіцієнту заповнення D мають максимуми приблизно при $D = 50 \%$. Тобто застосування асиметричних імпульсів суттєво полегшує підтримання розряду, але звужує потенціальну яму з наночастинок. При збільшенні частоти ширина потенціальної ями спочатку залишається незмінною до 60 кГц, а потім зменшується при подальшому збільшенні частоти до 200 кГц, якщо коефіцієнт заповнення та імпульсна напруга є фіксованими. Якщо коефіцієнт заповнення є незмінним, то мінімальна напруга підтримання розряду в діапазоні від 17,4 кГц до 30 кГц залишається стабільною й надалі лінійно зростає з частотою.

За допомогою трансмісійного електронного мікроскопа показано, що у біполярному імпульсному розряді спочатку формуються наночастинок з діаметром приблизно 20–50 нм, які поступово злипаються у ланцюжки та ажурні конгломерати, величина яких перевищує одиниці та десятки мікрометрів.

Abstract

In this work, the formation and retention of nanoparticles in a bipolar pulsed discharge at an acetylene pressure of 0.14 Torr was experimentally investigated. The influence of pulse voltage values, frequency and duty cycle on the shape and dimensions of the potential well, in which the nanoparticles are kept, was studied. Under conditions of minimum maintenance voltage, the discharge has the form of a deformed ellipsoid and consists of two overlapping negative glows. Just in this area a potential well for negatively charged nanoparticles appears. The dynamics of the formation of a cloud of nanoparticles, the conditions of their release on the walls of the tube were studied.

It is shown that when the pulse voltage is increased, the two negative glows diverge, which significantly expands the potential well and changes the shape of the cloud of nanoparticles. The dependences of the pulse voltage on the electrodes at a fixed generator power and the width of the potential well on the duty cycle D have maxima at approximately $D = 50\%$. That is, the use of asymmetric pulses significantly facilitates the maintenance of the discharge, but narrows the potential well with nanoparticles. As the frequency increases, the width of the potential well initially remains constant up to 60 kHz and then decreases as the frequency increases further up to 200 kHz if the duty cycle and pulse voltage are fixed. If the duty cycle is constant, then the minimum discharge voltage in the range from 17.4 kHz to 30 kHz remains stable and continues to increase linearly with frequency.

With the help of a transmission electron microscope, it is shown that in a bipolar pulsed discharge, nanoparticles with a diameter of about 20–50 nm are first formed, which gradually coalesce into chains and conglomerates, the size of which exceeds units and tens of micrometers.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЇ	2
ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	6
1.1 Плазма та пилова плазма: історія та характеристики	6
1.2 Наночастинки та лікування онкології	11
1.3 Пилова плазма в лабораторії в наш час	13
1.4 Огляд наночастинок	16
1.5 Метод синтеза наночастинок	18
1.6 Синтез нанопорошків з використанням індуктивно зв'язаної термічної плазми	20
РОЗДІЛ 2 АЦЕТИЛЕНОВА ПЛАЗМА	22
2.1. Процеси в ацетиленовій плазмі	22
2.2 Експериментальна установка	28
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ	33
ВИСНОВКИ	47
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	49

ВСТУП

Формування частинок у плазмі є однією з ключових проблем сучасної фізики плазми, яка має значні теоретичні та практичні аспекти. Плазма, як четвертий стан речовини, відрізняється від твердих тіл, рідин та газів наявністю значної кількості вільних заряджених частинок – іонів та електронів. Ці частинки можуть взаємодіяти, призводячи до утворення більш складних структур і частинок, які суттєво впливають на властивості плазми.

Процес формування частинок у плазмі відіграє важливу роль у різних галузях науки та техніки. В астрофізиці, наприклад, такі процеси визначають еволюцію зірок і галактик. У термоядерній енергетиці контроль за утворенням частинок у плазмі необхідний для стабільної роботи реакторів. У промисловості та медицині плазмові технології знаходять застосування в обробці матеріалів, створенні наноструктур і стерилізації обладнання.

Окрім того, полімерні наночастинки набувають все більшої популярності завдяки їх широкому спектру сучасних та новітніх застосувань, які охоплюють органічну оптоелектроніку, екологічне відновлення та біомедицину. Зокрема, вони використовуються для діагностики та лікування дегенеративних захворювань, таких як відновлення зору при дистрофії сітківки. Завдяки високому співвідношенню площі поверхні до об'єму, ці наночастинки також відіграють важливу роль як носії для доставки ліків та в терапії раку.

Метою цієї роботи є дослідження механізмів формування частинок в холодній плазмі, що утворена в камері з ацетиленом при низькому тиску, аналіз факторів, що впливають на цей процес. Робота включає огляд літератури з цього питання, проведення експериментів, пов'язаних з дослідженням поведінки плазми, та їх інтерпретацію.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

У роботах [1] розповідається про наявності наночастинок у Всесвіті та у зірках, зокрема на Сонці [2], кометах, туманностях [9, 10], а також окремо приділено увагу дослідженням кілець Сатурну [10-13].

Тема використання плазми у промислових цілях розкрита у [7], використання плазми у медичних та терапевтичних цілях [8]

Ленгмюр і Тонкс у [3-5] одними з перших описали поведінку іонізованого газу. У роботі [8] надане введення в тему пилової плазми, а [14] є першою роботою по осадженню частинок у плазмі.

Робота [15] присвячена використанню наночастинок у лікуванні онкологічних захворювань.

Подальші дослідження пилових частинок у позитивному стовпі, їх взаємодію з напівпровідниками, проблеми з наночастинками у термоядерних реакторах [16-29], а також експерименти з наночастинками у вакуумі [30-34]

Для допомоги у експериментах використовувалися роботи по пиловій газорозрядній плазмі у різноманітних атмосферах та її властивості [41-46]

1.1 Плазма та пилова плазма: історія та характеристики

Ще зі школи нам відомо про три стани речовини: твердий, рідкий і газоподібний. Можна спостерігати також і четвертий стан речовини, який називається плазмою. Плазма схожа на газ, але з іонізованими частинками: крім атомів і молекул, він містить також позитивні (або негативні) іони і вільні електрони. Майже весь Всесвіт навколо нас складається з плазми [1]. Зірки являють собою величезні сфери гарячої плазми. Внутрішня частина зірки вигорає у процесі термоядерного синтезу. Під час цього процесу два іони прискорюються до енергій, достатньо високих, щоб подолати відштовхувальну електростатичну силу між ними, дозволяючи їм зблизитися. Ядерна сила зв'язує їх, формуючи важчий елемент з виділенням енергії. Найближчою до Землі зіркою є Сонце. Його корона поширюється в просторі, створюючи так званий сонячний вітер, який складається з потоку заряджених частинок [2]. На Землі сонячний вітер можна спостерігати, коли енергія його частинок достатньо сильна, щоб викликати такі явища, як полярне сяйво та геомагнітні бурі. Висока яскравість полярного сяйва пояснюється високою енергією частинок, що надходять від сонячного вітру, які взаємодіють з молекулами у верхній частині Землі атмосфера (іоносфері). Іоносфера - це шар атмосфери, що простягається на висоті від 85 до 600 км. Вона є результатом іонізації кисню, азоту та оксиду азоту ультрафіолетом і рентгенівським випромінюванням, що йде від Сонця. Рівень іонізації змінюється залежно від кількості радіації, отриманої від Сонця. Іншим прикладом природної плазми, що спостерігається на Землі, є звичайна блискавка (рис. 1.1), що виникає під час зарядки пари всередині хмари. Це пов'язано з електричним розрядом між протилежно зарядженими областями, хмарию та землею. Вироблене світло є результатом іонізації повітря.

На початку 20 століття поняття «плазми» почало розширюватися. Великий вклад у це зробили Тонкс і Ленгмюру, коли вони поширили терміни «оболонка» [3] і «плазма» [4, 5] (1920-ті рр.). Створена людиною плазма знаходить застосування в багатьох галузях досліджень, промисловості та технологій. Наприклад, обробка поверхні, напилення (покриття) за допомогою плазми, різання металу [6], травлення в мікроелектроніці. Досліджується також застосування плазмових пристроїв для контролю та посилення аеродинамічних явищ, що з'являються в атмосферних літальних апаратах. Плазмова медицина є також перспективною інноваційною галуззю, що розвивається, яка поєднує фізику плазми, науки про життя та клінічну медицину для використання фізичної плазми в терапевтичних цілях [7]. Термоядерний синтез також є галуззю досліджень для створення чистої енергії. З цією метою було побудовано міжнародний експериментальний ядерний реактор (ITER), що має на меті довести практичність безперервного виробництва енергії термоядерного синтезу в промислових масштабах.



Рисунок 1.1 – Блискавка як приклад плазми на Землі

Виявлення дрібних твердих (пилових) частинок у плазмі під час астрофізичних спостережень стали причиною народження нового напрямку досліджень: пилової плазми [8]. Частинки пилу набувають електричного заряду шляхом захоплення заряджених частинок із плазми або фотоемісії. Пилові частинки сильно впливають на наявність електромагнітних полів і кардинально змінюють поведінку плазми. Пилова плазма знаходиться в багатьох астрофізичних середовищах, таких як хвости комет, планетарні туманності та кільця [9, 10]. Комета Хейла-Боппа, що зображена на рис. 1.2, складається з двох різних хвостів. Блакитний плазмовий хвіст завжди спрямований прямо від Сонця, а білий пиловий хвіст вигнутий вздовж своєї орбіти. Кут між цими двома хвостами обумовлені світловим тиском від сонячних фотонів. У 80-х роках космічний корабель «Вояджер» спостерігав радіальні особливості, які називаються спицями, у кільці Сатурна [10–13]. Ці спиці, наведені на рис. 1.3 складаються з частинок крижаного пилу, що летять над кільцем під дією електростатики. Спиці зникли майже на два десятиліття і були повторно виявлені космічним апаратом Cassini. У зворотному розсіяному світлі вони виглядають темними і яскравими у передньому розсіяному світлі. Утворення та еволюцію спиць широко деталізовано в [9, 13]. У 1924 році Ірвінг Ленгмюр у своїй статті «Новий тип електричного розряду: стримерний розряд» [14] описав утворення частинок розпиленого вольфрамового катода. Ця робота вважається першим лабораторним експериментом з пиловою плазмою.



Рисунок 1.2: Комета Хейла-Боппа поруч із Сонцем. Видно два хвости: синій плазмовий хвіст і яскравий білий пиловий хвіст

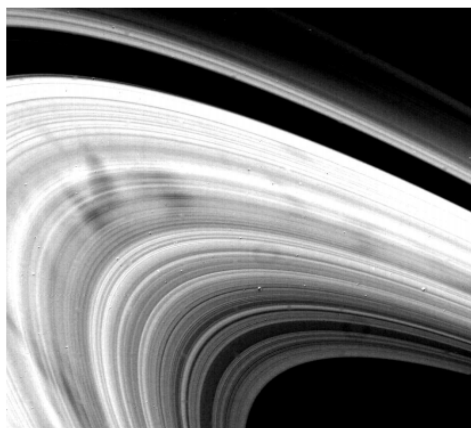


Рисунок 1.3 – Темні радіальні спиці були помічені в кільці В Сатурна під час прольоту космічного апарату Вояджер-1

1.2 Наночастинки та лікування онкологій

Так, наночастинки знайшли важливе застосування в лікуванні онкологій: вони допомагають виявити злоякісні утворення, доставити до них ліки і перемогти їх. Основна частина препаратів в онкології – класична хіміотерапія. Лікарі вводять хіміотерапевтичні препарати, які по суті є отрутою, внутрішньовенно, а ті розносяться по всьому організму, проникаючи у тканини і отруюючи їх. Хіміотерапія впливає не тільки на ракові клітини, але і на здорові тканини, і це серйозна проблема, допомогти у вирішенні якої можуть наночастинки.

Наночастинки не потрапляють у більшу частину тканин: вони не можуть вийти за межі стін здорових судин. Однак у пухлинних тканин підвищена проникність судин, і наночастки можуть у них проникнути, що довів японський фармаколог Хіроші Маеда у 1980-х роках. Але імунна система швидко вилучає наночастки із кровотоку. Це також є серйозним викликом для вчених.

Наночастинки, полімеризовані в плазмі, можуть ефективно доставляти подвійну міРНК та лікарські препарати до уражених тканин. Складність і зростаючі витрати, пов'язані з синтезом складніших багатофункціональних носіїв препаратів, стали основними технологічними перешкодами на шляху клінічного застосування. В статті на «Scientific reports», що згадувалася вище, було показано, що наночастинки, що полімеризуються в плазмі (PPN), синтезовані в розрядах плазмового газу, можуть пов'язувати та ефективно доставляти безліч терапевтичних вантажів у рамках простого та економічно ефективного процесу, сумісного із масштабним комерційним виробництвом.

Для отримання частинок у вакуумній камері підтримується газовий розряд при постійній потужності та робочому тиску (100 Вт та 150 мТорр відповідно) з подальшою подачею суміші ацетилену (C_2H_2), азоту (N_2) та аргону (Ar). Цей процес забезпечує рівномірний розподіл полімерних частинок, які можна збирати та концентрувати безпосередньо з об'єму плазми у колектори

правильної форми, такі як лункові планшети для тканинних культур (рис. 1.4). Оскільки плазма також стерилізує простір, то плазмові частинки можна емульгувати у водному розчині безпосередньо з колекторів у пробірки, що дозволяє швидко використовувати емульсію без необхідності подальших етапів постобробки чи очищення [15].

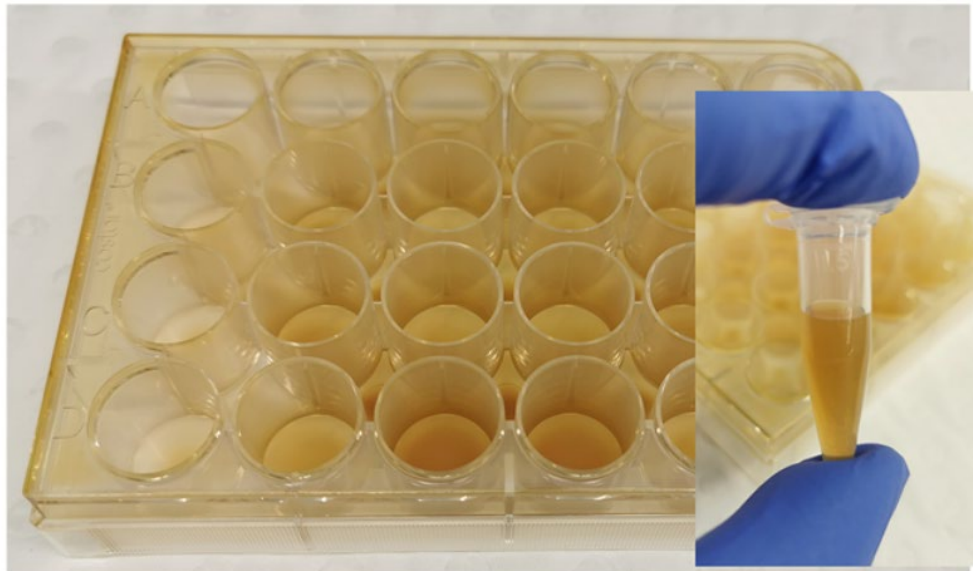


Рисунок 1.4 – Розміщення наночастинок у пробірках

1.3 Пилова плазма в лабораторії в наш час

Після першої роботи Ленгмюра було проведено кілька експериментів щодо впливу частинок пилу на плазму. Згодом і протягом десятиліть присутністю частинок в плазмі нехтували. У 70-х було досліджено наявність і дію негативно заряджених частинок в позитивному стовпі постійного струму [16, 17]. Було зроблено висновок, що дія пилових частинок подібна до дії негативних іонів на плазму. У 1974 році Т. С. Anestos і С. D. Hendricks [18] описали метод як виміряти електронну температуру в плазмі, обчисливши отриманий заряд частинок пилу, що введені в плазму. Величезні зміни в дослідженні пилової плазми відбулись наприкінці 80-х років, коли частки пилу були виявлені в промисловості під час виконання процесів з плазмою (рис. 1.4) [19]. У мікроелектроніці плазма використовується широко: травлення, обробка поверхні та виготовлення комп'ютерних мікросхем зіткнулися зі значною проблемою через присутність цих частинок пилу в плазмі. Як тільки розряд вимикається, частинки пилу потрапляють на пластини та можуть серйозно вплинути на продуктивність напівпровідникових пристроїв [20, 21]. Були проведені дослідження, щоб зрозуміти походження цього пилу частинок у розряді [22].

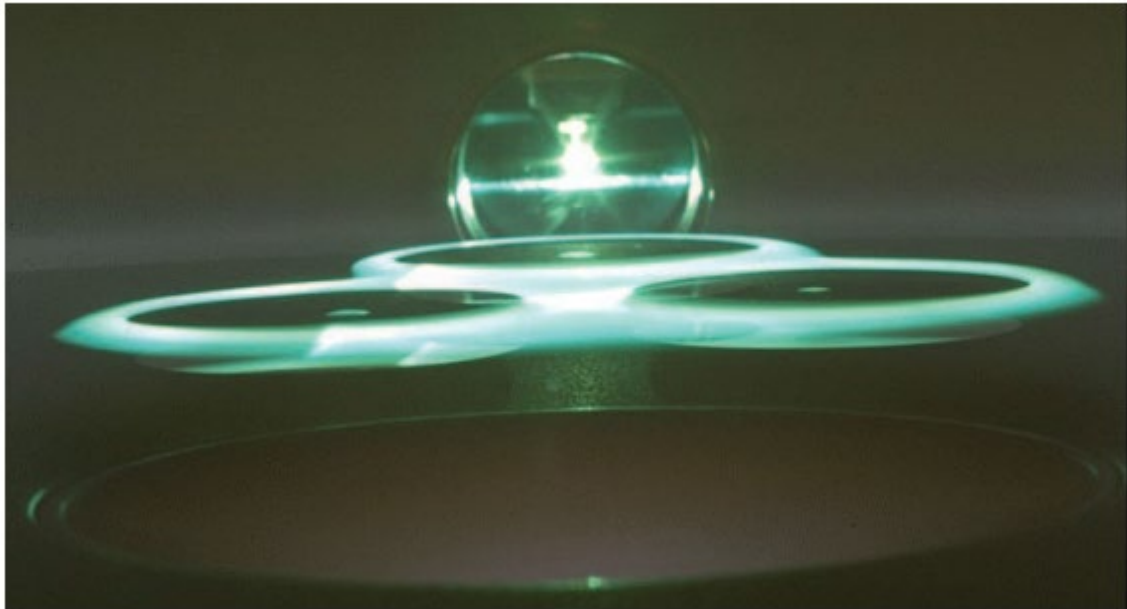


Рисунок 1.5 – Кільця пилових частинок, що оточують кремнієві пластини у пристрої для плазмової обробки

Наприкінці 90-х років наявність частинок пилу в термоядерних пристроях стала важливою проблемою, що підлягала дослідженню [23–26]. Ці частинки пилу утворюються розпиленням і сублімацією стінового матеріалу [26–29].

Хоча ці нанорозмірні частинки шкідливі в багатьох процесах, сьогодні вони розглядаються для кількох застосувань, таких як сонячні батареї і пам'ять. Інше застосування включає виготовлення твердого зносостійкого покриття, підвищення адгезійних, механічних і захисних властивостей частинок порошку для спікання в металургії, виробництво барвних пігментів для фарб.

Багато досліджень було проведено у просторі пилової плазми, що включає в собі взаємодію між елементарними частинками, зарядженими частинками пилу та вивчення сил взаємодії між частинками пилу не електростатичного походження. В експериментах, проведених в умовах земної гравітації, частинки пилу мікрометрового розміру можуть левітувати лише поблизу нижньої оболонки плазми де електричне поле, обумовлене різницею потенціалів між

стілкою і плазмою, достатньо сильне, щоб врівноважити силу гравітації. Тим не менш, можливо утримувати частинки пилу в об'ємі плазми, застосовуючи спрямовану вгору термофоретичну сил. Ця сила переміщує частинки пилу з гарячих ділянок у холодні. Щоб зменшити вплив сили тяжіння, також можна використовувати більш дрібні частинки пилу. При цьому одним з головних недоліків є їх більше важке спостереження.

Експерименти в умовах малої гравітації були запуснені в 90-х роках. Експерименти проводилися під час параболічних польотів або за допомогою пусків ракет за програмою TEXUS [30, 31]. У 2001 році на борту МКС був проведений перший експеримент шляхом ін'єкції частинок пилу мелаїнформальдеїду мікрометрового розміру. Наприкінці 2000 р. GREMI (Орлеан, Франція) приєднався до співпраці для вивчення росту частинок шляхом розпилення раніше введених частинок пилу [32]. У 2005 році експеримент із пиловою плазмою був проведений на Міжнародній космічній станції ПК-3 Плюс [33].

1.4 Огляд наночастинок

Одним із важливих параметрів наночастинок є їх питома площа поверхні на одиницю об'єму. Площа поверхні наночастинок набагато більша, ніж у сипучого матеріалу. Таким чином, ефективність реакцій, що відбуваються на поверхні наночастинок (наприклад, хімічна реакція, фотокаталіз), значно вище, ніж у сипучих матеріалів. Крім того, при розмірі частинок менших за довжину хвилі світла та магнітного домену матеріалу, можуть з'являтися нові хімічні, оптичні, фізичні, електричні та інші характеристики. Один з відомих ефектів для наночастинок - це ефект у наночастинок золота. На рис. 1.6 показано колір розчину наночастинок золота для різного розміру частинок [35, 36]. Як показано на цьому рисунку, колір розчинів залежить від розміру наночастинки золота. Цей ефект відомий як поверхневий плазмонний резонанс.

Наночастинка складається з деякого числа атомів або молекул. Тому навіть незначні кількості атомів або молекул можуть змінити властивості наночастинок. Крім того, для практичної ситуації важливо наладити великомасштабне виробництво. Таким чином, як висока якість, так і масове виробництво важливі для використання наночастинок у промисловості. Тут «якість» означає чистоту, дисперсність, однорідну структуру та стабільність характеристик.

Щоб досягти обох цілей, на даний час було досліджено та розроблено багато способів синтезу наночастинок.

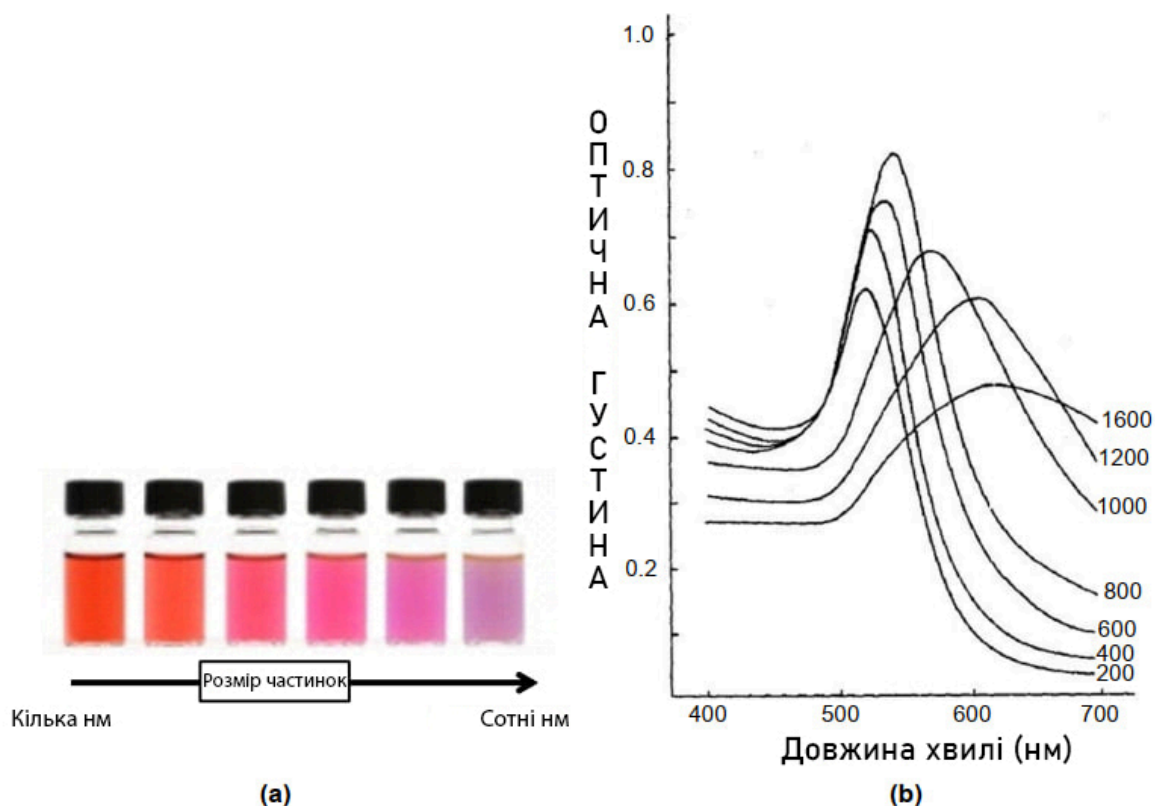


Рисунок 1.6 – Спектри забарвлення та поглинання розчину золота

(a) Колір розчину різного розміру наночастинок золота [35].

(b) Експериментальні дані про поглинання колоїдного золота, [36]. Для малих (~ 30 нм) монодисперсних наночастинок золота синьо-зелене світло ($\lambda \sim 450$ нм) поглинається, а червоне ($\lambda \sim 700$ нм) відбивається. Таким чином, колір розчину - насичений червоний. При збільшенні розмірів частинок, поглинання червоного світла збільшується, тоді як синє світло відбивається. Отже, колір стає блідо-блакитним або фіолетовим

1.5 Метод синтезу наночастинок

На даний момент розроблено різні види методів синтезу наночастинок. Процеси синтезу наночастинок класифікуються за двома типами: процес розкладання та процес утворення. Процес розкладання включає методи, що використовують тверді прекурсори (метод твердої фази), а процес побудови включає методи, що використовують рідкі та газоподібні прекурсори (метод рідкої фази та метод газової фази). Огляд процесу розкладання та утворення проілюстровано на рис.5.

У процесі розкладання твердофазним методом перед наночастинками необхідно утворити сипучий матеріал. [37]

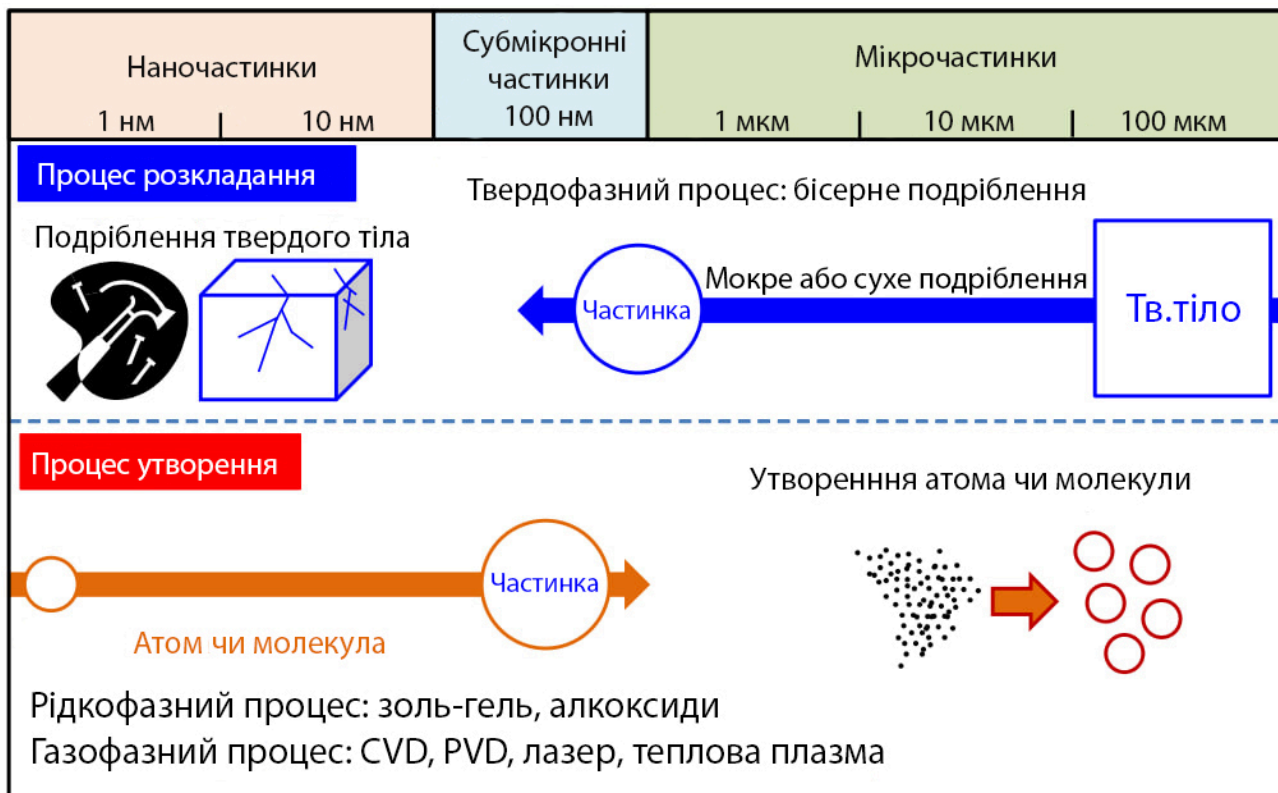


Рисунок 1.7 – Процеси розкладання й утворення наночастинок

Сипучий матеріал подрібнюється шляхом застосування механічної енергії для подрібнення кульок у вологому (у рідині) або сухому середовищі. Твердофазний метод дуже простий. Однак важко синтезувати нанорозмірні

частинки за його допомогою через зменшення механічних впливів на частинки настільки малого розміру.

У разі рідинного або газофазного метода наночастинка синтезується шляхом хімічної реакції в рідкій або газовій фазі. У рідкофазному процесі відносно легко синтезувати однорідні частинки. Однак синтезована частинка принципово містить забруднення, оскільки вихідна сировина включає частинки, відмінні від попередника в рідкофазному процесі.

Метод синтезу нанопорошків з використанням лазера та термічної плазми відносять до газофазового методу. При цьому вихідна сировина випаровується з утворенням частинок прекурсора, потім наночастинки синтезуються з парів прекурсора шляхом конденсації і агломерації. Як джерело тепла використовуються різні види теплової плазми, наприклад перехідна та неперехідна дугова плазма, індуктивно зв'язана тепла плазма, гібридна плазма тощо. Загальна перевага газофазного методу полягає в тому, що він може легко виробляти наночастинки за короткий час.

1.6 Синтез нанопорошків з використанням індуктивно зв'язаної термічної плазми

Метод синтезу наночастинок з використанням індуктивно зв'язаної термічної плазми (ІСТР) є одним із газофазних методів із використанням теплової плазми. Процес синтезу наночастинок діоксиду титану (TiO_2) методом ІСТР [38, 39]. Матеріал TiO_2 часто використовується як фотокаталізатор та в багатьох інших галузях. У методі ІСТР нанопорошок TiO_2 можна синтезувати у такий процес [40]:

а) Випаровування реагентів у тепловій плазмі для генерації суміші реакційноздатних атомів О та Ті.

б) Хімічна реакція між атомом О та атомом Ті з утворенням TiO та TiO_2 .

с) Мономери конденсуються на або без затравкових частинок з утворенням кластерів (пряма реакція). Сформовані кластери можуть бути випаровувані (зворотна реакція). Ядра наночастинок синтезуються, коли розмір кластера перевищує критичний розмір.

д) Наночастинка росте шляхом гетерогенної конденсації з утворенням первинної частинки.

е) Синтезовані наночастинки агломеруються одна з одною з утворенням вторинних частинок (агрегати). Ряд процесів відбувається протягом декількох або декількох десятків мілісекунд.

Основними перевагами методу ІСТР є:

а) висока температура та поле високої хімічної активності

б) процес без забруднення завдяки безелектродному розряду

с) короткий цикл обробки. Поле високої температури дає змогу використовувати в методі ІСТР не тільки газофазну та рідку фазу сировини, але й твердофазну сировину. Однак, коли сировина вводиться в простір ІСТР, температура плазми різко знижується. Отже, повне випаровування великої кількості вхідної сировини в методі ІСТР є проблематичним, що призводить до

проблем з продуктивністю. Крім того, цей метод не дозволяє коректно контролювати розмір частинок. Ці два недоліки є перешкодою для використання методу ІСТР як промислового.

РОЗДІЛ 2. АЦЕТИЛЕНОВА ПЛАЗМА

2.1 Процеси в ацетиленовій плазмі

Генерація нанометрових частинок у реактивних ацетиленових плазмах є дуже складним процесом, що відбувається завдяки великій кількості хімічних реакцій у іонізованій газовій фазі. Спочатку, маленькі частинки, такі як радикали, іони, атоми та молекули, утворюються шляхом електронного розпаду вихідного газу C_2H_2 . Потім більші кластери можуть утворюватися в результаті послідовних реакцій полімеризації, які запускаються певними реактивними прекурсорами. Для опису цього процесу нуклеації було розроблено детальну схему хімічної кінетики. У моделі з [41] враховано 92 об'ємні реакції, що включають 20 нейтральних і 21 заряджену частинку, а також вуглеводні, що містять до 12 атомів вуглецю.

Таблиця 2.1 надає огляд 40 різних видів частинок, розглянутих у плазмовому модулі, крім електронів. Тип видів, включених до моделі, базується на експериментальних спостереженнях, таких як мас-спектрометрія:

Molecules	Ions	Radicals
C_2H_2	$C_2H_2^+$, C_2H^+ , CH^+ , C_2^+ , C^+	CH , CH_2 C_2H_3 , C_4H_3 , C_6H_3
C_4H_2 , C_6H_2 , C_8H_2	$C_4H_2^+$, $C_6H_2^+$, $C_6H_4^+$, $C_8H_4^+$	
$C_{10}H_2$, $C_{12}H_2$	$C_8H_6^+$, $C_{10}H_6^+$, $C_{12}H_6^+$	$C_{12}H_6$
H_2	H_2^+ , H^+	H
	C_2H^- , C_4H^- , C_6H^-	C_2H , C_4H , C_6H
	C_8H^- , $C_{10}H^-$, $C_{12}H^-$	C_8H , $C_{10}H$, $C_{12}H$

Таблиця 2.1 – Різні види частинок, розглянуті в моделі хімії ацетилену, крім електронів

Відсутність молекул вуглеводнів з непарним числом атомів вуглецю є відмінною рисою ацетиленових розрядів. Найбільш великі молекули, що були

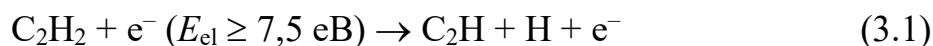
розглянуті в нашій моделі, включають дванадцять атомів вуглецю. C_2H_2 і H_2 є основними нейтральними молекулами. Хоча їхні вібраційно збуджені рівні не є представленими в нашій моделі, основна втрата енергії, яка відбувається внаслідок коливального збудження електронним ударом, врахована в табл. 2.2:

	Reaction	Threshold energy (eV)	Reaction type	Reference
1.	$C_2H_2 + e^- \rightarrow C_2H_2^+ + 2e^-$	11.4	Ionization	[30]
2.	$C_2H_2 + e^- \rightarrow C_2H^+ + H + 2e^-$	16.5	Dissociative ionization	[30]
3.	$C_2H_2 + e^- \rightarrow C_2^+ + H_2 + 2e^-$	17.5	Dissociative ionization	[30]
4.	$C_2H_2 + e^- \rightarrow CH^+ + CH + 2e^-$	20.6	Dissociative ionization	[30]
5.	$C_2H_2 + e^- \rightarrow C^+ + CH_2 + 2e^-$	20.3	Dissociative ionization	[30]
6.	$C_2H_2 + e^- \rightarrow H^+ + C_2H + 2e^-$	18.4	Dissociative ionization	[30]
7.	$C_2H_2^{(0)} + e^- \rightarrow C_2H_2^{(\nu=5)} + e^-$	0.09	Vibrational excitation	[31]
8.	$C_2H_2^{(0)} + e^- \rightarrow C_2H_2^{(\nu=2)} + e^-$	0.29	Vibrational excitation	[31]
9.	$C_2H_2^{(0)} + e^- \rightarrow C_2H_2^{(\nu=3)} + e^-$	0.41	Vibrational excitation	[31]
10.	$C_2H_2 + e^- \rightarrow C_2H + H + e^-$	7.5	Dissociation	[30]
11.	$C_2H_2 + e^- \rightarrow C_2H^- + H$	1.66	Dissociative attachment	[32]
12.	$H_2 + e^- \rightarrow H_2^+ + 2e^-$	15.4	Ionization	[33]
13.	$H_2 + e^- \rightarrow H_2^{(\nu=1)} + e^-$	0.54	Vibrational excitation	[34]
14.	$H_2 + e^- \rightarrow H_2^{(\nu=2)} + e^-$	1.08	Vibrational excitation	[34]
15.	$H_2 + e^- \rightarrow H_2^{(\nu=3)} + e^-$	1.62	Vibrational excitation	[34]
16.	$H_2 + e^- \rightarrow H + H + e^-$	8.9	Dissociation	[35]
17.	$C_4H_2 + e^- \rightarrow C_4H + H + e^-$	7.5	Dissociation	[30], est.
18.	$C_6H_2 + e^- \rightarrow C_6H + H + e^-$	7.5	Dissociation	[30], est.
19.	$C_8H_2 + e^- \rightarrow C_8H + H + e^-$	7.5	Dissociation	[30], est.
20.	$C_{10}H_2 + e^- \rightarrow C_{10}H + H + e^-$	7.5	Dissociation	[30], est.
21.	$C_{12}H_2 + e^- \rightarrow C_{12}H + H + e^-$	7.5	Dissociation	[30], est.
22.	$C_4H_2 + e^- \rightarrow C_4H_2^+ + 2e^-$	11.4	Ionization	[30], est.
23.	$C_6H_2 + e^- \rightarrow C_6H_2^+ + 2e^-$	11.4	Ionization	[30], est.

Таблиця 2.2 – Зіткнення електронів та відповідні порогові енергії, що розглядаються в 1D моделі рідини

Найбільш вірогідним є наступний механізм [45].

Спочатку при зіткненні достатньо швидкого електрона (з енергією вище 7,5 eV) з молекулою ацетилену відбувається її дисоціація, тобто від неї відривається один з атомів водню згідно реакції:



Залишок молекули (радикал) C_2H є хімічно активним. Полімеризація проходить послідовними стадіями шляхом додавання радикалів C_2H до молекул $C_{2n}H_2$, починаючи з ацетилену:



де $n \geq 1$. Таким чином у плазмі формуються й поступово збільшуються наночастинки, розмір яких досягає декількох нанометрів. Одночасно зростає й концентрація наночастинок. Коли ця концентрація наночастинок досягає деякого критичного значення (приблизно $10^{10} - 10^{11} \text{ см}^{-3}$), маленькі наночастинки швидко злипаються в частинки більшого розміру (в десятки нанометрів), відбувається так звана коагуляція. Схоже явище має місце в хмарах, де маленькі крапельки водяної пари злипаються у великі дощові краплі, якщо концентрація водяної пари є достатньо високою.

До наночастинок, які знаходяться в плазмі, прилипають електрони, внаслідок чого вони набувають негативного заряду. Ці негативно заряджені наночастинки утримуються у плазмовому об'ємі в тих місцях, де є електростатичні пастки для них (потенціальні ями). Тут наночастинки не лише утримуються, а й одночасно збільшуються у розмірах завдяки приєднанню до них додаткових радикалів C_2H , а також злипанню наночастинок у ланцюжки та більш складні комплекси. Якщо розміри наночастинок/комплексів стають достатньо великими, сила тяжіння перевищує силу Кулонівського утримання у потенціальній ямі, наночастинки можуть впасти на стінку трубки.

Отже ми маємо фактично дві умови, які мають виконуватись. В плазмі мають бути присутніми швидкі електрони (здатні при зіткненні з молекулою ацетилену призводити до її дисоціації), а також в розряді має бути потенціальна яма (в якій заряджені наночастинки будуть утримуватись та збільшуватись у розмірах). Електрони високої енергії присутні в катодному шарі та негативному

світінні розряду постійного струму. Вони з'являються внаслідок іон-електронної емісії з поверхні катоду, яку бомбардують позитивні іони. Ці електрони потрапляють в сильне електричне поле катодного шару й набувають енергії в десятки-сотні електронвольт. В катодному шарі при цьому виникають електронні лавини, завдяки чому народжуються додаткові електрони, що також прискорюються електричним полем. В результаті з катодного шару в негативне світіння, що межує з цим шаром, вилітає потік швидких електронів. У негативному світінні електричне поле дуже мале й не здатне прискорювати електрони. Тому швидкі електрони витрачають свою енергію на непружні зіткнення з молекулами ацетилену (збудження їх електронних та коливальних рівнів, іонізацію, а також дисоціацію молекул). Тому негативне світіння розряду має бути збагачене радикалами C_2H , завдяки яким й починають формуватися та зростати наночастинки.

Нагадаємо, що до достатньо великих наночастинок можуть прилипати вільні електрони, завдяки чому наночастинки набувають негативного заряду. Ця обставина не дозволяє таким частинкам досягати поверхні катоду, тому що електричне поле катодного шару відштовхує від катоду не лише електрони, але й інші негативно заряджені іони та наночастинки. В результаті в негативному світінні з боку катодного шару існує потенціальний бар'єр, що не дозволяє рухатись зарядженим наночастинкам у напрямку катоду.

У розрядних камерах з горизонтально розташованими електродами саме сильне електричне поле катодного шару розряду постійного струму або приелектродного шару високочастотного ємнісного розряду утримує негативно заряджені наночастинки поблизу межі шару (тут малося на увазі, що катод знаходиться знизу, а анод – зверху). Але в нашій розрядній камері з вертикальним розташуванням електродів наночастинки утримуються від падіння на низ трубки лише амбіполярним електричним полем, яке значно слабше за електричне поле катодного шару. В квазінейтральній плазмі з

достатньо високою густиною (вище 10^8 см^{-3}) легкі електрони з великою рухливістю намагаються втекти від повільних важких позитивних іонів. Це призводить до розділення зарядів та до виникнення так званого амбіполярного електричного поля (поляризації). Це поле стримує електрони та пришвидшує позитивні іони, при цьому їхні потоки близькі один до одного.

Ситуація змінюється, якщо плазма містить не лише з електрони та позитивні іони, а й з негативні іони та/або негативно заряджені наночастинки. Негативні іони у декілька тисяч разів важчі за електрони. Наночастинки набагато важчі за будь-які іони, до них може прилипнути велика кількість електронів. Тому електрони, що прилипли до них, вже не втікають з плазми. Внаслідок цього в плазмі з високою концентрацією заряджених наночастинок амбіполярне електричне поле значно зменшується, що дозволяє достатньо важким наночастинкам випасти з плазми на стінку трубки.

Отже у випадку розряду постійного струму має бути утримання заряджених наночастинок з боку катодного шару сильним електричним полем та знизу амбіполярним полем. Для негативно заряджених наночастинок може бути можливість руху до позитивного електрода-анода, що погіршує умови їх утримання та подальшого зростання як концентрації, так й їх розмірів.

У біполярному імпульсному розряді протягом однієї частини імпульсу до потенціального електрода прикладається негативна напруга. Цей електрод є тимчасовим катодом, біля його поверхні формується катодний шар з сильним електричним полем. Другий (заземлений) електрод при цьому є анодом, біля якого електричне поле є слабким. Але у другій частині імпульсу електроди змінюють свою роль, тобто катод стає анодом. А другий електрод стає тимчасовим катодом, теж з формуванням біля нього катодного шару. Якщо усереднити за часом такий розподіл потенціалу між електродами, то маємо потенціальні бар'єри поблизу кожного з електродів, внаслідок чого формується потенціальна яма. Заряджені наночастинки є занадто важкими, щоб відчувати

швидкі зміни розподілу електричного поля між електродами в імпульсному розряді. Тому вони утримуються в цій середній за часом потенціальній ямі.

2.2 Експериментальна установка

Експерименти проведено за допомогою установки, блок-схема якої наведена на рис.2.1.

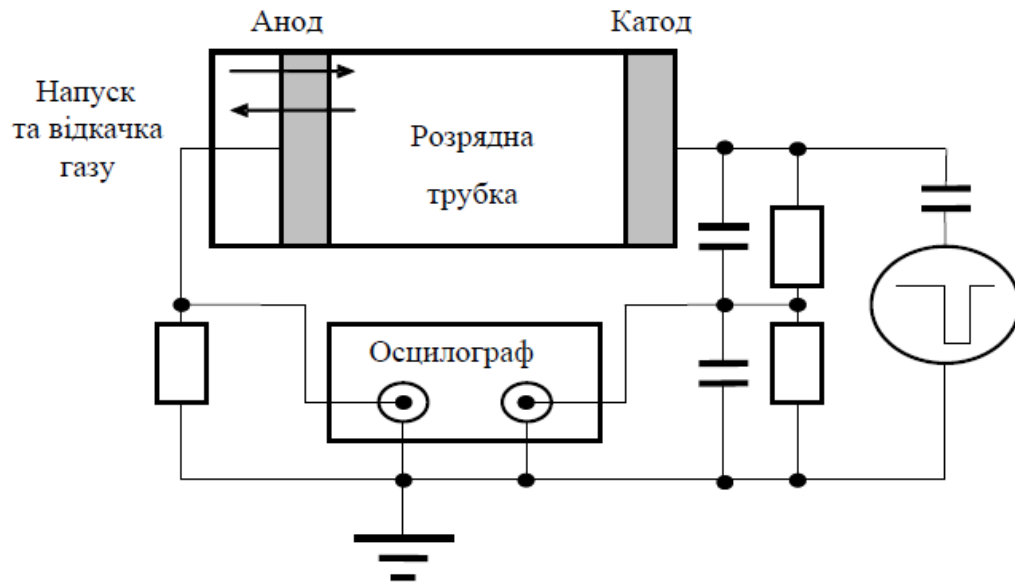


Рис.2.1. Блок-схема експериментальної установки

Розрядна камера складалася з кварцової трубки, внутрішній діаметр якої дорівнював 80 мм. Ця трубка розташовувалась горизонтально, а електроди були вертикальними. Потенціальний електрод, до якого прикладалась напруга від імпульсного генератора, був нерухомим металевим фланцем (далі умовно будемо називати його катодом). Другий електрод був заземленим, умовно будемо називати його анодом. Він міг пересуватись уздовж розрядної трубки, але наші експерименти було проведено для фіксованої відстані між електродами 76 мм. Таку довжину має предметне скло, яке знаходилося на низу трубки, на нього осаджувались наночастинки для подальшого аналізу. В деяких експериментах на предметному склі розташовувались металевий зразок з полірованої нержавіючої сталі та/або сітки для трансмісійного електронного мікроскопа. На них збирались наночастинки для подальшого аналізу.

Для вимірювання тиску газу в трубці використовувались декілька ємнісних манометрів (Баратронів), завдяки яким була можливість вимірювання тиску газу в широкому діапазоні – від 0,001 мм.рт.ст. до атмосферного.

У розрядну камеру напускався ацетилен, його потік дорівнював 5 стандартних кубічних сантиметрів за хвилину (sccm). Експерименти з формування наночастинок у цій роботі проведено для фіксованого значення ацетилену 0,14 Торр. Це значення тиску є рівноважним для наведеної вище величини напуску ацетилену та повністю відкритого ручного клапана системи відкачки розрядної камери.

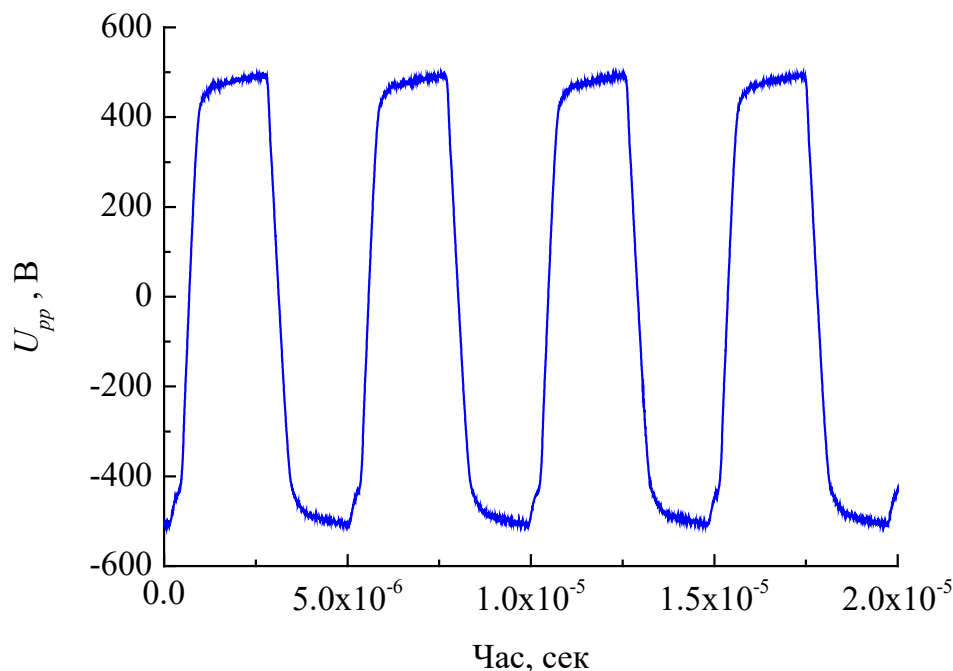


Рис.2.2. Осцилограма напруги на потенціальному електроді для частоти 200 кГц, коефіцієнта заповнення 50%, напруги $U_{pp} = 1010$ В.

Для створення плазми використовувався імпульсний генератор, напруга якого прикладалась до потенціального електроду. Ця напруга могла змінюватись в діапазоні частоти від 17,4 кГц до 200 кГц. Амплітудна напруга

(peak-to-peak voltage) U_{pp} досягала 1220 В, а коефіцієнт заповнення D можна було змінювати в діапазоні $D \approx 10\text{--}90\%$. Таким чином можна було використовувати як симетричні сигнали (при $D = 50\%$, див. рис.2.2), так й дуже асиметричні (наприклад, при $D = 86\%$ на рисунку 2.3).

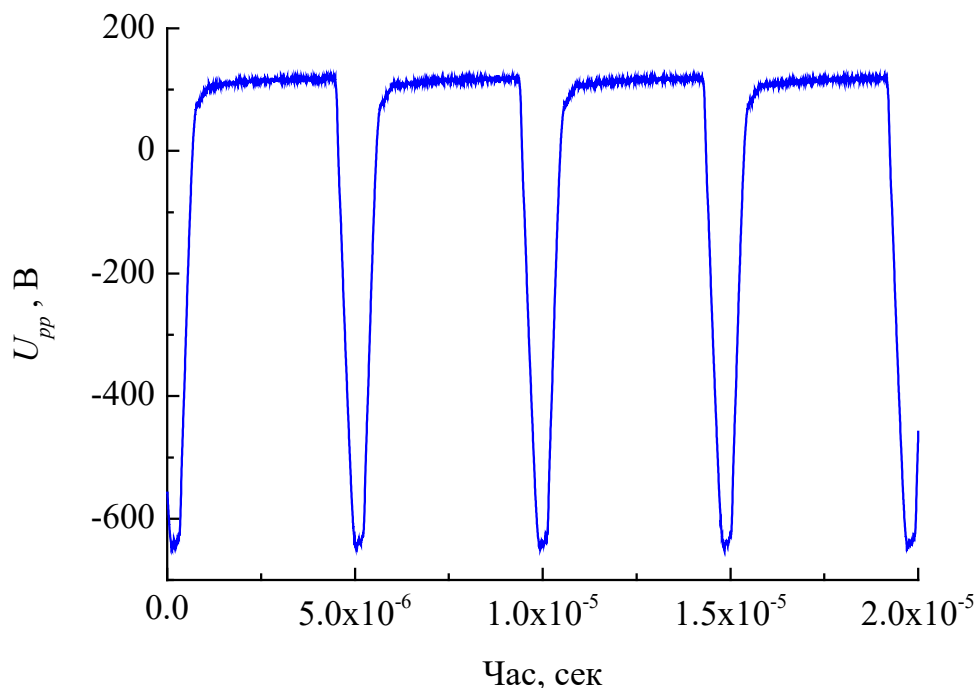


Рис.2.3. Осцилограма напруги на потенціальному електроді для частоти 200 кГц, коефіцієнта заповнення 86%, напруги $U_{pp} = 773$ В.

Для візуалізації процесів формування та утримання наночастинок в плазмі використовувався переважно червоний лазер (з довжиною хвилі 650 нм), промінь якого за допомогою циліндричної лінзи розщеплювався. В результаті з лінзи виходять більш слабкі промені, що утворюють плоске віяло. Використання такої методики дозволяє побачити наявність наночастинок та їхню поведінку в площині лазерного віяла. Зазвичай лазерне віяло розташовувалось паралельно осі розрядної трубки. Сканування лазерним віялом розрядної трубки надає можливість досліджувати не лише плоский переріз

хмари наночастинок віялом, але й 3D форму цієї хмари. Додатково під час експериментів могли застосовуватись також інші лазерні промені: фіолетовий (405 нм), синій (450 нм) та зелений (532 нм).

Під час експериментів проводились вимірювання осцилограм напруги та струму на електродах, а також фіксувались фотографії та відео розрядної плазми. Це дозволяло дослідити динаміку процесів утворення хмари наночастинок в плазмі та її поведінку при зміні зовнішніх параметрів (імпульсної напруги, коефіцієнта заповнення, частоти). Додатково міг використовуватись оптичний мікроскоп, який був сфокусований на площину лазерного віяла, що дозволяло з'ясувати поведінку достатньо великих частинок та їх комплексів.

Відзначимо, що наночастинка розсіює електромагнітну хвилю (світло, лазерний промінь) з інтенсивністю, що залежить від співвідношення її розмірів та довжини хвилі світла. У випадку малих наночастинок з діаметром, набагато меншим за довжину хвилі, відбувається Релеєвське розсіювання. Електромагнітна хвиля, що потрапляє на наночастинку, збуджує в її матеріалі дипольний момент (тобто наведені позитивний та негативний заряди), що призводить до її поляризації. Частота зміни цього дипольного моменту така сама, що й у електромагнітної хвилі. Наночастинка при цьому перевипромінює світло, але з деякою характерною діаграмою спрямованості. Інтенсивність Релеєвського розсіювання зворотно пропорційна довжині хвилі світла у четвертому ступені та прямо пропорційна діаметру частинки у шостому ступені. Завдяки цьому короткі хвилі розсіюються найбільш сильно. При використанні, наприклад, червоного лазерного променя розсіяне світло теж буде червоне, з тією ж довжиною хвилі, але його інтенсивність дуже залежить від діаметру наночастинок. Це означає, що наночастинки з діаметром у десятки-сотні нанометрів ефективно розсіюють лазерне світло, але більш дрібні наночастинки з діаметром у одиниці-десяток нанометрів розсіюють світло значно слабше й

можуть залишитися непоміченими, якщо з ними одночасно наявні більш великі наночастинки.

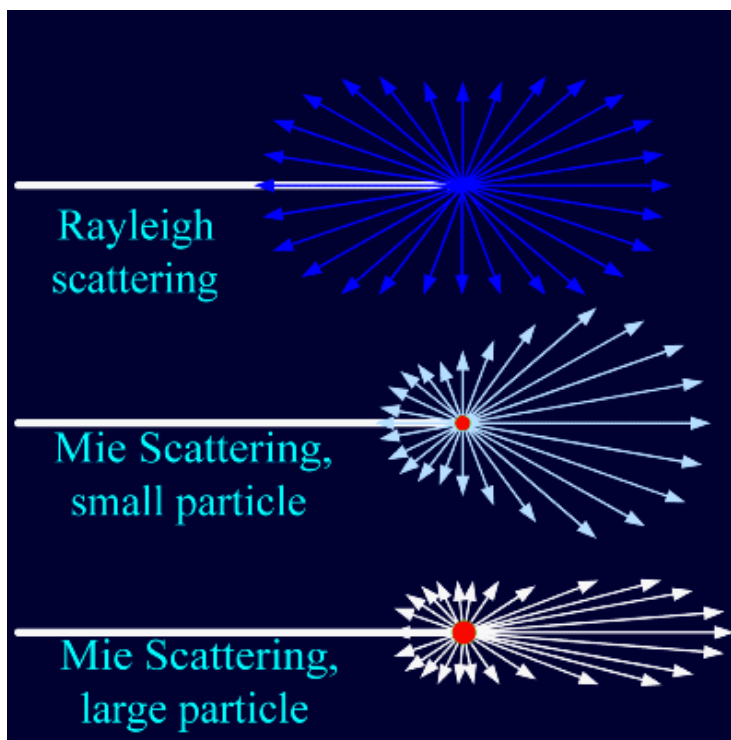


Рис. 2.4. Діаграми спрямованості для: 1) Релеєвського розсіювання (коли діаметр наночастинки значно менший за довжину хвилі світла); 2) та 3) розсіювання Мі для випадків малих та великих частинок, відповідно.

У випадку, коли довжина хвилі світла та діаметр частинки є близькими, тоді спостерігається «розсіювання Мі» (пояснення якому вперше надав Густав Мі), зі складною діаграмою спрямованості розсіювання (див. рисунок 2.4). Хвилі, що відбиваються різними ділянками поверхні частинки, можуть завдяки інтерференції підсилюватись або послаблюватись. Ефект інтерференції спостерігається особливо яскраво у випадку, коли діаметр частинки у декілька разів більший за довжину хвилі світла.

Зазвичай наночастинки, які утворюються у газорозрядній плазмі, мають діаметр у десятки – кілька сотень нанометрів, тому розсіювання світла має бути саме Релеєвським.

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Тепер розглянемо отримані під час виконання роботи результати. На Рис.3.1 показано динаміку формування хмари наночастинок у біполярному імпульсному розряді при частоті 200 кГц. Умови були вибрані такими, що близькі до мінімальної напруги підтримання розряду. Тобто зменшення імпульсної напруги на декілька Вольт призведе до згасання розряду. Для моменту $t = 0$ наведено фотографію розрядного світіння з вимкненим лазером. На другій та третій фотографіях – хмара наночастинок через 3 та 5 хвилин горіння розряду з увімкненим лазерним віялом. На нижній фотографії, отриманій за допомогою оптичного мікроскопа – сліди наночастинок, що рухаються поблизу стінки розрядної трубки. На цій та усіх інших фотографіях потенціальний електрод знаходиться ліворуч, а заземлений електрод – праворуч.

Отже після пробою газу та поступового наближення імпульсної напруги до мінімальної напруги горіння розрядна плазма являє собою два негативних світіння, що перекриваються одне з одним. При коефіцієнті заповнення 30% до потенціального електроду протягом 70% періоду імпульсу прикладається негативна напруга, величина якої менша за половину імпульсної напруги ($U < U_{pp}/2 = 399$ В). Відповідно, товщина катодного шару поблизу лівого електроду є невеликою. Протягом 30% імпульсу потенціальний електрод є тимчасовим анодом, а катодний шар формується поблизу правого електроду (тимчасового катода). Напруга на тому катодному шарі буде більша, $U > U_{pp}/2 = 399$ В, тому товщина правого шару теж більша, ніж шару біля потенціального електроду. В результаті на фотографії для $t = 0$ ми бачимо плазмове світіння у вигляді деформованого еліпсоїда, що знаходиться ближче до потенціального електроду. Наночастинок, спроможних розсіювати лазерний промінь, у ньому ще немає, вони ще або малі, або їхня концентрація ще занадто низька.

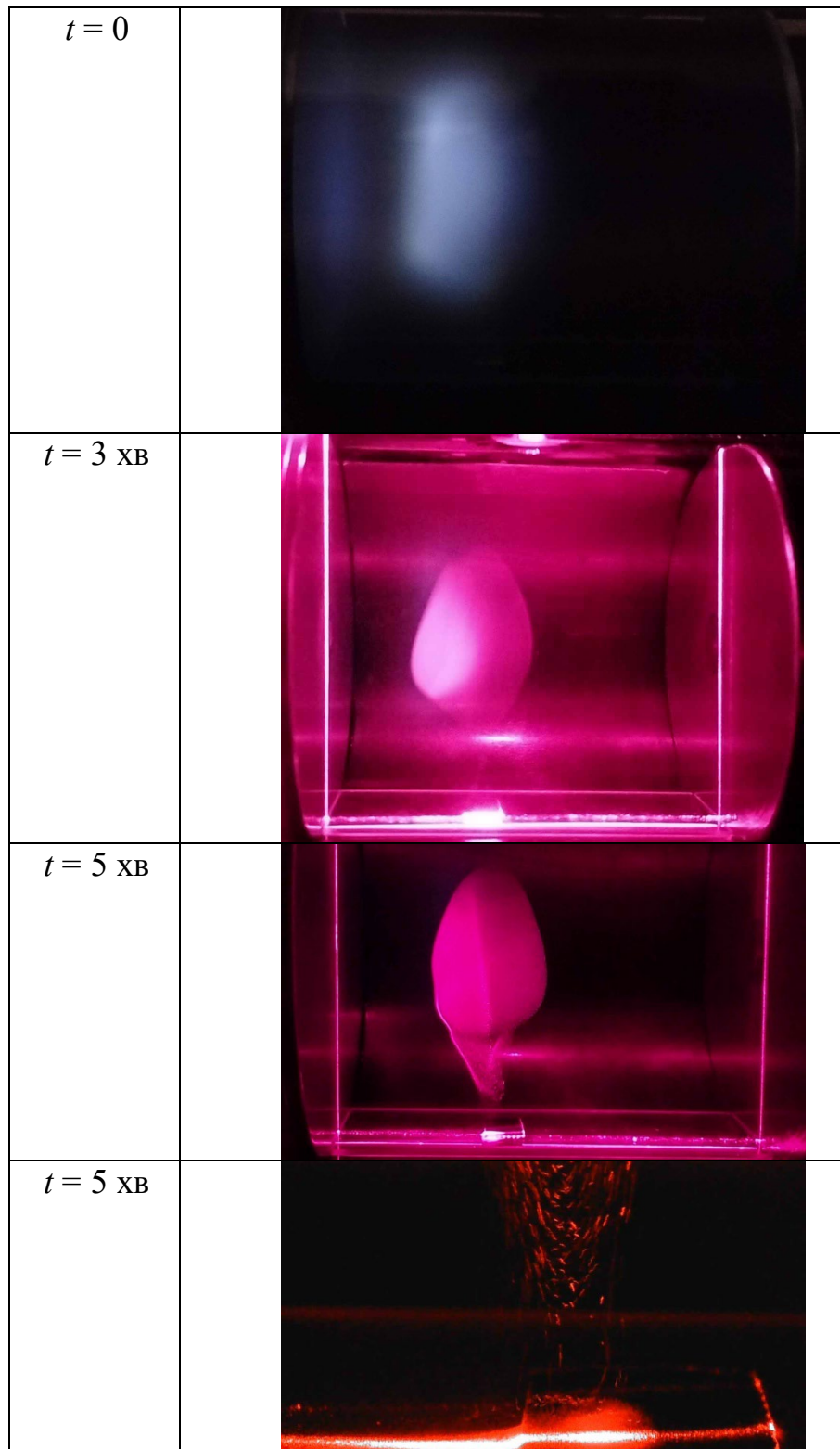


Рис.3.1. Динаміка хмари наночастинок в імпульсному розряді при частоті 200 кГц, коефіцієнті заповнення 30%, напрузі $U_{pp} = 798 \text{ В}$.

Через декілька десятків секунд відеокамера вже починає реєструвати хмару наночастинок. Через 3 хвилини після початку горіння розряду бачимо хмару наночастинок, форма якої близька до форми розрядного світіння на першій фотографії. Отже, наночастинки утворились та збільшилися за розмірами, тобто утримались, саме тій частині розряду, де два негативних світіння перекриваються. Нагадуємо, що саме там має існувати потенціальна яма для негативно заряджених як іонів, так й наночастинок.

З часом кількість та розміри частинок збільшуються. Найбільш важкі частинки та їхні комплекси опускаються нижче завдяки їх великій масі. При цьому зменшується величина амбіполярного електричного поля (яке має утримувати їх у плазмі) в області, де тепер наявні важкі заряджені частинки. Поступово від хмари наночастинок простягається відросток з важкими частинками, які частково починають випадати униз, на предметне скло на стінці трубки. На фотографії для моменту $t = 3$ хвилини бачимо яскраву пляму на низу трубки, яка з'явилася завдяки розсіюванню лазерного світла осадженими наночастинками.

Відзначимо, що не всі важкі наночастинки, що увійшли в область відростка, вільно падають на низ трубки. За допомогою оптичного мікроскопа, сфокусованого на низ трубки в область осадження, ми побачили наступну поведінку частинок. Багато з великих частинок в області відростка спочатку швидко рухаються до низу трубки. Але стінки трубки досягають лише деякі з них, а більша частина над поверхнею трубки розвертаються й прямують нагору. Причиною такої поведінки є те, що за межами відростка, а також між відростком та стінкою трубки, концентрація наночастинок суттєво менша. Тому там амбіполярне електричне поле сильніше, що дозволяє відштовхувати від поверхні трубки переважну кількість наночастинок.

Взагалі розряд самостійно контролює, скільки наночастинок може вилетіти на стінки трубки, та скільки їх має повернутися назад в плазмовий об'єм. Цей баланс є дуже чутливим до можливих збурень плазми. Так, невеличке збільшення або зменшення імпульсної напруги, частоти або

коефіцієнта заповнення призводить до суттєвого струсу хмари наночастинок, і частинки з неї більш інтенсивно висипаються униз. Кількість наночастинок у хмарі зменшується, відросток від неї зникає. Але з часом він знову з'являється, коли кількість наночастинок у хмарі поновилася. Інколи такий процес висипання є періодичним, тобто відросток від хмари наночастинок досягає низа трубки, з нього висипається певна кількість великих частинок. Через деякий час відросток скорочується, частинки з нього на деякий час (десятки секунд) перестають випадати. Але потім, коли з'явилась нова порція великих наночастинок, відросток знову простягається до низа трубки для того, щоб дати їм можливість висипатись з хмари.

Тепер розглянемо вплив величини імпульсної напруги на структуру розряду та на форму потенціальної ями, у якій утримуються заряджені наночастинок. На фотографіях, наведених на Рис.3.2, добре видно як розрядне світіння, так й хмари наночастинок. У цьому випадку імпульсна напруга була вища за мінімальну напругу підтримання розряду. Тому розрядне світіння було достатньо яскравим, щоб розсіяне наночастинками лазерне випромінювання не було домінуючим (як це було на Рис.3.1).

На Рис.3.1 при майже мінімальній імпульсній напрузі два негативних світіння перекривалися у доволі вузькій області проміжку між електродами. На Рис.3.2 підвищення імпульсної напруги призвело до зменшення товщини катодних шарів біля кожного з електродів. Відповідно, два негативних світіння розійшлися, що суттєво змінило форму потенціальної ями з наночастинками, що утримуються в ній. При низькій імпульсній напрузі хмара з більшою кількістю наночастинок формується в нижній частині негативного світіння поблизу потенціального електрода. Подальше збільшення імпульсної напруги призводить до формування хмари наночастинок й у другому негативному світінні поблизу заземленого електрода. З часом, а також при подальшому зростанні імпульсної напруги дві хмари наночастинок з'єднуються в центральній частині розрядного проміжку.



Рис.3.2. Фотографії розрядного світіння та хмари наночастинок в імпульсному розряді при частоті 200 кГц, коефіцієнті заповнення 50% для різних значень напруги.

Відзначимо дві особливості. По-перше, не зважаючи на симетричний профіль імпульсної напруги (завдяки коефіцієнту заповнення $D = 50\%$), прикладеної до потенціального електрода, структура розряду та форма потенціальної ями є асиметричною. Причиною цього є достатньо велика відстань між електродами, завдяки чому імпульсний струм частково замикається на заземлених поверхнях вакуумної системи, корпусів приладів тощо. Тому на заземлений електрод приходиться менший струм, ніж проходить через потенціальний електрод. Відповідно це призводить до асиметрії розряду.

По-друге, зі збільшенням величини імпульсної напруги зменшуються товщини катодних шарів біля обох електродів. Внаслідок цього ширина потенціальної ями L_{pw} зі збільшенням імпульсної напруги теж зростає, що видно на Рис.3.3.

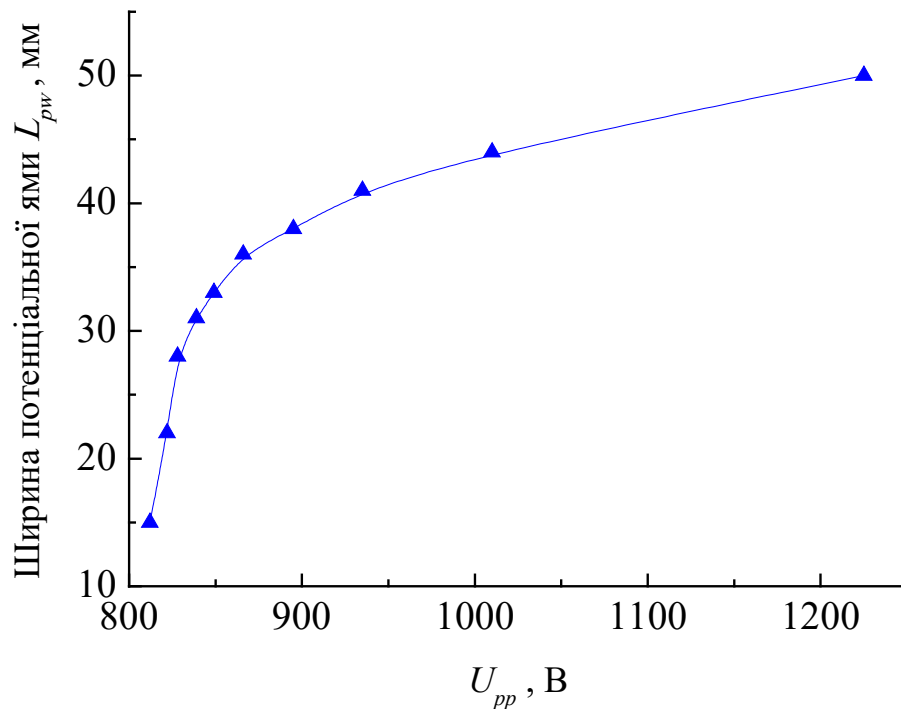


Рис.3.3. Залежність ширини потенціальної ями L_{pw} , в якій утримуються наночастинки, від величини імпульсної напруги при частоті 200 кГц, коефіцієнті заповнення 50%.

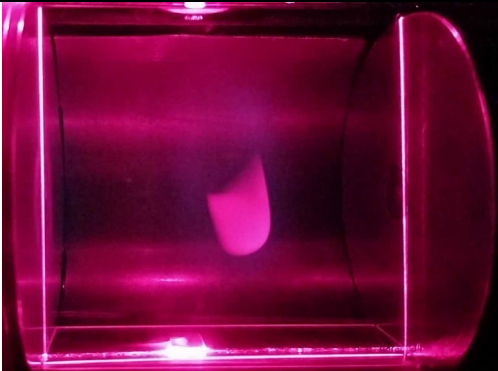
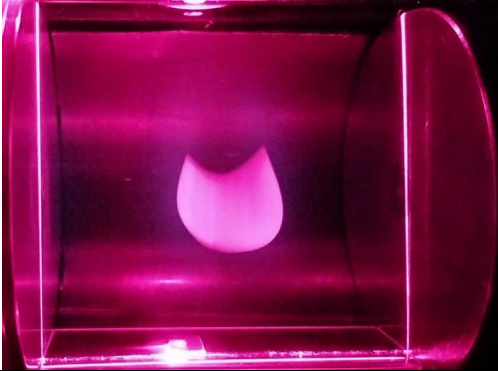
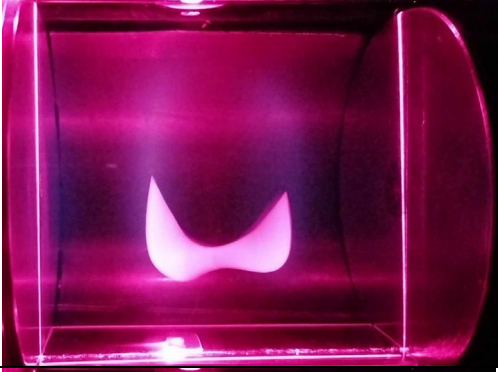
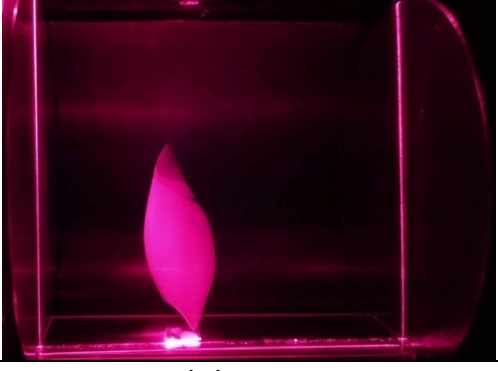
$D = 29 \%$ 835 В			
$D = 36.6 \%$ 839 В			
$D = 42 \%$ 840 В			
$D = 84 \%$ 800 В			

Рис.3.4. Фотографії розрядного світіння та хмари наночастинок в імпульсному розряді при частоті 200 кГц для різних значень коефіцієнта заповнення.

Далі з'ясуємо вплив коефіцієнта заповнення на структуру розряду та потенціальну яму. Під час цього експерименту спочатку був запалений розряд імпульсною напругою 835 В та коефіцієнтом заповнення $D = 29\%$. Потім при фіксованій потужності імпульсного генератора коефіцієнт заповнення збільшувався, одночасно реєструвались імпульсна напруга на потенціальному електроді та відео динаміки розрядного світіння та хмари наночастинок. Відповідні фотографії наведено на Рис.3.4. Спочатку при зростанні коефіцієнта заповнення збільшуються як імпульсна напруга, так й ширина потенціальної ями з наночастинками. Вони досягають максимумів приблизно при $D = 50\%$. При подальшому збільшенні коефіцієнта заповнення імпульсна напруга та ширина потенціальної ями зменшуються.

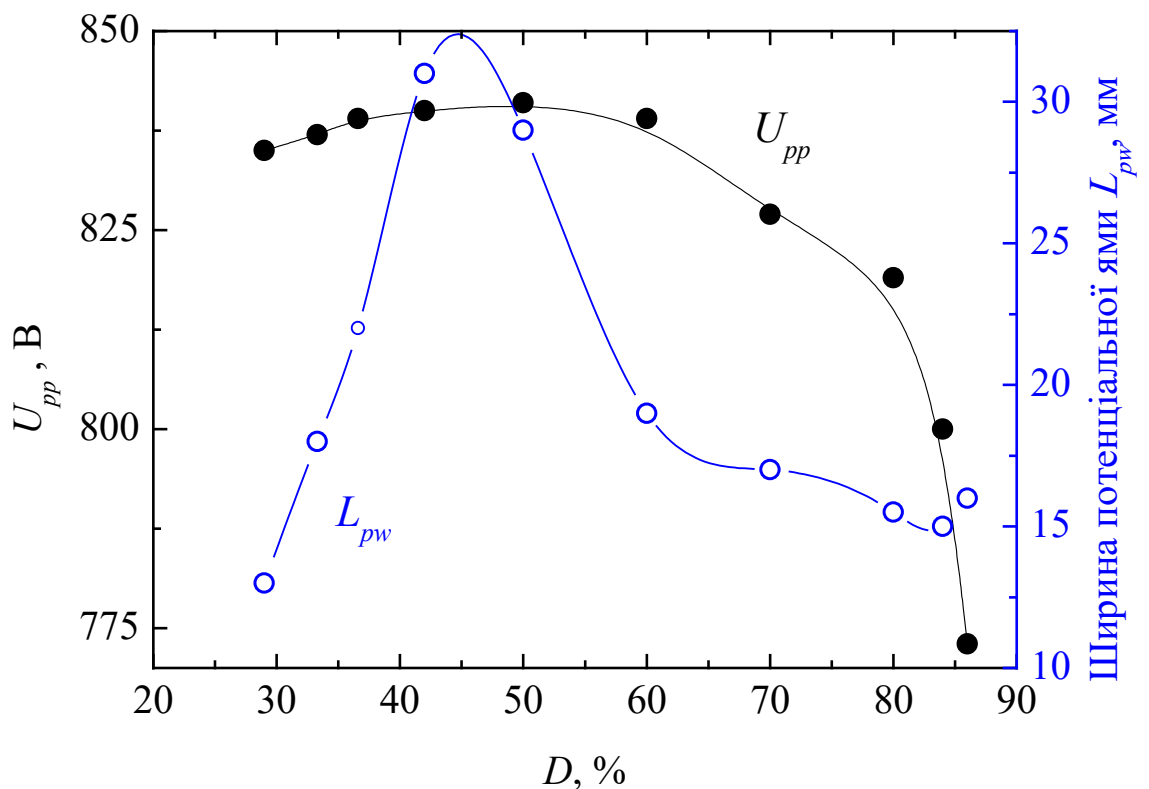


Рис.3.5. Залежність ширини потенціальної ями L_{pw} , в якій утримуються наночастинок, та імпульсної напруги від величини коефіцієнта заповнення при частоті 200 кГц.

При досягненні коефіцієнтом заповнення величини 86% розряд стає нестабільним й через декілька секунд згасає.

Тепер розглянемо вплив частоти на розрядну структуру та, зокрема, на ширину та форму потенціальної ями. Запалимо імпульсний розряд при частоті 200 кГц та коефіцієнті заповнення $D = 50\%$. Імпульсна напруга, близька до мінімальної, при якій розряд горить стабільно, дорівнює $U_{pp} = 820$ В. Фотографія хмари наночастинок для цього випадку наведена на Рис.3.6. Ця хмара має вигляд деформованого еліпсоїда, як й на Рис.3.1. Далі будемо зменшувати частоту, підтримуючи при цьому незмінними D та U_{pp} (див. відповідні фотографії на Рис.3.6). Як видно з Рис.3.6 та 3.7, ширина потенціальної ями, у якій утримуються наночастинок, зі зменшення частоти спочатку суттєво зростає й після досягнення частотою 60 кГц залишається незмінною до самої низької частоти 17,4 кГц, яку ми могли використовувати під час експериментів. Відзначимо, що зменшення частоти призводить до такого ж результату, як й збільшення імпульсної напруги при фіксованій частоті. Але є й відмінність. При високій частоті (200 кГц) потенціальна яма заповнюється повністю (по всій висоті) протягом декількох хвилин. При низькій частоті (20 кГц) цей процес відбувається значно повільніше. При цьому електроди швидко вкриваються полімерною плівкою, починаються пробої цієї плівки, розряд стає нестійким, тому наночастинок швидко висипаються з потенціальної ями ще до її заповнення.

Зафіксуємо величину коефіцієнта заповнення та виміряємо залежність мінімальної напруги підтримання розряду від частоти. Результати цього експерименту наведено на Рис.3.8. При частотах до 30 кГц мінімальна напруга трохи перевищує 760 В. Але при більш високих частотах мінімальна напруга збільшується практично лінійно з частотою.

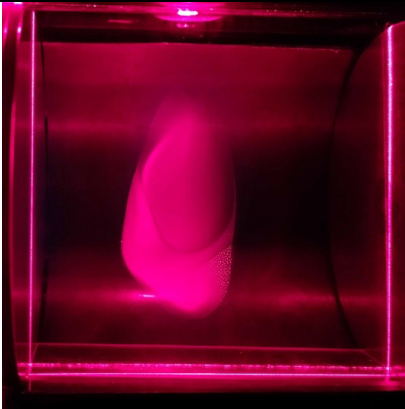
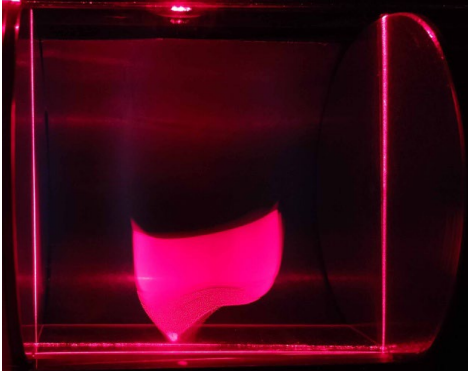
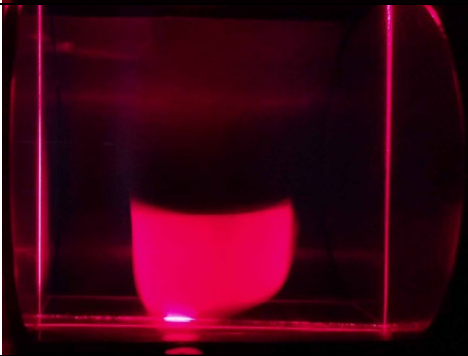
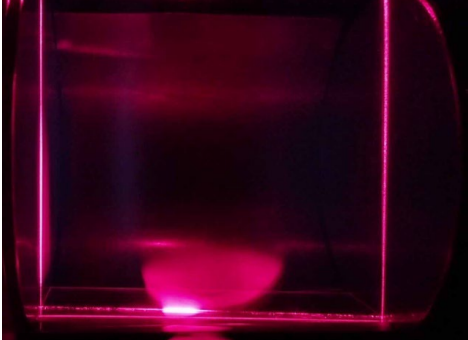
200 кГц		
100 кГц		
50 кГц		
17,4 кГц		

Рис.3.6. Фотографії хмари наночастинок в імпульсному розряді при коефіцієнті заповнення 50%, імпульсній напрузі 820 В для різних значень частоти.

Для підтримання стабільного горіння розряду необхідно, щоб у катодному шарі розвивалися електронні лавини. Для цього, по-перше, падіння напруги на катодному шарі має бути достатньо високим, щоб електрони могли енергії для іонізації. По-друге, кожна лавина в шарі розпочинається з електронів, які вивільнені з поверхні катоду завдяки іон-електронній емісії. Це означає, що другою умовою є бомбардування поверхні катоду позитивними іонами. Найбільша концентрація позитивних іонів знаходиться біля межі катодного шару в негативному світінні [46], в області слабого електричного поля.

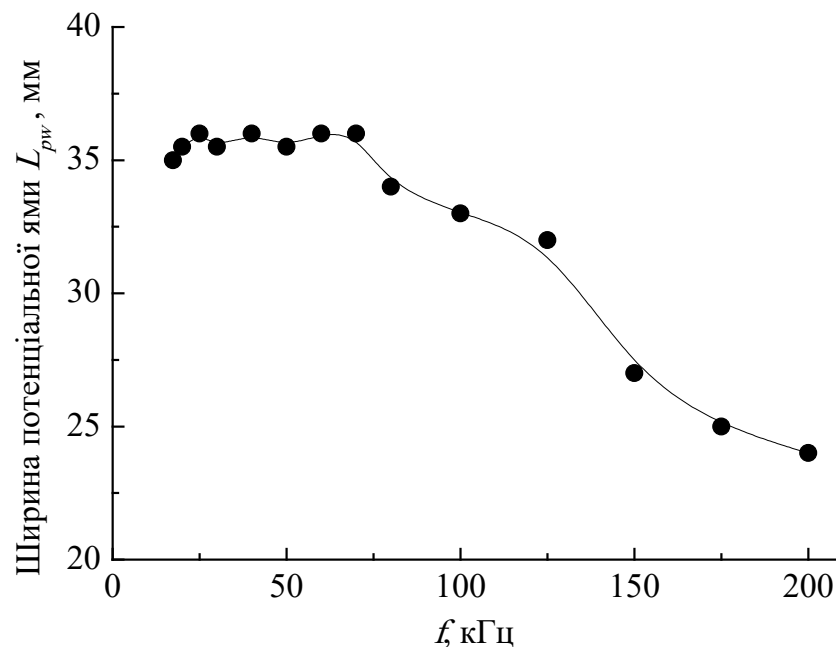


Рис.3.7. Залежність ширини потенціальної ями, в якій утримуються наночастинки, від частоти при величині коефіцієнта заповнення 50%, імпульсній напрузі 820 В.

У розряді постійного струму або в імпульсному розряді з низькою частотою позитивні іони мають достатньо часу, щоб пройти крізь область слабого електричного поля у негативному світінні, перетнути катодний шар й досягти поверхні катоду. Але при збільшенні частоти лише невелика частка позитивних іонів, що народилися в катодному шарі, встигає перетнути цей

шар й вивільнити з поверхні катоду електрони. Тому для підтримання розряду з більш високою частотою необхідно збільшувати величину імпульсної напруги.

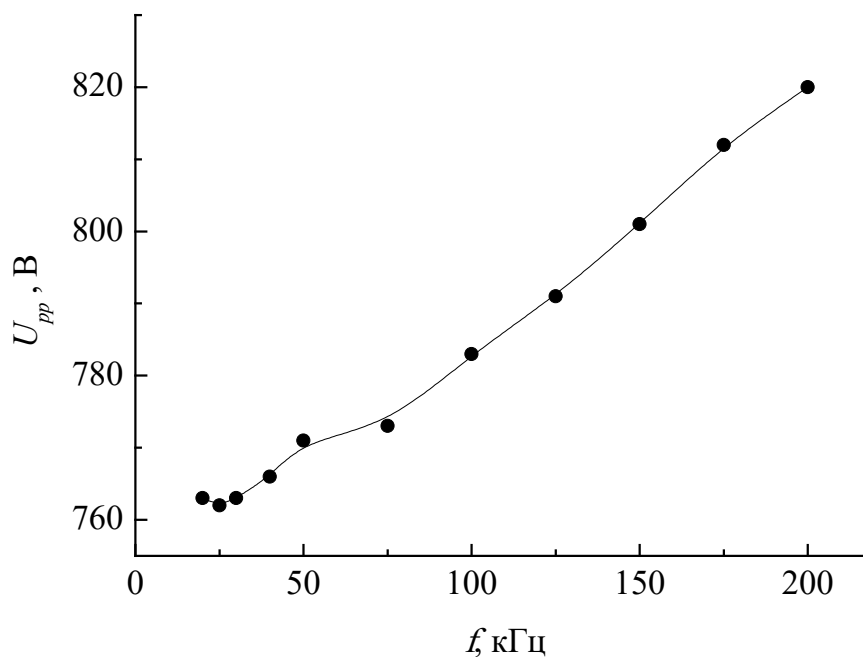


Рис.3.8. Залежність мінімальної напруги підтримання розряду від частоти при величині коефіцієнта заповнення 50%.

Під час проведення експериментів наночастинки, що утворилися в плазмі, збиралися на металевий зразок та на сітки для трансмісійного електронного мікроскопа (ТЕМ) для подальшого аналізу. Фотографії наночастинок, отримані за допомогою ТЕМ мікроскопа, наведені на Рис.3.9. З цих фотографій видно, що у біполярному імпульсному розряді утворюються наночастинки з діаметром приблизно 20–50 нм. Ці наночастинки утворюються у верхній частині хмари й з часом поступово злипаються у ланцюжки та конгломерати. Ці конгломерати з наночастинок спускаються нижче у хмарі й продовжують злипатися з іншими ланцюжками та зростати за розміром. При досягненні достатньо великого розміру

конгломерати з наночастинок активно розсіюють лазерне світло, а потім й стають видимими навіть за допомогою оптичного мікроскопа.

На наведених фотографіях практично не видно окремих наночастинок, що лежать на сітці, не контактуючи з іншими наночастинками. Зазвичай вони утворюють ланцюжки принаймні з десятків наночастинок, а величина ажурних конгломератів перевищує одиниці та десятки мікрометрів. Вони можуть бути такими великими, що не вміщаються у поле огляду ТЕМ мікроскопу навіть при найменшому збільшенні у 3000 разів. Завдяки великим розмірам конгломерати можуть захоплювати більше вільних електронів з плазми й набувати значного негативного заряду. Разом з тим, внаслідок ажурної будови вони мають низьку масу, що у поєднанні з високим негативним зарядом дозволяє їм утримуватись в плазмі й бути видимими навіть неозброєним оком.

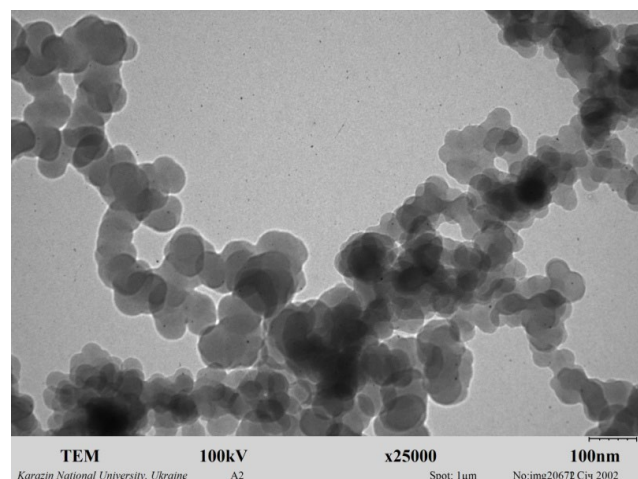
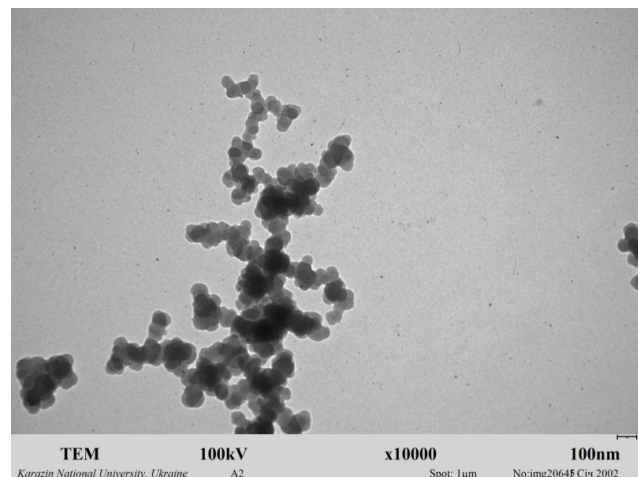
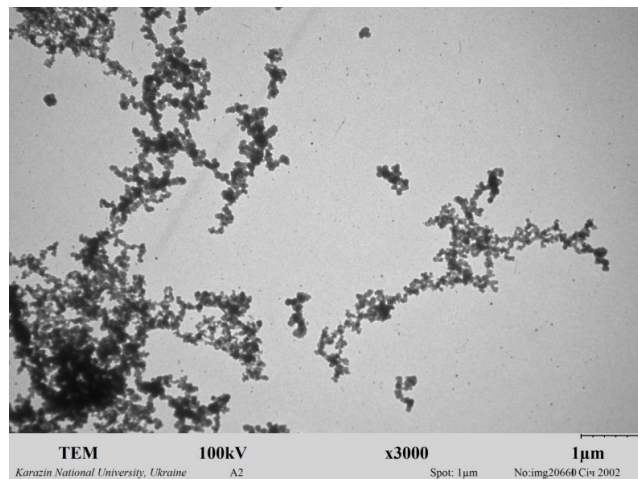


Рис.3.9. Фотографії наночастинок, отримані за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа. Наночастинки осаджені при частоті 200 кГц, тиску ацетилену 0,14 Торр, коефіцієнті заповнення 30% та імпульсній напрузі 1154 В.

ВИСНОВКИ

У цій роботі досліджено умови формування та утримання наночастинок у біполярному імпульсному розряді при тиску ацетилену 0,14 Торр. З'ясовано вплив величин імпульсної напруги, частоти та коефіцієнту заповнення на форму та розміри потенціальної ями, в якій й утримуються наночастинок. При напрузі, близькій до мінімальної напруги підтримання розряду, плазмове світіння складається з двох негативних світінь, що перекриваються, й має вигляд деформованого еліпсоїда. З часом утворюється хмара наночастинок, форма якої близька до форми розрядного світіння. Саме в цій області існує потенціальна яма для негативно заряджених наночастинок. Ці наночастинок утримуються від падіння на стінку трубки амбіполярним електричним полем. Накопичення наночастинок та збільшення їхніх розмірів призводить до зменшення його величини. Від хмари наночастинок з часом простягається відросток з більш важкими наночастинками, які частково випадають на стінку трубки, але більша частина з них над поверхнею трубки розвертаються й повертаються назад у хмару.

При підвищенні імпульсної напруги зменшуються товщини катодних шарів біля кожного з електродів. Це призводить до того, що два негативних світіння розходяться, що значно розширює потенціальну яму та змінює форму хмари наночастинок, що утримуються в ній.

При фіксованій потужності імпульсного генератора збільшення коефіцієнту заповнення призводить до зростання імпульсна напруга та ширини потенціальної ями з наночастинками. Після досягнення їхніх максимумів приблизно при $D = 50 \%$ подальше підвищення коефіцієнту заповнення імпульсна напруга та ширина потенціальної ями зменшуються.

При фіксованих значеннях D та U_{pp} ширина потенціальної ями з наночастинками, що утримуються у ній, при збільшенні частоти від 17,4 кГц

спочатку залишається незмінною до 60 кГц, а потім суттєво зменшується при подальшому збільшенні частоти до 200 кГц.

При фіксованій величині коефіцієнта заповнення мінімальна напруга підтримання розряду в діапазоні від 17,4 кГц до 30 кГц залишається практично незмінною, але при подальшому збільшенні частоти мінімальна напруга лінійно зростає з частотою.

За допомогою трансмісійного електронного мікроскопа з'ясовано, що у біполярному імпульсному розряді спочатку формуються наночастинки з діаметром приблизно 20–50 нм. Ці наночастинки утворюються у верхній частині хмари й внаслідок малих розмірів та низької концентрації слабо розсіюють лазерне випромінювання. Вони поступово злипаються у ланцюжки принаймні з десятків наночастинок, а потім формують більш складні ажурні конгломерати, величина яких перевищує одиниці та десятки мікрометрів. Ці великі конгломерати мають доволі низьку масу, але завдяки значним розмірам захоплюють багато вільних електронів з плазми, тобто набувають високого негативного заряду. Це дозволяє ним утримуватись в плазмі навіть коли вони стають видимими неозброєним оком.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. P. Bradu. L'Univers des Plasmas. Flammarion, 1999. 1
2. N. F. Ness. Observed properties of the interplanetary plasma. Annu. Rev. Astron. Astrophys., 6:79, 1968.
3. I. Langmuir. Positive ion currents from the positive column of mercury arcs. Science, 58:290, 1923.
4. I. Langmuir. The interaction of electron and positive ion space charges in cathode sheaths. Phys. Rev., 33:954, 1929.
5. L. Tonks and I. Langmuir. Oscillations in ionized gases. Phys. Rev., 33:195, 1929.
6. V. A. Nemchinsky and W. S. Severance. What we know and what we do not know about plasma arc cutting. J. Phys. D: Appl. Phys, 39:R423, 2006.
7. M. Vandamme, E. Robert, S. Pesnel, E. Barbosa, S. Dozias, J. Sobilo, S. Lerondel, A. Le Pape, and J.-M. Pouvesle. Antitumor Effect of Plasma Treatment on U87 Glioma Xenografts: Preliminary Results. Plasma Process. Polym., 7:264, 2010.
8. P. K. Shukla and A. A. Mamun. Introduction to Dusty Plasma Physics. IOP Publishing, Bristol, 2002.
9. C. K. Goertz and G. E. Morfill. A model for the formation of spokes in Saturn's ring. Icarus, 53:219, 1983.
10. C. J. Mitchell, M. Hor'anyi, O. Havnes, and C. C. Porco. Saturn's spokes: Lost and found. Science, 311:1587, 2006.
11. J. R. Hill and D. A. Mendis. On the braids and spokes in Saturn's ring system. Earth, Moon, and Planets, 24:431, 1981.
12. B. A. Smith, L. Soderblom, R. Beebe, J. Boyce, G. Briggs, A. Bunker, S. A. Collins, C. J. Hansen, T. V. Johnson, J. L. Mitchell, R. J. Terrile, M. Carr, A. F. Cook II, J. Cuzzi, J. B. Pollack, G. E. Danielson, A. Ingersoll, M. E. Davies, G. E. Hunt, H. Masursky, E. Shoemaker, D. Morrison, T. Owen, C. Sagan, J. Veverka, R. Strom, and V. E. Suomi. Encounter with Saturn: Voyager 1

- imaging science results. *Science*, 212:163, 2012.
13. E. Grun, G. E. Morfill, R. J. Terrile, T. V. Johnson, and G. Schwehm. The evolution of spokes in Saturn's B ring. *Icarus*, 54:227, 1983.
 14. I. Langmuir, C. G. Found, and A. F. Dittmer. A new type of electric discharge: the streamer discharge. *Science*, 60:392, 1924.
 15. Praveesuda Michael, Yuen Ting Lam, Elysse C. Filipe, Richard P. Tan, Alex H. P. Chan, Bob S. L. Lee, Nicolas Feng, Juichien Hung, Thomas R. Cox, Miguel Santos, Steven G. Wise plasma polymerized nanoparticles effectively deliver dual siRNA and drug therapy in vivo // *Scientific Reports*. - 2020. – 12836
 16. A. C. Breslin and K. G. Emeleus. The distinction between negative ions and charged dust in plasmas. *Int. J. Electron.*, 31:189, 1971.
 17. K. G. Emeleus and A. C. Breslin. Note on dust in positive columns. *Int. J. Electron.*, 30:273, 1971.
 18. T. C. Anestos and C. D. Hendricks. Injection of small macroscopic particles into plasmas as a diagnostic technique. *J. Appl. Phys.*, 43:1176, 1974.
 19. G. S. Selwyn, J. E. Heidenreich, and K. L. Haller. Particle trapping phenomena in radio frequency plasmas. *Appl. Phys. Lett.*, 57:1876, 1990.
 20. G. S. Selwyn, J. Singh, and R. S. Bennett. In situ laser diagnostic studies of plasma generated particulate contamination. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 7:2758, 1989
 21. G. S. Selwyn. Optical characterization of particle traps. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 3:340, 1994.
 22. A. Bouchoule, A. Plain, L. Boufendi, J. Ph. Blondeau, and C. Laure. Particle generation and behavior in a silane-argon low-pressure discharge under continuous or pulsed radio-frequency excitation. *J. Appl. Phys.*, 70:1991
 23. K. Narihara, K. Toi, Y. Hamada, K. Yamauchi, K. Adachi, I. Yamada, K. N. Sato, K. Kawahata, A. Nishizawa, S. Ohdachi, K. Sato, T. Seki, T. Watari, Hagop Tawidian J. Xu, A. Ejiri, S. Hirokura, K. Ida, Y. Kawasumi, and M. Kojima. Observation of dust particles by a laser scattering method in the JIPPT-IIU tokamak. *Nucl. Fusion*, 37:1177, 1997.
 24. J. Winter. Dust in fusion devices - experimental evidence, possible sources and

- consequences. *Plasma Phys. Control. Fusion*, 40:1201, 1998.
25. V. N. Tsytovich and J. Winter. On the role of dust in fusion devices. *Phys. Usp.*, 41:815, 1998.
 26. J. Winter, V. E. Fortov, and A. P. Nefedov. Radioactive dust levitation and its consequences for fusion devices. *J. Nucl. Mater.*, 290-293:509, 2001.
 27. J. D. Martin, M. Coppins, and G. F. Counsell. Motion and lifetime of dust grains in a tokamak plasma. *J. Nucl. Mater.*, 337-339:114, 2005.
 28. C. Castaldo, S. Ratynskaia, V. Pericoli, U. de Angelis, K. Rypdal, L. Pieroni, E. Giovannozzi, G. Maddaluno, C. Marmolino, A. Ruffoloni, A. Tuccillo, M. Kretschmer, and G. E. Morfill. Diagnostics of fast dust particles in tokamak edge plasmas. *Nucl. Fusion*, 47:L5, 2007.
 29. P. Roca i Cabarrocas, R. Cariou, and M. Labrune. Low temperature plasma
 30. N. Reinke and D. Gonzalez. TEXUS - DLR, 2009. URL http://www.dlr.de/rd/desktopdefault.aspx/tabid-2282/3421_read-5228/.
 31. G. E. Morfill, H. M. Thomas, U. Konopka, H. Rothermel, M. Zuzic, A. Ivlev, and J. Goree. Condensed Plasmas under Microgravity. *Phys. Rev. Lett.*, 83:1598, 1999. 5, 23 124
 32. M. Mikikian, L. Boufendi, A. Bouchoule, H. M. Thomas, G. E. Morfill, A. P. Nefedov, V. E. Fortov, and the PKE-Nefedov Team. Formation and behavior of dust particle clouds in a radio-frequency discharge: results in the laboratory and under microgravity conditions. *New J. Phys.*, 5:19, 2003. 5, 6, 23, 25
 33. H. M. Thomas, G. E. Morfill, V. E. Fortov, A. V. Ivlev, V. I. Molotkov, A. M. Lipaev, T. Hagl, H. Rothermel, S. A. Khrapak, R. K. Sutterlin, M. Rubin-Zuzic, O. F. Petrov, V. I. Tokarev, and S. K. Krikalev. Complex plasma laboratory PK-3 plus on the International Space Station. *New. J. Phys.*, 10:033036, 2008.
 34. M. H. Thoma, H. H'ofner, M. Kretschmer, S. Ratynskaia, G. E. Morfill, A. Usachev, A. Zobnin, O. Petrov, and V. Fortov. Parabolic flight experiments with PK-4. *Microgravity Sci. Technol.*, 18:47, 2006.

35. Watanabe T and Fujiwara K 2004 Nucleation and growth of oxide nanoparticles prepared by induction thermal plasmas Chem. Eng. Comm. 191 pp.1343–61
36. Tanaka Y, Guo W, Kodama N, Uesugi Y, Ishijima T, Watanabe S and Nakamura K 2013 A novel approach for large amount synthesis of TiO₂ nanopowder using modulated induction thermal plasmas with time-controlled feeding of feedstock. Proc. 21st Int. Symp. Plasma Chem. ISPC-21, 52, Cairns, Australia
37. Kodama N, Kita K, Tanaka Y, Uesugi Y, Ishijima T, Watanabe S, and Nakamura K 2014 A method for large-scale synthesis of Al-doped TiO₂ nanopowder using pulsemodulated induction thermal plasmas with time-controlled feedstock feeding. J. Phys. D: Appl. Phys. 47 195304
38. Kim K S, Kingston C T, Hydna A, Jakubinek M B, Guan J, Plunkett M, and Simard B 2014 Hydrogen-catalyzed, pilot-scale production of small-diameter boron nitride nanotubes and their macroscopic assemblies. ACS Nano 8 pp.6211-20
39. Mavie F, Rat V, Bienia M, Lejeune M, and Coudert J F 2017 Suspension and precursor solution plasma spraying by means of synchronous injection in a pulsed arc plasma. Surf. Coatings Technol. 318 pp.18-27
40. Kodama N, Kita K, Ishisaka Y, Tanaka Y, Uesugi Y, Ishijima T, Sueyasu S, and Nakamura K 2016 Fundamental study of Ti feedstock evaporation and precursor formation process in inductively coupled thermal plasmas during TiO₂ nanopowder synthesis. J Phys. D: Appl. Phys. 49 305501
41. Miguel Jimenez-Redondo, Isabel Tanarro, Ramon J. Pelaez, Lidia Díaz-Perez, and Víctor J. Herrero Ionic Polymerization in Cold Plasmas of Acetylene with Ar and He // The Journal of Physical Chemistry. - 2019. - № Instituto de Estructura de la Materia (IEM-CSIC) Serrano 121-123, 28006 Madrid, Spain

42. Miguel Santos, Bryce Reeves Praveesuda Michael Richard Tan, Steven G. Wise, Marcela M.M. Bilek Substrate geometry modulates self-assembly and collection of plasma polymerized nanoparticles // *Communications Physics*. – 2019
43. Marisol Ji, Andrea Jagodar, Eva Kovacevic, Lazhar Benyahia, Fabienne Poncin-Epaillard Characterization of functionalized coatings prepared from pulsed plasma polymerization // *Chemistry and Physics*, Elsevier, 2021, 267, pp.124621
44. I.B. Denysenko, E. von Wahl S. Labidi, M. Mikikian, H. Kersten, T. Gibert, E. Kovačević and N.A. Azarenkov Modeling of argon-acetylene dusty plasma // 1) School of Physics and Technology, V. N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine 2) Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Universität Kiel, Kiel, Germany 3) GREMI, UMR7344 CNRS/Université d'Orléans, F-45067 Orléans, France
45. E. Kovačević, J. Berndt, I. Stefanović, H.-W. Becker, C. Godde, Th. Strunskus, J. Winter, and L. Boufendi. Formation and material analysis of plasma polymerized carbon nitride nanoparticles. // *Journal of Applied Physics*, 2009, Vol.105, p. 104910.
46. L. D. Tsendin. Nonlocal electron kinetics in gas-discharge plasma. // *Physics-Uspekhi*, 2010, Vol. 53, p. 133–157