

04:05

Скорость коагуляции пылевых частиц в низкотемпературной плазме

© М.А. Олеванов, Ю.А. Манкелевич, Т.В. Рахимова

Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына
Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,
119992 Москва, Россия
e-mail: Michael.Olevanov@algodign.com

(Поступило в Редакцию 19 марта 2003 г.)

Проведен теоретический анализ механизмов взаимодействия пылевых частиц в низкотемпературной плазме в приложении к описанию процесса коагуляции. Показано, что учет одного лишь электростатического взаимодействия между макрочастицами не может объяснить экспериментально наблюдаемую картину явления. Для решения проблемы предлагается теоретическая модель взаимодействия пылевых частиц, учитывающая перераспределение ионных потоков вдоль их поверхности, вызванное наличием электростатического поля, создаваемого соседней частицей. На основе предложенной модели произведен аналитический расчет константы скорости коагуляции пылевых частиц. В рамках построений теории впервые было дано объяснение наблюдаемого в экспериментах порогового характера процесса коагуляции и получена оценка критического размера макрочастиц, после достижения которого становится возможным переход от роста частиц посредством осаждения материала из газовой фазы к процессу их коагуляции. Рассмотрен также вопрос о применимости предложенной модели к количественному описанию динамики обсуждаемого явления.

Введение

В последние годы в связи с бурным развитием технологии большое внимание привлекают к себе вопросы, связанные с исследованиями различного рода процессов и объектов, принадлежащих к наномиру. Такие объекты представляют огромный интерес как с точки зрения получения новых материалов, обладающих специальными свойствами (миниатюризации и повышения производительности электронных устройств), так и с точки зрения изучения фундаментальной природы закономерностей, управляющих процессами в переходной области между микро- и макромасштабом.

Одним из примеров системы, в которой происходит активное образование наночастиц, является пылевая плазма. Уже давно известно, что в большинстве промышленных установок, используемых в полупроводниковом производстве, в качестве побочного продукта происходят рождение и рост частиц микронных и субмикронных размеров. Пылевые образования были найдены в установках по плазменному травлению, химическому осаждению из газовой фазы, а также в установках по осаждению методом распыления. Экспериментальные [1–7] и теоретические [8–10] исследования процессов роста частиц ведутся уже в течение продолжительного времени, однако по-настоящему хорошего понимания движущих механизмов этих процессов не достигнуто вплоть до сегодняшнего дня.

Обобщение результатов экспериментов дает следующую картину процесса образования и роста пылевых частиц. Он, как правило, происходит в три этапа: фаза начального роста, фаза коагуляции и фаза насыщения. На первом этапе происходит равномерный рост частиц до размеров ~ 10 nm. Они имеют практически правиль-

ную сферическую форму и узкое распределение по размерам. На стадии коагуляции наблюдается быстрое увеличение скорости роста пылевых частиц, связанное с тем, что резко возрастает вероятность столкновений между самими частицами. Форма и топология поверхности пылинок, образующихся на этой стадии, может быть совершенно различной, как сферической [1,2], так и фрактальной, образованной из связанных цепочек исходных кристаллитов [3,4]. На этапе насыщения коагуляция практически прекращается и частицы продолжают расти очень медленно за счет осаждения материала из газовой фазы. В целом характерное время образования кластеров может варьироваться от долей секунды до нескольких часов в зависимости от условий конкретного эксперимента, однако в среднем скорость роста пыли оказывается значительно выше, чем скорость роста пленок из газовой фазы. Для сравнения можно привести данные из [4], где скорость роста пыли достигала 100–800 nm/s, в то время как характерная скорость осаждения пленок составляет всего 0.064–0.12 nm/s [5].

Наряду с процессами роста пылевых частиц и образования кластеров не меньший интерес представляют процессы самоорганизации, протекающие в плазменно-пылевых системах. Установленным фактом является существование пылевых кристаллов, которые впервые были обнаружены в лабораторной плазме [11–13], хотя теоретически возможность их осуществления рассматривалась уже достаточно давно [14,15]. Строительным материалом для них служат макрочастицы, размер которых может варьироваться вплоть до десятков микрон в зависимости от условий конкретного эксперимента. Величина постоянной решетки в таких кристаллах обычно значительно превосходит дебаевский радиус экранирования и может достигать сотен микрон. Помимо обра-

зования в плазме кристаллических пылевых структур, во многих случаях в установках, как в промышленных, так и в экспериментальных, были обнаружены плазменно-пылевые капли и наблюдались фазовые переходы газ-жидкость в таких системах [16–18]. Понимание динамики перечисленных выше процессов представляет большой фундаментальный интерес как для физики плазмы, так и для физики конденсированных систем.

Принципиальным вопросом физики пылевой плазмы является вопрос о характере взаимодействия между частицами пыли. Очевидно, что здесь существует два кардинально различных круга явлений. К первой группе относятся эксперименты с плазменно-пылевыми кристаллами и каплями, в которых имеет место отталкивание между частицами, а сами структуры удерживаются в электростатических ловушках. В этих экспериментах, как правило, концентрация пыли не очень высока, $n_d \lesssim 1 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$ по сравнению с концентрацией ионов $n_i \sim 1 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$, а сами частицы имеют характерные размеры $a \gtrsim 1 \mu\text{м}$. Столкновений между пылевыми частицами в таких системах практически не происходит. Все же существует большое количество экспериментов, в которых наблюдается быстрый рост пылевых частиц именно за счет коагуляции. Для этих систем характерно высокое содержание пыли в плазме $n_d \gtrsim n_i \sim 1 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$, а размеры частиц, участвующих в коагуляции, составляют $a \sim 10\text{--}20 \text{ нм}$. Как видно из приведенных выше примеров, характер взаимодействия частиц в зависимости от создаваемых в системе условий меняется коренным образом. В настоящей работе мы попытаемся проанализировать основные причины и особенности, ведущие к столь изменчивому поведению пылевых систем.

Механизмы взаимодействия пылевых частиц в плазме

Основным фактором, приводящим к возникновению сильного межчастичного взаимодействия в плазме, является накопление макрочастицами значительных электрических зарядов, которые в зависимости от условий могут достигать величины от 1 до $10^3\text{--}10^4$ единиц заряда электрона. Обычно благодаря большей по сравнению с ионами подвижности электронов этот заряд отрицателен, однако ряд эффектов, таких как вторичная электронная эмиссия и фотоэмиссия, может приводить к накоплению частицами положительного заряда. Рассмотрим, как влияет данный фактор на взаимодействие частиц, предполагая для начала, что в системе отсутствуют иные механизмы взаимодействия, помимо электростатического, и вычислим при этих условиях константу скорости коагуляции.

Задача о нахождении сечения столкновения макрочастиц, взаимодействующих с заданным центрально-симметричным потенциалом, легко решается, и результат

ее решения записывается в виде

$$\sigma_{dd} = \pi R_{\min}^2 \left(1 - \frac{2U_{e.s}(R_{\min})}{\mu v^2} \right), \quad (1)$$

где $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ — приведенная масса; $U_{e.s}(r)$ — энергия электростатического взаимодействия; R_{\min} — минимальное расстояние, на которое сближаются частицы; v — относительная скорость.

В случае сферических частиц с радиусами a_1 и a_2 , $R_{\min} = a_1 + a_2$. Обозначим также $\sigma_T = \pi(a_1 + a_2)^2$ — сечение столкновений незаряженных частиц.

Вычислим теперь константу скорости коагуляции макрочастиц разных размеров:

$$k_{a_1 a_2} = \langle \sigma_{a_1 a_2}(v) \cdot v \rangle. \quad (2)$$

В приведенном выражении усреднение ведется по относительным скоростям частиц. Записывая выражение для константы скорости коагуляции, мы также считали, что при столкновении частицы слипаются с вероятностью единица, хотя на самом деле такое допущение является некоторой идеализацией. Более того, здесь возможен и обратный процесс, а именно разрушение части кластера, вызванное столкновением с другой макрочастицей. Однако в наших рассуждениях мы считаем вероятность разрушения кластеров малой и пренебрегаем такой возможностью. Предположим далее, что распределение макрочастиц по скоростям является максвелловским с температурой T_0 , равной температуре нейтрального газа в камере, и рассмотрим отдельно два случая, относящихся к взаимодействию одноименно заряженных частиц и частиц с зарядами разного знака.

В случае различных зарядов частиц, который соответствует притяжению между ними,

$$k_{a_1 a_2} = \left(\frac{\mu}{2\pi T_0} \right)^{3/2} \sigma_T \times \int_0^{\infty} v \left(1 - \frac{2U_{e.s}}{\mu v^2} \right) \exp\left(-\frac{\mu v^2}{2T_0}\right) 4\pi v^2 dv. \quad (3)$$

Проинтегрировав (3), будем иметь

$$k_{a_1 a_2} = 2\bar{v}\sigma_T \left(1 - \frac{U_{e.s}}{T_0} \right), \quad (4)$$

где \bar{v} — средняя относительная скорость пылевых частиц, $U_{e.s}$ отрицательна.

Для случая отталкивания между частицами запишем

$$k_{a_1 a_2} = \left(\frac{\mu}{2\pi T_0} \right)^{3/2} \sigma_T \times \int_{v_{\min}}^{\infty} v \left(1 - \frac{2U_{e.s}}{\mu v^2} \right) \exp\left(-\frac{\mu v^2}{2T_0}\right) 4\pi v^2 dv, \quad (5)$$

где $v_{\min} = \sqrt{2U_{e.s}/\mu}$ — минимальная относительная скорость пылинок, при которой возможно столкновение.

Проведя интегрирование, как и в предыдущем случае, получим

$$k_{a_1 a_2} = 2\bar{v}\sigma_T \exp\left(-\frac{U_{e.s.}}{T_0}\right). \quad (6)$$

Проанализируем полученный результат. Мы видим, что наличие электростатического взаимодействия добавляет дополнительный фактор в выражение для константы скорости коагуляции. В случае притяжения между заряженными частицами разного знака скорость коагуляции возрастает линейно с ростом модуля $U_{e.s.}$, в то время как для одноименно заряженных частиц эта скорость экспоненциально падает. Как уже говорилось выше, для пылевой плазмы наиболее характерной является ситуация, когда все частицы заряжены отрицательно. Таким образом, электростатическое взаимодействие должно приводить к уменьшению скорости коагуляции относительно величины, соответствующей чисто тепловому движению частиц. Отметим также, что полученные выражения совершенно безразличны к особенностям взаимодействия частиц на больших расстояниях, учитывающих, в частности, экранировку электростатического взаимодействия в плазме.

Оценим теперь, насколько существенным оказывается различие констант скорости коагуляции для заряженных и незаряженных частиц. $U_{e.s.}$ дается выражением $U_{e.s.}(R_{\min}) = Z_{d1}Z_{d2}e^2/(a_1 + a_2)$, где Z_{d1} и Z_{d2} — заряды макрочастиц. Здесь мы также учли, что на минимальном расстоянии между частицами экранирующим вкладом плазмы можно пренебречь. Возьмем для оценки параметры, соответствующие типичным условиям экспериментов, посвященных исследованию коагуляции $n_d \sim n_i \sim 1 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$; радиус частиц $a = 10 \text{ nm}$; $T_0 \simeq 0.025 \text{ eV}$. Заряд частиц оценим из соотношения квазинейтральности

$$\bar{Z}_d n_d + n_e = Z_i n_i, \quad (7)$$

где \bar{Z}_d — средний заряд, накапливаемый макрочастицами.

В рассматриваемых условиях концентрация электронов, как правило, намного меньше концентрации ионов, тогда $\bar{Z}_d \simeq n_i/n_d$. Подставив все значения в выражение (6) для константы взаимодействия, получим $k/k_0 \sim 3 \cdot 10^{-3}$, где $k_0 = 2\bar{v}\sigma_T$ — константа скорости коагуляции незаряженных частиц. Таким образом, мы получаем, что наличие даже небольшого заряда на макрочастицах должно привести к резкому подавлению процесса коагуляции. Однако, как показывает практика, этот вывод полностью противоречит экспериментально наблюдаемой картине явления и рост частиц не только не подавляется, но зачастую может происходить намного быстрее по сравнению со скоростью, рассчитанной для незаряженных частиц.

В литературе предлагается несколько моделей, решающих эту проблему. Первая баллистическая модель

предполагает, что коагуляция пылевых частиц в кластеры происходит за счет столкновения заряженной и незаряженной пылинок [8] или при столкновении между слабо заряженными частицами [9,10]. Аргументом в пользу этого предположения является то, что на начальной стадии коагуляции концентрация пыли обычно превышает концентрацию ионов и электронов в плазме, что, согласно условию квазинейтральности, ведет к тому, что большая часть макрочастиц оказывается незаряженной. Данная модель может объяснить такую особенность процесса, как наступление фазы насыщения и прекращение коагуляции, начиная с какого-то момента. Объясняется это уменьшением концентрации пыли в процессе роста частиц до величины, когда она оказывается ниже концентрации ионов в объеме, в результате чего практически все макрочастицы оказываются заряженными, что, следуя данной модели, и является причиной остановки процесса. Однако существование исходного критического размера макрочастиц, ниже которого коагуляция не идет, в рамках такой модели остается непонятным. Кроме того, как неоднократно указывалось многими авторами [4,6], частота столкновений, соответствующая тепловому сечению взаимодействия между пылинками, не может объяснить столь высокой скорости роста кластеров, которая наблюдается экспериментально. Таким образом, мы приходим к выводу о необходимости существования дополнительного притяжения между частицами.

Аномально высокую скорость коагуляции можно объяснить в предположении, что некоторая часть пылевых частиц оказывается заряженной положительно и столкновения происходят в основном между частицами, несущими заряды разного знака. Авторы этой модели указывают на то, что, поскольку на начальной стадии коагуляции средний заряд пылевых частиц мал и испытывает флуктуации около нулевого значения, а столкновение пылинок с высокоэнергетическими электронами может приводить к вторичной электронной эмиссии с их поверхности, положительный заряд действительно в течение части времени присутствует на любой макрочастице [19,20]. Однако плодотворность данной гипотезы вызывает сомнения, поскольку она подразумевает наличие в объеме достаточного числа высокоэнергетических электронов с энергией $\gtrsim 100-300 \text{ eV}$, способных обеспечить заметный вход вторичной эмиссии с поверхности макрочастиц. Между тем, как показывает практика, рост пылевых образований активно протекает в условиях, когда количество таких электронов ничтожно мало.

Помимо этого, нужно еще учесть, что правильнее было бы рассматривать не общее содержание положительно заряженной пыли в объеме, а эволюцию заряда на отдельно взятой макрочастице. Характерное время флуктуации заряда пылинки обычно оказывается значительно меньше, чем время, за которое она успевает столкнуться с другой частицей. Так как время зарядки в основном определяется столкновениями с электронами, то для оценки можно написать $\tau_e/\tau_d \sim n_d v_d / n_e v_e$,

где n_e , n_d — концентрации электронов и макрочастиц, v_e и v_d — их тепловые скорости. Для кремниевых частиц размером 10 nm при комнатной температуре $v_d \sim 10^2$ cm/s, скорость электронов при температуре $T_e \sim 3$ eV, типичной для многих экспериментов, составляет $v_e \sim 10^8$ cm/s. Поскольку при данных условиях $v_d/v_e \sim 10^{-5} - 10^{-6}$, а отношение концентраций n_d/n_e в подавляющем большинстве случаев не превышает $10^2 - 10^3$, то мы получаем, что $\tau_e/\tau_d \ll 1$. Это означает, что при рассмотрении парного межчастичного взаимодействия мы должны ориентироваться на средний, а не на мгновенный заряд частиц.

Таким образом, нужно признать, что учет одного лишь электростатического взаимодействия между пылевыми частицами не дает удовлетворительного описания явления коагуляции, и круг процессов, принимаемых в рассмотрение при построении модели, должен быть расширен.

Помимо электростатического взаимодействия между зарядами макрочастиц, наличие плазмы может создавать и другие механизмы, приводящие в конечном итоге к взаимодействию между частицами пыли. В литературе уже на протяжении долгого времени рассматриваются модели взаимодействия, связанные с наличием потоков ионов и атомов нейтрального газа на поверхности пылинок [21]. Основной среди них является модель, описывающая эффективное притяжение между макрочастицами, которое происходит благодаря экранированию плазменных потоков соседней частицей. Подробно этот механизм рассматривался в работах [22,23], здесь же кратко опишем его основные положения.

Моделью рассматриваются сферические частицы, помещенные в плазму. При наличии поглощения на поверхности макрочастиц каждая из них создает изотропный поток ионов или атомов газа к своему центру. Если в этом потоке оказывается соседняя часть, то поглощение плазмы на ее поверхности можно объяснить тем, что она вырезает из потока некоторый конус, в результате чего первой частице от плазмы передается дополнительный импульс. Энергию взаимодействия макрочастиц, связанную с наличием экранировки потоков, можно записать в виде

$$U(r) = -\frac{3}{4} \pi n T \frac{a_1^2 a_2^2}{r}, \quad (8)$$

где n и T — концентрация и температура поглощаемых частиц.

Рассмотрим основные особенности полученного результата. Во-первых, легко видеть, что наличие экранировки потоков приводит к эффективному притяжению между частицами с характерным кулоновским потенциалом. Еще одной отличительной чертой данного механизма взаимодействия является равенство сил действия и противодействия между частицами. Формально это видно из выражения (8), однако на самом деле такой вывод является следствием изначально положенной в основу модели изотропии поглощения плазмы на поверх-

ности отдельно взятой макрочастицы. Действительно, можно легко просуммировать импульс, передаваемый плазмой в пылевую подсистему для случаев, когда мы рассматриваем одну и две частицы. В первом случае передаваемый потоком импульс, очевидно, равен нулю в силу его центральной симметрии. При наличии соседней частицы определенный конус из потока плазмы вырезается и поглощается второй частицей, тем не менее с точки зрения суммирования импульса, передаваемого в пылевую подсистему, это обстоятельство совершенно не играет роли, так как при этом неважно, какой именно из частиц был передан импульс. В результате суммарный переданный импульс по-прежнему останется нулевым, из чего следует равенство сил действия и противодействия. Однако дальнейшее сходство с кулоновским взаимодействием на этом кончается. Как было показано в [22], экранировочный механизм в своей основе приводит к принципиальной непарности взаимодействия между частицами, и полевой подход в его описании оказывается, таким образом, совершенно неприемлемым.

Как видно из приведенных выше рассуждений, существенным предположением в рассматриваемой модели является то, что при расчете сил потоки считаются изотропными и направленными к центру пылевых частиц. При наличии на макрочастицах электростатических зарядов к ионам это утверждение в общем случае становится неприменимым, и, как отмечалось в [22], его использование может быть отчасти оправдано только для частиц, размеры которых значительно превосходят радиус экранирования в плазме $a \gg \lambda_d$. Для пылевой плазмы такая ситуация является в высшей степени экзотической, так как обычно $\lambda_d \gtrsim 10 \mu\text{m}$, а частицы десмикронных размеров уже считаются достаточно крупными с точки зрения их участия в процессах коагуляции.

В случае макрочастиц нанометрового размера описанный выше подход необходимо несколько трансформировать, с учетом того что траектории движения заряженных частиц плазмы искривляются в электрических полях пылевых частиц. Таким образом, дополнительное воздействие плазменных потоков производится не столько вследствие их экранирования соседней частицей, сколько благодаря перераспределению поглощения ионов вдоль поверхности макрочастиц, вызванному электрическими полями соседей. При этом в условиях динамического равновесия между процессом ионизации и гибелью ионов в плазме среднее число поглощаемых каждой макрочастицей ионов не изменяется.

Модель взаимодействия, учитывающая перераспределение потоков плазмы вдоль поверхности макрочастиц, была предложена нами ранее [24]. Основная идея модели состоит в том, что, будучи помещенной в электрическое поле, создаваемое соседней макрочастицей, пылевая частица поляризуется, что в свою очередь приводит к перераспределению ионных потоков вдоль ее поверхности (рис. 1). Эта асимметрия приводит к дополнительной силе, действующей на частицу в направлении вектора

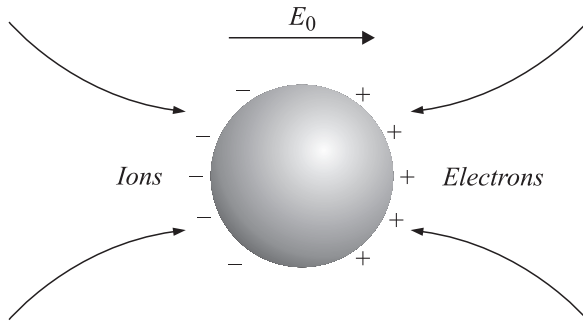


Рис. 1. Перераспределение плазменных потоков на поверхность макрочастицы, помещенной во внешнее электрическое поле.

электрического поля. Основной отличительной чертой предложенной модели является то, что в этом случае сила со стороны плазменных потоков оказывается пропорциональной величине электрического поля, так же как и сила кулоновского отталкивания. Полученное нами выражение для силы, действующей на макрочастицу со стороны потока ионов, позволяет параметрически учитывать вклад плазмы при расчете парного взаимодействия. В зависимости от условий в системе этот вклад может оказаться доминирующим и привести к эффективному притяжению между частицами. Расчет сил с помощью описанной модели был произведен в приближении, когда электрическое поле, создаваемое зарядами соседних частиц, считалось однородным. Таким образом, полученные выражения применимы в случае, когда размеры макрочастиц оказываются значительно меньше среднего расстояния между ними, $a \ll n_d^{-1/3}$. Далее мы проведем расчет константы скорости коагуляции пылевых частиц с учетом упомянутого выше дополнительного воздействия плазменных потоков.

Константа скорости коагуляции пылевых частиц

Выражение для силы, действующей на макрочастицу в электрическом поле с учетом потока ионов на ее поверхность, было получено нами в [24]. Однако при его выводе для упрощения рассуждений мы полагали, что все пылевые частицы в системе имеют одинаковые размеры. При рассмотрении процессов роста пылевых частиц сделанное допущение становится неприемлемым, и в выражении для силы необходимо учесть наличие распределения частиц по размерам. Обобщая полученное в [24] выражение на этот случай, получим

$$F_d = Z_d e E_0 \left(\frac{Z_i \tilde{n}_i}{Z_d n_d} \frac{a^2}{a^2} \frac{\frac{3}{2} + \frac{n_0 \sigma_0}{n_d \pi a^2} \Phi(\xi)}{1 + \frac{n_0 \sigma_0}{n_d \pi a^2}} - 1 \right). \quad (9)$$

Здесь Z_d — заряд пылинки, E_0 — напряженность электрического поля, Z_i — заряд ионов, \tilde{n}_i — концентрация

ионов непосредственно у поверхности макрочастицы, n_d — концентрация пыли, n_0 — концентрация атомов нейтрального газа, σ_0 — сечение взаимодействия ионов с атомами нейтрального газа, a^2 — средний квадрат размера макрочастицы, a — радиус частицы;

$$\Phi(\xi) = \xi^2 (1 - 2\xi^2 + 2\sqrt{\pi} \xi^3 e^{\xi^2} \operatorname{erfc}(\xi)), \quad (10)$$

$$\xi^2 = \frac{Z_i e |\varphi_0|}{T_i} \frac{1}{1 + \frac{n_0 \sigma_0}{n_d \pi a^2}}. \quad (11)$$

В последнем соотношении T_i — температура ионов, φ_0 — потенциал на поверхности пылевой частицы. В том случае, когда макрочастица обладает сферической формой, потенциал на ее поверхности связан с размером частицы соотношением

$$e|\varphi_0| = \frac{Z_d e^2}{a}. \quad (12)$$

Рассмотрим далее две пылевые частицы с размерами a_1 и a_2 , которые взаимодействуют друг с другом с силами \mathbf{f}_{12} и \mathbf{f}_{21} , где \mathbf{f}_{12} — сила, с которой вторая частица действует на первую, а \mathbf{f}_{21} — сила, с которой первая действует на вторую. В качестве выражения для силы мы возьмем (9), в котором электрическое поле будет создаваться зарядом соседней частицы. В результате мы получим систему двух частиц с парным центральным взаимодействием, в котором присутствие плазмы учитывается параметрически. Далее мы будем решать задачу рассеяния двух частиц друг на друге в такой системе.

Однако следует отметить, что, несмотря на заметное сходство с обычной задачей, рассматривающей парное взаимодействие двух частиц, задача о взаимодействии пылевых частиц в плазме имеет важное отличие. С учетом ионных потоков для сил взаимодействия не должен выполняться третий закон Ньютона, т.е. в общем случае для частиц разного размера $\mathbf{f}_{12} \neq -\mathbf{f}_{21}$. Этот вывод не удивителен, так как наличие плазмы делает систему незамкнутой. В результате возможны такие ситуации, когда одна из частиц „убегает“ от второй (ее размер таков, что электростатическое отталкивание превышает силу со стороны потока ионов), а вторая ее „догоняет“. Как следствие этого процесса, происходит перекачка энергии от плазмы в пылевую подсистему, сопровождающаяся ее разогревом. Эффект разогрева пылевой подсистемы действительно наблюдался экспериментально [25].

Введем обозначение для радиус-вектора, соединяющего первую и вторую частицу $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$, где \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 — радиус-векторы первой и второй частиц в неподвижной системе координат. Тогда его измерение во времени будет описываться уравнением

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{f}_{21}}{m_2} - \frac{\mathbf{f}_{12}}{m_1}. \quad (13)$$

Подставляя в (13) выражения для сил, получим

$$\ddot{\mathbf{r}} = -\frac{1}{\mu} \left\{ \frac{Z_i}{n_d a^2} \left(\frac{\tilde{n}_{i1} a_1^2}{Z_{d1}} \frac{m_2}{m_1 + m_2} \frac{\frac{3}{2} + \frac{n_0 \sigma_0}{n_d \pi a^2} \Phi(\xi_1)}{1 + \frac{n_0 \sigma_0}{n_d \pi a^2}} \right) + \frac{\tilde{n}_{i2} a_2^2}{Z_{d2}} \frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{\frac{3}{2} + \frac{n_0 \sigma_0}{n_d \pi a^2} \Phi(\xi_2)}{1 + \frac{n_0 \sigma_0}{n_d \pi a^2}} \right\} \mathbf{f}_{e.s.}, \quad (14)$$

где индексами обозначены параметры, относящиеся к первой и второй частицам соответственно; $\mathbf{f}_{e.s.}$ — сила электростатического отталкивания, которая действовала бы между двумя частицами в отсутствие плазмы.

Таким образом, мы получаем, что исходная задача эквивалентна задаче о движении частицы в центрально-симметричном поле с потенциальной энергией взаимодействия $U(r)$

$$U(r) = -\chi U_{e.s.}(r), \quad (15)$$

где $U_{e.s.}(r)$ — энергия электростатического отталкивания пылинок, а введенный нами параметр χ дается выражением

$$\chi = \frac{Z_i}{n_d a^2} \left(\frac{\tilde{n}_{i1} a_1^2}{Z_{d1}} \frac{m_2}{m_1 + m_2} \frac{\frac{3}{2} + \frac{n_0 \sigma_0}{n_d \pi a^2} \Phi(\xi_1)}{1 + \frac{n_0 \sigma_0}{n_d \pi a^2}} + \frac{\tilde{n}_{i2} a_2^2}{Z_{d2}} \frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{\frac{3}{2} + \frac{n_0 \sigma_0}{n_d \pi a^2} \Phi(\xi_2)}{1 + \frac{n_0 \sigma_0}{n_d \pi a^2}} \right) - 1. \quad (16)$$

Преобразуем теперь выражение (16) к более простому виду. В случае сферических частиц $m_1, m_2 \sim a_1^3, a_2^3$. В дальнейших рассуждениях примем также, что в среднем потенциал на поверхности всех частиц одинаков, $\varphi_0 = \text{const}$. Этот вывод следует из того, что макрочастицы находятся в проводящей среде и разность потенциалов была бы быстро скомпенсирована возникшими в ней токами.

Концентрации ионов в окрестности макрочастиц $\tilde{n}_{i1}, \tilde{n}_{i2}$ определяются потенциалом на поверхности пылинок, а также размерами частиц и условиями, имеющими место в плазме. Величина концентраций при этом может сильно варьироваться в зависимости от реализуемой ситуации. Основным фактором, влияющим на пространственное распределение ионов в окрестности макрочастиц, является поглощение ионов на их поверхности. Данное обстоятельство в основном существенно для частиц большого размера, так как при $a \gtrsim \lambda_i$ время жизни ионов в окрестности макрочастиц резко сокращается, что ведет к заметному падению их концентрации по сравнению со случаем, когда поглощение на поверхности отсутствует. Тем не менее в условиях экспериментов, в которых изучается рост частиц из газовой фазы, типичным является обратный случай, для которого справедливой оценкой \tilde{n}_i могла бы служить бальмановская экспонента

$$\tilde{n}_i \simeq n_i \exp\left(\frac{Z_i e |\varphi_0|}{T_i}\right), \quad (17)$$

где n_i — среднеобъемное значение концентрации ионов.

Однако в условиях, когда размеры пылевых частиц оказываются намного меньше характерной длины свободного пробега ионов в плазме $a \ll \lambda_i$, ионы в промежутках между столкновениями с атомами нейтрального газа большую часть времени проводят, двигаясь по финитным траекториям в поле макрочастиц. Таким образом, распределение ионов по скоростям не может считаться равновесным и их средняя кинетическая энергия в окрестности макрочастиц оказывается значительно выше, чем в окружающем газе. В нашей модели мы учтем последнее обстоятельство тем, что введем корректировку для параметра температуры ионов, считая при этом, что в среднем увеличение кинетической энергии ионов пропорционально энергии, набираемой ими в поле макрочастиц,

$$T_i \simeq \xi Z_i e |\varphi_0|, \quad (18)$$

где ξ — безразмерный параметр $\lesssim 1$.

Такое допущение подтверждается проведенными нами ранее расчетами по методу молекулярной динамики [26], хотя, безусловно, оно является вынужденным и связано с тем, что точное аналитическое выражение для функции распределения ионов в рассматриваемой области параметров, по-видимому, отсутствует.

Рассмотрим теперь выражение для ξ . Оценки будем проводить для типичных условий, создаваемых в экспериментальных установках [3]. Концентрацию нейтрального газа примем равной $n_0 \simeq 3.25 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, что соответствует давлению $P = 13 \text{ Па}$; концентрацию пыли возьмем $n_d \simeq 1 \cdot 1.5^9 \text{ см}^{-3}$, сечение взаимодействия ионов с атомами нейтрального газа оценим величиной $\sigma_0 \simeq 0.5 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$. В этом случае соотношение $n_0 \sigma_0 / n_d \pi a^2 \gg 1$ хорошо выполняется вплоть до среднеквадратичных размеров макрочастиц $a \sim 0.8 \mu\text{м}$. Тогда получим

$$\xi^2 \simeq \frac{1}{\xi} \frac{n_d \pi a^2}{n_0 \sigma_0}. \quad (19)$$

Таким образом, в интересующем нас интервале размеров частиц $\sim 10\text{--}100 \text{ нм}$ с концентрациями $n_d \sim 1 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$, как правило, всегда справедливо неравенство $\xi^2 \ll 1$. Учтем также, что при малых значениях ξ асимптотическое поведение функции $\Phi(\xi)$ имеет вид

$$\Phi(\xi) \simeq \xi^2. \quad (20)$$

Тогда подстановка (17) и (20) в выражение для χ с учетом (18) и (19), а также условия $n_0 \sigma_0 / n_d \pi a^2 \gg 1$ дают

$$\chi = \frac{Z_i e \pi n_i}{n_0 \sigma_0 |\varphi_0|} \cdot \frac{a_1 a_2 (a_1^2 + a_2^2)}{a_1^3 + a_2^3} \cdot \frac{\exp(1/\xi)}{\xi} - 1. \quad (21)$$

Определим теперь, как учет потока ионов наряду с электростатическим взаимодействием может повлиять на результаты расчета константы коагуляции. Из выражения (15) следует, что по сравнению со случаем чисто электростатического взаимодействия в задаче появится дополнительный фактор, параметрически учитывающий

вклад плазмы в парное взаимодействие. Роль упомянутого фактора, который мы обозначили выше символом χ , при расчете константы коагуляции частиц оказывается определяющей, так как он фактически управляет характером эффективного взаимодействия двух макрочастиц. Если $\chi > 0$, частицы притягиваются; если $\chi < 0$, то отталкиваются. Тогда полученные нами выражения для константы скорости коагуляции (4) и (6) можно переписать следующим образом:

$$k_{a_1 a_2} = 2\bar{v}\sigma_T \left(1 + \frac{U_{e.s.}}{T_0} \chi\right), \quad \chi \geq 0, \quad (22)$$

$$k_{a_1 a_2} = 2\bar{v}\sigma_T \exp\left(-\frac{U_{e.s.}}{T_0} |\chi|\right), \quad \chi < 0, \quad (23)$$

где $U_{e.s.}$ соответствует электростатическому отталкиванию и имеет вид

$$U_{e.s.}(a_1 + a_2) = \varphi_0^2 \frac{a_1 a_2}{(a_1 + a_2)}. \quad (24)$$

Рассмотрим далее зависимость параметра χ от размеров взаимодействующих частиц. Пусть для определенности a_1 — размер меньшей частицы, а a_2 — соответственно размер большей частицы. Обозначим через α их отношение: $\alpha = a_2/a_1 \geq 1$. Тогда часть выражения (21), зависящая от размеров, переписется в виде

$$\frac{a_1 a_2 (a_1^2 + a_2^2)}{a_1^3 + a_2^3} = a_1 f(\alpha) = a_1 \frac{\alpha(1 + \alpha^2)}{1 + \alpha^3}. \quad (25)$$

Область значений функции $f(\alpha)$, присутствующей в последнем выражении, находится в пределах $1 \leq f(\alpha) \lesssim 1.1$. Таким образом, мы получаем, что знак взаимодействия двух частиц разного размера практически полностью определяется размером меньшей частицы.

Рассмотрим теперь стадию роста частиц, предшествующую началу процесса их коагуляции, и определим, как ведет себя выражение для константы коагуляции по мере увеличения размера частиц. Для нахождения потенциала на поверхности макрочастиц воспользуемся выражением (12), а также соотношением квазинейтральности (7). При этом будем считать, что распределение частиц по размерам довольно узкое. Эта характерная особенность оказывается довольно типичной для начального этапа пылеобразования в плазме, когда частицы растут за счет осаждения материала из газовой фазы. В этом случае мы можем заключить, что все частицы несут на себе практически одинаковые заряды, равные \bar{Z}_d . Введем также обозначение $P = n_e/n_i$.

Тогда после всех преобразований получим

$$\chi \cdot \frac{U_{e.s.}}{T_0} = \left(\frac{Z_i n_i (1 - P)}{n_d}\right)^2 \frac{e^2 / 2a}{T_0} \left(\frac{a}{a_*} - 1\right), \quad (26)$$

где также введено обозначение

$$a_* \simeq \sqrt{\frac{n_0 \sigma_0 (1 - P)}{\pi n_d}} \sqrt{\xi} \exp\left(-\frac{1}{2\xi}\right). \quad (27)$$

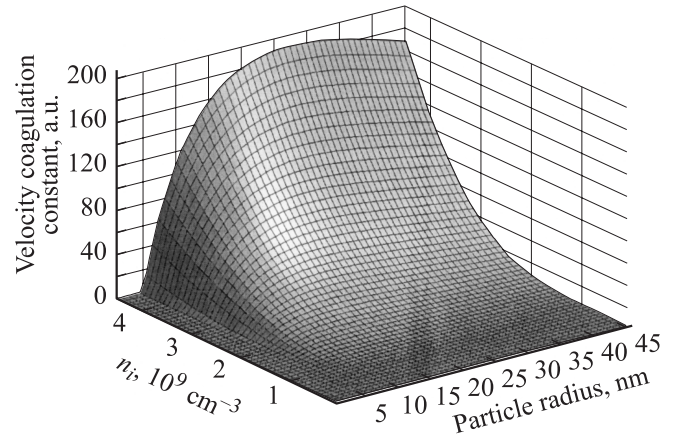


Рис. 2. Зависимость константы скорости коагуляции сферических частиц от их радиуса a и от концентрации ионов n_i . Константа скорости коагуляции выражена в единицах константы тепловых столкновений $k_T = 2\bar{v}\sigma_T$, где \bar{v} — средняя скорость относительного движения частиц, $\sigma_T = 2\pi a^2$ — сечение тепловых столкновений.

В случае, когда содержание пыли в объеме велико и ее концентрация сопоставима с концентрациями носителей, что практически всегда имеет место для рассматриваемого круга задач, параметр $P \ll 1$, и в дальнейших расчетах мы его можем опустить.

Соотношение (26) представляет собой основной фактор, управляющий скоростью коагуляции пылевых частиц. Если радиус пылевых частиц оказывается меньше некоторого критического размера, который мы обозначили выше как q_* , то величина χ будет отрицательной и, согласно (23), константа скорости взаимодействия окажется экспоненциально убывающей с ростом $U_{e.s.}/T_0$. Однако как только размер частиц превысит критическое значение, скорость коагуляции возрастет очень резко в связи с тем, что энергия электростатического взаимодействия пылинок значительно превосходит энергию их теплового движения. На рис. 2 приводится величина константы скорости коагуляции $k_{a_1 a_2}$ между пылевыми частицами, отнесенная к значению аналогичной константы скорости столкновений, вызванных одним лишь тепловым движением пылинок. По одной из осей отложен радиус частиц, по другой — концентрация ионов. Построив данную зависимость, мы предполагаем распределение частиц по размерам монодисперсным, что характерно для начальной стадии процесса коагуляции. Для проведения расчетов мы взяли указанные выше значения концентраций макрочастиц и атомов нейтрального газа, а параметр ξ приняли равным 0.13. При этом для критического радиуса макрочастиц была получена оценка $a_* \simeq 4.8$ nm. На рисунке видно, что по достижении частицами этого размера наблюдается быстрый рост сечения их взаимодействия. В следующем разделе мы обсудим полученные результаты.

Обсуждение

Сформулируем основные полученные результаты и сделаем ряд дополнительных замечаний относительно их возможного использования в приложениях.

В предыдущих разделах нами было показано, что учет одного лишь электростатического взаимодействия между макрочастицами не дает адекватного описания экспериментально наблюдаемой картины процесса коагуляции в плазме и решить данную проблему помогает учет дополнительных сил, действующих на макрочастицы со стороны потоков ионов, поглощаемых на их поверхности. В этом случае константа коагуляции зависит не только от свойств самих частиц, но также от широкого набора дополнительных факторов, отражающих особенности взаимодействия ионов плазмы с нейтральным газом и с самой пылевой подсистемой. Из этого можно сделать вывод, что условия, приводящие к росту размеров частиц в плазме, по мере развития этого процесса также могут динамически меняться. Это изменение не связано с одним лишь накоплением пылью электростатического заряда. Как следствие, динамика пылеобразования может варьироваться в широких пределах и пути развития процесса в зависимости от конкретных условий в эксперименте могут также быть существенно различными.

Рассмотрим более детально зависимость константы скорости коагуляции от основных параметров системы. Как видно из рис. 2, вероятность коагуляции для малых частиц оказывается довольно низкой, однако после достижения макрочастицами некоторого критического размера наблюдается резкий рост скорости коагуляции. При этом довольно быстро скорость процесса может превысить свое значение для незаряженных частиц в 200 раз. Таким образом, можно сделать вывод, что переход от стадии начального роста пылевых частиц к стадии коагуляции является ярковыраженным пороговым процессом и данный результат находится в полном согласии с большим количеством экспериментально полученных описаний явления. Отметим также, что до настоящего момента в литературе не рассматривались теоретические модели, учитывающие данную особенность.

Еще одной отличительной чертой предложенной модели является роль электростатического взаимодействия при описании явления коагуляции. До сих пор считалось, что электростатическое взаимодействие ответственно за остановку процесса коагуляции по мере накопления макрочастицами одноименных статических зарядов. Данная стадия процесса в литературе называется фазой насыщения. Между тем в рамках нашей модели роль электростатического взаимодействия между макрочастицами оказывается прямо противоположной. Это связано с тем, что силы, действующие на частицы со стороны ионных потоков, так же как силы электростатического отталкивания, пропорциональны величине электростатического поля. На рис. 2 хорошо видно, что с ростом

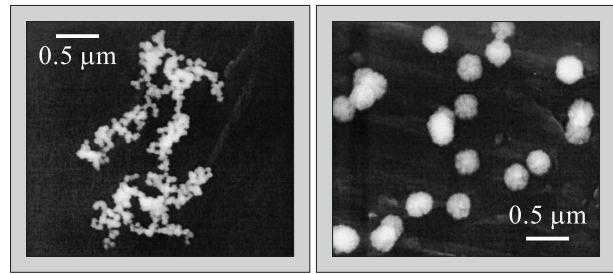


Рис. 3. Пылевые частицы, выращенные в плазме. Слева — кластер, состоящий из частиц алюминия; справа — веществом служит углерод. Материал для роста частиц в эксперименте образовывался за счет эрозии электронов [16].

концентрации ионов, а это эквивалентно увеличению накопленного макрочастицами заряда, константа скорости коагуляции быстро возрастает. Этот вывод имеет экспериментальное подтверждение, состоящее в том, что наблюдается увеличение скорости коагуляции пылевых частиц при увеличении вкладываемой в разряд мощности, которая в свою очередь управляет скоростью ионизации в плазме [7]. Что касается наступления этапа насыщения процесса коагуляции, то в рамках нашей модели он имеет совершенно иное объяснение. Однако прежде чем перейти к более детальному его обсуждению, нам потребуется дополнительно рассмотреть некоторые особенности процесса роста кластеров в плазме.

Как показывает практика, структура частиц, наблюдающихся в плазме, может быть совершенно различной. Образующиеся кластеры могут иметь как довольно правильную форму, напоминающую плотный кочан капусты, так и обладать разветвленной фрактальной топологией. При определении способа формирования макрочастиц на стадии коагуляции очень важными оказываются свойства вещества кристаллитов, которое служит строительным материалом будущих образований, и чем выше оказывается проводимость материала, тем выше будет степень фрактальности растущих структур. В целом именно такая тенденция наблюдалась авторами ряда экспериментальных работ [16,17], в которых исследовался рост пылевых образований из различных веществ (рис. 3).

Полученные нами формулы для константы скорости коагуляции описывают взаимодействие двух проводящих сферических частиц произвольного размера. Однако для расчета взаимодействия кластеров, образующихся при слипании макрочастиц, эти формулы в изначальном виде становятся неприменимыми и нуждаются в дальнейшем обобщении. Здесь мы рассмотрим лишь качественную картину, позволяющую понять основные механизмы и особенности роста кластеров в результате коагуляции.

Основная особенность разветвленных образований, которую необходимо принять во внимание при моделировании взаимодействия, состоит в том, что каждый такой кластер состоит из фиксированного числа фрактальных цепочек. Если частицу можно считать проводящей,

то накопленный ею заряд будет сконцентрирован именно на концах этих цепочек, в результате чего ионные потоки будут оказывать направленное воздействие лишь на очень ограниченный участок поверхности кластера. Поскольку увлекающая сила со стороны ионных потоков, рассчитанная нами в сферической геометрии, пропорциональна площади поверхности частицы, мы получим, что для фрактальных структур произойдет ослабление эффективности притяжения по сравнению со сферическими частицами того же размера.

Так как для больших фрактальных образований число цепочек растет намного медленнее, чем число образующих их макрочастиц, эффективность притяжения между большими частицами резко уменьшится. В этом случае константа скорости коагуляции будет полностью определяться электростатическим отталкиванием. Мы приходим, таким образом, к выводу, что рост фрактальных кластеров может происходить только за счет присоединения к ним частиц наименьшего размера, т.е. тех, которые служат исходным строительным материалом на этапе коагуляции. Учитывая, что сила притяжения микрочастиц к кластеру пропорциональна величине электрического поля, и при условии, что заряды в кластере сосредоточены на концах цепочек, мы получим, что эти концы будут наиболее вероятным местом присоединения новых частиц. Это как раз и является объяснением типичной картины образования подобных фрактальных структур, а именно того факта, что в процессе роста фрактального кластера число цепочек остается практически постоянным, в то время как их длина быстро увеличивается.

Возвращаясь к вопросу о причинах наступления фазы насыщения процесса коагуляции, еще раз отметим, что основным источником материала для роста кластеров служат кристаллиты наименьшего размера, т.е. те, которые образовались на этапе начального роста пыли из газовой фазы, а не явились результатом коагуляции более мелких частиц. Мы также отметили выше, что начало процесса коагуляции становится возможным только после достижения исходными кристаллитами порогового размера, после чего вероятность столкновений между ними возрастает во много раз. Однако в течение всего дальнейшего процесса образования кластеров размер исходных кристаллитов по-прежнему остается в пороговой области, которая в свою очередь очень чувствительна к интегральным параметрам системы и может сдвигаться в ту или иную сторону при их изменении. Именно последнее обстоятельство оказывается критическим и накладывает существенные ограничения на возможность непрерывного роста размеров частиц. Дело в том, что при увеличении потенциала макрочастиц переходная область процесса коагуляции смещается в сторону больших размеров, и, как следствие, основной резервуар кристаллитов, участвующих в образовании кластеров, оказывается в области параметров, для которой столкновения между частицами становятся маловероятными. Это также согласуется с полученной выше оценкой

критического размера (27), которая утверждает, что этот размер при уменьшении концентрации пыли должен расти. Рассмотренный здесь механизм остановки процесса коагуляции может иметь ряд следствий. В частности, основываясь на его описании, можно заключить, что через некоторое время после начала коагуляции функция распределения кластеров по размерам распадается на две группы частиц. Первая из этих групп будет включать исходные кристаллиты, не участвующие более в коагуляции, в то время как во вторую группу войдут крупные пылевые агломераты, размер которых будет продолжать увеличиваться за счет присоединения малых кластеров, состоящих из нескольких исходных частиц, до тех пор, пока и этот источник не будет исчерпан. Такое характерное поведение функции распределения по размерам действительно типично для многих экспериментов [1–4].

Таким образом, можно заключить, что предложенная нами модель взаимодействия пылевых частиц в плазме дает качественное объяснение многим характерным особенностям процесса коагуляции и на ее основе можно построить количественную теорию данного явления. Полученные нами выводы также подтверждаются численными расчетами динамики процесса коагуляции и прямым сравнением результатов расчета с данными эксперимента. В настоящее время результаты этих расчетов готовятся к публикации.

В заключение нам бы хотелось поблагодарить А.М. Дыхне, который принял активное участие в обсуждении вопросов, связанных с рассмотренным кругом задач, и чьи комментарии сыграли неоценимую роль при подготовке настоящей работы.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты № 01-02-17726 и 00-15-96554).

Список литературы

- [1] Hayashi Y., Tachibana K. // Jap. J. Appl. Phys. 1994. Vol. 33 (1). N 7B. P. 4208–4211.
- [2] Garscadden A. // Pure & Appl. Chem. 1994. Vol. 66. P. 1319–1326.
- [3] Watanabe Y., Shiratani M., Kawasaki H. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1996. Vol. 14 (2). P. 540–545.
- [4] Kawasaki H., Kida J., Sakamoto K. et al. // J. Appl. Phys. 1998. Vol. 83. P. 5665–5669.
- [5] Fukuzava T., Kushima S., Matsuoka Y. et al. // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 86. P. 3543–3549.
- [6] Bouchoule A., Boufendi L., Hermann J. et al. // Pure & Appl. Chem. 1996. Vol. 68. P. 1121–1126.
- [7] Shiratani M., Maeda S., Koga K., Watanabe Y. // Jap. J. Appl. Phys. 2000. Vol. 39 (1). N 1. P. 287–293.
- [8] Schweigert V.A., Schweigert I.V. // J. Phys. D. 1996. Vol. 29. P. 655–659.
- [9] Huang F.Y., Hwang H.H., Kushner M.J. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1996. Vol. 14 (2). P. 562–566.
- [10] Huang F.Y., Kushner M.J. // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 81. P. 5960–5965.

- [11] *Thomas H., Morfill G.E., Demmel V. et al. // Phys. Rev. Lett.* 1994. Vol. 73. P. 652–655.
- [12] *Chu J.H., Lin I. // Phys. Rev. Lett.* 1994. Vol. 72. P. 4009–4012.
- [13] *Melzer A., Trottenberg T., Piel A. // Phys. Lett. A.* 1994. Vol. 191. P. 301–308.
- [14] *Wigner E. // Trans. Faraday. Soc.* 1938. Vol. 34. P. 678–685.
- [15] *Ikezi H. // Phys. Fluids.* 1986. Vol. 29. P. 1764–1766.
- [16] *Samsonov D., Goree J. // J. Vac. Sci. Technol. A.* 1999. Vol. 17. P. 2835–2840.
- [17] *Samsonov D., Goree J. // Phys. Rev. E.* 1999. Vol. 59. P. 1047–1058.
- [18] *Morfill G.E., Thomas H.M., Konopka U. et al. // Phys. Rev. Lett.* 1999. Vol. 83. P. 1598–1601.
- [19] *Watanabe K., Nishimura K., Sato T. Advances in Dusty Plasmas.* Singapore: World Scientific, 1998. 394 p.
- [20] *Horanyi M., Goerts C.K. // Astrophys. J.* 1990. Vol. 361. P. 155–161.
- [21] *Цытович В.Н. // УФН.* 1997. Т. 167. С. 57–99.
- [22] *Игнатов А.М. // Физика плазмы.* 1996. Т. 22. С. 648–653.
- [23] *Игнатов А.М. // УФН.* 2001. Т. 171. С. 213–217.
- [24] *Манкелевич Ю.А., Олеванов М.А., Рахимова Т.В. // ЖЭТФ.* 2002. Т. 121. P. 1288–1297.
- [25] *Quinn R.A., Goree J. // Phys. of Plasmas.* 2002. Vol. 7. P. 3904–3911.
- [26] *Олеванов М.А., Манкелевич Ю.А., Рахимова Т.В. // ЖЭТФ.* 2003. Т. 123. С. 503.