

اثر گاز رقیق کننده بر روی پوشش دهی سطحی یک نانوذره در پلاسمای متان

معصومه رعیت نیا^۱، غلامرضا فروتن^{۲*}^۱ گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، شهر سهند، تبریز. ma_rayatnia@sut.ac.ir^۲ گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، شهر سهند، تبریز. foroutan@sut.ac.ir*آدرس رایانامه نویسنده مسئول: foroutan@sut.ac.ir

کلید واژه: پلاسمای متان، پوشش سطحی، نانوذره

چکیده

مدل چند سیالی پلاسما با مدل سطحی نهشت برای بررسی اثرات گازهای رقیق کننده مختلف بر روی پوشش دهی سطحی یک نانوذره در پلاسمای متان ترکیب شده است. Ar، He و H₂ به عنوان گازهای رقیق کننده انتخاب شده و CH₃، CH₂ و H به عنوان رادیکال‌های شرکت کننده در رشد فیلم در نظر گرفته می‌شوند. نتایج شبیه سازی نشان می‌دهند که بالاترین پوشش سطحی رادیکال هیدروکربنی CH₃ مربوط به ترکیب H₂/CH₄ است. نسبت H/C فیلم در همه ترکیبات با زمان کاهش می‌یابد.

The effect of diluent gas on the surface coating of a nanoparticle in methane plasma

Masoumeh Rayatnia¹, Gholamreza Foroutan²¹ Physics Department, Faculty of Science, Sahand University of Technology, 51335--1996, Tabriz, Iran.² Physics Department, Faculty of Science, Sahand University of Technology, 51335--1996, Tabriz, Iran.*corresponding e-mail: foroutan@sut.ac.ir

Abstract

Multi-fluid plasma model is combined with surface deposition model to investigate the effects of different diluent gases on the surface coating of a nanoparticle in a methane plasma. Ar, He, and H₂ are chosen as diluent gases and CH₃, CH₂, and H are considered as the species participating in the film growth. The results of simulations show that the highest surface coverage of CH₃ hydrocarbon radical belongs to the H₂/CH₄ mixture. The film H/C ratio decreases with time in all the mixtures.

Keywords: Methane plasma, Surface coverage, Nanoparticle

مقدمه

پوشش دهی نانوذرات، تکنیک پلاسمایی به دلیل مزیت‌های بیشماری مانند دمای پردازش پایین، نهشت یکنواخت، سازگاری با محیط زیست و اصلاح سطح بدون تأثیر بر خواص حجمی، نسبت به سایر روش‌ها ترجیح داده می‌شود. در این راستا پوشش دهی سطح نانوذرات با فیلم‌های نازک کربنی در یک پلاسمای دمای پایین توسط محققین مختلفی مورد مطالعه قرار گرفته است [1-3]. گستره‌ی کاربردها از پوشش‌های زیست سازگار و فیلم‌های نازک مقاوم در برابر سایش تا مواد الکترونیکی می‌باشد. در تمام این کاربردها گاز خوراک تفکیک و یونیزه شده و تولید رادیکال‌ها و یون‌های مختلف

امروزه نانوذرات به دلیل داشتن ویژگی‌های منحصربفرد به طور گسترده‌ای در کاربردهای مختلف مانند اپتیک، الکترونیک، صنایع رنگ، پزشکی، داروسازی و تولید کاتالیست‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. اما نانوذرات در اغلب موارد برای رسیدن به خواص سطحی مطلوب همچون چسبندگی، آبگریزی، آبدوستی، قابلیت چاپ و یا مقاومت در برابر خوردگی نیاز به پوشش دهی سطحی دارند. در میان تکنیک‌های مختلف موجود برای اصلاح سطح و

سازی می‌شود. λ مسافت آزاد میانگین بوده و با استفاده از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید:

$$\lambda = 0.5 \left(\frac{100}{P_{tot}} \right) \left(\frac{T_{gas}}{500} \right), \quad (1)$$

که در آن فشار گاز و T_{gas} دمای گاز می‌باشد. کره خلاء بدون برخورد در نظر گرفته شده و به جز واکنش‌های مربوط به سطح ذره هیچ واکنشی در این ناحیه اتفاق نمی‌افتد. دومین ناحیه از کره خلاء تا بی‌نهایت گسترده شده است و با استفاده از روش سیالی مدل‌سازی می‌شود. این دو ناحیه توسط تطبیق شارها به یکدیگر مربوط می‌شوند. رابطه میان شار روی سطح ذره (Γ_{pj}) و شار در $r_p + \lambda$ برابر است با:

$$\Gamma_{\lambda j} = \Gamma_{pj} \left(\frac{r_p}{r_p + \lambda} \right)^2. \quad (2)$$

در خارج از کره خلاء از یک مدل سیالی یک بعدی شامل معادلات موازنه برای چگالی گونه‌ها و معادله سوق-پخش برای شارهای گونه‌های مختلف استفاده می‌شود:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \Gamma_j) + \omega_j, \quad (3)$$

$$\Gamma_j = -D_j \frac{\partial C_j}{\partial r} \mp C_j \mu_j \frac{\partial \phi}{\partial r}, \quad (4)$$

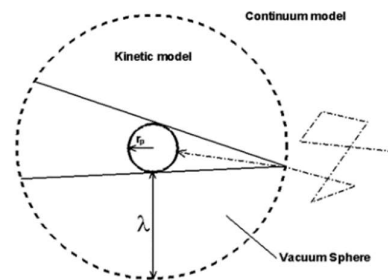
در معادلات فوق، C_j ، Γ_j و ω_j به ترتیب چگالی، شار خالص گونه j در مکان r و ترم چشمه برای گونه مورد نظر می‌باشد که با استفاده از ثابت آهنگ واکنش‌هایی که گونه منتخب در آن شرکت می‌کند، محاسبه می‌شود. D_j ، μ_j و ϕ به ترتیب ضریب پخش، ضریب تحرک گونه j و پتانسیل الکتریکی با علامت مثبت برای الکترون و علامت منفی برای یون می‌باشد. پتانسیل الکتریکی ظاهر شده در معادله پیوستگی با استفاده از معادله پواسون $\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 \frac{d\phi}{dr}) = -\frac{e}{\epsilon_0} (\sum_{j=ion} C_j - C_e)$ به دست می‌آید. اما شار گونه‌ها درون کره خلاء ($r < r_p + \lambda$) با استفاده از تئوری جنبشی محاسبه می‌شود. برای گونه‌هایی که بر روی ذره جذب می‌شوند، شار ورودی به سطح ذره به چگالی گونه در همان نقطه به وسیله رابطه زیر مربوط می‌شود:

$$\Gamma_{pj} = -\frac{C_{pj}}{4} \left(\frac{8k_b T_j}{\pi m_j} \right)^{\frac{1}{2}} \gamma_j, \quad (5)$$

در فاز گازی می‌کند. شارهای فرودی این ذرات به سطح نانوذررات غوطه‌ور در پلاسما باعث تشکیل فیلم سطحی می‌شود. به طور معمول گازهای هیدروکربنی نظیر CH_4 ، C_2H_2 و C_2H_4 به عنوان گاز خوراک جهت نهشت فیلم‌های نازک کربنی روی سطح استفاده می‌شوند. از طرف دیگر تخلیه‌های پلاسمایی همواره شامل یک یا ترکیبی از گازهای رقیق کننده مانند هیدروژن، آرگون و هلیوم هستند. این گازها با تأثیر بر چگالی پلاسما و انرژی یون‌ها و همچنین افزایش گونه‌های یونی و خنثی در سطح فیلم در حال رشد می‌توانند بر روند نهشت و خصوصیات فیلم تأثیرگذار باشند. چگالی یون‌ها و رادیکال‌های موجود در پلاسما بسته به گاز رقیق کننده در یک پلاسمای هیدروکربنی می‌تواند متغییر باشد. در این کار، با استفاده از یک مدل خودسازگار، شامل مدل تخلیه پلاسمایی و مدل نهشت سطحی، پوشش دهی سطح یک نانوذر غوطه‌ور در یک پلاسمای متان فشار پایین مورد شبیه‌سازی کامپیوتری قرار گرفته و اثرات رقیق کننده‌های Ar ، He و H_2 بر روی پوشش‌های سطحی، شارهای لایه نشانی و ساختار فیلم بررسی می‌گردد.

تئوری و معادلات حاکم

مدل ما شامل یک ذره کرومی منفرد با شعاع r_p غوطه‌وردر یک پلاسمای فشار پایین نامحدود با یک میدان الکتریکی متقارن است (شکل ۱).



شکل ۱. تصویر فیزیکی از مدل.

فضای اطراف ذره به دو ناحیه تقسیم می‌شود. ناحیه اول یک پوسته کرومی به شعاع داخلی r_p و شعاع خارجی $r_p + \lambda$ است که به عنوان کره‌ی خلاء در نظر گرفته شده و توسط تئوری جنبشی مدل

به دست می‌آید. در این رابطه شار هیدروژن ورودی با $\Gamma_{H,in} = 2\Gamma_{CH_4^+} + \Gamma_{CH_3^+} + \Gamma_{ion}\theta_{CH_3}\gamma_d$ و شار خروجی با $\Gamma_{H,out} = \frac{c_b(1-\theta_t)}{4-c_b}\nu_0\sigma_{bulk}\Gamma_H + \Gamma_{ion}(1-\theta_t)\gamma_{ch}$ داده می‌شوند. همچنین شارهای ورودی و خروجی کربن با $\Gamma_{c,in} = \Gamma_{ion} + \Gamma_{ion}(\theta_{CH_3} + \theta_{CH_2})\gamma_d$ و $\Gamma_{c,out} = \frac{(1-\theta_t)}{4-c_b}\nu_0\sigma_{bulk}\Gamma_H + \Gamma_{ion}(1-\theta_t)\gamma_{sp}$ داده می‌شوند [4]. پارامترهای شبیه‌سازی در جدول (۱) تنظیم شده است.

جدول ۱. پارامترهای استفاده شده در شبیه‌سازی

پارامتر	نماد	مقدار
انرژی فعالسازی واجذب	E_{des}	0.65 eV
ضریب چسبندگی	S_0	1
سطح مقطع برای واکنشهای جذبی	σ_{ads}	$6.8 \times 10^{-16} \text{cm}^2$
فرکانس واجذب	τ_0	10^{-12}s
تعداد مکان‌های جذب به ازای واحد سطح	ν_0	$1.3 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$
سطح مقطع برای واکنش اچینگ	σ_{bulk}	$6.8 \times 10^{-16} \text{cm}^2$
بازده کندوپاش	γ_{ch}	0.5

نتایج شبیه‌سازی و بحث

شکل ۲ تحول زمانی پوشش سطحی رادیکال‌های H و CH_3 ، CH_2 و همچنین پوشش سطحی کل را برای سه گاز رقیق کننده مختلف نشان می‌دهد. در این شبیه‌سازی شعاع نانوذره ۳۰ nm، فشار گاز ۵۰ mtorr، دمای الکترونی ۱/۵ eV و دمای یون‌ها برابر با دمای اتاق در نظر گرفته شده است. همانطور که از شکل مشاهده می‌شود پوشش سطحی غالب مربوط به رادیکال هیدروکربنی CH_3 بوده و بیشترین مقدار آن برای گاز هیدروژن و کمترین آن مربوط به گاز آرگون می‌باشد. برای توضیح این مطلب در شکل ۳ شار فرودی رادیکال‌های مختلف و یون‌ها به سطح ذره نشان داده شده است. همانگونه که از شکل مشخص است میزان شار یونی که به سطح ذره می‌رسد برای گاز آرگون بیشتر از هیدروژن و هلیوم می‌باشد. همچنین با گذشت زمان شاهد افزایش شار یونی برای هر سه گاز هستیم. با افزایش شار یون‌های فرودی، رادیکال‌های

که در آن C_{pj} چگالی گونه در لبه ذره است که برابر با مقدار آن در لبه کره خلا ($r = \lambda + r_p$) می‌باشد. γ_j بیان کننده برهمکنش الکترواستاتیکی بین گونه‌ها و ذره می‌باشد که برای الکترون‌ها با رابطه $\gamma_j = \exp(eQ_p/4\pi r_p \epsilon_0 k_b T_j)$ و برای یون‌ها با $\gamma_j = 1 - eQ_p/4\pi r_p \epsilon_0 k_b T_j$ داده می‌شود.

با استفاده از مدل سطحی رشد فیلم کربنی بر روی سطح نانوذره از طریق نهشت گونه‌های H و CH_2 ، CH_3 بر روی سطح، مورد بررسی قرار گرفته و پوشش‌های سطحی برای هریک از گونه‌ها محاسبه می‌شود. از جمله فرآیندهای سطحی مهم در لایه نشانی، جذب فیزیکی ذرات و به دنبال آن اتصال خنثی‌ها به سطح ذره می‌باشد. گونه‌های جذب فیزیکی شده می‌توانند از سطح آزاد شده و یا در واکنش با هیدروژن‌های اتمی فرودی از پلاسما محصولات فاز گازی را نتیجه دهند. همچنین رادیکال‌های هیدروکربنی جذب شده می‌توانند در اثر برخورد یون‌های پلاسما به سطح فیلم در حال رشد جذب شیمیایی شوند (استیچینگ یونی). یون‌های پلاسما همچنین می‌توانند به طور مستقیم جذب شده و باعث نهشت کربن و هیدروژن در فیلم کربنی در حال رشد شوند. یکی از فرآیندهای اتلاف برای پوشش‌های سطحی هیدروکربنی، تفکیک حرارتی رادیکال‌های جذب شده می‌باشد همچنین فرآیندهای اچینگ و کندوپاش باعث زدودن فیلم نهشت یافته می‌شوند.

رابطه کلی معادله معادله موازنه جرم به واسطه فرآیندهای فوق برای گونه‌های H و $CH = CH_2$ ، CH_3 به صورت زیر است [4]:

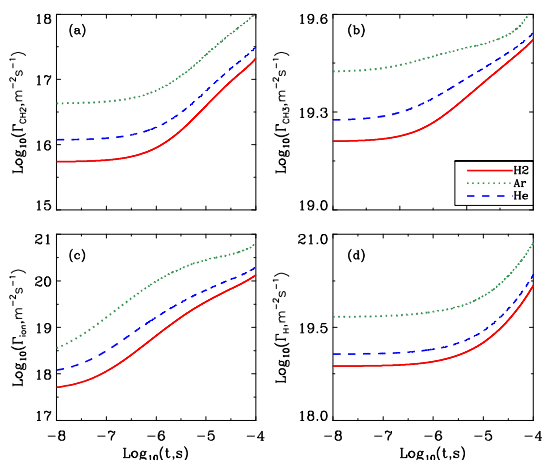
$$\Gamma_{CH}S_{0,CH}(1-\theta_t) - \theta_{CH}\frac{\nu_0}{\tau_0}\exp\left(-\frac{E_{des}}{k_b T_p}\right) - \Gamma_i\theta_{CH}\gamma_d - \theta_{CH}\nu_0\sigma_{ads}\Gamma_H - \theta_{CH}\frac{\nu_0}{\tau_0}\exp\left(-\frac{\delta E_i}{k_b T_p}\right) = 0, \quad (6)$$

$$\Gamma_H S_{0,H}(1-\theta_t) - \theta_H\frac{\nu_0}{\tau_0}\exp\left(-\frac{E_{des}}{k_b T_p}\right) - \theta_H\nu_0\sigma_{ads}\Gamma_H = 0. \quad (7)$$

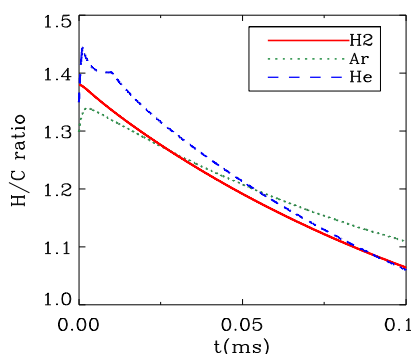
در رابطه فوق $\theta_t = \theta_{CH} + \theta_H$ پوشش سطحی کل است. با حل روابط فوق پوشش سطحی هریک از گونه‌ها به دست می‌آید.

نسبت هیدروژن به کربن در فیلم در حال رشد از

$$c_b = H/C = \frac{\Gamma_{H,in} - \Gamma_{H,out}}{\Gamma_{c,in} - \Gamma_{c,out}}, \quad (8)$$



شکل ۳. شار فرودی رادیکال‌های خنثی هیدروکربنی $(\Gamma_{CH_3}, \Gamma_{CH_2})$ ، هیدروژنی (Γ_H) و یونی (Γ_{ion}) به سطح ذره بر حسب زمان برای سه گاز رقیق کننده مختلف H_2 , Ar و He.

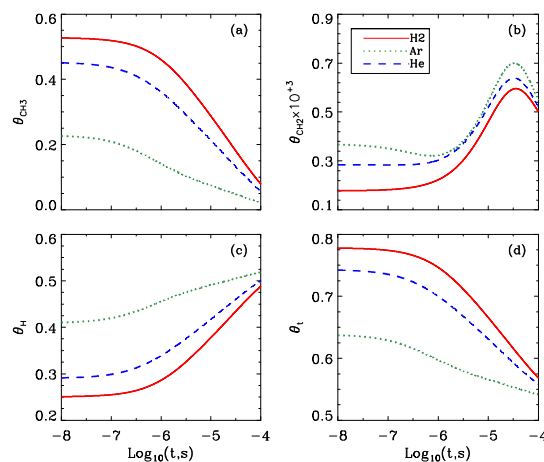


شکل ۴. نسبت هیدروژن به کربن (H/C) در فیلم کربنی در حال رشد بر حسب زمان برای سه گاز رقیق کننده مختلف H_2 , Ar و He.

نتیجه‌گیری

نتایج شبیه‌سازی نهشت فیلم آمورف کربنی روی نانوذرات غوطه‌ور در پلاسمای متان رقیق شده با گازهای Ar، He و H_2 نشان می‌دهند که استفاده از گاز آرگون به عنوان گاز رقیق کننده شار یونی فرودی به سطح نانوذره را افزایش می‌دهد. در نتیجه افزایش میزان ترکیب یون‌ها با رادیکال‌های هیدروکربنی جذب فیزیکی شده، موجب کاهش پوشش‌های سطحی هیدروکربنی و افزایش پوشش سطحی هیدروژنی می‌شود. همچنین با گذشت زمان و افزایش شار هیدروژن اتمی فرودی به سطح ذره، اسپینگ فیلم نهشت یافته موجب

هیدروکربنی بیشتری بر روی سطح ذره با این یون‌ها وارد واکنش شده و لایه جذبی را ترک کرده و تبدیل به فیلم می‌شوند (اسپینگ یونی) و بدین ترتیب پوشش سطحی θ_{CH_3} با گذشت زمان کاهش یافته و مکان‌های سطحی بیشتری آزاد می‌شود. از آنجا که فرآیند اسپینگ یونی تنها برای رادیکال‌های هیدروکربنی اتفاق می‌افتد و برای اتم‌های H این فرآیند را نداریم، شاهد افزایش پوشش سطحی H با زمان هستیم. شار رادیکال‌های H و CH_3 که به سطح ذره می‌رسند بیشتر از رادیکال‌های CH_2 می‌باشد بنابراین پوشش سطحی CH_2 نسبت به CH_3 و H کمتر می‌باشد.



شکل ۲. پوشش سطحی رادیکال‌های هیدروکربنی $(\theta_{CH_3}, \theta_{CH_2})$ ، هیدروژنی (θ_H) و پوشش کل (θ_t) بر حسب زمان برای سه گاز رقیق کننده مختلف H_2 , Ar و He.

نسبت هیدروژن به کربن در فیلم در حال رشد بر روی سطح ذره بر حسب زمان برای سه گاز رقیق کننده H_2 , Ar و He در شکل ۴ نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌کنیم با گذشت زمان نسبت هیدروژن به کربن برای هر سه گاز کاهش می‌یابد. زیرا با افزایش شار هیدروژنی فرودی به سطح ذره (شکل ۳) کسر بیشتری از قسمت غیر پوشیده سطح در معرض اسپینگ قرار می‌گیرد که موجب آزاد شدن هیدروژن اتمی از ساختار فیلم روی سطح ذره می‌شود.

رها سازی هیدروژن از ساختار فیلم شده که این به نوبه خود موجب کاهش H/C در فیلم می‌شود. لذا رقیق کردن با آرگون نسبت به دیگر رقیق کننده‌ها در اولویت است.

مراجع

- [1] Cao, J. and Matsoukas, M (2002). Deposition kinetics on particles in a dusty plasma reactor. *Journal of applied physics*, 92, 2916-2922.
- [2] Yarin, A. L., Rovagnati, B., Mashayek, F and Matsoukas, T (2006). A reaction model for plasma coating of nanoparticles by amorphous carbon layers. *Journal of applied physics*, 99, 064310-12.
- [3] Pourali, N., Foroutan, G (2015). Simulation study of nanoparticle coating in a low pressure plasma reactor. *Physics of plasmas*, 22, 023503-11.
- [4] Mantzaris, N. V., Gogolides, E (1995). Surface and plasma simulation of deposition process: CH₄ plasmas for the growth of diamondlike carbon. *Journal of applied physics*, 79, 3718-3729.