

# ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ АЦЕТИЛЕНА НА СВОЙСТВА ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ГАЗОВОГО РАЗРЯДА В АРГОНЕ

*Д. А. Аришкин\**, *И. В. Швейгерт\*\**

*Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича  
Сибирского отделения Российской академии наук  
630090, Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 27 января 2009 г.

Проводится исследование влияния доли ацетилена в смеси с аргоном на параметры высокочастотного газового разряда с использованием кинетического моделирования методом частиц в ячейках с розыгрышем столкновений методом Монте-Карло. Особое внимание уделяется анализу формирования ионов и радикалов, являющихся прекурсорами роста наночастиц в объеме разряда. Показано, что концентрации электронов, а также положительных и отрицательных ионов являются немонотонными функциями количества ацетилена в смеси. Присутствие отрицательных ионов, концентрация которых сравнима с концентрацией электронов, несущественно изменяет параметры высокочастотного разряда.

PACS: 52.27.Cm, 52.25.-b

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Газовый разряд в смесях, содержащих углеводороды, широко используется для создания углеводородных пленок и покрытий. Такие пленки, благодаря их исключительным свойствам, таким как высокая прочность, химическая инертность, низкий абразивный коэффициент, прозрачность в инфракрасном диапазоне, имеют огромное прикладное значение для многих приложений, включая создание трибологических материалов, пассивирующих слоев и катодов с низкой работой выхода электронов [1–3].

В высокочастотном емкостном разряде, горящем в углеводородных смесях с инертными газами, такими как аргон и неон, отмечено уменьшение числа дефектов и улучшение морфологии алмазоподобных пленок [4, 5]. Высокочастотный разряд, горящий в углеводородных смесях с инертными газами, используется также для выращивания вертикально ориентированных наноструктур. Свойства таких разрядов были проанализированы в работах [6–8] с использованием нуль-мерной и двумерной гидродинамических моделей.

В результате плазмохимических процессов, про-

исходящих в высокочастотном емкостном разряде, в смеси, содержащей углеводороды, образуются как стабильные, так и активные компоненты, которые осаждаются на подложку и стенки камеры, а также формируют наноразмерные частицы в объеме разряда. Нуклеация радикалов и рост наноразмерных частиц в объеме значительно снижают скорость роста пленки на подложке. Однако эти наночастицы могут быть использованы в различных приложениях, например, для производства эффективных катализаторов и композитных покрытий [2, 9, 10].

Образование наноразмерных частиц в разряде с частотой 13.56 МГц в смеси аргона и ацетилена изучалось в недавних экспериментах [11, 12], где присутствие пылевых частиц вызывало периодические изменения свойств разряда. Для условий данных экспериментов в работах [13, 14] была предложена модель взаимодействия подвижных наночастиц с плазмой и проведено детальное кинетическое моделирование разряда с подвижными наночастицами. Результаты моделирования позволили объяснить влияние присутствия наночастиц различного радиуса на параметры разряда и описать переход между емкостной и объемной модами горения разряда, наблюдаемый в экспериментах. В работе [15] рассматривалось влияние химических процессов на свойства высокочастотного емкостного разряда для

\*E-mail: dmitry.ariskin@gmail.com

\*\*E-mail: ischweig@it.am.nsk.ru

условий экспериментов [11, 12], а также образование тяжелых углеводородов.

В данной работе исследуется влияние доли ацетилена в смеси  $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$  на свойства разряда и скорость формирования ионов и радикалов, являющихся прекурсорами роста наночастиц в объеме камеры. Данные прекурсоры, как правило, образуются в результате неупругих взаимодействий электрона с молекулой, таких как ионизация, диссоциация, захват электрона или возбуждение. Скорость данных процессов определяется функцией распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ), поэтому определяющую роль при моделировании играет аккуратное вычисление ФРЭЭ, особенно при низких давлениях газа, когда ФРЭЭ не является локальной функцией напряженности электрического поля.

В этой работе мы изучаем динамику плазмы в емкостном газовом разряде с частотой 13.56 МГц в смеси  $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$  с различными долями ацетилена для условий экспериментов [11, 12]. Межэлектродное расстояние  $d = 7$  см, давление газа  $P$  варьируется от 35 до 140 мТорр, амплитуда приложенного напряжения  $U = 90$  В.

Материал изложен следующим образом. Описание модели и обсуждение ее применимости дано в разд. 2. Результаты моделирования обсуждаются в разд. 3. Выводы сформулированы в разд. 4.

## 2. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

В нашей модели динамика электронов и ионов описывается уравнениями Больцмана. Движение нейтральных компонентов описывается в гидродинамическом приближении. Из функции распределения электронов по энергиям вычисляются скорости генерации различных ионов и радикалов. В табл. 1 показаны ионы и радикалы, рассматриваемые в нашей модели.

Модель также включает уравнения химического

**Таблица 1.** Молекулы, ионы и радикалы, использованные в модели

Молекулы	Ионы	Радикалы
Ar	$\text{Ar}^+$	
$\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{C}_2\text{H}_2^+$ , $\text{C}_2\text{H}^-$	$\text{C}_2\text{H}$
$\text{H}_2$	$\text{C}_4\text{H}_2^+$ , $\text{C}_6\text{H}_4^+$ , $\text{C}_8\text{H}_6^+$ $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$ , $\text{C}_{12}\text{H}_{10}^+$	$\text{H}$

**Таблица 2.** Химические реакции, учитываемые в модели

Реакция	Скорость реакции, $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	Ссылка
1 $\text{C}_2\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$	$4.1 \cdot 10^{-10}$	[17]
2 $\text{Ar}^+ + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{Ar}$	$4.2 \cdot 10^{-10}$	[18]
3 $\text{C}_m\text{H}_2^+ + \text{C}_2\text{H}^- \rightarrow \text{C}_m\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}$	$1.4 \cdot 10^{-7}$	[19]
4 $\text{Ar}^+ + \text{C}_2\text{H}^- \rightarrow \text{Ar} + \text{C}_2\text{H}$	$1.01 \cdot 10^{-7}$	[19]
5 $\text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_2^+ + \text{H}_2$	$1.2 \cdot 10^{-9}$	[20]
6 $\text{C}_4\text{H}_2^+ + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4^+$	$1.4 \cdot 10^{-10}$	[21]
7 $\text{C}_6\text{H}_4^+ + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_8\text{H}_6^+$	$1 \cdot 10^{-10}$	[20]
8 $\text{C}_8\text{H}_6^+ + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_8^+ + \text{H}_2$	$1 \cdot 10^{-10}$	[20]
9 $\text{C}_{10}\text{H}_8^+ + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{10}^+ + \text{H}_2$	$1 \cdot 10^{-10}$	[20]

баланса, описывающие реакции роста положительных ионов, обмена зарядом и нейтрализации, приведенные в табл. 2. Изучению влияния химических процессов на параметры разряда была посвящена предыдущая работа [15]. Основным следствием химических процессов является появление тяжелых углеводородных ионов и изменение в составе фонового газа, связанное с появлением тяжелых углеводородов, водорода и уменьшением концентрации ацетилена. Было показано, что при малой доле примеси ацетилена наличие тяжелых как положительных, так и отрицательных ионов слабо влияет на параметры разряда, такие как плотность плазмы и ФРЭЭ.

В данной работе нас интересует влияние на разряд только примеси ацетилена, что характерно для разрядов с быстрой прокачкой. Поэтому мы не рассматриваем химические реакции, приводящие к изменению состава фонового газа, справедливость такого приближения обсуждается в разд. 2.6. Тем не менее, мы учитываем реакции образования тяжелых положительных ионов, так как при значительной доле ацетилена в фоновом газе их присутствие может изменить свойства разряда. Все уравнения решаются самосогласованно с уравнением Пуассона для расчета распределения электрического поля.

### 2.1. Перенос электронов

При давлении 70 мТорр длина свободного пробега электронов  $\lambda_e \approx 1$  сравнима с шириной приэлектродного слоя. В этом случае функция распределе-

ния электронов по энергии не определяется локальным значением электрического поля. Поэтому функция распределения электронов  $f_e(t, \mathbf{r}, \mathbf{v})$  вычисляется с помощью уравнения Больцмана

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

где  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{v}_e$ ,  $m_e$  — радиус-вектор, скорость и масса электрона,  $E$  — электрическое поле,  $J_e$  — интеграл столкновений, который включает упругие и неупругие столкновения с атомами аргона и молекулами ацетилена.

Зная ФРЭЭ, вычисляем концентрацию электронов

$$n_e(x, t) = \int f_e d^3v \quad (2)$$

и их среднюю энергию

$$\varepsilon(x, t) = n_e^{-1} \int \frac{m_e v^2}{2} f_e d^3v. \quad (3)$$

При анализе ФРЭЭ удобнее рассматривать связанную с ней функцию распределения вероятности (ФРВ)  $f_p = f_e/\sqrt{\varepsilon}$ , которую мы и будем использовать в дальнейшем.

Для решения уравнения Больцмана используется одномерный по пространству и трехмерный по скорости (1D3V) метод частиц в ячейках с розыгрышем столкновений методом Монте-Карло (PIC-MCC) [16].

### 2.2. Столкновительные процессы для электронов

В аргоновой плазме, содержащей углеводороды, электрон-молекулярные столкновения являются основным источником химически активных радикалов и ионов. Мы учитываем только столкновения с атомами аргона и молекулами ацетилена. Кроме того, мы не учитываем электрон-молекулярные столкновения, порог которых значительно превышает пороговую энергию ионизации аргона и ацетилена, так как эти процессы имеют большое сечение при энергиях электрона выше порога и являются доминирующими. Так, например, мы не рассматриваем диссоциативную ионизацию ацетилена. В табл. 3 приведены неупругие электрон-молекулярные процессы, учитываемые в нашей модели.

Одним из важных вопросов физики газового разряда, горящего в смеси Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, является степень электроотрицательности смеси. Большой процент содержания аргона как несущего газа мог бы сделать эту смесь электроположительной в отличие от

**Таблица 3.** Неупругие электрон-молекулярные процессы, учитываемые в модели

Реакция	Порог, эВ	Ссылка
1 Ar + e → Ar <sup>+</sup> + 2e	15.76	[22]
2 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + e → C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup> + 2e	11.43	[23]
3 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + e → C <sub>2</sub> H + H + e	7.902	[23]
4 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + e → C <sub>2</sub> H <sup>-</sup> + H	1.66	[24]
5 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>(v=0)</sup> + e → → C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>(v=2,3,5)</sup> + e	0.091, 0.255, 0.407	[25]
6 Ar + e → Ar* + e	11.5	[26]
7 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + e → C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> * + e	1.911, 5.089	[27]

чистого ацетилена. Таким образом, процесс захвата электрона (см. разд. 3) является очень важным, так как это единственный источник отрицательных ионов.

Упругие столкновения не влияют на распределение заряда или на химический баланс, но играют важную роль в формировании ФРВ. В наших расчетах мы учитывали упругие столкновения электронов с атомами аргона [26] и с молекулами ацетилена [27].

Электрон-электронные столкновения не рассматривались, так как плотность плазмы меньше 10<sup>10</sup> см<sup>-3</sup>. Также не учитывалась вторичная электронная эмиссия с электродов. Предварительные расчеты параметров разряда в смеси Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> показали, что вторичная электронная эмиссия не вносит существенного вклада в поддержание баланса в плазме для значений коэффициента вторичной электронной эмиссии  $\gamma = 0.1$  при давлении газа 70 мТорр и амплитуде приложенного напряжения 70 В.

### 2.3. Перенос ионов

Средняя длина свободного пробега ионов при давлении 70 мТорр,  $\lambda_i \approx 0.06$  и  $\lambda_i \ll l_{sh}$ , где  $l_{sh}$  — ширина приэлектродного слоя. Тем не менее, в приэлектродном слое функция распределения ионов по энергии существенно отличается от максвелловской, поэтому движение ионов также описывается с использованием кинетической модели.

Мы учитываем упругие столкновения ионов с нейтралами для всех типов ионов и резонансную перезарядку для ионов аргона и ацетилена. Когда энергия иона достаточно мала, взаимодействие с

**Таблица 4.** Параметры Ленарда-Джонса ( $\sigma, \epsilon$ ) и поляризуемость  $\alpha$ , использованные в расчетах

Молекула	$\sigma, \text{Å}$	$\epsilon/k_B, \text{K}$	$\alpha/a_0^3$
Ar	3.54	93.3	11.1
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	4.033	231.8	23.55
H <sub>2</sub>	2.827	59.7	5.52

Примечание.  $a_0$  — радиус Бора.

нейтральной частицей определяется поляризуемостью нейтральной частицы. Сечение этого взаимодействия обратно пропорционально скорости относительного движения иона и нейтрала:

$$\sigma_{tr}^{(1)} = 2\pi\sqrt{\alpha e^2/\epsilon'}. \quad (4)$$

Здесь  $\alpha$  — поляризуемость нейтрального компонента,  $\epsilon'$  — кинетическая энергия относительного движения иона и нейтральной частицы.

При высоких энергиях ион взаимодействует с нейтральной частицей по закону твердых шаров. Сечение этого процесса определяется по формуле

$$\sigma_{tr}^{(2)} = \pi \left( \frac{\sigma_i + \sigma_k}{2} \right)^2, \quad (5)$$

где  $\sigma_i$  и  $\sigma_k$  — равновесное расстояние для потенциала Ленарда-Джонса соответственно для иона и нейтрала. Результирующее сечение является суммой этих сечений  $\sigma_{tr} = \sigma_{tr}^{(1)} + \sigma_{tr}^{(2)}$ . Для сечения упругого рассеяния отрицательных ионов используется эта же модель. Для определения эффективного сечения для всех ионов необходимо знать поляризуемость составляющих фонового газа смеси, а также соответствующие параметры Ленарда-Джонса для компонентов смеси и для ионов. Необходимые параметры приведены в табл. 4. Равновесные расстояния для потенциала Ленарда-Джонса для ионов были оценены из параметров для соответствующих молекул и радикалов.

#### 2.4. Уравнение Пуассона

Уравнение Пуассона для электрического потенциала

$$\Delta\phi = 4\pi e \left( n_e - \sum_{i=1}^N n_i \right), \quad E = -\frac{\partial\phi}{\partial x}, \quad (6)$$

решается самосогласованно с уравнениями Больцмана для электронов и ионов. Граничные условия для

уравнения Пуассона следующие:  $U(d, t) = U_0 \cos(\omega t)$  и  $U(0, t) = 0$ , где  $U_0$  — амплитуда приложенного напряжения и  $x = 0, x = d$  — координаты положения электродов.

#### 2.5. Перенос нейтральных компонентов

Используем уравнения сохранения массы для расчета распределения плотности нейтральных компонентов плазмы:

$$\frac{\partial n_n}{\partial t} - \nabla(D_n \nabla(n_n)) = \beta n_i n_e - \nu_{ion} n_n n_e, \quad (7)$$

где  $D_n$  — коэффициент диффузии. Коэффициенты диффузии для различных компонентов смеси определяются из парных коэффициентов диффузии по формуле Бланка:

$$\frac{P_{tot}}{D_n} = \sum \left( \frac{P_j}{D_{n,j}} \right), \quad (8)$$

где  $P_{tot}$  — давление газа,  $P_j$  — давление  $j$ -го компонента фонового газа и  $D_{n,j}$  — парный коэффициент диффузии. Этот коэффициент, в свою очередь, может быть определен с использованием параметров Ленарда-Джонса для молекул с помощью теории Чепмена-Энскога [28, 29]. Для двух компонентов с массами  $m_i, m_j$  и параметрами Ленарда-Джонса ( $\sigma_i, \epsilon_i$ ), ( $\sigma_j, \epsilon_j$ ) парный коэффициент диффузии при давлении  $P$  и температуре  $T$  определяется по формуле

$$D_{i,j} = \frac{3}{16} \frac{k_B T}{P} \frac{2\pi k_B T / m_{i,j}}{\pi \sigma_{i,j}^2 \Omega_D(\Psi)}, \quad (9)$$

где  $m_{i,j} = m_i m_j / (m_i + m_j)$  — приведенная масса,  $\sigma_{i,j} = (\sigma_i + \sigma_j) / 2$  — парный столкновительный диаметр,  $\Psi = T / \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}$ . Функция  $\Omega_D(\Psi)$  вычисляется по формуле [29]

$$\Omega_D(\Psi) = \frac{A}{\Psi^B} + \frac{C}{e^{D\Psi}} + \frac{E}{e^{F\Psi}} + \frac{G}{e^{H\Psi}}, \quad (10)$$

где  $A = 1.06036, B = 0.15610, C = 0.19300, D = 0.47635, E = 1.03587, F = 1.52996, G = 1.76474, H = 3.89411$ . Значения параметров для различных нейтральных компонентов были оценены на основе значений, приведенных в табл. 4.

Электроды считаются полностью отражающими для молекул,  $\partial n_n / \partial x|_{x=0,d} = 0$ . Для радикалов мы использовали модель прилипания, описанную в работе [30], и коэффициенты прилипания из работы [31]. В этой модели взаимодействие с электродом

описывается вероятностью прилипания  $\beta_n$  соответствующего радикала:

$$-D_n \frac{\partial n_n}{\partial x} \Big|_{x=0,d} = \frac{\beta_n}{1 - \beta_n/2} n_n \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m_n}}, \quad (11)$$

$\beta_{C_2H} = 0.9$ ,  $\beta_H = 0.3$ . Реакции на электродах не учитывались.

### 2.6. Применимость приближения стационарного состава смеси

Справедливость утверждения о том, что изменением состава фонового газа можно пренебречь, оценивалась с помощью результатов тестовых расчетов. Диссоциация электронным ударом является основным процессом, приводящим к распаду ацетилена. Было получено, что скорость этого процесса достаточно высока при малых долях ацетилена, слабо растет с увеличением его доли и составляет  $S_{diss} \approx 3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ . Оценим скорость прокачки, необходимую для поддержания концентрации ацетилена на уровне не ниже 90 % от его концентрации во входном потоке. В равновесном состоянии отток ацетилена, связанный с диссоциацией, компенсируется за счет прокачки и процессов перемешивания:

$$S_{diss,C_2H_2} = S_{flow,C_2H_2} + S_{pump,C_2H_2} + S_{mix,C_2H_2}, \quad (12)$$

где  $S_{flow}$  — скорость изменения концентрации за счет входного потока газа,  $S_{pump}$  — за счет оттока газа,  $S_{mix}$  — за счет перемешивания газа между областью реактора, занятой разрядом, и областью, не занятой разрядом.  $S_{mix}$  можно определить с помощью уравнения баланса массы для области, не занятой разрядом:

$$S_{flow,j} + S_{pump,j} S_{mix,j}^{ext} = 0, \quad (13)$$

где  $S_{mix,j}^{ext}$  — скорость изменения концентрации за счет перемешивания газа. Приравнявая изменения количества вещества в различных частях реактора, получим

$$S_{mix,j}^{ext} (V_{tot} - V_{dis}) = S_{mix,j} V_{dis}, \quad (14)$$

$V_{tot} \approx 7.1 \cdot 10^4 \text{ см}^3$  — полный объем реактора,  $V_{dis} \approx 5 \cdot 10^3 \text{ см}^3$  — объем, занятый разрядом. Отсюда получаем выражение для  $S_{mix}$ :

$$S_{mix,j} = (S_{flow,j} + S_{pump,j}) \frac{V_{tot} - V_{dis}}{V_{dis}}. \quad (15)$$

Учитывая, что  $S_{flow,tot} \approx -S_{pump,tot}$ , получим

$$S_{diss,C_2H_2} = (\delta_0 - \delta) S_{flow,tot} \frac{V_{tot}}{V_{dis}}, \quad (16)$$

где  $\delta_0$ ,  $\delta$  — доли ацетилена соответственно во входном потоке и в фоновом газе. Для  $\delta_0 = 0.01$  (отличный от нуля минимум, рассматриваемый в наших расчетах) и  $\delta = 0.009$  получим наиболее жесткое ограничение на скорость прокачки  $V \approx 300$  стандартных кубических сантиметров в минуту, что сопоставимо со скоростями, реально используемыми в реакторах.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

### 3.1. Изменение концентрации плазмы

При увеличении порции ацетилена в смеси Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> наблюдается немонотонное изменение концентрации плазмы. На рис. 1 показано распределение плотности электронов при различных долях примеси ацетилена  $\delta$ . При увеличении  $\delta$  от 0 до 5–10 % происходит уменьшение плотности электронов. При этом ширина приэлектродного слоя возрастает с 0.5 см до 1 см. При дальнейшем увеличении  $\delta$  начинается монотонный рост плотности электронов, а ширина приэлектродного слоя остается постоянной.

Немонотонное изменение плотности плазмы с увеличением  $\delta$  определяется изменениями ФРВ. При увеличении  $\delta$  растет частота неупругих столкновений электронов с молекулами ацетилена, приводя-

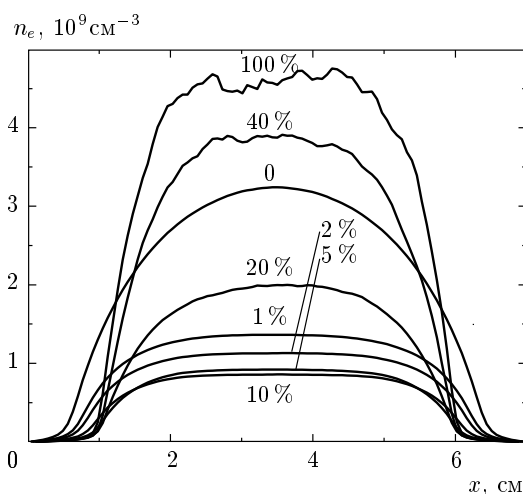


Рис. 1. Распределение концентрации электронов в зависимости от доли ацетилена в фоновом газе при давлении 70 мТорр

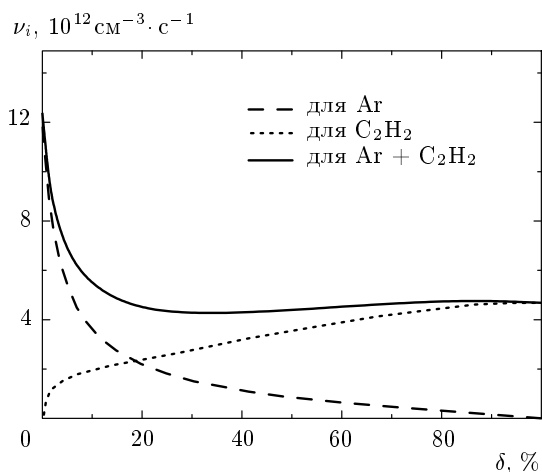


Рис. 2. Средняя скорость ионизации в зависимости от доли ацетилена в фоновом газе

ших к возбуждению колебательных степеней свободы в  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Эти процессы имеют пороговую энергию значительно ниже пороговой энергии ионизации аргона (см. табл. 3), что приводит к быстрому охлаждению электронов.

На рис. 2 показана средняя по объему разряда скорость ионизации для различных  $\delta$ . При увеличении  $\delta$  наблюдается рост скорости генерации ионов ацетилена электронным ударом и уменьшение скорости генерации ионов аргона. Суммарный эффект этих двух процессов дает уменьшение скорости ионизации при  $\delta < 10\%$ . Кроме того, при увеличении доли ацетилена происходит преобразование ионов аргона в ионы ацетилена и более тяжелые ионы (реакции 2, 5–8 в табл. 2), подвижность которых в аргоне больше вследствие отсутствия процессов резонансной перезарядки. Понижение скорости ионизации и увеличение доли подвижных ионов приводит к уменьшению концентрации плазмы в квазинейтральной области и уменьшению пространственного заряда в приэлектродном слое при  $\delta < 10\%$ .

При  $\delta > 10\%$  суммарная скорость ионизации меняется слабо (см. рис. 2), при этом увеличивается концентрация плазмы в квазинейтральной области. Для плотности плазмы  $n_i \approx n_e \approx 10^9 \text{ cm}^{-3}$  и температуры электронов  $T_e \approx 1.5 \text{ эВ}$  дебаевский радиус  $\lambda_d \approx 0.02 \text{ см}$  на два порядка меньше характерного расстояния изменения плотности объемного заряда в квазинейтральной области. При малых полях, характерных для этой области, амбиполярная диффузия задает распределение электронов и ионов. С увеличением  $\delta$  коэффициент амбиполярной диффузии  $D_a = (2/3)\mu_i\varepsilon_e$  уменьшается вследствие суще-

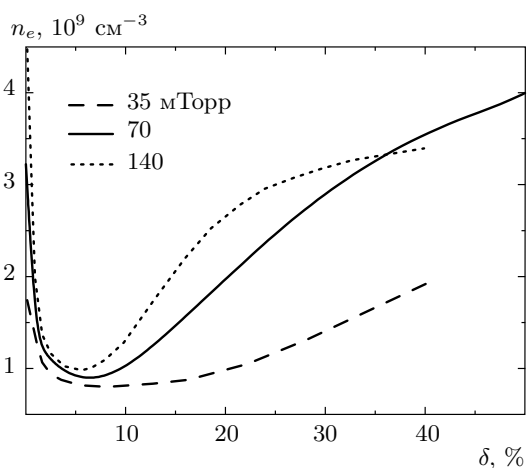


Рис. 3. Изменение максимальной концентрации электронов в зависимости от доли ацетилена в фоновом газе для различных давлений газа

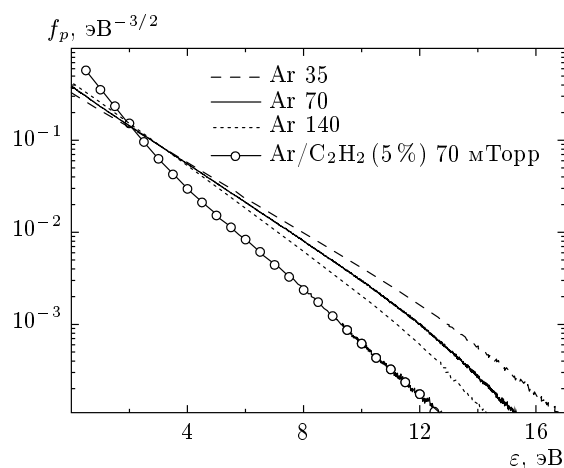


Рис. 4. Функция распределения вероятности для электронов в чистом аргоне и в смеси аргона с ацетиленом,  $\delta = 5\%$

ственного охлаждения электронов, что приводит к накоплению заряда в квазинейтральной области. На рис. 3 показана максимальная концентрация электронов как функция  $\delta$  при различных давлениях газа. При увеличении давления минимум концентрации плазмы становится более выраженным и смещается в область меньших  $\delta$ . Такое поведение может быть объяснено влиянием давления ацетилена на ФРВ. На рис. 4 показана ФРВ для электронов в чистом аргоне при различных давлениях и в аргоне с примесью ацетилена. При увеличении давления в чистом аргоне ФРВ практически не меняется с небольшим уменьшением средней температу-

**Таблица 5.** Эффективная подвижность, средняя масса ионов и доля ионов  $C_{12}H_6^+$  и более тяжелых в приэлектродном слое в зависимости от  $\delta$

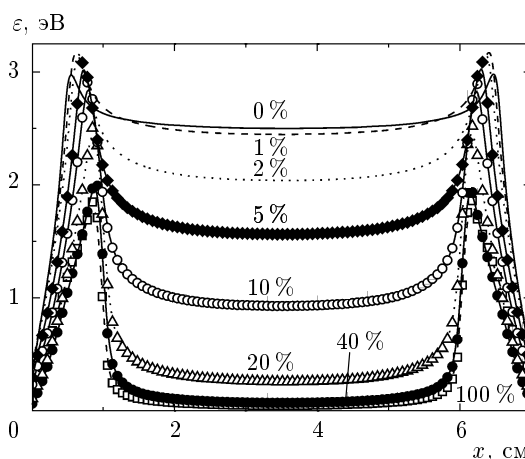
$\delta$ , %	Эффективная подвижность, $10^3 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	Средняя масса, а.е.м.	Доля $C_{12}H_6^+$ , %
0	3.33	40	0
1	4.23	43	0.1
2	4.56	46	1.4
5	5.13	51	5
10	5.46	70	9.6
20	5.5	86	22.6
40	5.3	100	32.3
100	5.23	114	37.5

ры. При наличии 5 % ацетилена ФРВ существенно меняет форму из-за увеличения частоты неупругих столкновений с молекулами ацетилена. Таким образом, можно сделать вывод, что ФРВ в основном определяется парциальным давлением ацетилена.

### 3.2. Роль тяжелых ионов

Реакции образования тяжелых углеводородных ионов приводят к формированию смеси ионов, содержащей как легкие ионы ацетилена, так и тяжелые углеводородные ионы. В данной работе рассматривались ионы, содержащие максимум 12 атомов углерода. Важным следствием образования тяжелых ионов является то, что в квазинейтральной плазме ионы  $C_4H_2^+$  и  $C_6H_4^+$  преобладают уже при  $\delta = 1\%$ , при  $\delta = 5\%$  основную долю углеводородных ионов составляет самый тяжелый рассматриваемый ион  $C_{12}H_6^+$ , а при  $\delta > 40$  концентрация всех прочих ионов становится пренебрежимо малой. Концентрацию ионов  $C_{12}H_6^+$  можно рассматривать как суммарную концентрацию этих и более тяжелых ионов. Таким образом, можно заключить, что динамика ионов в квазинейтральной области при больших  $\delta$  определяется очень тяжелыми и малоподвижными ионами и, как следствие, полученная в наших расчетах концентрация плазмы является заниженной для больших  $\delta$ . Тем не менее, выводы о динамике ее изменения остаются справедливыми.

В приэлектродной области роль тяжелых ионов не так значительна. В табл. 5 показана зависимость эффективной подвижности и средней массы ионов, а также доля ионов  $C_{12}H_6^+$  в зависимости от  $\delta$  для



**Рис. 5.** Распределение средней энергии электронов для различного процентного содержания ацетилена

давления 70 мТорр. Как и в квазинейтральной области, наблюдается рост доли тяжелых ионов с ростом  $\delta$  и, как следствие, увеличивается средняя масса ионов. При этом благодаря преобладанию ионов  $C_2H_2^+$ ,  $C_4H_2^+$  и  $C_6H_4^+$  и их высокой подвижности в аргоне наблюдается увеличение эффективной подвижности при  $\delta < 10\%$ . При  $\delta > 10\%$  эффективная подвижность монотонно уменьшается с ростом  $\delta$ , что обусловлено увеличением доли тяжелых ионов, в том числе  $C_{12}H_6^+$  и более тяжелых. С ростом доли ионов  $C_{12}H_6^+$  растет и ошибка определения эффективной подвижности. Наличие сверхтяжелых ионов должно приводить к уменьшению эффективной подвижности и, как следствие, к уменьшению ширины приэлектродного слоя. Для  $\delta < 20\%$ , тем не менее, основным фактором, определяющим изменение ширины приэлектродного слоя, остается изменение скорости ионизации, которая меняется в три раза в этом диапазоне  $\delta$ .

### 3.3. Изменение режима горения разряда

Перечисленные выше эффекты, связанные с добавлением малой порции ацетилена, являются отражением изменения режима горения разряда. При  $\delta < 10\%$  разряд горит в объемном режиме, когда процессы ионизации и генерации радикалов происходят в основном в квазинейтральной области. При дальнейшем увеличении концентрации ацетилена в смеси происходит значительное изменение ФРВ и, в частности, уменьшение средней энергии электронов в квазинейтральной области (см. рис. 5, 6). В результате увеличения частоты неупругих столкновений

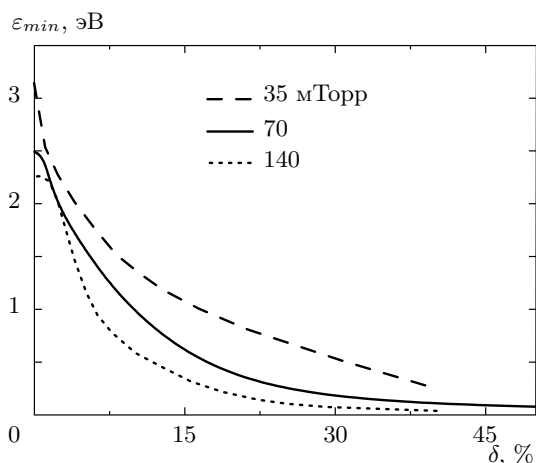


Рис. 6. Изменение средней энергии электронов в центре разрядного промежутка в зависимости от доли ацетилена

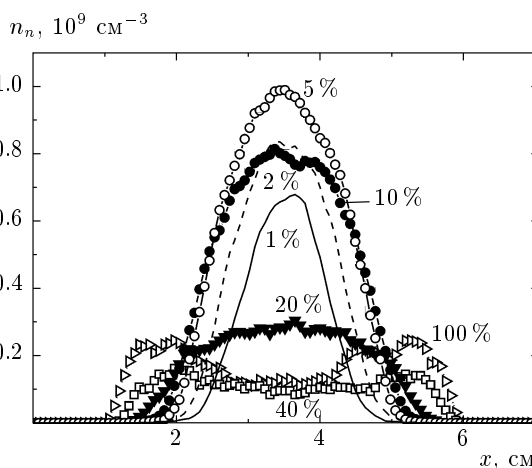


Рис. 8. Концентрация отрицательных ионов в зависимости от доли примеси ацетилена при давлении 70 мТорр

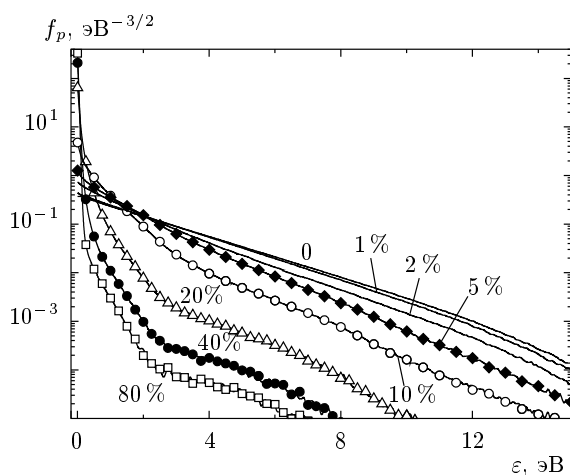


Рис. 7. Функция распределения вероятности для электронов в зависимости от доли ацетилена

с ростом  $\delta$  происходит увеличение потерь энергии электронов, т. е. уменьшается характерная длина релаксации энергии электронов. Процессы ионизации и генерации радикалов происходят в основном на границе с приэлектродным слоем.

На рис. 7 показана ФРВ для электронов в центре разрядного промежутка. В отсутствие ацетилена она имеет дрюйвестейновскую форму. При увеличении  $\delta$  наблюдается уменьшение доли горячих электронов. Высокоэнергетичная часть ФРВ с хорошей точностью описывается максвелловским распределением с температурой 2.5–3 эВ. При увеличении  $\delta$  доля этих электронов уменьшается с 1 до  $10^{-3}$ .

При этом образуется группа холодных электронов с максвелловским распределением, соответствующим температуре 0.5–1 эВ. При увеличении доли ацетилена выше 10 % выделяется еще одна группа электронов с распределением близким к максвелловскому и температурой ниже 0.1 эВ.

### 3.4. Электроотрицательность смеси $Ar/C_2H_2$

В зависимости от доли примеси ацетилена  $\delta$  концентрация отрицательных ионов  $C_2H^-$  изменяется немонотонно, как показано на рис. 8. При  $\delta < 5\%$  концентрация отрицательных ионов увеличивается, при  $5\% < \delta < 40\%$  — уменьшается и при  $\delta > 40\%$  наблюдается ее незначительный рост. Основными факторами, определяющими концентрацию отрицательных ионов, являются скорость их генерации и рекомбинации, так как отрицательные ионы удерживаются потенциалом плазмы в квазинейтральной области разряда. Немонотонность поведения концентрации отрицательных ионов обусловлена, прежде всего, соответствующими изменениями в скорости генерации, показанной на рис. 9. При малых  $\delta$  скорость генерации  $\nu_{att} = n_e N_{C_2H_2} \langle v_e \sigma_{att} \rangle$  ограничивается концентрацией ацетилена и растет с ее увеличением, несмотря на уменьшение концентрации плазмы. При дальнейшем увеличении доли ацетилена  $\nu_{att}$  уменьшается из-за охлаждения электронов, так как для процесса прилипания требуется достаточно высокая энергия электрона (нижний порог процесса 1.66 эВ, верхний — 9.1 эВ). Из рис. 7 видно, что при увеличении  $\delta$  от 5 до 40 % происходит существенное



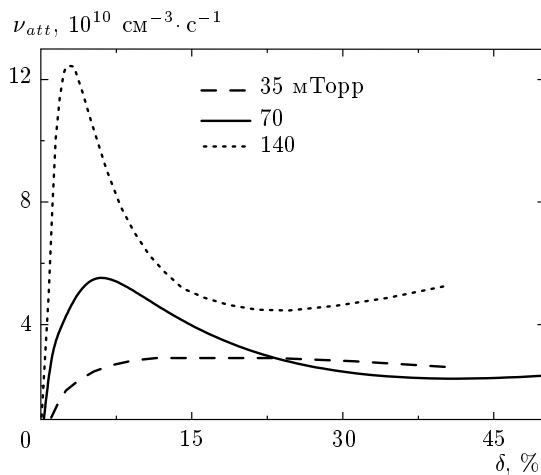


Рис. 9. Средняя скорость генерации отрицательных ионов в зависимости от доли ацетилена для различных давлений газа

уменьшение ФРВ в указанном диапазоне энергий, что ведет к уменьшению  $\nu_{att}$ . Последующее увеличение доли ацетилена ведет к возобновлению роста  $\nu_{att}$ , связанного с увеличением концентрации  $C_2H_2$  и концентрации плазмы. Как и в случае с концентрацией плазмы, локальные максимум и минимум  $\nu_{att}$  становятся более выраженными и смещаются в сторону меньших порций ацетилена при увеличении давления.

Важным вопросом при описании газового разряда в смеси, в которой наблюдается процесс прилипания электронов, является выяснение степени ее электроотрицательности. Рассмотрим влияние отрицательных ионов на свойства разряда при  $\delta \approx 5\%$ , когда скорость генерации отрицательных ионов и их концентрация в квазинейтральной области максимальны.

Из расчетов следует, что процесс прилипания электронов практически не меняет свойства разряда. Действительно, сечение этого процесса достаточно мало по сравнению с остальными типами столкновений электрона с молекулами ацетилена и атомами аргона. В результате этого прилипание не является значительным стоком для электронов в разрядном промежутке и, как следствие, концентрация электронов, проводимость разряда и ширина приэлектродного слоя остаются такими же, как без учета отрицательных ионов.

На рис. 10 показано распределение плотности ионов и электронов при  $\delta = 5\%$ . Видно, что влияние самих отрицательных ионов на свойства разряда сводится к увеличению концентрации положи-

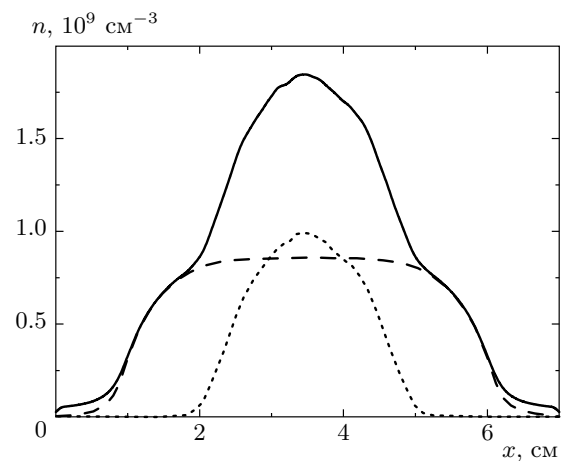


Рис. 10. Распределение концентрации положительных (сплошная линия), отрицательных (пунктирная) ионов и электронов (штриховая) при  $\delta = 5\%$ ,  $P = 70$  мТорр

тельных ионов, компенсирующей концентрацию отрицательных. При этом отрицательные ионы вследствие их заряда и малой подвижности расположены в середине разрядного промежутка, где их концентрация сравнима с концентрацией электронов и даже превосходит ее.

Анализ влияния отрицательных ионов на свойства разряда проводился также для меньшего разрядного промежутка  $d = 2$  см и для различных давлений газа  $P = 35, 140$  мТорр.

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что в указанном диапазоне параметров вследствие низкой скорости прилипания электронов смесь аргона с ацетиленом, а также чистый ацетилен можно считать электроположительными газами.

Ионы  $C_2H^-$  считаются одним из прекурсоров для формирования тяжелых углеводородных цепочек и роста пылевых частиц в плазме. Наличие максимума скорости генерации этих ионов является важным фактором для контролирования процесса роста пылевых частиц.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Влияние количества ацетилена в смеси  $Ar/C_2H_2$  на свойства высокочастотного газового разряда исследовалось с использованием кинетического моделирования методом PIC-MCC для электронов и нескольких типов ионов. Анализ системы проводился для условий экспериментов [11, 12], где емкостной разряд с частотой 13.56 МГц горел при давлении

нии газа  $P = 70$  мТорр и напряжении  $U = 90$  В. Исследование зависимости концентрации плазмы от доли ацетилена показало, что минимальная концентрация плазмы достигается при 5–10 % ацетилена. Такое немонотонное поведение концентрации плазмы объясняется влиянием нескольких конкурирующих факторов. Сначала при повышении доли ацетилена от 0 до 10 % наблюдается охлаждение электронов из-за возбуждения низкопороговых колебательных уровней молекул  $C_2H_2$  и соответственно уменьшения скорости ионизации. Кроме того, увеличение доли подвижных ионов в аргоне также приводит к уменьшению концентрации плазмы. При дальнейшем повышении доли ацетилена от 10 до 100 % концентрация плазмы возрастает. Суммарная скорость ионизации остается постоянной, но уменьшается отток ионов из квазинейтральной области из-за уменьшения коэффициента амбиполярной диффузии.

Тяжелые ионы начинают играть существенную роль в квазинейтральной области уже при доле ацетилена 5 %. Пренебрегая ионами тяжелее  $C_{12}H_6^+$ , получаем заниженный результат для концентрации плазмы в квазинейтральной области для больших долей ацетилена. В приэлектродном слое тяжелые ионы начинают играть существенную роль при доле ацетилена 20 %, а пренебрежение ионами с массой, большей, чем у  $C_{12}H_6^+$ , ведет к завышению ширины приэлектродного слоя.

Исследование влияния ацетилена на функцию распределения электронов по энергиям показало, что при увеличении доли  $C_2H_2$  в смеси наблюдается уменьшение доли горячих электронов. Высокоэнергетичная часть функции распределения электронов с хорошей точностью описывается максвелловским распределением с температурой 2.5–3 эВ. При увеличении  $\delta$  доля этих электронов уменьшается с 1 до  $10^{-3}$ . При этом образуется группа холодных электронов с максвелловским распределением, соответствующим температуре 0.5–1 эВ. При увеличении доли ацетилена выше 10 % выделяется еще одна группа электронов с распределением близким к максвелловскому и температурой ниже 0.1 эВ. При этом для  $\delta > 10$  % функция распределения электронов по энергиям определяется в основном парциальным давлением ацетилена. Эти изменения определяют переход от объемной моды в чистом аргоне к режиму с активными слоями при  $\delta > 10$  %.

Исследование влияния концентрации отрицательных ионов на структуру разряда проводилось для различных давлений газа и для двух межэлектродных расстояний  $d = 2, 7$  см. Показано, что учет присутствия отрицательных ионов не

существенно влияет на параметры разряда, что значительно упрощает кинетическое моделирование свойств разряда. Однако именно отрицательные ионы являются зародышами роста наночастиц, поэтому при расчете цепочек образования тяжелых радикалов рассмотрение динамики отрицательных ионов является обязательным. Было показано, что концентрация отрицательных ионов является немонотонной функцией количества ацетилена в смеси. В частности, наблюдался выраженный максимум средней скорости прилипания электронов и, как следствие, концентрации отрицательных ионов при парциальном давлении ацетилена  $P_{C_2H_2} \approx 0.7$  мТорр для давлений  $P = 35, 70, 140$  мТорр. Наличие такого максимума является важным фактором для контролирования процесса роста наночастиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 08-02-90446-Uka, 08-02-00833a).

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. Grill, *Wear* **168**, 143 (1993).
2. J. Robertson, *Mater. Sci. Eng., R.* **37**, 129 (2002).
3. A. N. Obraztsov, A. P. Volkov, K. S. Nagovitsyn, K. Nishimura, K. Morisawa, Y. Nakano, and A. Hiraki, *J. Phys. D* **35**, 357 (2002).
4. W. Zhu, A. Inspektor, A. R. Badzian, T. McKenna, and R. Messier, *J. Appl. Phys.* **68**, 1489 (1990).
5. H. C. Shih, C. P. Sung, and W. L. Fan, *Surf. Coat. Technol.* **54/55**, 380 (1992).
6. I. B. Denysenko, S. Xu, J. D. Long, P. P. Rutkevych, N. A. Azarenkov, and K. Ostrikov *J. Appl. Phys.* **95**, 2713 (2004).
7. D. Hash, D. Bose, T. R. Govindan, and M. Meyyappan, *J. Appl. Phys.* **93**, 6284 (2003).
8. K. Ostrikov, H.-J. Yoon, A. E. Rider, and S. V. Vladimirov, *Plasma Process. Polym.* **4**, 27 (2007).
9. K. Ostrikov, *Rev. Mod. Phys.* **77**, 489 (2005).
10. N. S. Xu and S. E. Huq, *Mater. Sci. Eng., R.* **48**, 47 (2005).
11. E. Kovačević, I. Stefanović, J. Berndt, and J. Winter, *J. Appl. Phys.* **93**, 2924 (2003).
12. I. Stefanović, E. Kovačević, J. Berndt, and J. Winter, *New J. Phys.* **5**, 39 (2003).

13. И. В. Швейгерт, Ф. М. Питерс, Письма в ЖЭТФ **86**, 662 (2007).
14. I. V. Schweigert, A. L. Alexandrov, D. A. Ariskin, F. M. Peeters, I. Stefanović, E. Kovačević, J. Berndt, and J. Winter, Phys. Rev. E **78**, 026410 (2008).
15. D. A. Ariskin, I. V. Schweigert, A. L. Alexandrov, A. Bogaerts, and F. M. Peeters, J. Appl. Phys. **105**, 063305 (2009).
16. C. K. Birdsall and A. B. Langdon, *Plasma Physics Via Computer Simulation*, McGraw-Hill, New York (1985).
17. H. Wang and M. Frenklach, Combust. Flame **110**, 173 (1997).
18. F. J. Gordillo-Vázquez and J. M. Albella, Plasma Sources Sci. Technol. **13**, 50 (2004).
19. A. P. Hickman, J. Chem. Phys. **70**, 4872 (1979).
20. J. S. Knight, C. G. Freeman, M. J. McEwan, V. G. Anicich, and W. T. Huntress, Jr., J. Phys. Chem. **91**, 3898 (1987).
21. V. G. Anicich, W. T. Huntress, Jr., and M. J. McEwan, J. Phys. Chem. **90**, 2446 (1986).
22. В. В. Иванов, А. М. Попов, Т. В. Рахимова, Физика плазмы **21**, 548 (1995).
23. R. K. Janev and D. Reiter, Phys. Plasmas **11**, 780 (2004).
24. J. Rutkowsky, H. Drost, and H. J. Spangenberg, Ann. Phys. **7**, 259 (1980).
25. H. Tawara, Y. Itikawa, H. Nishimura, H. Tanaka, and H. Nakamura, Rep. No. NIFS-DATA-6, Nagano Univ., Japan (1990).
26. R. Lagushenko and J. Maya, J. Appl. Phys. **59**, 3293 (1984).
27. C. W. Duncan and I. C. Walker, J. Chem. Soc. Trans. 2, **68**, 1800 (1972).
28. J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York (1954).
29. R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and B. E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, New York (1987).
30. K. De Bleecker, A. Bogaerts, R. Gijbels, and W. Goedheer, Phys. Rev. E **69**, 056409 (2004).
31. K. De Bleecker, A. Bogaerts, and W. Goedheer, Phys. Rev. E **73**, 026405 (2006).