

## Влияние размера наночастиц на свойства емкостного высокочастотного разряда

И. В. Швейгерт<sup>1)</sup>, Ф. М. Питерс<sup>+2)</sup>

Институт теоретической и прикладной механики им. С.А.Христиановича Сибирского отд. РАН  
630090 Новосибирск, Россия

<sup>+</sup> Университет г. Антверпен, В-2020 Антверпен, Бельгия

Поступила в редакцию 3 сентября 2007 г.

Свойства емкостного ВЧ разряда с растущими наночастицами исследуются с использованием кинетического моделирования методом PIC-MCC. Показано, что на начальной стадии роста наночастицы располагаются на границе приэлектродного слоя и квазинейтральной плазмы, где скорость ионизации электронным ударом имеет максимальное значение. В начале формирования частиц параметры плазмы резко меняются, и при некотором критическом размере частиц наблюдается переход между емкостной и объемной модами горения разряда. При дальнейшем росте пылевых частиц их распределение по разряду становится более однородным, и установившиеся параметры газоразрядной плазмы практически не меняются.

PACS: 52.27.Lw

Особенности горения емкостного разряда 13.56 МГц в смеси ацетилена и аргона интенсивно исследовались в ряде экспериментов в Бохуме (см., например, [1, 2]). В объеме реактора вследствие газофазных реакций, стимулированных плазмой, наблюдалось образование и рост углеводородных частиц. Наночастицы, достигнув критического размера, падали на нижний электрод, благодаря гравитации. Затем снова начиналось формирование частиц в объеме разряда, и цикл повторялся. Процесс роста и исчезновения углеводородных частиц в эксперименте [1, 2] сопровождался периодическими изменениями всех характеристик газоразрядной плазмы. Одно из наиболее интересных экспериментальных наблюдений свидетельствует о том, что только на начальной стадии роста наночастиц свойства разряда резко меняются. Уменьшается напряжение на разряде, падает плотность электронов и ионов, и качественно меняется профиль свечения плазмы. Интересно отметить, что при дальнейшем росте частиц параметры плазмы слабо меняются до тех пор, пока силы гравитации не вытолкнут заряженные частицы на поверхность нижнего электрода.

Ранее численное и экспериментальное исследование высокочастотного (ВЧ) емкостного разряда в чистом и запыленном аргоне проводилось в работе [3]. Двухэлектронная гидродинамическая модель исполь-

зовалась для численного моделирования влияния 50 нм пылевых частиц на горения разряда. Частота потерь электронов на поверхности пылевых частиц бралась из двухмерных дополнительных расчетов разряда постоянного тока с использованием метода PIC-MCC (метод частиц в ячейках с розыгрышем столкновений методом Монте-Карло) [4]. Переход между емкостной и резистивной модами горения разряда в чистом силане наблюдался при образовании пылевых частиц в эксперименте [5] и в численных расчетах [6]. В работе [7] для условия экспериментов [1, 2] исследовалось поглощение мощности разряда и распределение интенсивности излучения с использованием аналитического подхода для описания разряда. Отметим, что профиль пылевых частиц и ширина приэлектродного слоя в работе [7] задавались постоянными.

В данной работе с использованием кинетического моделирования исследуется поведение высокочастотного емкостного разряда с подвижным распределением наночастиц различного радиуса. Рассмотрен сценарий перехода между различными модами горения разряда, а также влияние распределения частиц на характеристики разряда. Целью наших расчетов является получение самосогласованных характеристик разряда в зависимости от радиуса частиц и сравнение с экспериментальными данными, полученными в работах [1, 2].

**1. Модель емкостного ВЧ разряда с заряженными частицами.** Физическая модель газоразрядной плазмы с заряженными частицами осно-

<sup>1)</sup> e-mail: ischweig@itam.nsc.ru

<sup>2)</sup> F.M. Peeters.

выводятся на кинетическом описании движения электронов, ионов и их взаимодействия с заряженными наночастицами. Функции распределения по энергиям для электронов  $f_e(t, x, \mathbf{v})$  и ионов  $f_i(t, x, \mathbf{v})$  (трехмерные по скорости и одномерные по пространству) находятся из уравнений Больцмана

$$\frac{\partial f_e}{\partial t} + \mathbf{v}_e \frac{\partial f_e}{\partial x} - \frac{e\mathbf{E}}{m_e} \frac{\partial f_e}{\partial \mathbf{v}_e} = J_e, \quad n_e = \int f_e d\mathbf{v}_e, \quad (1)$$

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \mathbf{v}_i \frac{\partial f_i}{\partial x} + \frac{e\mathbf{E}}{m_i} \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{v}_i} = J_i, \quad n_i = \int f_i d\mathbf{v}_i, \quad (2)$$

где  $v_e, v_i, n_e, n_i, m_e, m_i$  – скорости, концентрации и массы электронов и ионов, соответственно,  $E$  – напряженность электрического поля,  $J_e, J_i$  – интегралы столкновений для электронов и ионов, которые включают упругие и неупругие столкновения с атомами окружающего газа и с заряженными пылевыми частицами. Распределение концентрации пылевых частиц  $n_d$  описывается уравнением переноса в диффузионно-дрейфовом приближении [6]:

$$\frac{\partial n_d}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial D_d n_d}{\partial x} - \mu_d E n_d \right), \quad (3)$$

где  $D_d$  и  $\mu_d$  – коэффициенты диффузии и подвижности заряженных наночастиц, в которых учитываются электростатические силы и силы, действующие на наночастицу со стороны ионного потока (ионная тяга). Распределение электрического потенциала  $\phi$  находится из уравнения Пуассона

$$\Delta \phi = 4\pi e(n_e - n_i + n), \quad E = -\partial \phi / \partial x, \quad (4)$$

где  $n(x) = Zn_d(x)$  – заряд наночастиц. Потенциал поверхности частицы задается таким образом, чтобы потоки электронов и ионов на поверхность частицы, рассчитанные при решении уравнений (1) и (2) были равны. ВЧ разряд рассчитывается в чистом аргоне с сечениями электронного рассеяния из работ [8, 9]. Основным процессом рассеяния ионов является резонансная перезарядка. Сечения поглощения пылевой частицей электронов  $\sigma_{ed}$  и ионов  $\sigma_{id}$  зависят от радиуса частицы  $r_d$  и от величины поверхностного потенциала частицы  $\phi_d$ , измеряемого в энергиях электронов/ионов  $\sigma_{ed} = \pi r_d^2 (1 + \phi_d / \epsilon_e)$ ,  $\sigma_{id} = \pi r_d^2 (1 - \phi_d / \epsilon_e)$ , где  $\epsilon_e, \epsilon_i$  – энергии электрона и иона, соответственно. Начальное распределение пылевых частиц задается выражением  $n_d(x) = n_{d,\max} \sin(\pi x / d)$ ,  $l_s < x < d - l_s$ , и  $n_d(x) = 0$ ,  $x < l_s$ ,  $x > d - l_s$ , где  $n_{d,\max} = 10^7 \text{ см}^{-3}$  и  $l_s$  – ширина приэлектродного слоя.

Таким образом, следующие основные изменения внесены в кинетическую модель разряда для учета присутствия заряженных частиц: а) интегралы

столкновений в уравнениях (1) и (2) теперь включают потерю электронов и ионов на поверхности частиц, потенциал которых зависит от координаты и радиуса частиц; б) электрическое поле рассчитывается теперь с учетом концентрации электронов, ионов, а также заряда пылевых частиц.

**2. Ионная тяга.** Мы рассчитали силу, действующую в потоке положительно заряженных ионов  $\text{Ar}^+$  на отрицательно заряженную частицу  $F_{\text{drag}}$  для различных радиусов и потенциалов поверхности, используя метод, предложенный в работах [10, 11]. Отметим, что расстояние между частицами равняется примерно 100 мкм, и при расчете силы  $F_{\text{drag}}$  конечная плотность частиц должна быть принята во внимание. Рассмотрим движение положительно заряженных ионов в слабом внешнем электрическом поле через гексагональную решетку отрицательно заряженных частиц. В данной модели функция распределения ионов по энергиям описывается уравнением [12]

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \mathbf{v}_i \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{r}} - \frac{e\nabla \phi_E}{m_i} \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{v}_i} = \quad (5)$$

$$= \int d\mathbf{v}'_i \nu(|\mathbf{v}_i - \mathbf{v}'_i|) (f_g(\mathbf{v}_i) f_i(\mathbf{v}'_i) - f_g(\mathbf{v}'_i) f_i(\mathbf{v}_i)),$$

где  $\nu(v_i) = v_i \sigma(v_i) N$  – частота резонансной перезарядки ионов с нейтральными атомами с сечением  $\sigma$ ,  $N$  – плотность газа,  $\phi_E = \phi_0 + \phi$ , где  $\phi_0, \phi$  – электрический потенциал невозмущенной плазмы и потенциал пылевой частицы, соответственно. Нейтральные атомы и ионы после резонансной перезарядки имеют максвелловское распределение по скоростям  $f_i(\mathbf{v}_i) = (m/2\pi T)^{3/2} \exp(-m_i v_i^2 / 2T)$ , где  $T$  – температура газа. Предполагается, что внешнее поле имеет только  $z$ -компоненту и  $\phi_0 = -zE$ , поэтому удобно использовать цилиндрические координаты  $\mathbf{r} = (\rho, z)$ . Граничные условия для уравнения задаются вверх по потоку и вниз по потоку далеко от частицы, где ионный поток считается невозмущенным и  $f_i(|z| \rightarrow \infty, \mathbf{v}) = f_0(\mathbf{v})$ . Уравнение (5) решается методом Монте-Карло. Сила  $F_{\text{drag}}$  рассчитывается при интегрировании кулоновского взаимодействия иона с заряженной частицей вдоль траектории иона с последующим суммированием по всем траекториям ионов. Предполагается, что положительный ион и отрицательно заряженная частица взаимодействуют посредством экранированного кулоновского потенциала  $V(r) = (Ze^2/r) \exp(-r/\lambda_D)$ , где  $\lambda_D$  – дебаевский радиус экранирования. Ионная тяга была рассчитана также по формуле Барнеса [13] с электронным радиусом дебаевского экранирования. Оказалось, что для условий экспериментов [1, 2] при достаточно малом

давлении газа 70 мТорр, силы  $F_{drag}$ , полученные при решении уравнения (5) и по формуле Барнеса [13], примерно равны в пределах статистической ошибки (15%).

**3. Результаты расчетов.** Моделирование симметричного 13.56 МГц разряда с наночастицами проводилось с использованием метода PIC-MCC для условий экспериментов [1, 2]. Кинетические уравнения для электронов (1) и ионов (2), уравнения переноса для пылевых частиц (3) и уравнение Пуассона (4) решаются самосогласованно. В данной модели формирование и рост частиц вследствие газофазных реакций не рассматриваются, поэтому в расчетах радиус частиц задается постоянным. Согласно данным эксперимента, в расчете все частицы имеют одинаковый радиус. Расстояние между электродами  $d = 7$  см, давление газа  $P = 70$  мТорр  $r_d = (10 \div 90)$  нм. В эксперименте [1, 2] напряжение на разряде  $U_0$  падает от 182 до 85 В при увеличении радиуса  $r_d$  от 0 до 90 нм. В расчетах мы выбираем  $U_0 = 182$  В для случая без частиц,  $U_0 = 158$  В для 10 нм частиц,  $U_0 = 148$  В для 15 нм,  $U_0 = 139$  В для 20 нм,  $U_0 = 120$  В для 30 нм,  $U_0 = 100$  В для 45 нм,  $U_0 = 90$  В для 60 нм,  $U_0 = 87$  В для 75 нм,  $U_0 = 85$  В для 90 нм. Приложенное напряжение меняется по закону  $U(d, t) = U_0 \cos(\omega t)$ .

На начальной стадии роста частиц, когда их радиус (заряд) невелик, частицы собираются на границе приэлектродного слоя и квазинейтральной плазмы. На рис.1а распределение плотности электронов, ионов и заряда пылевых частиц показаны для  $U_0 = 120$  В и  $r_d = 30$  нм. Из рисунка видно, что концентрация частиц имеет максимальное значение вблизи электродов и нулевое значение в центре разряда. Плотность ионов в приэлектродной области значительно больше плотности электронов, но наночастицы имеют отрицательный заряд по всему разрядному промежутку. Концентрация плазмы существенно меняется по разрядному промежутку, так же как и функции распределения электронов и ионов по энергиям, поэтому потенциал поверхности наночастиц меняется в зависимости от координаты. Отметим, что потенциал поверхности пылевых частиц рассчитывается самосогласованно вместе с параметрами разряда. Потоки электронов и ионов на поверхность наночастиц, рассчитанные при решении уравнений (1) и (2), определяют локальный потенциал поверхности наночастиц. На рис.1b показано распределение потоков электронов и ионов на поверхность частиц с радиусом 30 нм. На рисунке видны статистические флуктуации потока электронов и ионов, несмотря на усреднение величин по сотням ВЧ периодов разряда. Разница между

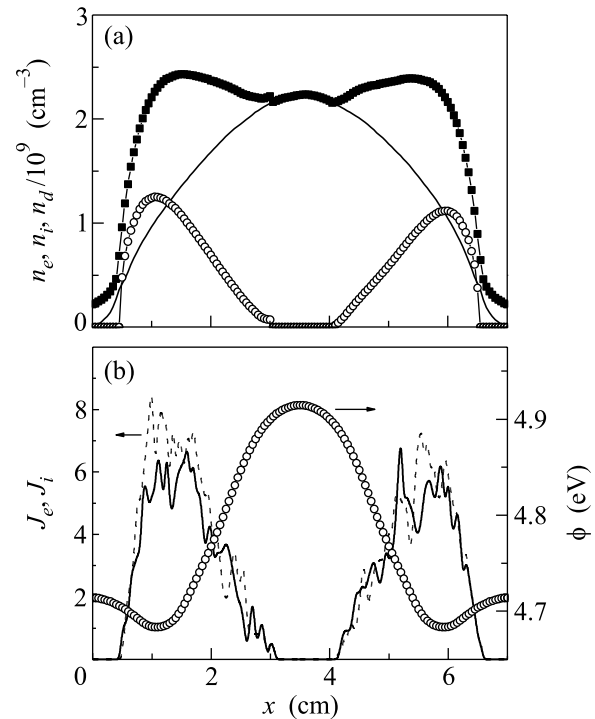


Рис.1. Распределение ионов (квадраты), электронов (сплошная линия), заряда наночастиц (кружки) (а) и распределение потоков электронов (пунктирная линия), ионов (сплошная линия) на поверхность пылевых частиц и потенциал поверхности наночастицы (кружки) (b) в зависимости от координат

токами электронов и ионов используется для выбора нового значения потенциала в процессе счета. Видно, что потенциал поверхности частиц  $\phi_d$  уменьшается вблизи границы приэлектродного слоя с плазмой, так как концентрация электронов быстро уменьшается по направлению к электроду. Концентрация ионов больше, чем концентрация электронов в области размещения наночастиц, и поверхностный потенциал изменяется для того, чтобы сбалансировать электронный и ионный потоки на поверхность частиц. Как видно из рис.1b, минимальное значение потенциала поверхности соответствует максимальной разнице концентраций электронов и ионов.

С увеличением размеров частиц в разряде меняются параметры плазмы. На рис.2 усредненная по периоду разряда концентрация плазмы и энергия электронов в центре разряда показаны как функции радиуса частиц. Вставка на рис.2 показывает изменение ширины электродного слоя в зависимости от радиуса частиц. Отметим, что на начальном этапе роста частиц концентрация плазмы быстро падает при увеличении радиуса частиц до 30 нм. В то же самое время средняя энергия частиц увеличивается от 2.5

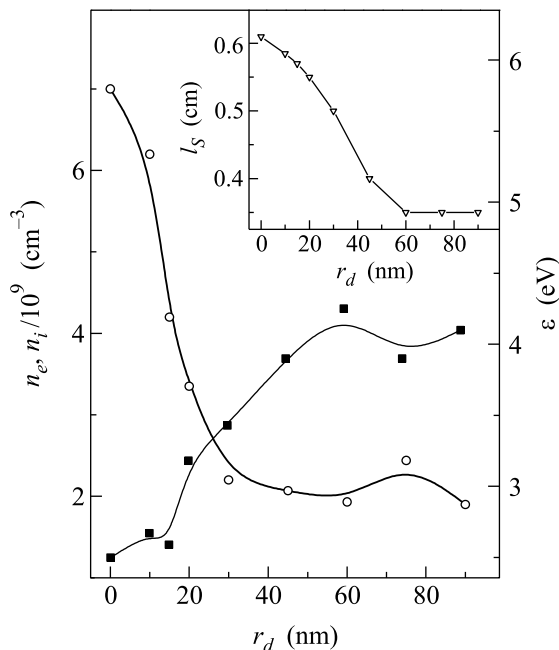


Рис.2. Усредненная по периоду разряда концентрация электронов (кружки) и средняя энергия электронов (квадраты) в центре разряда, а также длина приэлектродного слоя (на вставке) в зависимости от радиуса наночастиц

до 4 эВ при изменении радиуса частиц от 0 до 45 нм. При дальнейшем увеличении размера наночастиц все параметры плазмы меняются слабо, то есть горение разряда стабилизируется. В диапазоне размера частиц 30–40 нм происходит переход между емкостной и объемной модами горения разряда. В новой объемной моде плотность плазмы значительно меньше, а средняя энергия электронов выше. Кроме того, ширина приэлектродного слоя уменьшается (см. вставку на рис.2). На рис.3 показано изменение профиля концентрации пылевых частиц с увеличением их радиуса. Частицы маленького размера располагаются на границе приэлектродного слоя с плазмой и имеют узкий профиль концентрации, который уширяется по мере увеличения радиуса частиц. Потенциал поверхности меняется от 3.6 эВ для  $r_d = 10$  нм до 5.75 эВ для  $r_d = 60$  нм. Из рис.3 видно, что ширина приэлектродного слоя уменьшается от 0.5 до 0.35 см при изменении радиуса пылевых частиц от 30 до 45 нм, что соответствует переходу от емкостной моды к объемной моде горения разряда. Особенности горения объемной моды хорошо видны на распределении скорости ионизации. На рис.4 скорость ионизации  $\nu_i$  показана для  $r_d = 10, 20, 45$  и 60 нм. Распределение  $\nu_i$  с двумя пиками соответствует вариантам с пылевыми частицами с радиусами 10 и 20 нм. При

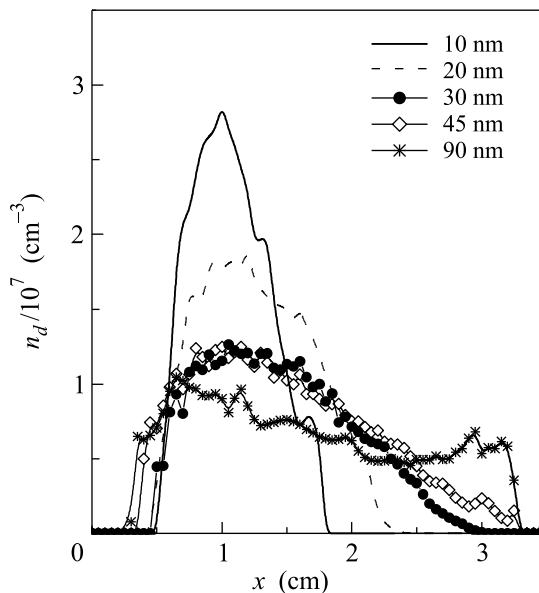


Рис.3. Распределение плотности наночастиц для различных радиусов наночастиц

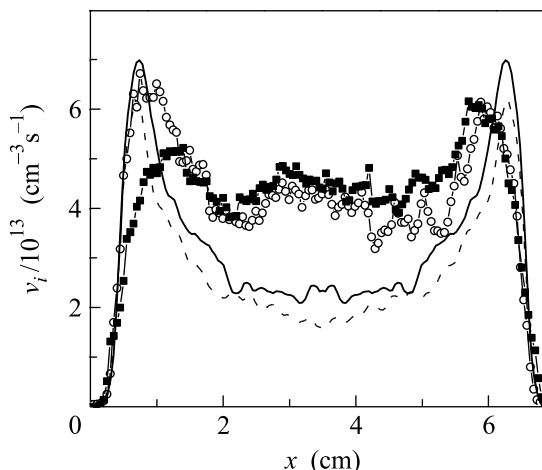


Рис.4. Распределение скорости ионизации для наночастиц различного радиуса: 10 нм (штриховая линия), 20 нм (сплошная линия), 45 нм (кружки) и 60 нм (квадраты)

$r_d > 60$  нм основные ионизационные события происходят в квазинейтральной части разряда. Новая картина ионизации становится понятной из анализа изменения распределения электрического поля. Давайте рассмотрим электрическое поле  $E$  для вариантов с  $r_d = 10, 20, 45$  и 60 нм. Для того, чтобы компенсировать увеличивающиеся потери плазмы на поверхностях с ростом пылевых частиц, электрическое поле увеличивается в квазинейтральной части разряда (см. рис.5а). Одновременно растет средняя энергия электронов (рис.5б), что и обеспечивает увеличение скорости ионизации.

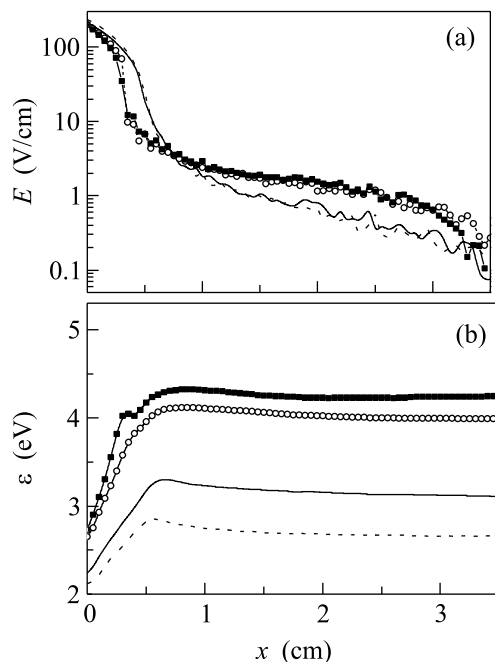


Рис.5. Распределение электрического поля (а) и средней энергии электронов (б) для частиц с радиусами 10, 20, 45 и 60 нм. Обозначения те же, что и на рис.4

В заключение отметим, что предложенная кинетическая модель емкостного разряда с заряженными наночастицами позволила проанализировать взаимное влияние плазмы и наночастиц. Как показали PIC-MCC расчеты немонотонное изменение плотности плазмы, наблюдаемое в эксперименте [1, 2], объясняется влиянием растущих в объеме разряда наночастиц. В разряде без пылевых частиц скорость ионизации имеет максимумы в приэлектродных слоях. На начальной стадии роста маленькие частицы с радиусом до 30 нм собираются вблизи электрода (см. рис.1, 3), где их присутствие эффективно подавляет скорость ионизации за счет поглощения быстрых электронов. При критическом размере частиц

(20–30 нм в эксперименте [1, 2] и 30 нм в PIC-MCC расчетах) разряд переходит из емкостной моды горения в объемную, и максимум ионизации сдвигается к центру разрядного промежутка. Дальнейший рост частиц (до 90 нм) приводит к более однородному распределению наночастиц по разрядному промежутку. Однако теперь в объемной моде растущие частицы слабо влияют на параметры разряда. Данные выводы, сделанные на основании численных расчетов, хорошо согласуются с данными экспериментов (см. рис.12 и 13 в работе [1]).

Данная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ – Фландерс (грант #05-02-19809-МФ<sub>а</sub>).

1. E. Kovacevic, I. Stefanovic, J. Berndt, and J. Winter, *J. Appl. Phys.* **93**, 2924 (2003).
2. I. Stefanovic, E. Kovacevic, J. Berndt, and J. Winter, *NJP* **5**, 39.1–12 (2003).
3. Ph. Belenguer, J. Ph. Blondeau, L. Boufendi et al., *Phys. Rev. A* **46**, 7923 (1992).
4. J. P. Boeuf, *Phys. Rev. A* **46**, 7910 (1992).
5. C. Bohm and J. Perrin, *J. Phys. D* **24**, 865 (1991).
6. J. P. Boeuf and Ph. Belenguer, *J. Appl. Phys.* **71**, 4751 (1992).
7. I. Denysenko, J. Berndt, E. Kovacevic et al., *Phys. of Plasmas* **13**, 073507 (2006).
8. R. Lagushenko and J. Maya, *J. Appl. Phys.*, **55**, 3293 (1984).
9. В. В. Иванов, А. М. Попов, Т. В. Рахимова, *Физика плазмы* **21**, 548 1995.
10. I. V. Schweigert, A. Alexandrov, and F. M. Peeters, *IEEE Trans. on Plasma Science* **32**, 623 (2004).
11. I. V. Schweigert, V. A. Schweigert, and F. M. Peeters, *Phys. of Plasmas* **12**, 113501 (2005).
12. E. W. McDaniel and E. A. Mason, *The mobility and diffusion of ions in gases*, John Wiley and Sons, 1973.
13. M. S. Barnes, J. H. Keller, J. C. Forster et al., *Phys. Rev. Lett.* **68**, 313 (1992).