

01;04;06

Аналитическая модель образования и роста наночастиц в плазме SiH₄–Ar

© Б.Ф. Гордиец,¹ Э. Бертран²

¹ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
119991 Москва, Россия
e-mail: bgordiets@rambler.ru

² Departamento de Física Aplicada i Optica,
08028 Barcelona, Spain

(Поступило в Редакцию 13 февраля 2008 г. В окончательной редакции 16 июня 2008 г.)

Представлена кинетическая модель образования и роста наночастиц в плазмохимическом реакторе низкого давления с радиочастотным емкостным разрядом в смеси SiH₄–Ar. Получены аналитические формулы для расчета концентрации мономеров, концентрации и среднего размера наночастиц. Проведено сопоставление с численными расчетами и с экспериментальными данными для наночастиц в плазме SiH₄–Ar.

PACS: 52.27.Lw

Введение

Хорошо известно, что пылевые наночастицы могут образовываться в низкотемпературной плазме и существенно влиять на свойства разряда, химический состав плазмы, на процессы обработки плазмой поверхностей и их свойства (травление, напыление, получение тонких пленок и т.п.). Многие экспериментальные и теоретические исследования таких наночастиц проводятся в плазмохимических реакторах низкого давления, которые используются в нанотехнологии (см., например, [1]). Интересные экспериментальные данные по кинетике роста наночастиц при различных условиях были получены для плазмы радиочастотного разряда в смесях SiH₄–Ar [2–5].

Для условий экспериментов [2–5] в смеси SiH₄ + Ar на основе детальных численных моделей была исследована коагуляция наночастиц [6], а также их потери за счет диффузии к стенкам реактора [7]. Отметим, однако, что эти модели не дали количественной интерпретации экспериментов. В таких моделях используются сложные интегродифференциальные кинетические уравнения и специальные методы их решения. Как результат этого, физическая интерпретация результатов оказывается затрудненной, а читатель не может воспроизвести результаты и использовать такие модели для своих научных целей. Поэтому разработка сравнительно простых моделей и ясная количественная интерпретация различных экспериментов по кинетике роста наночастиц является, на наш взгляд, важной и необходимой для нанотехнологии.

Некоторые измерения [2–5] были качественно интерпретированы с помощью простой феноменологической модели [8]. Недавно мы разработали сравнительно простую теоретическую модель кинетики образования и роста кластеров и наночастиц в низкотемпературной плазме [9,10]. Численное решение связанных нелинейных уравнений для параметров кластеров, наночастиц, электронов и ионов плазмы в этой модели позволило

впервые количественно объяснить все экспериментальные данные [2–5].

Целью настоящей работы является получение (с использованием ряда аппроксимаций и упрощений модели [9,10]) аналитических формул для наиболее важных параметров наночастиц — их концентрации и среднего размера. Это является существенным и полезным для некоторых нанотехнологий, где необходимы оценка и контроль этих параметров, а также ясное понимание физико-химических процессов, обуславливающих образование и рост наночастиц.

1. Главные уравнения модели

В рамках нашей модели образование кластеров и наночастиц в плазме молекулярных газов происходит следующим образом. Вследствие диссоциации электронным ударом „родительских“ молекул и протекания химических реакций в газе образуются радикалы–мономеры и кластеры малых размеров (в основном нейтральные и отрицательно заряженные). Далее, вследствие „прилипания“ мономеров к кластерам, происходит рост последних до размеров наночастиц, размер которых также продолжает расти, а концентрация может достигнуть некоторого конечного значения. Для описания такой модели приведем, прежде всего, некоторые основные уравнения [8,10], которые будут использованы для получения аналитических решений.

Объемные концентрации N_n и N_n^- для нейтральных и однократно отрицательно заряженных кластеров, состоящих из „ n “ мономеров, могут быть описаны следующими уравнениями баланса (для $n \geq 2$):

$$\frac{dN_n}{dt} = (P_{n-1}N_{n-1} - P_nN_n) - W_nN_n - P_n^{RA}N_n - P_n^{att}N_n + P_n^{rec}N_n^-, \quad (1)$$

$$\frac{dN_n^-}{dt} = (P_{n-1}^- N_{n-1}^- - P_n^- N_n^-) - W_n^- N_n^- + P_{n-1}^{\text{RA}} N_{n-1} + P_n^{\text{att}} N_n - P_n^{\text{rec}} N_n^- \quad (2)$$

Здесь P_n, P_n^- есть вероятности (в s^{-1}) прилипания (ассоциации) мономера к кластеру. W_n, W_n^- есть вероятности потерь кластеров в объеме плазмы вследствие выноса их из объема газовым потоком и диффузии к стенкам разрядной камеры с последующим осаждением их на поверхности стенок. Индекс „-“ относится к отрицательно заряженным кластерам. $P_n^{\text{RA}}, P_n^{\text{att}}$ и P_n^{rec} есть вероятности для процессов, соответственно, прилипания аниона-мономера к нейтральному кластеру, прилипания электрона и ион-ионной рекомбинации (т.е. рекомбинации при столкновении положительно заряженных ионов с отрицательно заряженными кластерами). Вероятности потерь W_n, W_n^- описываются приближенно: $W_n \approx W_n^w + 1/\tau_{\text{res}}$, где τ_{res} есть время пребывания нейтральной компоненты в разряде; W_n^w есть вероятность потерь ее на стенках. Конечно, такие потери имеют место вследствие потока кластеров на стенки реактора, т.е. при пространственном градиенте концентраций. Однако в нашей модели мы использовали обычный для физики разряда метод, в котором рассчитываются средние по объему разряда концентрации и температуры. Мы также считали, что $W_n^- = 0$, т.е. отрицательно заряженные кластеры и наночастицы захвачены в объеме плазмы из-за отрицательного потенциала в приэлектродном слое разряда. Столкновительные вероятности в (1), (2) определяются концентрациями и константами скоростей

$$P_n = N_1 k_n^{\text{RR}}; \quad P_n^{\text{RA}} = N_1^- k_n^{\text{RA}}; \quad P_n^- = N_1 k_n^{\text{AR}} + [M] k_n^{\text{AM}}; \\ P_n^{\text{att}} = N_e k_n^{\text{att}}; \quad P_n^{\text{rec}} = N^+ k_n^{\text{rec}} \quad (3)$$

Здесь N_1 и N_1^- есть концентрации мономеров; $[M], N_e$ и N^+ есть соответственно концентрации „родительских“ молекул M , плазменных электронов и положительных ионов. Масштабные функции (т.е. зависимости от „ n “) для констант скоростей $k_n^{\text{RR}}, k_n^{\text{RA}}, k_n^{\text{AR}}, k_n^{\text{AM}}, k_n^{\text{att}}, k_n^{\text{rec}}$ даны в [9].

После сложения (1) и (2) мы получаем уравнения для общей концентрации нейтральных и отрицательно заряженных кластеров $N_n^{\text{tot}} = N_n + N_n^-$

$$\frac{dN_n^{\text{tot}}}{dt} = (P_{n-1}^{\text{tot}} N_{n-1}^{\text{tot}} - P_n^{\text{tot}} N_n^{\text{tot}}) - W_n^{\text{tot}} N_n^{\text{tot}}, \quad (4)$$

где

$$P_n^{\text{tot}} = \frac{1}{1 + \alpha_n} [P_n + P_n^{\text{RA}} + \alpha_n P_n^-]; \\ W_n^{\text{tot}} = \frac{1}{1 + \alpha_n} [W_n + \alpha_n W_n^-]; \quad \alpha_n = \frac{N_n^-}{N_n} \quad (5)$$

Система уравнений (1), (2), (4) и формулы (5) в нашей модели используются для описания кластеров: от димеров (с „размером“ $n = 2$) до кластеров некоторого „критического размера“ n^* . Величина n^* означает

такой „размер“ кластера, при котором для $n > n^*$ процесс ассоциации (прилипания мономера) преобладает над процессом отрыва мономера (диссоциации кластера) и их потерям вследствие диффузии и уноса газовым потоком. Общая „масса“

$$\sum_{n=n^*+1}^{\infty} n(N_n + N_n^-)$$

кластеров с „размерами“ $n > n^*$ будет со временем возрастать. Такие кластеры мы относим к наночастицам. Для n^* в [9,10] было получено следующее простое уравнение

$$P_{n^*} + P_{n^*}^{\text{RA}} + \alpha_{n^*} P_{n^*}^- = n^* W_{n^*}. \quad (6)$$

Ясно, что в добавление к (1), (2), (4) необходимо иметь уравнения, которые описывали бы временную эволюцию концентрации и размера наночастиц.

Уравнение для концентрации наночастиц

$$N_p = \sum_{n=n^*+1}^{\infty} N_n^{\text{tot}}$$

с „размерами“ $n \geq n^* + 1$ было найдено в [9] путем суммирования (4) от $n = n^* + 1$ до $n = \infty$ и добавлением части, описывающей коагуляцию

$$\frac{dN_p}{dt} \approx J_{n^*} - W_{\langle n \rangle}^{\text{tot}} N_p - (N_p)^2 f^0 \times \left[k_{\langle n \rangle}^{00} f^0 + k_{\langle n \rangle}^{0-} f^- + k_{\langle n \rangle}^{0+} f^+ + k_{\langle n \rangle}^{-+} \frac{f^- f^+}{f^0} \right]. \quad (7)$$

Первый член в правой части (7) есть скорость производства наночастиц

$$J_{n^*} = J_{n^*}^0 + J_{n^*}^-; \quad J_{n^*}^0 = P_{n^*} N_{n^*}; \quad J_{n^*}^- = P_{n^*}^- + P_{n^*}^{\text{RA}} N_{n^*}, \quad (8)$$

где N_{n^*} и $N_{n^*}^-$ есть концентрации кластеров „критического размера“ n^* . Второй член описывает потери частиц вследствие диффузии и уноса газовым потоком. Третий член в правой части (7) описывает коагуляцию вследствие столкновений, соответственно, нейтральных частиц с нейтральными, отрицательно и положительно заряженными частицами, а также при столкновениях отрицательно и положительно заряженных частиц с константами скоростей $k_{\langle n \rangle}^{00}, k_{\langle n \rangle}^{0-}, k_{\langle n \rangle}^{0+}, k_{\langle n \rangle}^{-+}$ и относительными долями f^0, f^-, f^+ .

Уравнение для среднего „размера“ частиц

$$\langle n \rangle = \sum_{n=n^*+1}^{\infty} n N_n^{\text{tot}} / N_p$$

было найдено в [9] путем преобразования в области $n \geq n^*$ дискретных уравнений (4) к уравнению в частных производных и нахождению аналитического решения этого уравнения. Учитывалось также, что коагуляция

не изменяет общее число мономеров в частицах, т.е. при коагуляции $d(N_p \langle n \rangle)/dt = 0$. В результате было получено

$$\frac{d\langle n \rangle}{dt} \approx P_{\langle n \rangle}^{\text{tot}} + \langle n \rangle N_p f^0 \times \left[k_{\langle n \rangle}^{00} f^0 + k_{\langle n \rangle}^{0-} f^- + k_{\langle n \rangle}^{0+} f^+ + k_{\langle n \rangle}^{-+} \frac{f^- f^+}{f^0} \right]. \quad (9)$$

В (7), (9) предполагается, что функция распределения наночастиц по их размерам является δ -функцией, т.е. $N_n^{\text{tot}} \approx N_p \delta(n - \langle n \rangle)$ для $n \geq n^* + 1$. Эксперимент [5] показывает, что распределение наночастиц по размерам действительно имеет малую дисперсию.

Для концентраций мономеров N_1 и N_1^- мы использовали уравнения сохранения. Например, N_1 рассчитывалась из следующего уравнения баланса:

$$\frac{dN_1}{dt} = J_1^{\text{eff}} - (P_1 + P_1^{\text{att}} + W_1)N_1 - \sum_{i=2}^{n^*} P_i N_i - \sum_{i=1}^{n^*} P_i^- N_i^- - (f^0 P_{\langle n \rangle} + f^- P_{\langle n \rangle}^-) N_p, \quad (10)$$

где J_1^{eff} есть эффективная скорость образования нейтральных мономеров, а $P_i^- = N_1 k_i^{\text{AR}}$.

2. Некоторые упрощения в модели

На основе выполненных нами численных расчетов были проанализированы уравнения и выражения (1)–(10). Расчеты проводились для типичного плазмохимического реактора с емкостным радиочастотным разрядом (частота 13.56 МГц) в цилиндре с радиусом электродов 6.5 см и расстоянием между ними $H_{\text{dis}} = 3.3$ см. Поглощаемая электрическая мощность P_{dis} составила 10 W, максимальное напряжение в приэлектродном слое $V_{\text{sh}} \approx 300$ V; давление газа $p = 15.6$ Па; расход газа $Q \approx 30$ sccm; состав газовой смеси SiH₄-Ar на входе в реактор изменялся в пределах 1–10% [SiH₄]⁰; температура электродов T_w — в пределах 290–500 K.

Анализ показал, что для таких типичных условий можно провести в модели ряд дополнительных упрощений и получить аналитические выражения для ряда важных параметров.

2.1. Отношение α_n концентраций отрицательных и нейтральных кластеров и наночастиц

Наши численные расчеты [9,10] показывают, что обычно критический „размер“ $n^* > 100$. В этом случае для типичных условий в плазмохимическом реакторе части $P_n^{\text{att}} N_n$ и $P_n^{\text{rec}} N_n^-$ в уравнениях (1), (2) являются наибольшими, что означает существование квазиравновесия

между N_n и N_n^- в области $n \geq n^*$

$$\alpha_n = \frac{N_n^-}{N_n} \approx \frac{P_n^{\text{att}}}{P_n^{\text{rec}}}. \quad (11)$$

Заметим, однако, что из-за больших значений P_n^{att} отрицательно заряженные кластеры и наночастицы могут дополнительно принимать электроны, т.е. существует реальное распределение таких кластеров и наночастиц по их отрицательному заряду и общее значение отношения α_n может быть больше чем (11). Это распределение рассчитывалось в [6,11]. Фактически величина α_n в (11) есть значение $\alpha_n(Z=1)$ только для кластеров (или наночастиц) с элементарным отрицательным зарядом $Z=1$. В общем случае суммарное значение α_n^{tot} может быть рассчитано по формулам работы [11] с учетом как прилипания, так и отрыва электронов от отрицательно заряженных кластеров (или наночастиц). Если средний отрицательный заряд частицы $\langle Z \rangle \gg 1$, величина α_n^{tot} может быть представлена аналитической формулой [11,12]

$$1 + \alpha_n^{\text{tot}}(t) \approx \exp(Ct); \quad C \approx \frac{R_1}{r} \frac{KN_1}{6} \ln^2 \left(\frac{\alpha_1 r}{R_n} \right);$$

$$\alpha_1 \approx \frac{P_1^{\text{att}}}{P_1^{\text{rec}}} < 1,$$

где $K = \frac{1}{4\sqrt{2}} k_1^{\text{RR}}$, $r = 1.44 \cdot 10^{-7}$ см, R_1 и R_n есть радиусы мономера и кластера (или наночастицы) соответственно.

2.2. Уравнение для критического „размера“ кластера n^*

Если использовать (11), (12) и учесть, что $k_{n^*}^{\text{AR}} \approx k_{n^*}^{\text{RR}}$, $P_{n^*}^{\text{RA}} \ll P_{n^*}$; $P_{n^*}^-$; $[\text{SiH}_4] k_n^{\text{AM}} \ll N_1 k_{n^*}^{\text{AR}}$, то расчет критического „размера“ $n^* \geq 100$ упрощается для газовых смесей SiH₄-Ar с малым ($\leq 10\%$) содержанием SiH₄. При этом $P_{n^*}^- \approx P_{n^*} = N_1 k_{n^*}^{\text{RR}}$ и уравнение (6) принимает вид

$$N_1 k_{n^*}^{\text{RR}} = f_{n^*}^0 n^* W_{n^*}. \quad (13)$$

2.3. Выражение для скорости образования наночастиц J_{n^*}

При тех же условиях, что и для (13), упрощается выражение (8) и уравнение (10):

$$J_{n^*} \approx P_{n^*} N_{n^*} + P_{n^*}^- N_{n^*}^- \approx P_{n^*} (N_{n^*} + N_{n^*}^-). \quad (14)$$

2.4. Выражение для концентрации мономеров N_1

Если учесть, что в (10) $P_1, P_1^{\text{att}} \ll W_1$, для квазистационарных условий получим

$$N_1 \approx N_1^0 \frac{W_1 + L}{W_1 + L + k_{\langle n \rangle}^{\text{RR}} N_p}; \quad N_1^0 \approx \frac{J_1^{\text{eff}}}{W_1 + L}, \quad (15)$$

где

$$L \approx \sum_{n=2}^{n^*} (k_n^{\text{RR}} N_n + k_n^{\text{AR}} N_n^-)$$

есть вероятность (в s^{-1}) потерь мономера из-за прилипания их к кластерам. Член $k_{(n)}^{\text{RR}} N_p$ описывает потери мономеров из-за прилипания их к наночастицам. Вначале, когда $N_p \approx 0$, концентрация мономеров — N_1^0 . Однако N_1 будет плавно уменьшаться с увеличением концентрации N_p и „размера“ $\langle n \rangle$ (а значит, и $k_{(n)}^{\text{RR}}$) наночастиц. Малое уменьшение N_1 будет приводить к заметному увеличению критического „размера“ n^* и резкому падению скорости J_{n^*} . Покажем это, упростив выражение (8). Для этого приведем аналитическое решение уравнений (4) в области $2 \leq n \leq n^*$ для квазистационарных условий, когда $dN_n^{\text{tot}}/dt \approx 0$,

$$N_n^{\text{tot}} \equiv N_n + N_n^- \approx N_1 \prod_{i=2}^n \frac{P_{i-1}^{\text{tot}}}{P_i^{\text{tot}} + W_i^{\text{tot}}}. \quad (16)$$

Теперь, используя (14), (16) и условие $N_1 \gg N_1^-$, можно получить приближенное значение J_{n^*}

$$\begin{aligned} J_{n^*} &\approx P_{n^*} N_1 \prod_{i=2}^{n^*} \frac{P_{i-1}^{\text{tot}}}{P_i^{\text{tot}} + W_i^{\text{tot}}} \\ &\approx P_{n^*} N_1 \prod_{i=2}^{n^*} \frac{P_{i-1}^{\text{tot}}}{P_i^{\text{tot}}} \prod_{i=2}^{n_i-1} \frac{P_i^{\text{tot}}}{W_i^{\text{tot}}} \exp \left\{ \sum_{i=1}^{n^*} \ln \left[\frac{1}{1 + W_i^{\text{tot}}/P_i^{\text{tot}}} \right] \right\} \\ &\approx P_{n^*} N_1 \prod_{i=2}^{n^*} \frac{P_{i-1}^{\text{tot}}}{P_i^{\text{tot}}} \prod_{i=2}^{n_i-1} \frac{P_i^{\text{tot}}}{W_i^{\text{tot}}} \exp \{ -3x^3 \Phi(x, x^*) \}, \end{aligned} \quad (17)$$

$$\Phi(x, x^*) \approx 1 - \frac{1}{x} + \frac{1}{3x^2} - \frac{x}{x^*} + \frac{x}{(x^*)^2} - \frac{x}{3(x^*)^2},$$

$$x = 2 \left(\frac{W_1}{k_1^{\text{RR}} N_1} \right)^{1/4}; \quad x^* \approx \frac{\sqrt{1 + 4\alpha_1 x_1^4} - 1}{2\alpha_1}. \quad (18)$$

Здесь точки x и $n_1 \approx (x-1)^3$ соответствуют отношению $W_{n_1}^{\text{tot}}/P_{n_1}^{\text{tot}} = 1$. Для получения (17), (18) использовалось выражение для P_n в (3), формулы (5), (11), (13)–(16), масштабные функции для k_n^{RR} , k_n^{att} , k_n^{rec} and W_n (приведенные в [9]), условия $n_1 \ll n^*$, $\alpha_i \ll 1$ при $i \ll n^*$ и $f_{n^*}^0 = 1/(1 + \alpha_{n^*})$, $\alpha_{n^*} \approx \alpha_1 (n^*)^{1/3}$. Формула (17) ясно показывает сильную зависимость скорости J_{n^*} от концентрации N_1 и вероятности потерь W_1 . Для случая $\Delta N_1 = N_1^0 - N_1 \ll N_1^0$ из (17), (18) имеем

$$J_{n^*} \approx J_{n^*}^0 \left[1 - A \frac{\Delta N_1}{N_1^0} \right]; \quad A \approx 2 + m + \frac{9}{4} x^3 \Phi(x, x^*), \quad (19)$$

где J_{n^*} и $J_{n^*}^0$ есть скорости образования наночастиц при концентрации мономеров N_1 и N_1^0 соответственно; $m = 0$, если $n_1 \leq 2$, и $m = n_1 - 2$, если $n_1 > 2$.

3. Аналитические формулы для расчета концентрации и размера наночастиц

Основные уравнения (7), (9) для расчета концентрации N_p и среднего „размера“ $\langle n \rangle$ наночастиц являются нелинейными и требуют в общем случае численного решения. Оно было получено в наших работах [9,10]. Однако при проведенных выше упрощениях возможно получение приближенных аналитических решений. Так, простое аналитическое решение получается, если наночастицы нейтральны (т.е. $f^0 \approx 1$, $f^- \ll 1$) и главными слагаемыми в правых частях (7), (9) являются члены, описывающие коагуляцию нейтральных частиц с константами скоростей $k_{(n)}^{00} \approx k_1^{\text{RR}} \langle n \rangle^{1/6}$. Для этого случая уравнения (7), (9) имеют следующее решение для временной зависимости N_p и $R_p \equiv R_{(n)} = R_1 \langle n \rangle^{1/3}$:

$$\begin{aligned} N_p &= N_p^0 \left[1 + \frac{5}{6} k_1^{\text{RR}} \left(\frac{R_p^0}{R_1} \right)^{1/2} N_p^0 t \right]^{-6/5}; \\ R_p &= R_p^0 \left[1 + \frac{5}{6} k_1^{\text{RR}} \left(\frac{R_p^0}{R_1} \right)^{1/2} N_p^0 t \right]^{2/5}. \end{aligned} \quad (20)$$

Здесь N_p^0 и R_p^0 — концентрация и радиус наночастиц в начале коагуляции (при $t = 0$). Было проведено сравнение аналитического решения (20) с численными расчетами (кривые на рис. 2 в [6]) и с решением для модели Броуновской коагуляции [13], которые не предполагают δ -функцию для распределения частиц по размерам, было получено хорошее согласие (расхождение не более 20%).

Заметим, однако, что коагуляция является основным процессом в изменении N_p и R_p только при весьма значительных концентрациях наночастиц. Такие условия на практике реализуются весьма редко. Например, анализ только коагуляции не может объяснить изменения во времени R_p и произведения $R_p^4 N_p$, которые были измерены в экспериментах [2–5]. Поэтому важным представляется исследование режимов, для которых коагуляция несущественна, так что слагаемые, описывающие ее в (7), (9), могут быть опущены. Для этого случая также можно получить приближенное аналитическое решение уравнения (9). При использовании выражения (15) и зависимостей $R_p = R_1 \langle n \rangle^{1/3}$;

$$k_{(n)}^{\text{AR}} \approx k_{(n)}^{\text{RR}} \approx \frac{1}{4\sqrt{2}} k_1^{\text{RR}} (\langle n \rangle)^{2/3};$$

$$P_{(n)}^\Sigma \approx (f^0 k_{(n)}^{\text{RR}} + f^- k_{(n)}^{\text{AR}}) \langle n \rangle^{2/3} N_1 \approx K \langle n \rangle^{2/3} N_1$$

для $\langle n \rangle \geq n^* \geq 100$ уравнение (9) преобразуется к виду

$$\frac{dR_p}{dt} \approx \frac{R_1}{3} \frac{K J_1^{\text{eff}}}{W_1 + L + KN_p (R_p/R_1)^2}. \quad (21)$$

Слагаемое $KN_p (R_p/R_1)^2$ в знаменателе (21) является малым (по сравнению с $W_1 + L$) на начальной стадии

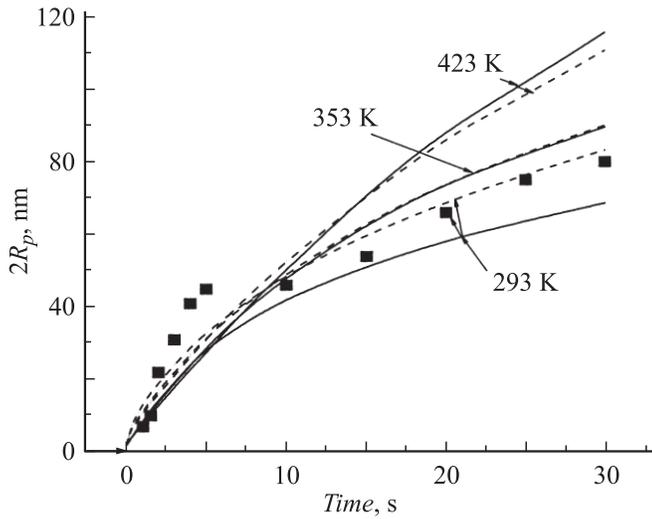


Рис. 1. Временная зависимость среднего диаметра наночастиц после включения разряда при различных значениях температуры стенки T_w . Точки — эксперимент [2,3,5]; сплошные линии — расчет по формуле (22), пунктир — численные расчеты по модели [9,10].

роста наночастиц. Обычно оно становится важным при больших радиусах R_p , когда частицы аккумулируют большой отрицательный заряд и, следовательно, концентрация N_p в разряде „замораживается“ (см. ниже и [9,10]). При таких условиях уравнение (21) при любых значениях N_p имеет следующее приближенное решение:

$$R_p - R_{n^*} + \frac{KN_p}{(W_1 + L)R_1^2} (R_p^3 - R_{n^*}^3) \approx R_1 \frac{KN_1^0}{3} (t - t_{n^*}), \quad (22)$$

где R_{n^*} есть радиус кластера критического „размера“, t_{n^*} есть время установления квазистационарного режима со значением $N_1 = N_1^0$, квазистационарным распределением кластеров по „размерам“ „ n “ в области $2 \leq n \leq n^*$ и скоростью $J_{n^*}^0$. Из (22) видно, что на начальной стадии роста радиус частиц растет во времени линейно. Однако позже скорость роста замедляется и $R_p(t) \propto t^{1/3}$. Это связано с уменьшением концентрации мономеров из-за их прилипания к частицам.

Вычисления по формуле (22) хорошо согласуются с численными расчетами [9,10] и измерениями [2,3,5] (рис. 1). Величина N_p в (22) при вычислении была найдена из нижеприведенной формулы (25). Интересно отметить, что временная зависимость $R_0(t)$, подобная (22), была также получена в феноменологической модели [8], где предполагалось, что рост размера частиц происходит из-за прилипания к большим частицам неких „малых“ наночастиц с фиксированным радиусом $R_p \approx 1$ nm. Существование таких наночастиц предполагалось, а их концентрация определялась в [8] путем подгонки расчетных значений $R_p(t)$ к экспериментальным. По нашему мнению, предположение о существовании и специфической роли неких „малых“ наночастиц в модели [8] является

искусственным и неоправданным. В нашей модели такими „малыми наночастицами“ являются молекулы.

Для получения аналитического решения уравнения (7) будем использовать выражения (15), (19), зависимость (22) для $R_p(t)$ и условия $\Delta N_1 \ll N_1^0$, $W_{(n)}^v \ll 1/\tau_{\text{res}}$. Последнее неравенство имеет место в экспериментах [2–5]. В результате уравнение (7) становится линейным (относительно N_p) и принимает вид

$$\frac{dN_p}{dt} \approx J_{n^*}(t) - f_p^0(t) \frac{1}{\tau_{\text{res}}} N_p \quad \text{при } t \geq t_{n^*}, \quad (23)$$

где

$$J_{n^*}(t) \approx J_{n^*}^0 - ABt^2 N_p, \quad \text{если } J_{n^*}(t) \geq 0, \\ J_{n^*}(t) = 0, \quad \text{если } J_{n^*}^0 - ABt^2 N_p \leq 0. \quad (24)$$

Здесь

$$B = J_{n^*}^0 \frac{K}{(W_1 + L)} \left(\frac{KN_1^0}{3} \right)^2.$$

Относительная концентрация нейтральных частиц $f_p^0 \approx 1/(1 + \alpha_n^{\text{tot}})$ уменьшается со временем и может быть описана формулой (12). В этом случае решение (23), (24) есть

$$N_p(t) \approx J_{n^*}^0 \exp \left[-\frac{AB(t - t_{n^*})^3}{3} + \frac{1}{C\tau_{\text{res}}} e^{-C(t - t_{n^*})} \right] \\ \times \int_{t_{n^*}}^t \exp \left[\frac{ABt^3}{3} - \frac{1}{C\tau_{\text{res}}} e^{-Ct} \right] dt \quad \text{при } t_{n^*} \leq t \leq t_1,$$

$$N_p(t) \approx N_p(t_1) \exp \left[-\frac{1}{C\tau_{\text{res}}} (e^{-Ct_1} - e^{-Ct}) \right] \quad \text{при } t > t_1. \quad (25)$$

Здесь момент времени t_1 определяется из условия $J_{n^*}^0 = ABt_1^2 N_p(t_1)$. Для типичного случая, когда последний член в правой части (23) несуществен (например, если $3f_p^0(t_1)/\tau_{\text{res}} \ll ABCt_1^3$), возможна простая оценка величины t_1 и конечной концентрации $N_p(t = \infty)$. Для этого в правой части (23) использована аппроксимация $N_p(t) \approx J_{n^*}^0(t - t_{n^*})$ и для $t_1 \gg t_{n^*}$ получено

$$t_1 \approx \frac{1}{(AB)^{1/3}}, \quad N_p(t = \infty) = \int_{t_{n^*}}^{\infty} J_{n^*} dt \\ \approx J_{n^*}^0 \int_{t_{n^*}}^{t_1} (1 - ABt^3) dt \approx \frac{3}{4} \left(\frac{3J_{n^*}^0}{KN_1^0} \right)^{2/3} \left(\frac{W_1 + L}{AK} \right)^{1/3}. \quad (26)$$

Вычисления концентрации $N_p(t)$ по формулам (25), (26) были сопоставлены с нашими численными расчетами [9,10] и экспериментальными значениями [2–5]. Результаты представлены на рис. 2 и 3. При низких температурах, когда начальная скорость $J_{n^*}^0$ образования наночастиц велика, концентрация N_p может после

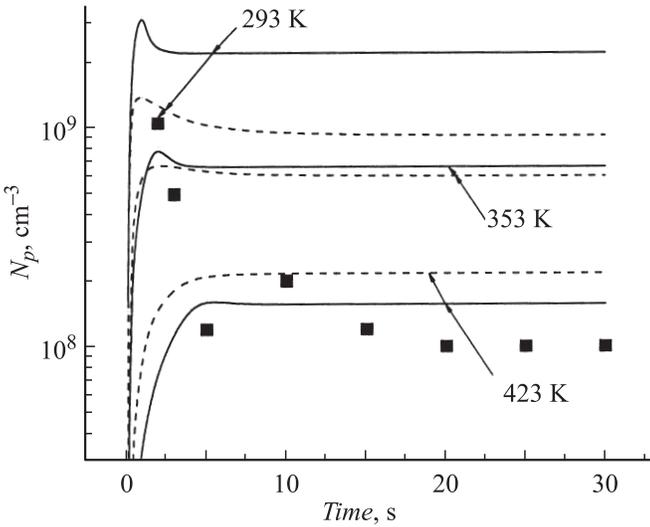


Рис. 2. Временная зависимость концентрации наночастиц N_p после включения разряда при различной температуре стенки T_w . Точки — эксперимент [2,3,5]; сплошные линии — расчет по формуле (25), пунктир — численные расчеты по модели [9,10].

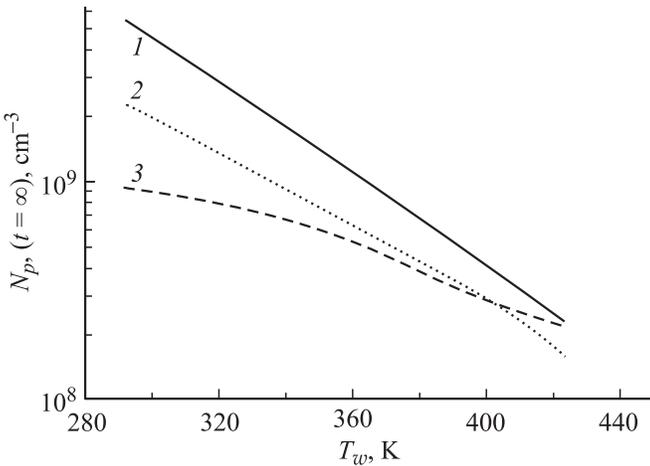


Рис. 3. Конечная концентрация наночастиц в зависимости от температуры стенки T_w : 1 — расчет по формуле (26), 2 — по (25), 3 — по модели [9,10].

достижения максимума некоторое время уменьшаться, если при этом доля f^0 нейтральных наночастиц не слишком мала. Происходит это из-за уноса нейтральных частиц газовым потоком и определяется соотношением долей f^0 и f^- . Однако спустя некоторое время, когда из-за роста размера частиц они в основном заряжены отрицательно и $f^0 \ll 1$, концентрация N_p будет заморожена с конечным значением $N_p(t = \infty)$.

В работах [4,5] рост частиц изучался с использованием метода laser induced particle explosive evaporation (LIPEE). Измеренная при этом интенсивность эмис-

сии I_L зависит от N_p и R_p как

$$I_L \propto N_p R_p^4. \quad (27)$$

В [4] было измерено время задержки τ_{del} появления измеряемого LIPEE оптического сигнала после начала разряда как функции температуры стенок T_w (а значит, и температуры газа T). Было найдено, что τ_{del} резко увеличивается с ростом T_w . Численные расчеты [6,9,10] также показывают сильный рост τ_{del} с увеличением T_w или T . Ниже будет получена аналитическая зависимость $\tau_{\text{del}}(T)$, что позволит лучше понять природу этого эффекта. Для этого используем полученные выше зависимости $N_p(t) \approx J_{n^*}^0(t - t_{n^*})$,

$$R_p \approx R_{n^*} + R_1 \frac{KN_1^0}{3} (t - t_{n^*})$$

для начального периода разряда. В этом случае для типичных условий $t \gg t_{n^*}$, $R_p \gg R_{n^*}$ получим $I_L \propto J_{n^*}^0 KN_1^0 t^5$, что для τ_{del} дает

$$\tau_{\text{del}} \propto (J_{n^*}^0 KN_1^0)^{-1/5}. \quad (28)$$

Заметим, что скорость образования наночастиц $J_{n^*}^0$ зависит от N_1^0 , W_1 , α_1 и $P_n \propto N_1^0 K$ (см. (17), (18)), а для типичных условий $W_1 \gg L$ величина $N_1^0 \approx J_1^{\text{eff}}/W_1$ (см. (15)). Поэтому необходимо знать зависимость от T параметров K , W_1 , J_1^{eff} и α_1 . Величина $\alpha_1 \propto P_1^{\text{att}}/P_1^{\text{rec}} \propto T^{0.5}$, а вероятность потерь W_1 приблизительно пропорциональна коэффициенту диффузии D мономеров. Эффективная скорость J_1^{eff} образования мономеров определяется скоростью диссоциации „родительских“ молекул SiH_4 электронами, которая пропорциональна $(J^{\text{ion}})^\eta$. Здесь J^{ion} есть скорость ионизации в разряде, а $\eta \approx E_{\text{dis}}/E_{\text{ion}}$; E_{dis} и E_{ion} есть пороговые энергии соответственно для диссоциации и ионизации. Скорость J^{ion} , в свою очередь, при квазистационарных условиях пропорциональна диффузионным потерям положительных ионов, которые определяются коэффициентом амбиполярной диффузии D_a . Таким образом, для зависимостей параметров K , W_1 , J_1^{eff} , N_1^0 , P_n и x от T имеем:

$$\begin{aligned} K &\propto T^{0.5-\delta}; & W_1 &\propto D \propto T^{1.5+\delta}; \\ J_1^{\text{eff}} &\propto (J^{\text{ion}})^\eta \propto (D_a)^\eta \propto T^\eta; & N_1^0 &\propto T^{-(1.5+\delta-\eta)}; \\ P_n &\propto T^{-(1+2\delta-\eta)}; & x &\propto T^{(2.5+3\delta-\eta)0.25}. \end{aligned} \quad (29)$$

Здесь зависимости $D(T)$ и $D_a(T)$ даны для изобарических условий. Параметр $\delta > 0$ учитывает влияние на сечения столкновений молекул сил притяжения. Эти сечения будут отличаться от их величин для модели столкновения „твердых сфер“ и уменьшаться с ростом T как $1/T^\delta$. При использовании (17), (28), (29) получим температурную зависимость τ_{del}

$$\begin{aligned} \tau_{\text{del}}(T) &\approx \tau_{\text{del}}(T^0) \left(\frac{T}{T^0}\right)^\beta \exp\left\{\frac{3}{5} [x(T^0)]^3 \Phi(T^0)\right. \\ &\quad \left. \times \left[\left(\frac{T}{T^0}\right)^\gamma \frac{\Phi(T)}{\Phi(T^0)} - 1\right]\right\}, \end{aligned} \quad (30)$$

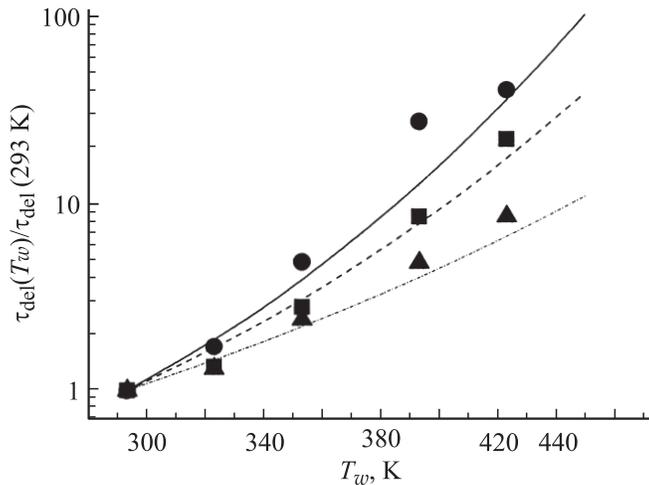


Рис. 4. Отношение $\tau_{\text{del}}(T_w)/\tau_{\text{del}}(T_w = 293 \text{ K})$ времени задержки LIPEE сигнала в зависимости от температуры стенки T_w : ● — эксперимент [4,5], ■, ▲ — численные расчеты по модели [9,10] с $\delta = 0.166$ и 0 соответственно; сплошная линия — расчет по формуле (30) с $\delta = 0.26$, пунктир — с $\delta = 0.166$, точечная линия — с $\delta = 0$.

где $\beta = 1.3 + 0.5m + (2.2 + 0.6m)\delta - (1.2 + 0.2m)\eta$, $\gamma = 0.75(2.5 + 3\delta - \eta)$. Величины $\Phi(T^0)$, $\Phi(T)$ рассчитываются из (18) с температурной зависимостью x из (29) и $\alpha_1 \propto T^{0.5}$.

Отношения $\tau_{\text{del}}(T)/\tau_{\text{del}}(T^0)$, полученные из экспериментальных данных [4,5], наших численных расчетов и из формулы (30), приведены на рис. 4 как функции температуры стенки T_w . Связь T и T_w была определена из решения простого уравнения теплопроводности (см., например, [10]). Вычисления по формуле (30) были выполнены при трех значениях: $\delta = 0$ (модель столкновения „твердых сфер“, чьи диаметры не зависят от температуры газа T); $\delta = 0.166$ и 0.26 (столкновения с потенциалом взаимодействия Леннарда–Джонса). Оценки с использованием первого вириального коэффициента [14] показывают, что типичное значение $\delta \approx 0.26$ обычно имеет место при газовых температурах $300\text{--}500 \text{ K}$, которые реализуются в экспериментах [4,5]. Как видно из рис. 4, расчеты по формуле (30) хорошо согласуются с данными, извлеченными из эксперимента [4,5].

Заключение

Итак, полученные выше формулы (22), (25), (26) позволяют рассчитать значения главных параметров наночастиц — концентрации $N_p(t)$ и среднего размера $R_p(t)$ — для низкотемпературной плазмы в разряде в смеси газов SiH₄–Ar. Такие разряды часто используются в научных исследованиях и нанотехнологии для производства нанометрических материалов. Полученная формула (30) описывает количественно температурную зависимость временной задержки появления сигнала в экспериментальном методе исследования LIPEE $N_p(t)$

и $R_p(t)$. Особенностью этих формул является, на наш взгляд, простота и ясный физический смысл. Они могут быть использованы для оценки значений параметров наночастиц а также условий, при которых происходит образование и рост таких частиц.

Список литературы

- [1] *Dusty Plasma* / Ed. by A. Bouchoule. NY: Wiley, 2000. 480 p.
- [2] Boufendi L., Plain A., Blondeau J.Ph. et al. // Appl. Phys. Lett. 1992. Vol. 60. N 2. P. 169–171.
- [3] Bouchoule A., Boufendi L. Plasma Sources Sci. Technol. 1993. Vol. 2. P. 204–213.
- [4] Boufendi L., Hermann J., Bouchoule A. et al. // J. Appl. Phys. 1994. Vol. 76. N 1. P. 148–153.
- [5] Boufendi L., Bouchoule A. // Plasma Sources Sci. Technol. 1994. Vol. 3. P. 262–267.
- [6] Bhandarkar U., Kortshagen U., Girshik S. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2003. Vol. 36. P. 1399–1408.
- [7] Kortshagen U., Bhandarkar U. // Phys. Rev. E 1999. Vol. 60. N 1. P. 887–898.
- [8] Lemons D.S., Keinigs R.K., Winske D. et al. // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol. 68. P. 613–616.
- [9] Gordiets B., Bertran E. // Chem. Phys. Lett. 2005. Vol. 414. P. 423–428.
- [10] Гордеев Б.Ф., Бертран Э. // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 4. С. 79–93.
- [11] Gordiets B., Ferreira C.M. // J. Appl. Phys. 1998. Vol. 84. N 3. P. 1231–1236.
- [12] Schweigert V.A., Schweigert I.V. // J. Phys. D. 1996. Vol. 29. P. 655–660.
- [13] Courteille C., Hollenstein Ch., Dorier J.-L. et al. // J. Appl. Phys. 1996. Vol. 80. N 4. P. 2069–2078.
- [14] Гирифельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Д. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ, 1961. 930 с.