

ИНДЕКС УДК 533.9

ПРОЦЕССЫ РОСТА КЛАСТЕРОВ В МАГНЕТРОННОМ РАЗРЯДЕ.

Гончаров А.В.

Институт высоких температур РАН, 127412, г. Москва, Россия, Ижорская 13/19.

gavhrp@yandex.ru.**Аннотация**

В данной работе производится анализ процессов, происходящих в области магнетронного разряда с участием атомов металла. Строится модель для описания процессов рождения и роста кластеров при конденсации паров металла, полученных вследствие эрозии катода. На основании построенной модели производится расчет эффективности работы такой установки.

PROCESSES OF CLUSTER GROWTH IN THE MAGNETRON DC PLASMA

The analysis of the processes occurs in magnetron discharge volume involving metal atoms is presented. The model for cluster generation and growth during condensation of metal vapor, which forming as a result of cathode erosion, is developed. In the frame of the originating model we calculate the efficiency of the cluster generation.

Введение

В настоящее время интерес к исследованию кластеров и процессов, происходящих при образовании кластеров и с их участием, сильно возрос. Это объясняется тем, что круг задач, где кластеры применяются или могут быть применены, очень широк – это и создания новых типов материалов, и применение кластеров в микроэлектронике, и ряд приложения в области биотехнологий и медицины [1-9].

Кластеры могут быть получены при использовании различных методов. За последние два десятилетия было разработано множество источников кластеров, в основном, каждый для определенной цели [10-24]. Существование многообразия методов объясняется тем фактом, что различные методы позволяют получать кластеры или системы кластеров с различными свойствами. К таким свойствам относятся, к примеру, размер, симметрия, чистота материала кластера, и т.д. Кроме того, и сами методы получения кластеров характеризуются различными свойствами. Все методы, используемые при создании кластеров, можно разделить на четыре основные группы [25]:

–Методы на основе газофазных процессов. Сюда включают пиролиз в пламени, высокотемпературное испарение и синтез в плазме.

–Методы, основанные на осаждении паров.

–Методы, основанные на использовании жидкой фазы. В подобных методах химические реакции, проходящие в растворах, ведут к образованию коллоидов.

– Механические методы. Сюда включают сплавление и размалывание.

Одним из газофазных методов является генерация кластера с использованием магнетронного разряда. В данной работе будет рассматриваться магнетронный разряд, выполненный по схеме Хаберленда (Haberland) [26-33]. На рис.1 изображена установка, выполненная по схеме Хаберленда.

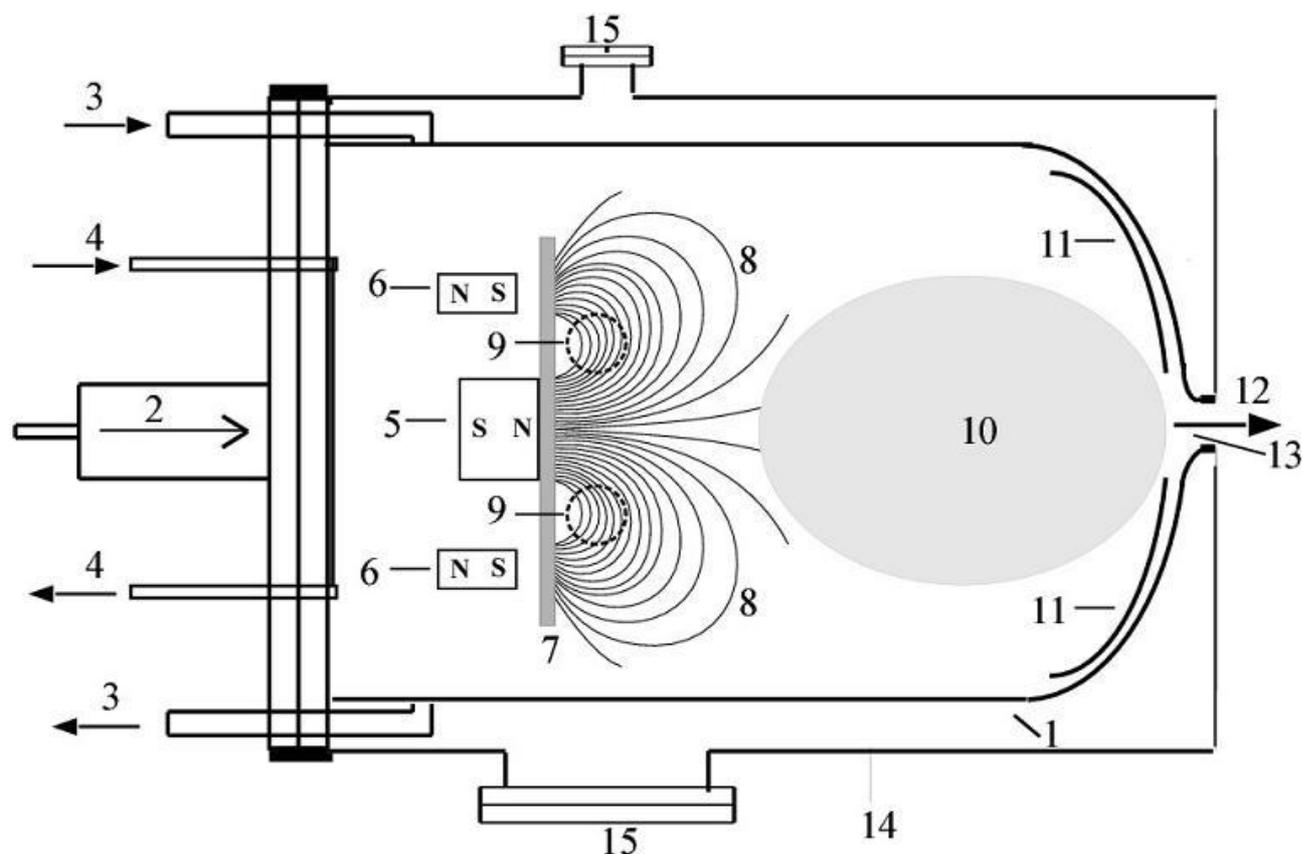


рис. 1

Схема камеры магнетронного разряда; 1- магнетронная камера, 2- поток буферного газа, 3- система охлаждения жидким азотом, 4- водяное охлаждение магнетрона, 5- внутренний цилиндрический магнит, 6- внешний кольцевой магнит, 7- катод, 8- силовые линии магнитного поля, 9- кольцо захваченных электронов (track), 10- вторичная плазма, 11- электрод для создания вторичной плазмы, 12- поток буферного газа с кластерами, 13- отверстие, 14- оболочка, 15- насос.

Данная схема имеет ряд особенностей. Во-первых, в установке предусмотрена система охлаждения камеры реактора жидким азотом. Во-вторых, для ускорения нуклеации используется более высокое давление буферного газа, чем в обычных схемах. Характерное давление буферного газа порядка 10^{-4} атм. Еще одной особенностью рассматриваемой схемы является наличие небольшой скорости потока буферного газа. Величина данной скорости мала по сравнению с характерной тепловой скоростью атомов буферного газа. Благодаря этому, распространение свободных атомов металла в области разряда определяется процессом диффузии, в то время как кластеры перемещаются в области реакции в основном вместе с потоком буферного газа. Далее будут рассмотрены основные процессы, происходящие в области разряда и влияющие на процессы генерации и роста кластеров.

1. Процессы в прикатодной области с участием атомов металла.

Рассмотрим процессы, происходящие в прикатодной области.

При бомбардировке поверхности катода высокоэнергетическими ионами происходит эрозия катода. Полученные таким образом атомы обладают высокими энергиями и сильно анизотропным распределением по направлениям импульсов. При дальнейшем движении атомы металла сталкиваются как между собой, так и с атомами буферного газа, вследствие чего происходит перераспределение атомов по скоростям и энергиям.

Направление движение отдельного атома металла сильно изменяется уже после нескольких первых столкновений. Другими словами, функция распределения атомов по направлениям импульса становится изотропной на расстоянии нескольких длин свободного пробега. В тоже время релаксация по энергиям происходит гораздо медленней. Как следует

из кинетического уравнения для атомов металла, эволюция средней скорости v_x атомов в направлении перпендикулярном катоду и средней энергии атомов в ходе процесса релаксации описывается следующими уравнениями:

$$\frac{dv_x}{dt} = -\frac{v_x}{\tau_p}, \tau_p = \frac{M+m}{M} \frac{1}{Nv\sigma^*(v)}, \quad (1)$$

$$\frac{dE}{dt} = 2 \frac{M}{M+m} ENv\sigma^*(v), \quad (2)$$

где M , m – массы атомов металла и буферного газа соответственно, $\sigma^*(v)$ – транспортное сечение столкновений атомов металла с атомами буферного газа. Отношение характерных времен релаксации энергии ко времени релаксации импульса имеет вид:

$$\frac{\tau_E}{\tau_p} = \frac{4(M+m)}{m} \left(\frac{v_0}{v} - 1 \right)$$

где v_0 и v это соответственно начальная и конечная скорости атомов. Так как это отношение велико, то процессы релаксации по импульсам и по энергиям можно разделять во времени.

Одновременно с процессом релаксации происходит диффузия атомов. Разделяя процессы релаксации и дальнейшее движение термализованных атомов вследствие диффузии, мы предполагаем, что диффузионное размазывание пространственного распределения атомов мало по сравнению с длиной свободного пробега быстрых атомов при их термализации.

2. Процесс релаксации атомов по энергиям.

Рассмотрим задачу о релаксации атомов металла по энергиям.

Здесь и далее будем считать, для простоты, что испарение атомов металла происходит со всей поверхности катода. В этом случае задача о распространении атомов становится одномерной.

Введем в рассмотрение функцию вероятности $P(x,t)$ обнаружить атом металла в момент времени t на расстоянии от катода x . Момент времени $t = 0$ соответствует моменту времени, в который атом был выбит с поверхности катода. Начало отсчета свяжем с поверхностью катода.

Эволюция во времени такой функции описывается следующим дифференциальным уравнением [34]:

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} - D(t) \frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2} = 0. \quad (3)$$

В данном уравнении $D(t)$ – коэффициент диффузии атомов металла в буферном газе. Коэффициент диффузии зависит от времени, вследствие зависимости от времени энергии атома.

Для нас представляет интерес профиль функции $P(x,t)$ при $t = t_T$ – в момент времени, когда энергия атома становится сравнимой с тепловой энергией буферного газа.

$$E(t_T) \approx kT.$$

Если полагать, что сечение столкновений атомов металла с атомами буферного газа зависит от энергии как $\sigma \sim \varepsilon^{-1/4}$, то решение уравнения (2) имеет вид:

$$E(\xi) = E(0) \left[\frac{kT}{E(0)} + \left(\frac{4}{\xi} \right)^4 \right]. \quad (4)$$

В данном случае были произведены следующие замены:

$$A = \frac{2 \cdot \sqrt{2 \cdot M}}{M + m} N_a \sigma_0 E_0^{1/4},$$

$$\tau = \frac{1}{A \cdot E(0)^{1/4}},$$

$$\xi = \frac{t}{\tau} + 4.$$

Из уравнения (4) следует, что строгое равенство энергии атома металла и тепловой энергии буферного газа достигается только в пределе бесконечно больших времен. В действительности же, энергия атома становится сравнимой с тепловой на малых временах. В расчетах, которые проводились в данной работе, время термализации составляло $1.69 \times 10^{-5} \text{ с}$.

При диффузионном движении часть атомов возвращается на катод. Будем полагать, что любой атом, вернувшийся на катод, прилипает к нему. Это означает, что невозможно обнаружить атом с координатой $x=0$. С другой стороны, в реальных экспериментах на некотором расстоянии от катода располагается стенка камеры. Если расстояние между катодом и стенкой достаточно велико, то до стенки камеры будут долетать только атомы с тепловыми энергиями. Достигнув стенки камеры, тепловые атомы прилипают к ней. При решении данной задачи расположение стенки не имеет принципиального значения, главное чтобы расстояние между стенкой и катодом были больше длины свободного пробега высокоэнергетического атома в несколько раз. Это гарантирует, что за время термализации вероятность атома достигнуть правой границы будет пренебрежимо мала. Таким образом, граничные условия для уравнения (3) имеют вид:

$$P(0, t) = 0,$$

$$P(L, t) = 0.$$

Начальное распределение вероятности, т.е. вероятность обнаружить атом после первого столкновения на расстоянии x от катода, выражается следующей формулой:

$$P(0, x) = C \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right),$$

где λ – длина свободного пробега высокоэнергетического атома, C – константа нормировки. Если нормировать функцию распределения вероятности на поток атомов с катода, то значения функции $P(x, t_T)$ будут иметь смысл мощности источника термализованных атомов.

На рис.2 представлены результаты вычислений функции $P(x, t)$ для разных моментов времени:

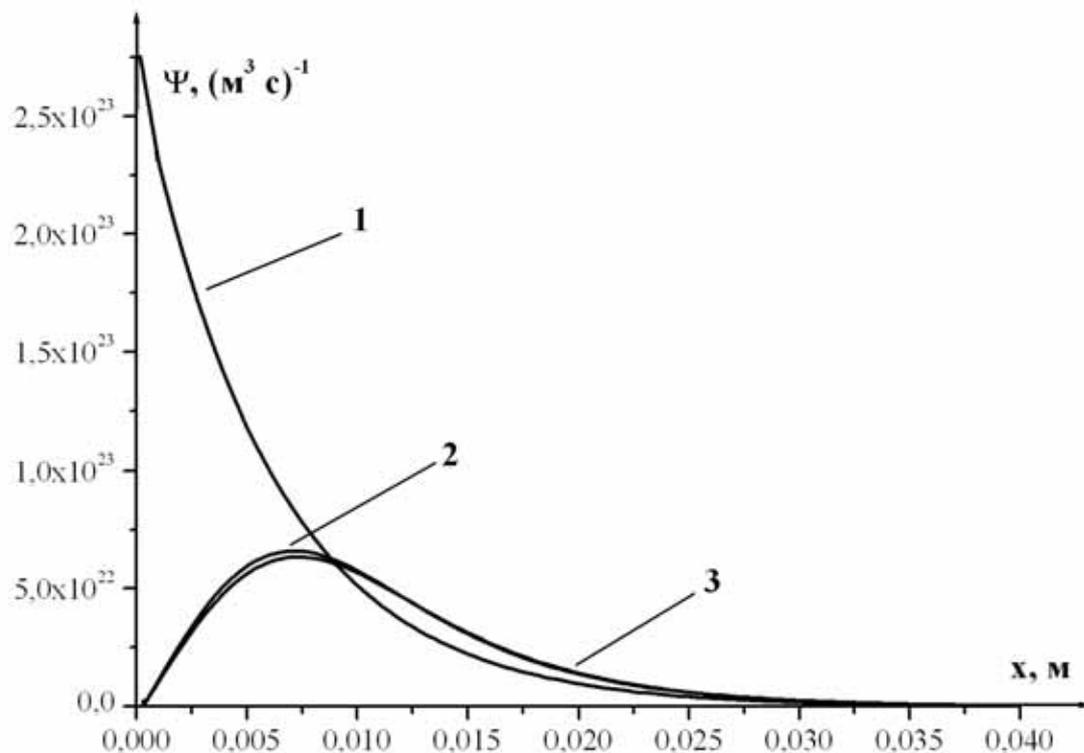


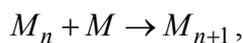
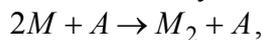
рис.2

Пространственное распределение атомов металла (Ti) после первого столкновения (1), через $0.85 \times 10^{-5} \text{ с}$ (2) и через $1.69 \times 10^{-5} \text{ с}$ (3).

3. Процессы нуклеации с участием атомов металла.

При рассмотрении процессов роста кластеров, будем полагать, что движение кластеров обеспечивается потоком буферного газа, в котором они находятся. Диффузией кластеров будет пренебрегать по сравнению с основным движением. Отметим, что данное соображение не справедливо по отношению к кластерам малых размеров, но характерное время диффузии много меньше характерного времени роста кластеров, в связи с этим кластер не успевает сместиться на значительное расстояние вследствие быстрого роста. Таким образом, пренебрежение диффузией кластеров оправдано. Кроме того, будем считать, что в области нуклеации поддерживается концентрация свободных атомов металла достаточная, чтобы при заданной температуре считать пар металла сильно пересыщенным. В этом случае в расчетах процессом испарением кластеров можно пренебречь.

Рождение и рост кластеров можно описать следующей схемой[35]:



где M , A – атом металла и атом буферного газа соответственно.

Исходя из данной схемы и вышеуказанных условий, можно утверждать, что размер кластера в данной точке однозначно определяется точкой его рождения.

Уравнение для скорости роста размера кластера можно записать в виде:

$$u \frac{dn(x)}{dx} = k_0 n^{2/3}(x) N(x),$$

$$n(x) = \left\{ \frac{k_0}{3u} \int_{\hat{x}}^x N(s) ds \right\}^3,$$

где u – скорость потока буферного газа, n – количество атомов в кластере, k_0 – приведенная константа скорости прилипания атомов к кластеру [36,37], N – концентрация свободных атомов, \hat{x} – координата рождения кластера.

Отметим, что данная формула справедлива лишь в случае рассмотрения больших кластеров, когда присоединение атома к кластеру вызывает незначительное относительное приращение полного числа атомов в кластере, В этом случае оправдан переход к непрерывным изменениям по n .

Концентрация кластеров в данной области пространства, в стационарном режиме, определяется по формуле:

$$u \frac{dN_{cl}(x)}{dx} = KN_a N^2(x),$$

где N_{cl} – концентрация кластеров, N_a – концентрация атомов буферного газа.

Введем в рассмотрение функцию распределения кластеров по размерам – $f(n,x)$. Будем нормировать ее следующим образом:

$$\int_2^{\infty} f(n,x) dn = N_{cl}(x).$$

Зная данную функцию распределения, мы можем определить концентрацию связанных атомов металла:

$$\int_2^{\infty} n f(n,x) dn = N_b(x).$$

Пренебрегая процессом диффузии кластеров можно сделать следующее преобразование:

$$f(n,x) dn = dN_{cl},$$

$$f(n,x) dn = KN_a N^2(\hat{x}) \frac{d\hat{x}}{u}.$$

В этом случае концентрация связанных атомов может быть найдена по формуле:

$$N_b(x) = \int_0^x \left\{ \frac{k_0}{3u} \int_{\hat{x}}^x N(s) ds \right\}^3 KN_a N^2(\hat{x}) \frac{d\hat{x}}{u} \quad (5).$$

4. Характер эволюции рассеянных атомов металла вблизи катода.

Можно описать общий характер роста кластеров, и на основании этого построить модель для описания этого процесса. Будем считать, что источником свободных атомов металла является совокупность тепловых атомов, полученная в ходе релаксации быстрых атомов выбитых с поверхности катода. Процесс распространения атомов в пространстве определяется уравнением диффузии:

$$D_T \frac{d^2 N}{dx^2} = -\Psi(x),$$

где $\Psi(x)$ – источник тепловых атомов металла изображенный на рис.2.

Будем решать данное уравнение со следующими граничными условиями: $N(0) = N(L) = 0$. Равенство нулю концентрации свободных атомов на левой границе соответствует предположению, что все атомы металла, вернувшиеся на катод после релаксации, прилипают к нему. Условие на правой границе соответствует предположению, что все атомы, дошедшие до этой границы, переходят в связанное состояние, образуя кластеры. Таким образом, L – это характерная длина, на которой атом прилипает к кластеру.

Связь между процессом распространения свободных и связанных атомов устанавливается через нахождение положения правой границы задачи. Нахождение правой границы соответствует условию:

$$j = -D_T \left. \frac{dN(x)}{dx} \right|_{x=L} = uN_b(x)|_{x=L}.$$

Таким образом, следующая система уравнения описывает процесс распространения свободных и связанных атомов металла в области магнетронного разряда вблизи катода:

$$\begin{cases} D_T \frac{d^2 N}{dx^2} = -\Psi(x) \\ N_b(x) = \int_0^x \left\{ \frac{k_0}{3u} \int_{\hat{x}}^x N(s) ds \right\}^3 KN_a N^2(\hat{x}) \frac{d\hat{x}}{u} \\ j = -D_T \left. \frac{dN(x)}{dx} \right|_{x=L} = uN_b(x)|_{x=L} \Rightarrow L \\ N(0) = 0 \\ N(L) = 0 \end{cases}$$

По данной модели были произведены расчеты, результаты которых представлены на графиках (рис. 3, 4, 5). В расчетах в качестве материала катода рассматривался титан. Как и в реальных экспериментах [38,39,40,41], при проведении вычислений в качестве буферного газа рассматривался Ar. Скорость потока буферного газа - 0,15 м/с, давление аргона - 11 Па при температуре 200 К. Начальная энергия выбитого атома - $E(0) = 0.32 \times 10^{-17}$ Дж.

Профили стационарных распределений свободных атомов металла, полученные при решении данной системы при различных начальных потоках атомов с катода, изображены на рис.3.

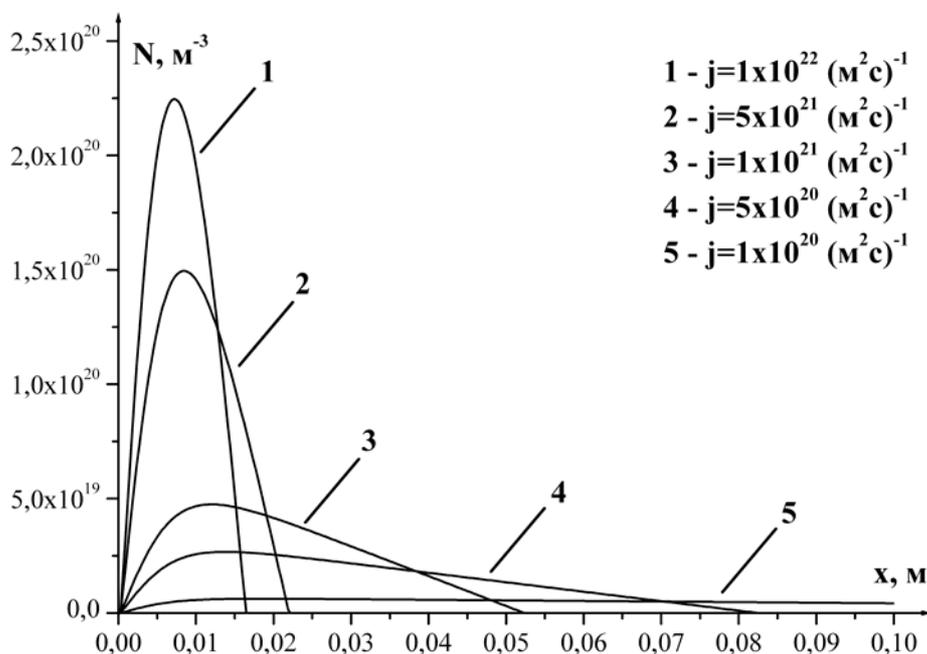


Рис. 3

Стационарные распределения свободных атомов металла вблизи катода полученные на основании решения одномерной модели.

На рис.4 показаны профили концентраций связанных атомов при различных начальных потоках с катода.

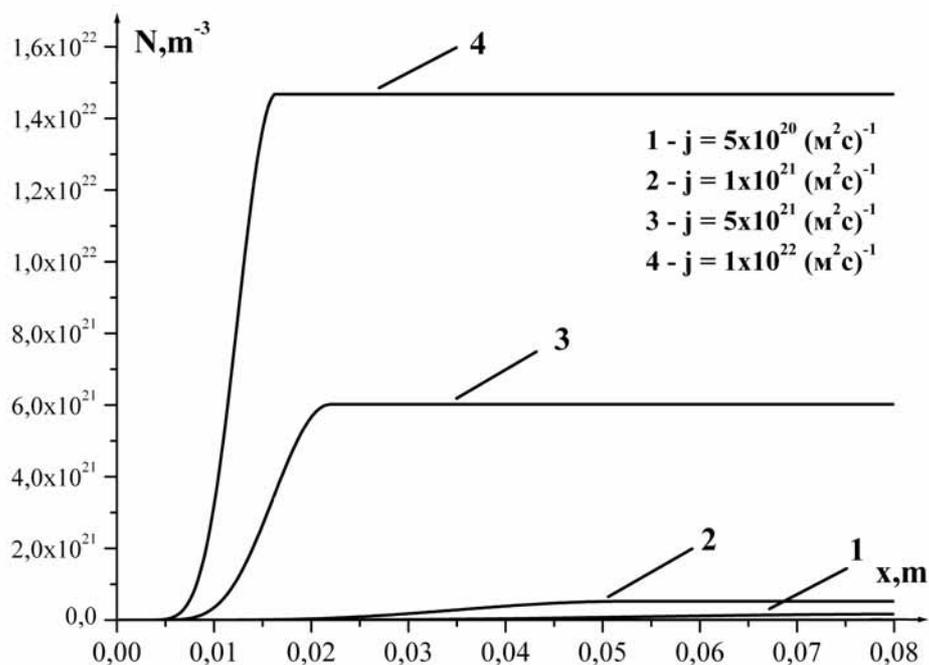


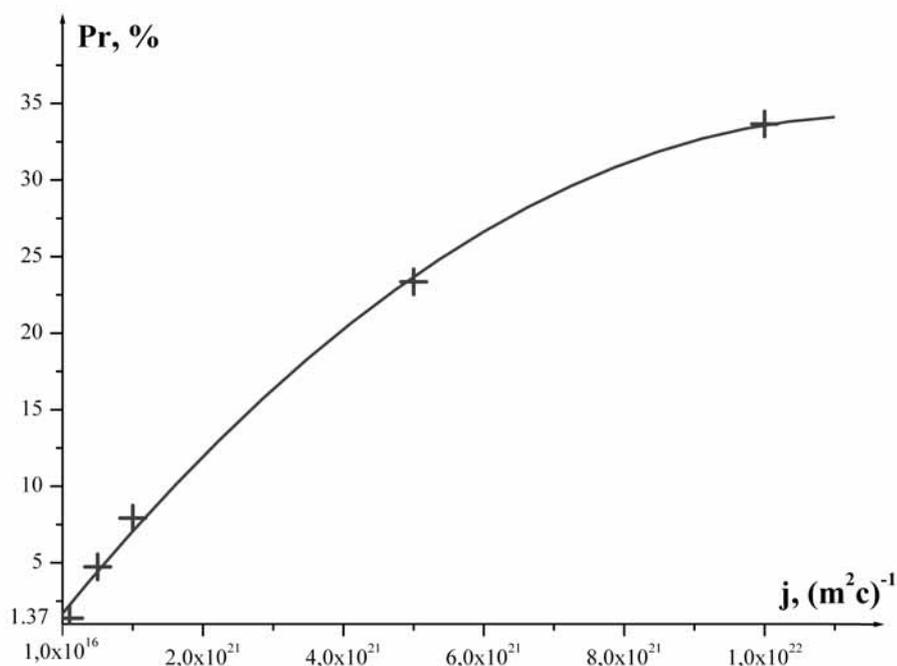
Рис.4

Пространственное распределение связанных атомов, полученное на основании одномерной модели, для различных потоков распыленных атомов.

Очевидно, что эффективность преобразования выбитых с поверхности катода атомов металла в кластеры определяется как отношение потока связанных атомов на выходе из камеры к полному потоку свободных атомов:

$$\text{Pr} = \frac{J_b(L)}{J(0) + J(L)} \cdot 100\% .$$

На рис.5 показан график зависимости эффективности от значения начального потока атомов металла с катода.

**Рис.5**

Вероятность ухода термализованного атома на кластер.

Из проведенных расчетов видно, что наиболее активно образование и рост кластеров идет при высоких значениях концентраций свободных атомов. При этом дистанция, на которой происходит кластеризация, с увеличением концентрации свободных атомов уменьшается. Эффективность с ростом значений начального потока с катода возрастает.

Данная модель имеет существенный недостаток. Как говорилось выше, эта модель справедлива для случая, когда испарение атомов металла происходит со всей поверхности катода и поверхность катода достаточно велика. В реальных же экспериментах испарение происходит не со всей поверхности, а лишь с небольшой ее части – трека. Вследствие этого, процесс распространения атомов металла не может быть описан в рамках одномерной модели – помимо диффузии атомов от катода существует еще и поперечная диффузия. Наличие поперечной диффузии ведет к падению концентрации свободных атомов, что в свою очередь приводит к уменьшению эффективности преобразования выбитых с поверхности катода атомов металла в кластеры.

Заключение

В данной работе были рассмотрены процессы, происходящие в магнетронном разряде при участии распыленных атомов металла. Основными процессами, происходящими с атомами металла, являются процесс релаксации атомов по энергиям и процесс распространения атомов металла в области разряда вследствие диффузии в буферном газе. Предполагая, что диффузионное размазывание пространственного распределения атомов по окончании процесса релаксации мало по сравнению с длинной свободного пробега быстрых атомов, мы разбили задачу на две части – на задачу о релаксации атомов металла и задачу о диффузии атомов в буферном газе. Результатом решения первой задачи является зависимость мощности источника термализованных атомов от расстояния до катода. На второй стадии, при диффузии атомов металла вследствие трехчастичных столкновений происходит образование двухатомных молекул – зародышей кластеров, которые в дальнейшем растут вследствие парных столкновений с атомами металла. Анализируя данные процессы, мы построили, в простейшем случае, одномерную модель, позволяющую описать эти процессы. Использование данной модели позволило рассчитать эффективность процесса преобразования атомов распыленных с поверхности катода в кластеры. При расчетах мы рассмотрели зависимости эффективности от начальных потоков распыленных атомов с катода. Из результатов расчетов следует, что наиболее активно процесс кластеризации идет вблизи катода, где концентрация свободных атомов металла максимальна. Характерная длина области, где происходит образование кластеров, с увеличением потока атомов металла с катода уменьшается. Эффективность процесса кластеризации растет с ростом начального потока выбитых с поверхности катода атомов.

В данной работе была построена одномерная модель. Данная модель справедлива только при условии, что диффузией свободных атомов в направлении перпендикулярном потоку буферного газа можно пренебречь. Так можно поступать, к примеру, когда испарение атомов идет со всей поверхности катода, и площадь этой поверхности достаточно велика. В действительности же, при рассмотрении эксперимента по схеме Хаберленда мы не можем пренебрегать поперечной диффузией атомов металла, так как испарение происходит не со всей поверхности трека, а лишь с небольшой его части.

Литература

- [1]. Skumryev V., Stoyanov S., Zhang Y., Hadjipanayis G., Givord D., and Nogués J., Nature (London) 2003, **423**, 850853.
- [2]. Gupta P. K. and Hung C. T., Life Sci. 1989, **44**, 175 .
- [3]. Mornet S., Lambert O., Duguet E., and Brisson A., Nano Lett. 2005, **5**, 281.
- [4]. Chouly C., Pouliquen D., Lucet L., Jeune J. J., and Jallet P., J. Microencapsul. 1996 **13**, 245.
- [5]. Mornet S., Vasseur S., Grasset F., and Duguet E., J. Mater. Chem. 2004, **14**, 2161.
- [6]. Kim D. K., Mikhaylova M., Zhang Y., and Muhammed M., Chem. Mater. 2003, **15**, 1617, and Refs. 4, 8, and 9 therein.
- [7]. Wu E. X., Tang H. Y., and Jensen J. H., NMR Biomed. 2004, **17**, 478.
- [8]. Gupta A. K. and Curtis A. S. G., Biomaterials 2004, **25**, 3029.
- [9]. Cheng F. Y., Su C. H., Yang Y. S., Yeh C. S., Tsai C. Y., Wu C. L., Wu M. T., and Shieh D. B., Biomaterials 2005, **26**, 729.
- [10]. Herrman A., Leutwyler S., Schumacher E., and Woeste L., Helv. Chim Acta 1978, **61**, 453.
- [11]. Dietz T. G., Duncan M. A., Powers D. E., and Smalley R. E., J. Chem. Phys. 1981, **74**, 6511.
- [12]. Echt O., Sattler K., and Recknagel E., Phys. Rev. Lett. 1981, **47**, 1121.
- [13]. Kappes M. M., Kunz R. W., and Schumacher E., Chem. Phys. Lett. 1982, **91**, 413.
- [14]. Hopkins J. B., Langridge-Smith P. R. R., Morse M. D., and Smalley R. E., J. Chem. Phys. 1982, **78**, 1627 .
- [15]. Rohlfig E. A., Cox D. M., and Kaldor A., Chem. Phys. Lett. 1983, **99**, 161.
- [16]. Whetten R. L., Cox D. M., Trevor D. J., and Kaldor A., J. Phys. Chem. 1985, **89**, 566.

- [17]. Jarrold M. and Bower J., *J. Chem. Phys.* 1986, **85**, 5373.
- [18]. Milani P. and deHeer W. A., *Rev. Sci. Instrum.* 1990, **61**, 1835 .
- [19]. Eberhardt W., Fayet P., Cox D. M., Fu Z., Kaldor A., Sherwood R., and Sondericker D., *Phys. Scr.* 1990, **41**, 892.
- [20]. Gantefoer G., Siekmann H. R., Lutz H. O., and Meiwes-Broer K.-H., *Chem. Phys. Lett.* 1990, **165**, 293 ().
- [21]. Nakajima A., Hoshino K., Naganuma T., Sone Y., and Kaya K., *J. Chem. Phys.* 1991, **95**, 7061.
- [22]. Fayet P., Patthey F., Roy H.-V., Denzel Th., and Schneider W.-D., *Surf. Sci.* 1992, **269/270**, 1101.
- [23]. Fedrigo S., Harbich W., and Buttet J., *Phys. Rev. B* 47, 10 706 (1993).
- [24]. Heiz U., Vanolli F., Trento L., and Schneider W.-D., *Rev. Sci. Instrum.* 1997, **68**, 1.
- [25]. Aitken R.J., Creely K.S., Tran C.L., *Nanoparticles: An occupational hygiene review*
<http://www.hse.gov.uk/RESEARCH/rrpdf/rr274.pdf>
- [26]. Haberland H, von Issendorff B, Yufeng Ji, Kolar T *Phys. Rev. Lett.* 1992, **69**, 3212.
- [27]. Haberland H e.a. *J. Vac. Sci. Technol. A* 1992, **10**, 3266
- [28]. Haberland H e.a. *Mater. Sci. Engin. B* 1993, **19**, 31
- [29]. Haberland H, von Issendorff B, Yufeng Ji, Kolar T, Thanner G *Zs.Phys. D* 1993,**26**, 8
- [30]. Haberland H, Mall M, Moseler M, Qiang Y, Reiners T, Thurner Y *J. Vac. Sci. Technol.* 1994, **12A**, 2925.
- [31]. Haberland H, ed. *Clusters of atoms and molecules* New York, Springer-Verlag, 1994.
- [32]. Haberland H e.a. *Proc. Int. Conf. on Beam Proces. Adv. Mater.* Cleveland, USA, 1995
- [33]. Haberland H e.a. *Surf. Rev. Lett.* 1996, **3** 887
- [34]. Каштанов П.В, Смирнов Б.М., Хиплер Р. *УФН.* 2007, **177**, 473
- [35]. Смирнов Б.М. *УФН.* 1994, **164**, №7, 665.
- [36]. Смирнов Б.М. *УФН.* 1997, **167**, №11, 1169
- [37]. Smirnov B M *Clusters and Small Particles in Gases and Plasmas.* New York, Springer N.Y., 2000.
- [38]. Bai J., Xu Y.-H., Thomas J. and Wang J.-P., *Nanotechnology* 2007, **18**, 1
- [39]. Qiu J.-M. and Wang J.-P., *App Phys Let.* 2006, **88**, 192505
- [40]. Bai J. and Wang J.-P., *App Phys Let.* 2005, **87**, 152502
- [41]. Stoyanov S., Huang Y., Zhang Y., Skumryev V., and Hadjipanayis G. C., Weller D., *J. App. Phys* 2003, **93**, N 10, 7190.

Статья поступила в редакцию 25.10.2007.