

等离子体中的颗粒成长模型

王 龙

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(1998 年 10 月 14 日收到; 1998 年 11 月 11 日收到修改稿)

研究等离子体环境下的带电微小颗粒的成长过程. 在收集离子和颗粒间凝合两种成长机制中, 后者起主要作用, 使生成的颗粒粒度接近. 基于能量均分定理提出一个简化的模型, 推导出颗粒粒度分布函数的动力方程. 初步的数值模拟结果证实了上述成长机制的设想.

PACC: 5220; 8120E; 0520

1 引 言

目前, 纳米量级或线度范围更大的微小颗粒的制造、研究和应用已成为物理和材料科学的热点. 在这些颗粒材料的制造工艺中, 最广泛应用的是等离子体法, 包括各种形式的气体放电, 以及激光产生的等离子体. 从应用角度看, 这些颗粒或称粉末材料的均匀性当然是很重要的. 有关颗粒粒度实验工作较多, 但未见有关颗粒成长的数值模拟工作报告.

一般认为, 颗粒的形成包括成核和生长两阶段. 颗粒材料以离子形式存在于等离子体中. 可以设想, 离子互相聚集成核, 成核后继续收集离子而生长. 按此道理, 只要等离子体的环境不变, 成核和生长两过程可平行进行, 互不相关. 因此当放电结束或材料离子耗尽时, 应存在不同粒度的颗粒. 但实际上, 在不同的条件和放电参数下, 一次实验所得到的颗粒粒度相当均匀. Boufendi 等仔细测量了硅烷-氩气放电中产生的颗粒粒度随放电时间的变化, 发现其平均直径随时间线性增加, 但其分布方差不变, 似乎颗粒成长妨碍了成核过程^[1]. 放电过程中溅射形成的碳颗粒也呈粒度的近均匀分布. 在扫描电镜的观察下, 这些碳颗粒的结构为菜花状, 有分维结构^[2,3].

Boufendi 等继续从理论和实验角度研究硅烷中颗粒成长过程, 认为这一过程是非常复杂的. 在纳米线度范围, 颗粒之间的凝合 (coagulation) 起着非常重要的作用^[4-6]. 在实验中, 可通过控制放电参数改变颗粒粒度的分布^[7]. 分维的菜花结构也证明了凝合所起的重要作用. 收集离子流所生成的颗粒结构应是密实的.

把等离子体-颗粒视为尘埃等离子体体系^[8]. 颗粒同时收集离子流和电子流. 由于电子速度较高, 在不考虑二次过程时, 使颗粒充负电, 直至两种电荷粒子流强相等. 因此, 带同种电荷的颗粒间应为斥力. 但上述研究结果表明, 凝合过程似是不可忽略的. 在我们的数值研究中, 考虑收集离子和颗粒凝合两种生长机制. 一个带负电的颗粒收集正离子 (当然还有电子) 的过程已作充分研究工作. 在等离子体参数不变的条件下, 颗粒由于收集离子而生长时, 其直径增长是均匀的. 而颗粒间的凝合取决于多体作用过程, 或者说, 主要取

决于其相对碰撞截面和相对速度. 两个小颗粒间的碰撞截面是小的, 因为几何截面小. 两个大颗粒间的碰撞截面较大, 但其相对运动速度低. 只有大小颗粒间的碰撞截面和相对速度都大, 才有充分的凝合的可能. 所以, 一旦大颗粒形成, 新生成的小颗粒未长大之前就会与大颗粒凝合. 这就是我们的颗粒生长模型的基本观点.

考虑到二次过程中, 对颗粒的均匀性存在另一种解释^[9]. 颗粒表面二次电子的发射会使颗粒充正电. 在某些二次过程产额(一般较大, 如系数大于 5)下, 颗粒表面电位与等离子体温度呈多值函数关系. 当温度涨落时, 大颗粒可能带正电而与带负电的小颗粒更易凝合而生长加快. 但在一般实验室等离子体, 二次过程可能不会如此大.

颗粒间的凝合涉及相互作用力问题. 有人认为带同样电荷颗粒间存在相互吸引力并提出种种机制^[10, 11]. 这些机制均未经实验证实, 此处不讨论.

2 带电颗粒的凝合截面

本文只考虑两体作用, 并视所有颗粒为球形. 这后一假设看来是有问题的, 因为即使考虑到形变, 两球形颗粒凝合后也不可能仍为球形. 但考虑到绝大多数凝合发生于大小颗粒之间, 从统计意义上这一假设是可行的. 况且几乎所有的实验结果都证实所产生的颗粒绝大部分为球形. 我们也不计两颗粒接近时的极化. 或者说, 颗粒是完全导电的, 表面电位处处相等.

从熟知的两体库仑碰撞公式^[12]可得到两带电颗粒的碰撞截面为

$$\sigma = \pi a^2 \left(1 - \frac{2A}{v^2 a} \right). \quad (1)$$

式中 v 为相对运动速度, $a = a_1 + a_2$, $A = Z_1 Z_2 e^2 / \mu$, a_1, a_2, Z_1, Z_2 分别为凝合前两颗粒的半径、电荷数, e 为电子电荷, μ 为折合质量. 容易证明, (1)式大于 0, 即两颗粒发生碰撞的条件是两颗粒接触时的相对位能小于相对动能.

实际上有用的是平均碰撞速率系数 $\langle \sigma v \rangle$. 严格的方法是求这个量在一定的颗粒速度分布(如麦克斯韦分布)下对两颗粒不同速度空间相对位置的平均值. 这一计算十分复杂且无解析解. 我们退而假设在测试颗粒座标中, 场颗粒是各向同性的. 这时, 平均碰撞速率系数为

$$\langle \sigma v \rangle = \frac{\pi a^2}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{\theta_0}^{\theta} d\theta v \sin\theta \left(1 - \frac{2A}{v^2 a} \right). \quad (2)$$

其中, φ 为速度空间方位角, θ 为极角, θ_0 为使(1)式不为 0 的最小角度. 计算结果为

$$\langle \sigma v \rangle = 0, \quad \text{若} \quad v_1^2 + v_2^2 \leq \frac{2A}{a},$$

$$\langle \sigma v \rangle = \frac{\pi a^2}{2 v_1 v_2} \left\{ (v_1 + v_2) \left[(v_1 + v_2)^2 / 3 - \frac{2A}{a} \right] + \frac{3}{2} \left(\frac{2A}{a} \right)^{\frac{3}{2}} \right\},$$

$$\text{若} \quad v_1^2 + v_2^2 > \frac{2A}{a}, \quad v_1 - v_2 < \sqrt{\frac{2A}{a}},$$

$$\langle \sigma v \rangle = \frac{\pi a^2}{v_1} \left(v_1^2 + \frac{v_2^2}{3} - \frac{2A}{a} \right),$$

$$\text{若 } v_1^2 + v_2^2 > \frac{2A}{a}, v_1 - v_2 \geq \sqrt{\frac{2A}{a}}. \quad (3)$$

此处假设 $v_1 \geq v_2$.

以上求的是两带电颗粒间的碰撞截面. 该碰撞截面乘以一个不大于 1 的系数 k , 可认为是凝合截面. k 应与材料性质有关. 在计算中, $k=1$.

3 物理模型

(1) 当不考虑颗粒周围的粒子约束轨道时, 处于等离子体中的带电颗粒所收集的电子流和离子流分别为^[13]

$$I_e = \frac{4\pi a^2 n_e e}{\sqrt{2\pi m_e k T_e}} e^{e\phi/kT_e}, \quad (4)$$

$$I_i = \frac{4\pi a^2 n_i Z_i e}{\sqrt{2\pi m_i k T_i}} (1 - Z_i e\phi/kT_i), \quad (5)$$

其中 a 为颗粒半径, $n_e, n_i, T_e, T_i, m_e, m_i$ 分别为电子和离子的数量密度、温度、质量, Z_i 为离子电荷数, ϕ 为颗粒表面电位, k 为玻尔兹曼常数.

从离子流公式可计算由此产生的颗粒半径增长率

$$\frac{da}{dt} = \sqrt{\frac{kT_i m_i}{2\pi}} \frac{n_i}{\rho} (1 - Z_i e\phi/kT_i), \quad (6)$$

其中 ρ 为颗粒材料质量密度. 此增长率只取决于等离子体参数, 与颗粒大小无关. 当等离子体参数不变时为均匀增长.

(2) 在平衡条件下, (4), (5) 两式相等, 颗粒的表面电位可由此推出

$$\frac{e\phi}{kT_e} = \frac{Z_i n_i}{n_e} \sqrt{\frac{T_i m_e}{T_e m_i}} \left(1 - \frac{Z_i T_e}{T_i} \frac{e\phi}{kT_e} \right), \quad (7)$$

此电位一般为负.

(3) 球形颗粒所带电荷可从其表面电位和半径得到

$$Z_g = \frac{a\phi}{e}. \quad (8)$$

(4) 设颗粒在增长、凝合过程中, 遵从能量均分定理, 即不同粒度的颗粒平均动能相等, 且等于离子平均动能. 这一点, 在低温放电等离子体中已证明与实验符合^[14]. 为简化计算, 进一步假设同一粒度颗粒速度相等. 由此得到关于颗粒按其半径的分布函数 $f(a)$ 所应满足的动力学方程

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{da}{dt} \frac{\partial f}{\partial a}$$

$$= \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_N + \int_0^a da_1 \langle v(a_1) \sigma(a_1, \sqrt{a^3 - a_1^3}) \rangle f(a_1) f(\sqrt{a^3 - a_1^3})$$

$$- \int_0^{\infty} d a_1 \langle v(a) \sigma(a, a_1) \rangle f(a) f(a_1), \quad (9)$$

式左方第二项为来自接收离子流的贡献, 右方第一项为成核速率, 第二、三项为颗粒间凝合的贡献. 这一方程和统计物理中常用的动力学方程相似.

(5) 不考虑任何二次过程.

4 计算方法

从相当简化的模型建立的方程(9)是一个偏微分积分方程. 只能有数值解. 解法有很多特殊之处.

在变量的网格化中, 由于我们希望涉及不同量级又要节省内存, 在对数坐标上均匀划分, 即假设某一级别的颗粒半径为

$$a_n = a_0^n. \quad (10)$$

其中, a_0 为 $n=1$ 级颗粒半径.

时间轴均匀划分. 在一个时间步长中, 根据某个级别颗粒半径由于接受离子流而增长的多少而决定方程左方第二项. 当某一级别的颗粒在一个步长中增长后, 其半径不会恰在另一级别上. 此时, 将此颗粒在相邻级别按接近比例分配.

右方第一项可按某些考虑, 根据实验结果在某些最小级别给出.

右方第二、三项两积分作为颗粒凝合结果一起求和得到, 即考虑一个时间步长内, 不同级别颗粒间的凝合次数对各级别颗粒数予以增减. 这种算法的主要困难是: 作为差分算法, 每一级别的差分值都不能太大, 太大会出现负值, 且此负值不会在继后的计算中消除. 为避免这个问题而减少时间步长又增加计算时间.

为解决这一困难, 我们提出并使用一种方法: 在一个时间步长内, 按随机次序选择两种级别的颗粒, 计算此段时间内的凝合次数. 我们并不认为这一时间步长很短, 所以不能解差分方程, 而解常微分方程. 当把每一对级别都解完, 就完成了这一步长的计算. 这样既避免了负值, 又节省了计算时间.

5 初步计算结果

在假设等离子体参数不变的条件下得到了一些初步计算结果.

考虑一种激光等离子体. 设电子密度与离子密度相等.

$$n_e = n_i = 1 \times 10^{17} / \text{cm}^3, \quad Z_i = 1, \quad T_e = 3 \text{ eV}, \quad T_i = 1 \text{ eV},$$

离子质量数为 20, 材料密度 3 g/cm^3 , 取最小颗粒半径为 1 nm . 这样的颗粒产生率(成核率)为 $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$, 取每步长由于收集离子流增加 1 nm , 相应时间为 $9.14 \times 10^{-8} \text{ s}$.

主要结果如图 1 所示. 该图为颗粒总体积按其粒度的分布随时间的变化. 纵轴量纲为体积除以粒度, 为面积量纲. 时间单位为步长. 这一结果的特点是在每一时刻分布集中在某一峰值附近. 这一峰值随时间增大并位置向大粒度发展.

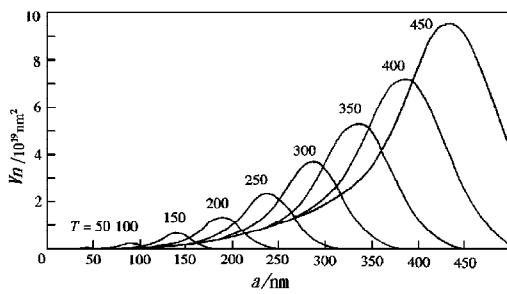


图 1 颗粒粒度分布随时间的变化 纵轴为单位粒度间隔颗粒总体积, 时间单位为计算步长, 即 $9.14 \times 10^{-8} \text{s}$

如上所述, 每一时间步长颗粒半径由于收集离子流增长 1 nm . 而图 1 显示, 步长为 450 时, 分布峰值在 450 nm 处. 这就是说, 占大约颗粒一半的, 半径在 450 nm 以上者, 一定有凝合的贡献. 而峰值在 450 nm 处说明凝合主要发生在大小颗粒之间, 而大颗粒之间凝合概率小, 否则峰值还要向大粒度位移. 小半径颗粒随时间减少也说明与大颗粒的凝合作用.

本计算结果仍有与实验不尽符合之处, 特别是粒度分布的方差(宽度)仍随时间有所增加, 而不像有些实验结果那样基本保持不变^[1]. 这样的问题很可能来自计算模型的缺陷, 而不是物理的. 因为对半径的分割在对数坐标上是均匀的, 当颗粒在一个步长长长大后, 在相邻两级别分配时, 由于这两级别相距更远, 会使颗粒分布更为分散. 线性分割虽然会影响计算速度, 但会弥补这一缺陷.

当然, 除计算过程的问题外, 应更注意物理模型. 一些实验结果显示, 等离子体环境下的颗粒相互作用可能较为复杂. 特别是最近所谓等离子体晶体的研究表明, 两带同样电荷的颗粒间的斥力可能在彼此接近时减弱^[11]. 考虑到这一因素, 并考虑到多体相互作用(这在如激光等离子体这样的情况特别重要), 颗粒间凝合在其成长中所起的作用将会更大.

另一应考虑因素是上述菜花状结构的实验结果. 由于凝合造成的生长过程可能是分维的, 随颗粒增大其密度会降低. 也就是说, 颗粒会增长得比本模型的结果更快. 这一点在今后的改进中也应注意.

6 结 论

从一些研究结果可看出^[6], 颗粒的成长是非常复杂的过程, 想用一个简单的模型概括所有种类颗粒在不同等离子体条件下的成长是很困难的事. 况且迄今为止只对少数材料颗粒(如碳和碳化硅)作了较详尽的实验研究. 本工作仅是尝试性的. 主要结果是给出了颗粒增长的动力学方程(9). 这一方程是更完备的包含速度变量分布函数方程的简化. 更详细的研究还应包括颗粒速度的变化, 即本模型所说的能量均分问题.

除上述问题外, 可以说数值结果半定量与一些实验结果符合. 特别是, 证实了凝合在颗粒成长中起着重要作用.

作者感谢李毅、俞柳江对本工作的帮助, 特别是他们指出了计算方法中存在的问题.

- [1] L. Boufendi, A. Plain *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 169.
- [2] B. Ganguly, A. Garscadden *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A11**(1993), 1119.
- [3] P. D. Haaland, A. Garscadden *et al.*, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **3**(1994), 381.
- [4] H. M. Anderson, R. Jairath, J. L. Mock, *J. Appl. Phys.*, **67**(1990), 3999.

- [5] A. Bouchoule, A. Plain *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **70**(1991), 1991.
- [6] A. A. Fridman, L. Boufendi *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **79**(1996), 1303.
- [7] F. Viver, A. Bouchoule, L. Boufendi, *J. Appl. Phys.*, **83**(1998), 7474.
- [8] U. de Angelis, *Phys. Scripta*, **45**(1992), 45.
- [9] C. K. Goertz, *Rev. Geophys.*, **27**(1989), 271.
- [10] M. Nambo, S. V. Vladimirov, P. K. Shukla, *Phys. Lett.*, **A203**(1995), 40.
- [11] V. N. Tsytovich, Ya. K. Khodatoev, R. Bingham, *Comments Plasma Phys. Controlled Fusion*, **17**(1996), 249.
- [12] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Mechanics* (Pergamon Press, Oxford 1973).
- [13] T. G. Northrop, *Phys. Scripta*, **45**(1992), 475.
- [14] X. Wang, A. Bhattacharjee, *Phys. Plasmas*, **3**(1996), 1189.

A MODEL FOR THE GROWTH OF GRAINS IN A PLASMA

WANG LONG

(*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

(Received 14 October 1998; revised manuscript received 11 November 1998)

ABSTRACT

The growth process of microsize charged grains is investigated. Two growth mechanisms of collecting ion flow and coagulation are considered, in which the latter dominates and forms a monodisperse distribution of grain size. A simplified physical model has been suggested on the basis of energy equipartition theorem and a dynamic equation for the distribution function of grain size has been deduced. The preliminary computational results are in agreement with the above consideration on the growth mechanisms.

PACC: 5220; 8120E; 0520