

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Генерация кластерных пучков

Б.М. Смирнов

Рассмотрены процессы в кластерной плазме, состоящей из плотной плазмы буферного газа и примеси металла. Эти процессы с участием кластеров в газе и плазме включают в себя нуклеацию в пересыщенном паре, образование металлических кластеров из соединений металла, а также сопутствующие химические процессы, зарядку кластеров в плазме и под действием пучка электронов. Проанализированы основные методы генерации кластеров, включая их образование и рост при истечении газа или пара из сопла, при лазерном воздействии на металлические поверхности, а также рост металлических кластеров в плазме при введении в нее соединений металла. Обсуждаются прикладные аспекты кластерных пучков, связанные с изготовлением тонких пленок, новых материалов и созданием горячей неоднородной плазмы.

PACS numbers: 36.40.Sx, 36.40.Wa, 52.50.Jm, **61.46. +w**

Содержание

1. Введение (609).
2. Характер роста кластеров в газе и плазме (610).
 - 2.1. Свойства кластеров. 2.2. Механизмы и скорости роста кластеров в газах. 2.3. Особенности кластерной плазмы.
3. Процессы в газе и плазме с участием кластеров (616).
 - 3.1. Равновесие кластеров в горячем паре. 3.2. Химические процессы в горячем буферном газе. 3.3. Нуклеация в горячем буферном газе с участием молекул, содержащих атомы металла. 3.4. Зарядка кластеров в плазме. 3.5. Зарядка кластеров электронным ударом.
4. Методы генерации кластерных пучков (624).
 - 4.1. Основные методы генерации кластерных пучков. 4.2. Лазерная генерация металлических атомов и кластеров. 4.3. Генерация кластеров при расширении газа после сопла. 4.4. Генерация кластеров в плазме. 4.5. Импульсная генерация интенсивных кластерных пучков в плазме. 4.6. Кластерные пучки для переноса металла.
5. Процессы при генерации кластерных пучков (635).
 - 5.1. Особенности нуклеации при расширении газа после сопла. 5.2. Характер образования атомов при генерации кластеров. 5.3. Взрывная эмиссия как метод генерации атомов.
6. Применения кластерных пучков (642).
 - 6.1. Кластерные пучки при получении пленок и материалов. 6.2. Лазерное облучение кластерных пучков. 6.3. Столкновение кластерных пучков.
7. Заключение (646).

Список литературы (646).

1. Введение

Кластеры как система связанных атомов являются физическим объектом, представляющим интерес как в фундаментальном, так и в прикладном отношении [1 – 10]. Использование кластеров в виде пучков удобно и для их генерации, и для их применения. Это обеспечивает высокую скорость генерации кластеров и их доставку в место, где они используются. Впервые генерация кластеров была осуществлена в Германии [11 – 13] в результате расширения пара, образованного в камере, через малое сопло в вакуум. Последующая эволюция экспериментальной техники [14 – 18] позволила развить различные методы генерации кластеров с применением одинаковых элементов на выходе генератора кластеров. Действительно, во всех случаях генерации пар или газ, содержащий атомы для кластеров, проходит через сопло. Далее буферный газ и другие газы откачиваются, кластеры заряжаются под действием электронного пучка и образующийся кластерный пучок ускоряется и управляемся стандартной электрической оптикой.

Кластерные пучки используются для приготовления тонких пленок и в других подобных приложениях [19 – 28], и для получения новых материалов, особенно таких, в которых кластеры внедрены в однородную матрицу в виде нанометровых зерен [29 – 33], так что такой материал является одним из типовnanoструктурных материалов [34]. Однако цепь процессов при генерации кластерных пучков является сложной и неравновесной. Поэтому выходные параметры генераторов кластерных пучков зависят от протекающих при этом процессов. Более того, они могут быть улучшены в случае изменения основных процессов или режима кластерной генерации. Наряду с прикладным значением протекающие при этом процессы имеют фундаментальное значение и могут быть изучены при исследовании характера генерации кластеров. Цель данного обзора — проанализировать процессы и явления, связанные с генерацией кла-

Б.М. Смирнов. Институт высоких температур РАН,
127412 Москва, Ижорская ул. 13/19, Российская Федерация
Тел./Факс (095) 190-42-44
E-mail: smirnov@oivtran.iiitp.ru

Статья поступила 15 декабря 2002 г.,
после доработки 17 апреля 2003 г.

стерных пучков, и исследовать их как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения.

2. Характер роста кластеров в газе и плазме

2.1. Свойства кластеров

Большие кластеры, как и макроскопические системы, могут находиться в твердом и жидким агрегатных состояниях. Твердый кластер более интересен как физический объект, поскольку его параметры немонотонно зависят от размера кластера (или числа атомов в нем). При оптимальном размере кластер имеет замкнутую структуру, и число атомов в таком кластере называется магическим. Если число атомов в нем увеличить или уменьшить на единицу, то энергия связи поверхностиного атома, потенциал ионизации, энергия сродства к электрону, а также другие параметры уменьшаются [35–37]. Это означает, что параметры твердого кластера являются немонотонными функциями его размера и имеют экстремумы при магическом числе атомов в нем. Так как семейства кластеров одинаковой замкнутой структуры и геометрической формы включают бесконечное число кластеров разных размеров, последние характеризуются бесконечным числом магических чисел.

Предмет нашего рассмотрения — большие кластеры. Твердые кластеры с магическим числом атомов подобны малым кристаллическим частицам. При этом немонотонная зависимость параметров от числа атомов в кластере наблюдается путем измерения токов кластеров разных размеров, извлекаемых из их источника. Этим же методом определяются магические числа для кластеров определенного состава, и также анализируются достаточно большие кластеры. В частности, наблюдались магические числа для кластеров натрия, содержащих до 22000 атомов [38].

Когда кластер плавится, он теряет кристаллическую структуру и вместе с ней магические числа как характеристику структуры кластеров. На рисунке 1 приведен

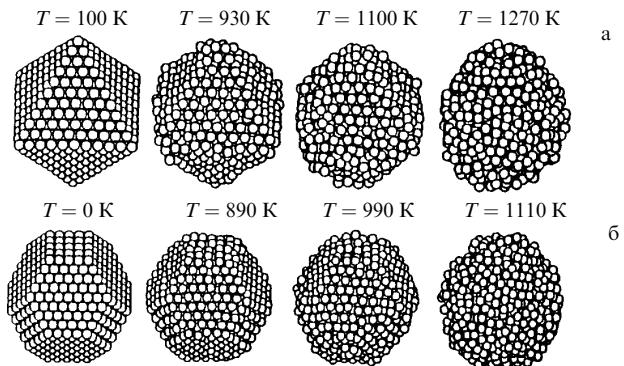


Рис. 1. Характер аморфизации структуры кластера при нагревании кластеров меди [39] (температура кластера указана): (а) $n = 891$; (б) $n = 1291$. (Эти кластеры имеют соответственно структуру октаэдра и правильного усеченного октаэдра при нулевой температуре.)

пример плавления кластеров [39]. В результате плавления образуется бесформенная частица, которую удобно моделировать жидкой каплей. Более того, можно считать плотность такого кластера равной плотности макроскопической жидкости. Тогда радиус кластера [10]

$$r(n) = r_W n^{1/3}, \quad (2.1)$$

где n — число атомов в кластере, r_W — радиус Вигнера — Зейтца:

$$r_W = \left(\frac{3m}{4\pi\rho} \right)^{1/3}. \quad (2.2)$$

Здесь m — масса отдельного атома, ρ — плотность материала кластера. Рассматриваемая модель кластера, когда он заменяется жидкой каплей с плотностью атомов, соответствующей макроскопической жидкости, называется моделью жидкой капли и будет использоваться далее. Таблица 1 содержит параметры металлических кластеров некоторых жаропрочных металлов [10, 41] вблизи точки плавления выше нее. Отметим, что

Таблица 1. Параметры больших жидких кластеров по данным [40]

Металл	T_m , К	T_b , К	r_W , Å	$k_0, 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	$\varepsilon_0, \text{ эВ}$	$p_0, 10^5 \text{ атм}$	$A, \text{ эВ}$	$\Delta H_f, \text{ эВ}$	$N_{\text{sat}}(T_m), 10^{13} \text{ см}^{-3}$
Ti	1941	3560	1,67	5,82	4,89	300	3,2	4,91	0,64
V	2183	3680	1,55	4,86	4,9	46	3,7	5,34	8,4
Fe	1812	3023	1,47	4,18	3,83	11	3,0	4,32	24
Co	1768	3200	1,45	3,96	4,10	3,5	3,1	4,41	3,7
Ni	1728	3100	1,44	3,70	4,13	47	2,9	4,46	2,0
Zr	2128	4650	1,85	5,18	6,12	52	3,8	6,31	0,005
Nb	2750	5100	1,68	4,23	7,35	360	4,5	7,47	0,2
Mo	2886	4912	1,60	3,78	6,3	59	4,5	6,82	7,4
Rh	2237	3968	1,55	3,42	5,42	7,7	3,8	5,78	1,5
Pd	1828	3236	1,58	3,50	3,67	4,4	2,9	3,92	16
Ta	3290	5731	1,68	3,30	8,1	250	4,7	8,12	1,2
W	3695	5830	1,60	2,73	8,59	230	4,7	8,82	10
Re	3459	5880	1,58	2,64	7,36	63	5,3	7,99	8,1
Os	3100	5300	1,55	2,52	7,94	230	4,7	8,16	1,0
Ir	2819	4700	1,58	2,60	6,44	130	4,9	6,93	6,4
Pt	2041	4098	1,60	2,65	5,6	170	3,6	5,87	0,04
Au	1337	3129	1,65	2,80	3,65	12	2,5	3,80	0,007
U	1408	4091	1,77	2,93	4,95	5,4	3,8	5,53	$1,2 \times 10^{-6}$

Примечание. Здесь T_m — температура плавления металла, T_b — температура кипения, радиус Вигнера — Зейтца r_W определяется формулой (2.1), приведенная скорость прилипания атомов к кластеру k_0 (см. формулу (2.8)) относится к температуре 2000 К, параметры ε_0 и A определены по формуле (2.4), параметр p_0 включен в формулу (2.10), ΔH_f — энтальпия, приходящаяся на один атом и отвечающая превращению макроскопического кластера в одноатомный газ при давлении 1 атм и температуре 298 К; $N_{\text{sat}}(T_m)$ — плотность атомов при температуре плавления и давлении насыщенного пара.

плотность атомов при температуре плавления и давлении насыщенного пара $N_{\text{sat}}(T_m)$ является параметром, который характеризует максимальную равновесную плотность атомов над металлической поверхностью, когда она не разрушается. Выражая это давление в атмосферах, можно определить его по формуле

$$p_{\text{sat}}(T) = \exp \left(\frac{\varepsilon_0}{T_b} - \frac{\varepsilon_0}{T_m} \right), \quad (2.3)$$

в которой учитывается, что давление насыщенного пара равно 1 атм при температуре кипения T_b .

В отличие от твердых кластеров параметры жидкого монотонно зависят от их размера. В частности, полная энергия связи атомов в кластере E определяется формулой [42, 10]

$$E(n) = \varepsilon_0 n - An^{2/3}, \quad (2.4)$$

где ε_0 — приходящаяся на один атом энергия сублимации макроскопической системы, второе слагаемое в правой части формулы включает поверхностную энергию, которая может быть выражена через поверхностное натяжение макроскопической системы. Формулу (2.4) можно рассматривать как разложение энергии кластера по малому параметру $\sim n^{-1/3}$. Параметры этой формулы для больших жидкокластеров, приведенные в табл. 1, получены на основе параметров макроскопических жидкокластеров металлов. При этом мы считаем, что энергия связи атома ε_0 велика по сравнению с тепловой энергией атомов $\sim T_m$ (T_m — температура плавления, в данной работе температура выражается в энергетических единицах).

Таким образом, мы используем предположение, что энергии связи атома в кластере при температуре плавления ε_0 и нулевой температуре одинаковы, и это предположение ведет к погрешности в несколько процентов. Можно убедиться в такой точности результатов, сравнивая энергию связи атома при температуре плавления ε_0 с представленной в табл. 1 удельной энталпийей ΔH_f для превращения металла в одноатомный газ при нормальных условиях (давление 1 атм и температура 298 К). Отметим, что энталпия ΔH_f относится к твердому состоянию и поэтому превышает величину ε_0 , и точность данных для ε_0 выше, чем разность величин ε_0 и ΔH_f . Согласно данным табл. 1 среднее значение отношения $\varepsilon_0/\Delta H_f$ равно $0,94 \pm 0,03$. Следовательно, точность параметров формулы (2.4) в табл. 1 в среднем лучше, чем несколько процентов. Далее мы будем пренебречь температурной зависимостью параметров ε_0 и A в формуле (2.4).

Как следует из (2.4), энергия связи атома в жидкокластере

$$\varepsilon_n = \frac{dE(n)}{dn} = \varepsilon_0 - \frac{\Delta\varepsilon}{n^{1/3}}, \quad \Delta\varepsilon = \frac{2}{3}A. \quad (2.5)$$

Конечно, энергия связи атома в кластере при бесконечном увеличении его размера стремится к величине ε_0 , соответствующей макроскопической частице, однако вклад поверхностной энергии в энергию связи кластера заметен даже для больших кластеров. Причина состоит в развитой поверхности кластера; поскольку заметная часть его атомов находится на этой поверхности или вблизи нее, поверхностные явления играют важную роль для кластеров. Отсюда следует, что параметры больших кластеров, представленные в виде разложения

по малому параметру $n^{-1/3}$, зависят от его размера. Кроме того, это разложение упрощает анализ свойств кластеров, что будет использовано далее.

Модель жидкой капли позволяет анализировать кинетические параметры большого жидкого кластера, находящегося в газе или плазме. В частности, в рамках этой модели сечение прилипания атома к поверхности кластера

$$\sigma(n) = \pi r^2, \quad (2.6)$$

где в соответствии с формулой (2.1) r — радиус кластера. В (2.6) использованы предположения, что каждый контакт налетающего атома с поверхностью кластера приводит к прилипанию атома и радиус действия атомных сил мал по сравнению с радиусом кластера, так что эта формула справедлива для больших кластеров. Отсюда для скорости прилипания атомов к поверхности кластера получаем

$$v(n) = Nv\sigma(n) = Nk_0n^{2/3}, \quad (2.7)$$

где N — плотность атомов, v — средняя скорость атомов, $\sigma(n)$ — сечение прилипания атома к кластеру, состоящему из n атомов, в соответствии с формулой (2.6). Приведенная константа скорости прилипания атома к кластеру составляет [43, 44, 10]

$$k_0 = \sqrt{\frac{8T}{\pi m}} \pi r_W^2, \quad (2.8)$$

где T — температура газа, выраженная в энергетических единицах, m — масса атома. В силу простой температурной зависимости этот параметр является универсальной величиной для кластеров данного типа. Таблица 1 содержит значения параметра k_0 для ряда металлов при температуре $T = 1000$ К.

Процесс прилипания атома к поверхности кластера противоположен по отношению к процессу испарения атома с поверхности кластера, так что эти процессы описываются уравнением



где M — атом. Поэтому скорость испарения $v_{ev}(n)$ может быть выражена через константу скорости прилипания атомов (формула (2.8)) на основе принципа детального равновесия. При получении этого соотношения учтем, что для бесконечного кластера, когда энергия связи атома в нем ε_n совпадает с соответствующей величиной для бесконечного кластера ε_0 , равновесие между процессами прилипания и испарения атомов устанавливается при давлении насыщенного пара $p_{\text{sat}}(T)$, которое соответствует плотности атомов $N_{\text{sat}}(T)$, причем из уравнения состояния атомного пара следует

$$p_{\text{sat}}(T) = TN_{\text{sat}}(T).$$

Температурная зависимость для давления насыщенного пара имеет вид [45, 46]

$$p_{\text{sat}}(T) = p_0 \exp \left(-\frac{\varepsilon_0}{T} \right), \quad (2.10)$$

и такой же вид имеет зависимость $N_{\text{sat}}(T)$, поскольку основная зависимость этих величин от температуры экспоненциальная.

Переходя к равновесию отдельного кластера в атомном паре и используя экспоненциальную температурную зависимость для равновесной плотности атомов, полу-

чаем для частоты испарения атомов $v_{ev}(n)$ с поверхности кластера, содержащего n атомов [43, 44],

$$v_{ev}(n) = v(n) \frac{N_{sat}(T)}{N} \exp\left(-\frac{\epsilon_n - \epsilon_0}{T}\right), \quad (2.11)$$

где энергия связи атомов кластера дается формулой (2.4), а частота прилипания атомов к кластеру формулой (2.7). Таким образом, частота испарения кластера выражается через давление насыщенного пара. Параметры формулы (2.11) для металлических кластеров представлены в табл. 1.

Как следует из проведенного анализа, модель жидкой капли для большого кластера позволяет простым способом исследовать его параметры, включая кинетические коэффициенты. В частности, формулы (2.7), (2.11) дают возможность определить частоту прилипания атомов к кластеру и частоту испарения большого кластера. Соответственно, если кластер, содержащий n атомов, находится в собственном паре с плотностью атомов N , уравнение баланса для эволюции размера кластера имеет вид

$$\frac{dn}{dt} = k_0 n^{2/3} N - v_{ev}(n), \quad (2.12)$$

и мы учтем, что изменение размера большого кластера происходит непрерывным образом, испарением или добавлением по одному атому. Таким образом, модель жидкой капли позволяет описать свойства больших жидких кластеров и их поведение в собственном атомном паре.

2.2. Механизмы и скорости роста кластеров в газах

Рост кластеров в газе и плазме — один из процессов нуклеации, которые происходят также в других системах и средах, например коагуляция в растворах, образование и рост островков на поверхности, конденсация в газах и газовых смесях. Поэтому рост кластеров имеет аналогию с другими процессами нуклеации и управляет теми же механизмами, так что кластер является аналогом ядер конденсации в других случаях. Перечислим эти механизмы, представленные на рис. 2 [47].

Первый механизм роста ядер конденсации (рис. 2а) отвечает нуклеации, которая сопровождается прилипанием свободных атомов к кластерам или ядрам конденсации, а также испарением растущих кластеров или ядер конденсации, т.е. этот процесс происходит по схеме (2.9). Очевидно, этот механизм нуклеации реализуется, если большинство атомов являются свободными. Если давление свободных атомов слабо превышает давление насыщенного пара, то функция распределения по размерам для не очень больших кластеров близка к равновесной, реализуемой в отсутствие процесса нуклеации. Можно ввести критический размер кластера, при котором скорости прилипания и испарения становятся равными. Тогда кластеры, размер которых меньше критического, будут испаряться, а кластеры большего размера — расти. Это соответствует классическому случаю процесса нуклеации [48–52], в котором полные скорости прилипания атомов к кластерам и их испарения с поверхности кластеров почти совпадают, и скорость превращения свободных атомов в связанные много меньше каждой из них. Рассматривая рост кластеров в плазме, мы будем ориентироваться на другой предельный случай, когда

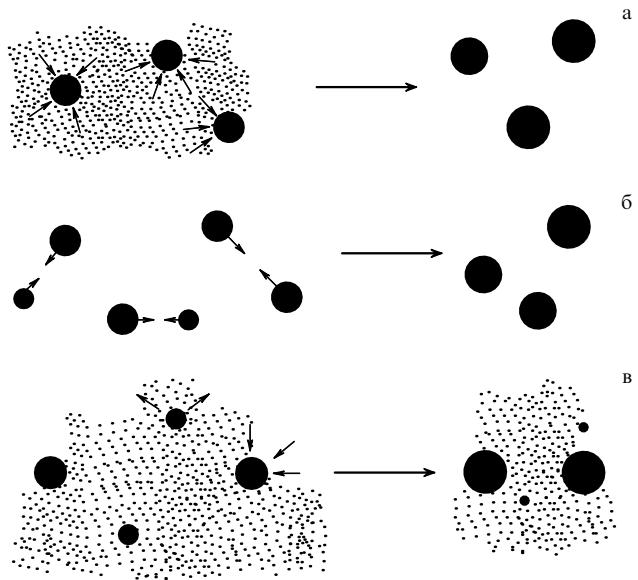


Рис. 2. Механизмы роста кластеров: (а) прилипание атомов к поверхности кластера, когда отдельный кластер находится в атомном паре, (б) коагуляция или объединение кластеров, (в) коалесценция или созревание Оствальда, когда кластеры находятся в равновесии с атомным паром и в результате процессов прилипания атомов к кластеру и испарения кластеров малые кластеры испаряются, а большие растут.

степень пересыщения пара велика и процессы испарения кластеров несущественны при росте кластеров.

Когда все атомы прилипают к кластерам, последующий их рост происходит в результате объединения сталкивающихся кластеров в соответствии со схемой



Это процесс коагуляции (рис. 2б) [53], первоначально он был изучен для растворов и жидкостей. Этот процесс возможен в разных физических системах, содержащих кластеры или малые частицы. Укажем, например, на исследование этого процесса [54] при слиянии частиц в гравитационном поле.

Еще один механизм роста кластеров (рис. 2в) — оствальдовское созревание [55], или коалесценция, протекает при условиях, когда два предыдущих механизма нуклеации оказываются слабыми. Например, в случае роста островков на поверхности [56–62] нуклеация происходит в результате испарения атомов из малых островков, которые затем прилипают к большим островкам, поскольку процесс коагуляции не работает из-за малой подвижности островков на поверхности. В случае заряженных кластеров, когда коагуляция запрещена, поскольку сближению кластеров препятствует их кулоновское расталкивание, этот механизм следует из равновесия между кластерами и свободными атомами, которое осуществляется по-разному для больших и малых кластеров, так что скорость испарения для больших кластеров выше скорости прилипания атомов для малых кластеров, а для больших кластеров реализуется обратное соотношение между скоростями процессов. В результате малые кластеры испаряются, а большие растут, вследствие чего средний размер кластеров увеличивается со временем, а их число уменьшается. Когда средний размер кластеров достигает достаточно больших значений, режим роста становится автомодельным

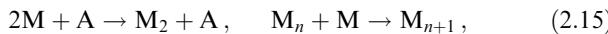
[63–65, 51]. В этом предельном случае функция распределения кластеров по размеру не меняется как функция приведенного размера, тогда как сам средний размер увеличивается со временем.

Скорость нуклеации для этого механизма пропорциональна плотности свободных атомов. Для большого среднего размера кластеров равновесное давление свободных атомов приближается к давлению насыщенного пара, которое резко зависит от температуры. Поэтому оствальдовское созревание, или коалесценция, реализуется при высоких температурах. Этот механизм доминирует при нуклеации, когда кластеры заряжены, а плотность свободных атомов относительно мала и определяется их равновесием с кластерами.

Продемонстрируем характер описанных общих механизмов нуклеации и роста кластеров в случае генерации кластеров при истечении газа или пара через сопло. При расширении газа его температура резко падает, и трансформация атомного пара в растущие кластеры становится термодинамически выгодной. Для определенности мы остановимся на рассматриваемом здесь случае, когда металлический пар является добавкой к буферному газу и только металлические атомы превращаются в кластеры. Обозначая плотность свободных металлических атомов и плотность атомов буферного газа соответственно N и N_a и вводя плотность кластеров N_{cl} и их характерный размер n (число атомов кластера), имеем следующие уравнения баланса:

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= -N_{\text{cl}} k_0 n^{2/3} N - KN^2 N_a, & \frac{dN_{\text{cl}}}{dt} &= KN^2 N_a, \\ \frac{dn}{dt} &= k_0 n^{2/3} N. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Здесь K — константа скорости тройного процесса образования двухатомных молекул, типичное значение этого параметра $K \sim 10^{-32} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$. Последнее уравнение системы (2.14) является уравнением (2.12), в котором мы пренебрегли процессом испарения кластеров, т.е. температура газа считается относительно малой. Эта система уравнений баланса описывает характер роста кластеров и соответствует следующей схеме процессов:



где M — атом металла, A — атом буферного газа. Образование двухатомных молекул является медленным процессом в силу его трехчастичного характера. Поэтому образованные двухатомные молекулы далее играют роль ядер конденсации и быстро растут в результате прилипания к ним металлических атомов в парных столкновениях. Отсюда следует, что в конце процесса нуклеации, когда первоначально свободные атомы оказываются в основном связанными в кластерах, образующиеся кластеры имеют большой размер. Отметим, что в противоположность классической теории нуклеации в пересыщенном паре [48–52], когда степень пересыщения невысока и конкуренция процессов прилипания и испарения создает барьер для роста кластеров, в данном случае сильного пересыщения процессы испарения несущественны.

Рассматриваемый характер роста кластеров реализуется при больших значениях параметра

$$G = \frac{k_0}{N_a K} \gg 1. \quad (2.16)$$

Для типичного значения константы скорости при высоких температурах $k_0 \sim 3 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ (см. табл. 1) и $K \sim 10^{-32} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$ [66, 44] находим, что этот режим реализуется при плотностях атомов буферного газа $N_a \ll 3 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$, т.е. при газовых плотностях $G \gg 1$.

Отношение первого и второго членов первого из уравнений баланса (2.14) порядка текущего значения размера кластера n , и, поскольку $n \gg 1$, вторым членом в первом уравнении можно пренебречь. Решим систему уравнений (2.14) при условии $N(t) = \text{const}$. Тогда функция распределения кластеров по размерам f_n имеет вид

$$\begin{aligned} f_n &= \frac{N_{\text{cl}}}{n_{\max}}, & n &\leq n_{\max}, \\ f_n &= 0, & n &> n_{\max}. \end{aligned}$$

В этом приближении решение системы уравнений (2.14) дает

$$\begin{aligned} n_{\max} &= \left(\frac{k_0 N t}{3}\right)^{3/2}, & \bar{n} &= \frac{n_{\max}}{2}, \\ N_{\text{cl}} &= K N^2 N_a t = \frac{3 N n_{\max}^{1/3}}{G}, & N_b &= N_{\text{cl}} \bar{n} = \frac{3 N n_{\max}^{4/3}}{2 G}, \end{aligned} \quad (2.17)$$

где \bar{n} — средний размер кластера, N_b — плотность связанных атомов, N — плотность первоначально свободных металлических атомов, которые участвуют в образовании и росте кластеров. Будем считать температуру, при которой протекает процесс нуклеации, относительно малой, так что испарением атомов можно пренебречь. Из соотношений (2.17) определим время кластеризации τ_{cl} , за которое практически все свободные атомы переходят в связанные атомы кластеров и которое следует из соотношения $N_b = N$. К этому моменту времени имеем

$$n_{\max} = \left(\frac{2G}{3}\right)^{3/4}, \quad \tau_{\text{cl}} = \frac{(54G)^{1/4}}{k_0 N}, \quad N_{\text{cl}} = \frac{54^{1/4} N}{G^{3/4}}. \quad (2.18)$$

Как следует из результатов (2.18), рассматриваемые процессы ведут к образованию кластеров больших размеров в конце перехода свободных металлических атомов в связанные. В таблице 2 для примера приведены параметры такого процесса, когда концентрация металлических атомов вначале составляет 1 % по отношению к атомам буферного газа, находящегося под давлением 1 атм в течение данного процесса. Введем критическую температуру T_{cr} так, что давление насыщенного пара при этой температуре составляет $p_{\text{sat}}(T_{\text{cr}}) = 0,01$ атм, и выберем текущую температуру T на основании соотношения $p_{\text{sat}}(T) = 0,0001$ атм, т.е. при этой температуре свободные металлические атомы составляют 1 % от полного числа металлических атомов при условии термодинамического равновесия. Поэтому рассматривая кинетику нуклеации при температуре T , можно пренебречь испарением. Далее, константу скорости k_0 мы берем из табл. 1, а константу скорости тройного процесса равной $K = 1 \times 10^{-32} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$ в соответствии с данными работы [44]. Константа скорости K усреднена по разным измерениям [66], и статистическая ошибка этого усреднения оценивается множителем порядка 2. По данным табл. 2 можно составить представление об этой стадии процесса нуклеации.

Таблица 2. Параметры образования металлических кластеров при давлении буферного газа 1 атм и концентрации металлических атомов 1 %

Металл	$T_{\text{cr}}, 10^3 \text{ К}$	$T, 10^3 \text{ К}$	$N, 10^{17} \text{ см}^{-3}$	$G, 10^3$	$N_{\text{cl}}, 10^{15} \text{ см}^{-3}$	$\tau_{\text{cl}}, 10^{-6} \text{ с}$	n_{max}	$\tau_2, 10^{-6} \text{ с}$	ξ
Mo	3,8	3,0	2,4	2,7	1,7	1,2	280	2,4	38
W	4,6	3,8	1,9	2,7	1,4	1,9	280	3,7	38
Ir	3,6	3,0	2,2	1,8	2,4	1,6	200	2,7	30

Отметим, что кинетика нуклеации в плазме на стадии, когда большинство атомов являются свободными, принципиально отличается от классического случая нуклеации газа [48–52] при небольшой степени пересыщения. В классическом случае скорость прилипания атомов близка к скорости испарения кластеров, и это обстоятельство задерживает конверсию свободных атомов в связанные. В случае большой степени пересыщения пара испарение кластеров несущественно, и это уменьшает время процесса. Когда эта стадия нуклеации заканчивается и все атомы оказываются связанными в кластерах, последующий рост нейтральных кластеров происходит в результате коагуляции (2.13) (рис. 2б) согласно схеме



где M — атом металла. Определяя средний размер кластера как $\bar{n} = N_b/N_{\text{cl}}$, где N_{cl} — плотность кластеров и N_b — полная плотность связанных атомов в кластерах, получим для этой величины спустя время t после начала процесса для нейтральных кластеров [67, 68]

$$\bar{n} = 3,5(N_b k_0 t)^{1/2}. \quad (2.20)$$

Здесь приведенная константа скорости k_0 дается формулой (2.8), плотность атомов N_b считается не зависящей от времени. Формула (2.20) справедлива при условии

$$\xi = k_0 N_b t \gg 1. \quad (2.21)$$

Чтобы представить реальную роль коагуляции, мы приводим в табл. 2 время τ_2 удвоения среднего размера кластера в результате процесса коагуляции, а также значение параметра ξ к этому моменту времени.

2.3. Особенности кластерной плазмы

Согласно определению кластерная плазма представляет собой слабоионизованный газ, содержащий кластеры. Ориентируясь на процессы генерации кластеров, рассмотрим кластерную плазму, состоящую из плотного буферного газа и металлических кластеров. Эти кластеры могут расти или испаряться, но состояние буферного газа при этом не изменяется. Вместе с тем плотный буферный газ сохраняет кластеры, предотвращая их прилипание к стенкам. Заряженные частицы плазмы могут разрушать кластеры при столкновениях с ними, однако такие столкновения несущественны для больших металлических кластеров из-за высокой энергии связи их атомов. Мы учтем это при рассмотрении кластерной плазмы, состоящей из плотного буферного газа, обычно инертного газа, и кластеров жаропрочных металлов.

Отметим принципиальное отличие кластерной плазмы от пылевой. В кластерной плазме кластеры растут и разрушаются, и поэтому даже в случае ее однородности она неустойчива по отношению к медленным процессам роста или испарения кластеров. Частицы пылевой плазмы, которые значительно больше кластеров (обычно они имеют микронный размер), стабильны и

могут образовывать устойчивые структуры во внешних полях [69–73]. Эти структуры являются основным направлением исследований пылевой плазмы и ее приложений [74]. Другой пример пылевой плазмы — космическая плазма [75–77], исследование которой связано с изучением астрофизических проблем. В кластерной плазме невозможно получить структуры, изучаемые в лабораторной пылевой плазме, как в силу малого размера кластеров, так и из-за их нестабильности, и поэтому исследование кластерной плазмы связано с другими проблемами. Одна из них относится к образованию кластеров из конденсированной плазмы, что позволяет перевести металл из конденсированной фазы в кластерные пучки и тем самым осуществить перенос больших масс металла. Таким образом, кластерная и пылевая плазмы обладают разными свойствами и представляют интерес для разных приложений.

Удобно использовать кластерную плазму для генерации интенсивных кластерных пучков. В такой плазме характерная плотность связанных атомов в кластерах не превышает начальную плотность свободных атомов, которые объединились в кластеры. Если металлические атомы испускаются металлической поверхностью, плотность связанных атомов в кластерах ограничена плотностью свободных атомов в насыщенном паре при температуре плавления, которая обычно относительно мала. В таблице 1 приведена плотность атомов насыщенного пара $N_{\text{sat}}(T_m)$ над жидкой поверхностью при температуре плавления. Очевидно, если кластеры образуются из свободных атомов, испущенных металлической поверхностью, полная плотность связанных атомов не превышает величину $N_{\text{sat}}(T_m)$.

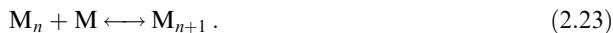
Этот вывод следует из равновесия между образуемыми атомами и металлической поверхностью, которая генерирует эти атомы. Можно избежать этого ограничения, если атомы образуются при неравновесных условиях. Видимо, лучший способ достичь высокой плотности металлических атомов в плазме — введение в плазму молекул, содержащих металлические атомы. Этот метод, применяемый для генерации интенсивных атомных пучков, впервые был использован для получения кластеров Шоллом и др. [78–81] для кластерного источника света. В частности, в эксперименте [78] микроволновый разряд с частотой 2,3–2,5 ГГц и мощностью около 100 Вт обеспечивал температуру 4000–5000 К в центре разряда. Вводимые в разряд молекулы WO_2Br_2 полностью испарялись со стенок, температура которых составляла около 1000 К, так что эти молекулы попадали в разряд и разрушались, в результате чего образовывались кластеры вольфрама. Около стенок кластеры снова превращались в химические соединения вольфрама. Этот метод, получивший название метода химической регенерации, был использован для образования различных кластеров жаропрочных металлов для кластерных ламп [78–81] на основе таких молекул, как Re_2O_7 , OsO_4 , MoO_2X_2 , TaX_5 , TaOX_5 , NbX_5 , NbOX_3 , HfX_4 , ZrX_4 и TiX_4 , где X — атом галогена. Этот список

свидетельствует об универсальном характере процесса химической регенерации. Для определенности в дальнейшем мы ограничимся молекулами MX_k , где M — атом металла, X — атом галогена, k — целое число.

Рассмотрим сначала химическое равновесие таких молекул в горячем буферном газе, ориентируясь на дуговую плазму высокого давления. В этом случае горячий буферный газ или плотный слабоионизованный газ поддерживается при определенной температуре, что ведет к соответствующему равновесию для компонент молекулы. Исследуем химическое равновесие для газового соединения, которое описывается уравнением



Наряду с химическим равновесием (2.22) устанавливается равновесие между металлическими атомами и кластерами в соответствии со схемой (2.9):



Введем энергию связи ε_X , приходящуюся на атом галогена. Тогда полная энергия связи в молекуле MX_k равна $k\varepsilon_X$, и энергия связи на атом для макроскопического металла составляет ε_M . На основе данных параметров можно оценить характерную температуру T_1 , при которой молекула MX_k распадается на атомы, и характерную температуру T_2 , при которой на атомы распадаются кластеры:

$$T_1 \approx \frac{\varepsilon_X}{\ln(N_0/[X])}, \quad T_2 \approx \frac{\varepsilon_M}{\ln(N_0/[M])}$$

или $[M] \approx N_{\text{sat}}(T_2)$, (2.24)

где $[X]$ — полная плотность свободных и связанных атомов галогена X , N_0 — характерная атомная плотность, $[M]$ — полная плотность свободных и связанных металлических атомов, $N_{\text{sat}}(T_2)$ — плотность атомов насыщенного пара при температуре T_2 .

Отсюда находим, что металлические кластеры устойчиво существуют в интервале температур [82–85]

$$T_1 < T < T_2, \quad (2.25)$$

в котором, с одной стороны, введенные в горячий газ молекулы распадаются на отдельные атомы и, с другой стороны, атомы металла объединяются в кластеры. Эта область температур существует при определенном соотношении между энергиями связи атомов. Чтобы образование молекул MX_k было энергетически выгодно при низких температурах, должен выполняться следующий критерий:

$$\varepsilon_M < k\varepsilon_X. \quad (2.26)$$

Для демонстрации реальности критерия (2.25) на рис. 3 приведены характерные температуры для молекулы WCl_6 при образовании из нее кластеров вольфрама. Отметим, что существование области температур (2.25), в которой молекулы MX_k разрушаются, а кластеры M_n существуют в условиях термодинамического равновесия, отвечает критерию, следующему из формул (2.24) при условии $[X] \sim [M]$,

$$\varepsilon_X < \varepsilon_M. \quad (2.27)$$

Таким образом, может существовать область температур, в которой введенные в горячий буферный газ

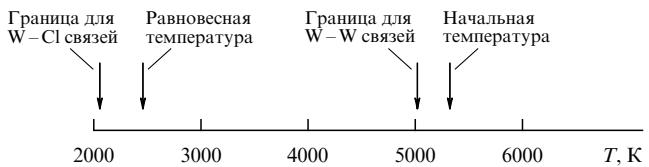


Рис. 3. Характерные времена процессов для содержащих металл молекул WCl_6 с концентрацией атомов металла 10% (отношение числа молекул металла в заданном объеме к числу атомов буферного газа) в буферном газе (аргон) при давлении 1 атм.

молекулы, содержащие атомы галогенов и металла, превращаются в кластеры.

Чтобы показать реальность такой возможности, мы приводим в табл. 3 значения рассмотренных параметров. Отметим, что аналогом энергии связи атомов галогена ε_X являются термодинамические потенциалы — свободная энергия Гиббса ΔG_X , приходящаяся на атом галогена, или энталпия на атом ΔH_X для этих галогенсодержащих молекул, а аналогом энергии связи атомов в металле ε_M — свободная энергия Гиббса ΔG_M или энталпия ΔH_M , относящиеся к одному атому макроскопического металла. Эти величины позволяют определить характерные температуры T_1 , T_2 для данного соединения с точностью до 100–200 К для T_1 и лучше, чем 100 К, для T_2 . В таблице 3 [41, 84–86] приведены значения параметра T_1 , полученные на основе ΔG_X или на основе ΔH_X (в скобках), а также значения параметра T_2 с использованием давления насыщенного пара металла. Для получения металлических кластеров путем введения молекул, содержащих атомы галогенов и металлов в горячий буферный газ, может быть использовано ограниченное число соединений. Мы не внесли в табл. 3 соединения, для которых термодинамически невыгодно образование металлических кластеров при любых температурах. Таким образом, хотя метод химической регенерации позволяет получить высокую плотность металлических атомов, превращающихся затем в кластеры, он годится для ограниченного числа соединений.

Рассмотрим еще одну сторону поведения кластеров в неоднородном буферном газе, когда в нем присутствует также атомный металлический пар. Кластеры движутся в

Таблица 3. Параметры соединений жаропрочных металлов, относящиеся к плотности 10^{16} см^{-3} для молекул MX_k . (Приходящиеся на одну молекулу термодинамические потенциалы выражены в электронвольтах.)

Молекула	ΔG_X	ΔG_M	ΔH_X	ΔH_M	$T_1, 10^3 \text{ K}$	$T_2, 10^3 \text{ K}$
HfCl ₄	—	6,0	4,2	6,4	(2,4)	3,15
SnCl ₄	2,1	2,8	2,6	3,1	1,2 (1,5)	1,73
ThCl ₄	—	5,8	4,7	6,2	(2,6)	3,12
TiBr ₄	3,0	4,4	3,2	4,9	1,7 (1,8)	2,28
TiCl ₄	3,5	4,4	3,8	4,9	2,0 (2,1)	2,28
UCl ₄	3,8	5,1	4,1	5,5	2,1 (2,3)	2,73
VCl ₄	3,0	4,7	3,3	5,3	1,7 (1,8)	2,40
ZrCl ₄	4,3	5,9	4,8	6,3	2,4 (2,7)	3,08
NbCl ₅	3,3	7,1	3,6	7,5	1,8 (2,0)	3,41
NbF ₅	5,2	7,1	5,5	7,5	2,9 (3,1)	3,41
VF ₅	4,1	4,7	4,4	5,3	2,3 (2,5)	2,40
IrF ₆	2,2	6,4	2,5	6,9	1,2 (1,4)	3,15
MoF ₆	3,9	6,3	4,2	6,8	2,2 (2,4)	3,19
UCl ₆	3,0	5,1	3,3	5,5	1,7 (1,8)	2,73
WCl ₆	—	8,4	3,0	8,8	(1,7)	4,04
WF ₆	4,5	8,4	4,9	8,8	2,5 (2,7)	4,04

газе по диффузионному закону, и мы определим коэффициент диффузии кластеров в газе в рамках модели жидкой капли. Предполагая, как и раньше, что радиус действия атомных сил для атомов буферного газа мал по сравнению с размером кластера, получаем, что диффузионное сечение рассеяния атома буферного газа на кластере $\sigma = \pi r^2$ в соответствии с формулой (2.6). Тогда в первом приближении Чепмена–Энскога [87, 88] для коэффициента диффузии D_n кластера в буферном газе имеем

$$D_n = \frac{3\sqrt{T}}{8\sqrt{2\pi m} N_a r_W^2 n^{2/3}}. \quad (2.28)$$

Здесь r_W — радиус Вигнера–Зейтца (формула (2.1)), m — масса атома буферного газа, N_a — плотность атомов буферного газа, T — температура газа. Согласно (2.28) зависимость коэффициента диффузии от размера кластера имеет вид

$$D_n = \frac{D_0}{n^{2/3}}, \quad (2.29)$$

а зависимость от температуры следующая: $D_n \sim \sqrt{T}$. Добавим к этому, что масса атома буферного газа является единственным параметром буферного газа, от которого зависит коэффициент диффузии кластера: $D_n \sim 1/\sqrt{m}$. Таблица 4 содержит значения параметра $D_n n^{2/3}$ для разных металлических кластеров [41], причем этот параметр относится к стандартной плотности атомов ($N_a = 2,69 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$), единице атомной массы для атома буферного газа ($m = 1,66 \times 10^{-24} \text{ г}$) и температуре $T = 1000 \text{ К}$.

Кластеры относительно медленно перемещаются в пространстве из-за большого размера, что приводит к определенным явлениям с их участием. Рассмотрим случай, когда они занимают некоторую часть пространства, а металлические атомы распределены по более широкой его области. Тогда атомы прилипают к кластерам и кластеры растут. Перемещением кластеров в пространстве можно пренебречь из-за малого коэффициента диффузии, в то же время атомы, как более мобильные частицы, свободно перемещаются по всему

Таблица 4. Параметры диффузии больших кластеров в аргоне. (Коэффициент диффузии кластера определен по формуле (2.28) для $T = 1000 \text{ К}$, а величина Δ дается формулой (2.33).)

Металл	$D_0, \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$	$\Delta \sqrt{N_0 N}, 10^{15} \text{ см}^{-2}$
Ti	0,91	1,59
V	1,05	3,51
Fe	1,17	2,13
Co	1,20	2,22
Ni	1,22	2,31
Zr	0,74	1,52
Nb	0,90	1,85
Mo	0,98	2,05
Rh	1,05	2,23
Pd	1,01	2,16
Ta	0,90	2,19
W	0,98	2,42
Re	1,01	2,49
Os	1,05	2,60
Ir	1,01	2,51
Pt	0,98	2,45
Au	0,93	2,32
U	0,81	2,11

занятому ими пространству. В результате этих процессов происходит перераспределение металлических атомов в пространстве, и, в конечном итоге, они собираются в ограниченной области пространства, входя в состав растущих кластеров.

Для анализа рассматриваемого явления используем уравнение баланса (2.14) для размера кластера, которое в пренебрежении процессами испарения кластера принимает вид

$$\frac{dn}{dt} = k_0 n^{2/3} N, \quad (2.30)$$

а смещение пробного кластера определяется уравнением

$$\frac{dx^2}{dt} = 2D_n, \quad (2.31)$$

где x — координата кластера в направлении градиента температуры или плотностей, усреднение проводится по возможным позициям кластера, D_n — коэффициент диффузии кластера, состоящего из n атомов. Переписывая это уравнение в виде

$$\frac{dx^2}{dn} = \frac{2D_0}{k_0 n^{4/3} N}, \quad (2.32)$$

с учетом формулы (2.30), находим его решение

$$\bar{x}^2 = \Delta^2 \left(\frac{1}{n_0^{1/3}} - \frac{1}{n^{1/3}} \right), \quad \Delta^2 = \frac{6D_0}{k_0 N}. \quad (2.33)$$

Здесь n_0 — начальный размер кластера. Отсюда следует, что смещение кластера в процессе его роста и диффузии в газе не превышает определенную величину. Это означает, с одной стороны, что растущие кластеры остаются в определенной области пространства, и, с другой стороны, что они собирают атомы из других областей. Эта неустойчивость [82, 41] по отношению к распределению атомов в пространстве имеет место в неоднородной плазме с температурным градиентом, так что металл собирается в области, благоприятной для его существования. Такая неустойчивость является результатом существующей зависимости от размера кластера скорости прилипания к нему свободных атомов и коэффициента диффузии кластера в буферном газе.

3. Процессы в газе и плазме с участием кластеров

3.1. Равновесие кластеров в горячем паре

Рассматриваемая кластерная плазма состоит из плотного буферного газа, металлических кластеров и атомного металлического пара, находящегося в равновесии с кластерами. Из-за высокой плотности буферного газа возникает локальное термодинамическое равновесие между кластерами и их атомным паром, поддерживаемое процессами прилипания атомов к поверхности кластеров и испарения кластеров согласно схеме



При выбранных условиях плотность свободных металлических атомов N мала по сравнению с плотностью связанных атомов в кластерах N_b , которая в свою очередь значительно меньше плотности атомов буфер-

нога газа N_a :

$$N \ll N_b \ll N_a. \quad (3.2)$$

Локальное равновесие, устанавливаемое между кластерами и их паром, характеризуется равенством полных скоростей прилипания атомов к кластерам и испарения кластеров. Следовательно, инжекция кластеров в данную область буферного газа ведет к образованию свободных металлических атомов в этой области пространства в результате испарения кластеров, и равновесие образованного пара с кластерами отвечает равенству скоростей прилипания атомов к кластерам и испарения кластеров.

Введем функцию распределения кластеров f_n по размерам (n — число атомов в кластере), которая нормирована следующим образом:

$$\int f_n n dn = N_b. \quad (3.3)$$

Равенство скоростей прилипания и испарения ведет к соотношению

$$N \int k_n f_n dn = \int v_{ev}(n) f_n dn, \quad (3.4)$$

где k_n , $v_{ev}(n)$ — константа скорости прилипания атомов к кластеру, содержащему n атомов, и скорость испарения этого кластера. В пределе бесконечного размера кластера, когда его поверхность становится бесконечной, условие равновесия дает

$$N = N_{sat}(T). \quad (3.5)$$

Здесь $N_{sat}(T)$ — плотность металлических кластеров при давлении насыщенного пара для данной температуры T .

Используем соотношение (2.11), которое связывает скорости процессов (3.1) в соответствии с принципом детального равновесия и имеет вид [43, 44]

$$v_{ev}(n) = N_{sat}(T) k_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n - \varepsilon_0}{T}\right), \quad (3.6)$$

где ε_n — энергия связи атома для кластера, содержащего n атомов, ε_0 — энергия связи атома для макроскопического кластера ($n = \infty$). Моделируя кластер жидкой каплей, имеем для большого кластера на основе формулы (2.4) $\varepsilon_n - \varepsilon_0 = \Delta\varepsilon/n^{1/3}$ ($\Delta\varepsilon = 2A/3$). Используя формулу (2.7) для скорости прилипания атомов, запишем формулу (3.4) как

$$N \int n^{2/3} f_n dn = N_{sat}(T) \int \exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{Tn^{1/3}}\right) f_n n^{2/3} dn. \quad (3.7)$$

Из (3.7) следует, что равновесная плотность свободных атомов вблизи кластера больше, чем для макроскопической системы. В частности, в случае узкой функции распределения кластеров по размерам, сосредоточенной вблизи среднего размера кластера n , согласно этой формуле для равновесной плотности свободных атомов получаем

$$N = N_{sat}(T) \exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{Tn^{1/3}}\right). \quad (3.8)$$

Если металлические кластеры вводятся в буферный газ, равновесие между атомами и кластерами устанавливается за время, соответствующее их испарению. Система, содержащая металлические кластеры и их атомный пар, неустойчива, поскольку малые кластеры

испаряются, а большие растут и функция распределения кластеров по размерам f_n изменяется со временем. Рост кластеров в этом случае обусловлен механизмом коалесценции (рис. 2в). Характерное время этого процесса, которое определяет изменение функции распределения по размерам, значительно больше времени установления равновесия и зависит от формы функции распределения f_n . Следовательно, рассматриваемая система, включающая кластеры и их атомный пар, характеризуется определенной иерархией времен, которая ведет к соответствующему квазиравновесию в системе.

3.2. Химические процессы в горячем буферном газе

Чтобы достичнуть высокой концентрации металла в плазме, удобно ввести его в плазму в виде химического соединения. Действительно, если металлический пар создается различными способами возбуждения металлической поверхности, которые приведены на рис. 4 [89], плотность испускаемых атомов вблизи нее не превышает плотность насыщенных паров при температуре поверхности. Если считать, что температура поверхности не превышает температуру плавления металла, то способ введения металла в плазму через его соединения, которые далее в плазме распадаются, обеспечивает на несколько порядков более высокую плотность атомов в плазме, чем достигаемая при возбуждении поверхности. Однако введение химических соединений в плазму усложняет характер процессов образования и эволюции металлической компоненты, что требует дополнительного анализа. Далее мы рассмотрим эту проблему в случае, когда в плазму вводятся молекулы MX_6 , где M — атом металла, X — атом галогена, что позволит продемонстрировать достоинства данного метода введения металла в плазму.

Проанализируем кинетику разложения молекул в плазме. Согласно формуле (2.24) в этом случае имеются две характерные температуры, T_1 и T_2 , так что кластеры существуют при температурах ниже T_1 , а химическое соединение разлагается при температурах выше T_2 . Выбрав текущую температуру плазмы в соответствии с критерием (2.25) между T_2 и T_1 , получим, что молекулы разлагаются в плазме, а металлические атомы объединяются в кластеры. Однако разложение молекул сопровождается поглощением тепла и понижением температуры плазмы, что, в свою очередь, уменьшает скорость распада молекул. Далее мы рассмотрим кинетику распада данных молекул в плазме, когда их концентрация достаточна, чтобы понижение температуры за счет

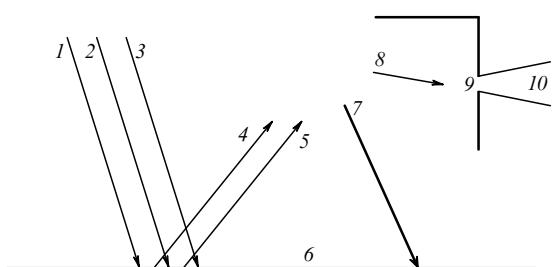


Рис. 4. Механизмы генерации атомного пара в результате возбуждения металлической поверхности: 1 — электронный или ионный пучок, 2 — печь, 3 — лазер, 4 — испарение, 5 — эрозия, 6 — металлическая поверхность, 7 — обратный поток, 8 — атомный пар, 9 — сопло или щель, 10 — поток металла.

распада молекул влияло на скорость процесса. В этом случае необходимо учесть также процесс переноса тепла, влияющий на тепловой баланс процесса.

Распад молекулы MX_k в плазме, в процессе которого от молекулы и ее радикалов последовательно отрывается по одному атому, опишем, используя простую модель, предполагая, что энергии всех связей MX_k-X одинаковы и равны ε_{X} . Соответственно, скорости распада молекулы MX_6 и ее радикалов MX_k ($k = 1-5$) не зависят от числа атомов k для радикала и молекулы и определяются формулой

$$v_d = N_a k_{\text{gas}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{X}}}{T}\right). \quad (3.9)$$

Здесь N_a — плотность атомов буферного газа, T — текущая температура, k_{gas} — газокинетическая константа скорости столкновения молекул и радикалов с атомами буферного газа, причем использовано допущение, что скорость распада v_d одинакова для молекул и радикалов, т.е. не зависит от k . На основе этой модели далее проанализируем кинетику разложения молекул, содержащих атом металла, в горячем буферном газе.

При этих условиях система уравнений для концентрации c_k радикалов, содержащих k атомов, имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{dc_0}{dt} &= v_d c_1, & \frac{dc_k}{dt} &= -v_d (c_k - c_{k+1}), \quad k = 1-5; \\ \frac{dc_6}{dt} &= -v_d c_6 \end{aligned} \quad (3.10)$$

с начальными условиями

$$c_6 = c_M, \quad c_k = 0, \quad k \neq 6, \quad (3.11)$$

где c_M — полная концентрация свободных и связанных металлических атомов (здесь мы пренебрегаем процессами переноса).

Решение системы уравнений (3.10) с начальными условиями (3.11) находится аналитически и имеет вид

$$c_k = c_M \frac{x^{6-k}}{(6-k)!} \exp(-x), \quad k = 1-6; \quad (3.12)$$

$$c_0 = c_M [1 - f(x)], \quad f(x) = \exp(-x) \sum_{k=0}^5 \frac{x^k}{k!}, \quad x = \int_0^t v_d dt.$$

Здесь $f(x)$ — часть молекул и радикалов, так что $1 - f(x)$ — часть свободных металлических атомов. Считая быстрым остывание буферного газа после разложения молекул и радикалов, имеем следующее уравнение баланса для температуры буферного газа в процессе разложения молекул [89]:

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dt} &= \delta T \sum_{k=0}^5 \left(\frac{dc_{k+1}}{dt} - \frac{dc_k}{dt} \right) = \delta T \left(\frac{dc_6}{dt} - \frac{dc_0}{dt} \right) = \\ &= -v_d c_M \delta T f(x), \end{aligned} \quad (3.13)$$

где δT — температура охлаждения буферного газа, приходящаяся на 1 % молекул и одну разорванную связь. (Далее мы выражаем концентрацию молекул в процентах.)

Наряду со скоростью изменения температуры, выбранная модель позволяет определить текущую тем-

пературу буферного газа:

$$T = T_0 - \delta T \sum_{k=0}^5 (6-k)c_k = T_0 - c_M \delta T F(x), \quad (3.14)$$

где

$$F(x) = 6 - \exp(-x) \left(\frac{x^5}{120} + \frac{x^4}{12} + \frac{x^3}{2} + 2x^2 + 5x + 6 \right). \quad (3.15)$$

Здесь $F(x)$ — число разорванных связей, приходящихся на одну молекулу, $T_0 = T(0)$ — начальная температура, и температура охлаждения буферного газа

$$T_0 - T(\infty) = 6c_M \delta T.$$

В этой формуле мы пренебрегли переносом тепла, и она справедлива при небольших концентрациях c_M .

Поскольку энергия разрыва одной связи для молекулы и радикалов ε_{X} велика по сравнению с тепловой энергией $\sim T$, процесс разложения молекулы сильно влияет на тепловой баланс буферного газа с металлической добавкой, несмотря на малую концентрацию молекул в буферном газе. В реальном эксперименте содержащие металл молекулы вводятся в ограниченную область пространства, и тогда перенос тепла играет важную роль в тепловом балансе. Учитывая перенос тепла, представим уравнение теплового баланса буферного газа (3.13) в виде [89]

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \Delta T - v_d c_M \delta T f(x), \quad (3.16)$$

где χ — коэффициент температуропроводности для буферного газа. Мы включили в уравнение теплового баланса перенос тепла в буферном газе, обусловленный процессами теплопроводности. Обсудим случай, когда содержащие металл молекулы занимают в буферном газе цилиндрическую область радиусом ρ_0 , и пренебрежем диффузией молекул и радикалов из этой области.

Рассмотрим уравнение (3.16) для квазистационарного режима, считая температуру буферного газа равной T_0 в области $\rho \geq \rho_0$ и температуру в центре равной T_* . Тогда (3.16) принимает вид

$$\frac{T_0 - T_*}{\tau_{\text{eq}}} = v_d c_M \delta T f(x), \quad \tau_{\text{eq}} = \frac{0.17 \rho_0^2}{\chi}. \quad (3.17)$$

Это уравнение для температуры в центре цилиндрической области T_* представим в форме [89]

$$T_0 - T_* = 100 N_m k_{\text{gas}} \delta T f(x) \frac{0.17 \rho_0^2}{\chi} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{X}}}{T_*}\right), \quad (3.18)$$

где N_m — плотность металлических атомов в центре (по определению концентрация атомов металла в буферном газе $c_M = 100 N_m / N_a$), причем металлические атомы переходят в состав кластеров в конце процесса.

Таблица 5 содержит параметры соединений металла, состоящих из указанных молекул [40] (ρ — плотность при комнатной температуре, T_m , T_b — температуры плавления и кипения соответственно). Как видно, эти соединения находятся в конденсированном состоянии при комнатной температуре и превращаются в газы при небольшом нагревании. Там же приведены параметры, характеризующие разрушение этих молекул в

Таблица 5. Параметры эволюции молекул, содержащих атом металла, в горячем аргоне ($p = 1$ атм, $c_M = 10\%$, $\rho_0 = 1$ мм)

Молекула	MoF ₆	IrF ₆	WF ₆	WCl ₆
$\rho, \text{ г см}^{-3}$	2,6	6,0	3,4	3,5
$T_m, \text{ К}$	290	317	276	548
$T_b, \text{ К}$	310	326	291	620
$\varepsilon_X, \text{ эВ}$	4,3	2,5	4,9	3,6
$\varepsilon_M, \text{ эВ}$	6,3	6,5	8,4	8,4
$T_1, \text{ К}$	2200	1200	2500	1700
$T_2, \text{ К}$	4100	4000	5200	5200
$\delta T, \text{ К}$	120	37	130	48
$T_0, \text{ К}$	3700	6000	5000	5800
$T_*, \text{ К}$	3600	2900	4600	4200
$\tau_{eq}, 10^{-5} \text{ с}$	12	17	8	9
$\tau_0, 10^{-3} \text{ с}$	5	0,1	1	0,1
$N_m, 10^{17} \text{ см}^{-3}$	2,0	2,5	1,6	1,8

буферном газе, в качестве которого взят аргон, при оптимальных условиях роста металлических кластеров. Данные этой таблицы относятся к случаю $x = 0$, т.е. $f(x) = 1$; температура буферного газа выбрана так, что $N_m/N_{sat}(T_*) \approx 10$ для MoF₆, WF₆ и $N_m/N_{sat}(T_*) \approx 1000$ для IrF₆, WCl₆. Это означает, что малая часть металла находится в буферном газе в виде атомного пара. Молекулы вводятся первоначально в цилиндрическую область радиусом $\rho_0 = 1$ мм. При этом температура вдали от молекул равна T_0 , а в центре области их нахождения составляет T_* . Для определения параметров рассматриваемых соединений использованы следующие формулы:

$$\delta T = -\frac{G(MX_k)}{250k}, \quad \varepsilon_X = \frac{1}{k} [-G(MX_k) + G(M) + kG(X)],$$

$$\varepsilon_M = G(M), \quad k = 6,$$
(3.19)

где $G(Y)$ — свободная энергия Гиббса для образования данной компоненты Y. Учтено, что энергия для отрыва атомов галогена берется из кинетической энергии атомов буферного газа, для которых теплоемкость на один атом равна $c_p = 5/2$. При анализе кинетики разложения молекул мы использовали газокинетическое сечение $\sigma_{gas} = 3 \times 10^{-15} \text{ см}^2$, одинаковое для разных молекул и радикалов и не зависящее от их температуры.

Отметим, что в табл. 5 значения температуры T_1 , взятые из табл. 3, отнесены к текущей плотности атомов галогена $N = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, хотя последняя величина зависит от процессов переноса галогенов в буферном газе. Далее, мы пересчитали температуру T_2 в табл. 5 для этой плотности атомов галогена. Критерий (2.25)

$$T_2 > T > T_1 \quad (3.20)$$

выполняется для данных табл. 5, так что молекулы распадаются в этой области пространства, а металлические атомы объединяются в кластеры. Имеется два характерных времени для эволюции обсуждаемой системы. Первое τ_{eq} — время установления рассматриваемого теплового режима определяется формулой

(3.17). Второе характерное время

$$\tau_0 = \frac{6}{v_d(T_*)} = \frac{6}{N_a k_{\text{gas}} \exp(-\varepsilon_X/T_0)} \quad (3.21)$$

является полным временем разрушения молекул. Поскольку процесс прилипания металлических атомов к кластерам происходит быстро, τ_0 является характерным временем перехода металла от молекул к кластерам, которое приведено в табл. 5. При таком протекании процесса справедливо соотношение $\tau_{eq} \ll \tau_0$, согласно данным табл. 5 оно выполняется для рассмотренных примеров.

Таким образом, тепловой баланс в системе, состоящей из горячего плотного буферного газа и примеси молекул, содержащих металл, включает поглощение тепла за счет разложения молекул, которое компенсируется переносом тепла в буферном газе в области, где атомы металла отсутствуют.

3.3. Нуклеация в горячем буферном газе с участием молекул, содержащих атомы металла

Рассмотрим характер нуклеации при введении содержащих металл молекул в буферный газ. На первой стадии эволюции этой системы происходит разрушение молекул, как оно описано выше. Образующиеся при этом металлические атомы объединяются в кластеры. Считаем критерии (2.25), (3.20) выполненными, поэтому термодинамическое равновесие при этих температурах соответствует разрушению молекул и образованию конденсированного металла. Скорость превращения связанных в молекуле металлических атомов в кластеры и характерный размер образующихся кластеров определяются кинетикой протекающих при этом процессов. Главными в эволюции металла мы считаем следующие процессы:



Итак, мы рассматриваем рост кластеров, который определяется металлическими атомами, генерируемыми при разложении молекул. Ограничимся только парными процессами, так что, в частности, начало роста кластеров дают процессы



Пренебрегая тройными процессами, мы считаем, что атомы буферного газа не участвуют в процессе роста кластеров, в то время как металлические атомы и их радикалы, обеспечивающие рост кластеров, образуются при столкновениях с атомами буферного газа. Далее, мы учтем, что рост кластеров осуществляется лишь в малой области пространства, занятого буферным газом, так что образующиеся атомы и молекулы галогена покидают эту область и распространяются по всему пространству, тогда как кластеры в силу низкой подвижности остаются в области, первоначально занятой содержащими металл молекулами. Поэтому мы пренебрегаем участием галогена в росте кластеров. Кроме того ограниченную область пространства, где происходит рост кластеров, мы полагаем однородной.

При указанных условиях и предположениях имеем следующую систему уравнений баланса для плотности свободных металлических атомов N , плотности кла-

ров N_{cl} и характерного размера кластеров n [41]:

$$\frac{dN}{dt} = Q - N_{\text{cl}}k_nN, \quad \frac{dN_{\text{cl}}}{dt} = k_{\text{ch}}N^2, \quad \frac{dn}{dt} = k_nN. \quad (3.24)$$

Здесь $Q = N_b v_d = N_a N_b k_d$ — скорость образования металлических атомов в результате разрушения молекул, N_a — плотность атомов буферного газа, N_b — плотность связанных атомов в конце процесса разрушения молекул, v_d — скорость (3.9) этого процесса, k_n — константа скорости прилипания атомов к кластеру: $k_n = k_0 n^{2/3}$ согласно формуле (2.6), k_{ch} — константа скорости образования двухатомной молекулы металла M_2 . Считаем, что в последующем двухатомная молекула металла превращается в растущий кластер как ядро конденсации и прилипание атомов к молекуле носит парный характер (см. (3.23)), так же как для больших молекул и кластеров.

Анализ системы уравнений баланса (3.24) показывает, что плотность кластеров N_{cl} и их размер n растут со временем, тогда как плотность свободных атомов N повышается на первой стадии роста кластеров и падает на второй. Грубо можно разделить время на три интервала, как это показано на рис. 5, так что при $t \leq \tau_{\text{max}}$ плотность атомов растет, и за время $\tau \sim 1/v_d$ содержащие металл молекулы разрушаются. Отметим, что наряду со свободными металлическими атомами мы рассматриваем радикалы, которые могут образовывать металлические соединения в парных столкновениях, подобно процессу (3.23).

На второй стадии процесса нуклеации ($\tau > t > \tau_{\text{max}}$) имеем

$$Q = N_a N_b k_d \sim N_{\text{cl}} \frac{dn}{dt} \sim k_{\text{ch}} N^2 n. \quad (3.25)$$

Считая $k_d \sim k_{\text{ch}}$, для плотности металлических атомов на второй стадии процесса получим

$$N \sim \sqrt{\frac{N_a N_b}{n}}. \quad (3.26)$$

В силу (3.2) это соотношение выполняется при больших размерах кластеров ($n \gg 1$). Далее, из первого уравнения системы (3.24) при максимальном значении N имеем

$$\tau_{\text{max}} \sim \frac{N}{Q} \sim \frac{N}{N_a N_b k_d}, \quad (3.27a)$$

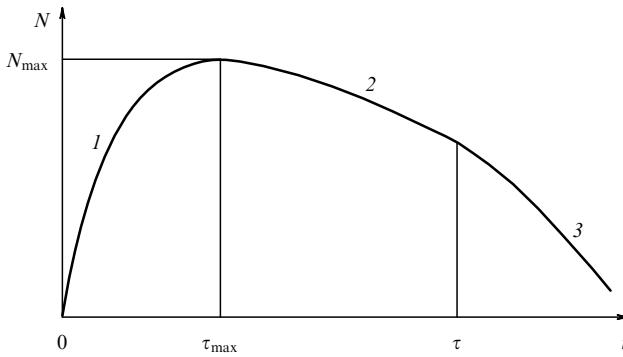


Рис. 5. Временная зависимость плотности свободных атомов в процессе образования металлических кластеров в буферном газе из молекул, содержащих металл.

и характерное время распада молекул по порядку величины равно

$$\tau \sim \frac{1}{N_b k_d}. \quad (3.27b)$$

Отсюда следует

$$\tau \gg \tau_{\text{max}}. \quad (3.28)$$

Это означает, что временная зависимость плотности свободных атомов N имеет вид, представленный на рис. 5, и ее максимум достигается задолго до полного распада молекул. Кроме того, из последнего уравнения системы (3.24) и соотношения (3.26) для размера кластера в конце процесса получаем

$$n \sim (k_0 N \tau)^3 \sim (k_0 \tau)^3 \left(\frac{N_a N_b}{n} \right)^{3/2},$$

что дает

$$n \sim (k_0 \tau)^{6/5} (N_a N_b)^{3/5} \sim \left(\frac{k_0}{k_d} \right)^{6/5} \left(\frac{N_a}{N_b} \right)^{3/5}. \quad (3.29)$$

Поскольку каждый множитель последнего выражения велик, в конце процесса разрушения молекул образуются достаточно большие кластеры ($n \gg 1$).

Подобным образом на основе формулы (3.27a) для τ_{max} и формулы (3.26) для размера кластера к этому времени имеем

$$n \sim \left(\frac{k_0}{n k_d} \right)^3,$$

что дает

$$n \sim \left(\frac{k_0}{k_d} \right)^{3/4} \gg 1. \quad (3.30)$$

Поскольку $k_0 \gg k_d$, кластеры оказываются большими на этой стадии процесса нуклеации.

Таким образом, рассматривая рост кластеров в результате разложения молекул при выполнении условий (2.25), (3.20), находим, что этот процесс превращения молекул в металлические кластеры происходит при больших размерах кластеров. При протекании этого процесса выполняется критерий (3.2), а также соотношение $N \gg N_{\text{sat}}(T)$, т.е. испарение кластеров является слабым процессом, и мы им пренебрегаем. Когда распад молекул заканчивается, возможны другие механизмы роста кластеров в соответствии с рис. 2, однако эти процессы начинаются при больших размерах кластеров и когда кластеры включают в себя основную часть металлических атомов.

3.4. Зарядка кластеров в плазме

Обсудим процессы, благодаря которым происходит зарядка кластеров в плазме. Простейший механизм зарядки — прилипание электронов и ионов к поверхности кластера. Этот процесс ведет к равновесию в плазме, устанавливающему заряд кластера, который создает барьер для прилипания электронов, и в результате токи электронов и ионов на поверхность кластера становятся равными. Вследствие малой концентрации заряженных частиц в рассматриваемой плазме движение электронов и ионов вблизи заряженного кластера определяется их диффузией в буферном газе и подвижностью под действием электрического поля кластера. Считаем, что

клластер имеет сферическую форму радиусом r_0 и обладает зарядом $-Z$ (в единицах электронного заряда). Тогда токи электронов I_e и ионов I_i на его поверхность равны [10, 41, 90]

$$I_e = \pi r_0^2 \sqrt{\frac{8T}{\pi m_e}} N_e \exp(-x), \quad (3.31)$$

$$I_i = \pi r_0^2 \sqrt{\frac{8T}{\pi m_i}} N_i (1 + x), \quad x = \frac{|Z|e^2}{r_0 T}.$$

Мы используем максвелловское распределение электронов и ионов с температурой T и считаем, что радиус кластера r_0 мал по сравнению с длиной свободного пробега электронов и ионов в буферном газе. Здесь m_e, m_i — массы электрона и иона, e — заряд электрона и иона, N_e, N_i — плотность электронов и ионов. Мы полагаем плазму квазинейтральной, т.е. $N_e = N_i$. Тогда равновесный заряд кластера описывается формулой [10, 90]

$$|Z| = \frac{r_0 T}{e^2} \ln \left[\sqrt{\frac{m_i}{m_e}} \left(1 + \frac{|Z| e^2}{r_0 T} \right) \right]. \quad (3.32)$$

Данный механизм зарядки кластеров ведет к одновременной эффективной рекомбинации электронов и ионов, т.е. кластеры являются ловушками для электронов и ионов.

Другой механизм зарядки определяется термоэмиссией электронов с поверхности кластера. В случае плоской нагретой поверхности и распределения Ферми–Дирака для электронов плотность тока термоэмиссии

$$i_{th} = \frac{em_e T^2}{2\pi^2 \hbar^2} \exp\left(-\frac{W}{T}\right), \quad (3.33)$$

где W — работа выхода металлической поверхности, т.е. энергия связи для электронов. Эта формула может быть представлена как формула Ричардсона–Дэшмана [91–93]

$$i_{th} = A_R T^2 \exp\left(-\frac{W}{T}\right). \quad (3.34)$$

Здесь A_R — константа Ричардсона. Согласно формуле (3.33) $A_R = 120 \text{ А} (\text{см}^2 \text{ K}^2)^{-1}$. В таблице 6 приведены значения этого параметра для некоторых металлов.

Если термоэмиссионный ток возникает на поверхности кластера, который моделируется макроскопической сферической частицей, формула (3.33) преобразуется к виду [10]

$$i_{th} = \frac{em_e T^2}{2\pi^2 \hbar^2} \exp\left(-\frac{W}{T} - \frac{Ze^2}{r_0 T}\right). \quad (3.35)$$

Таблица 6. Параметры электронной термоэмиссии для металлов (W — работа выхода металла, T_b — температура кипения, i_b — плотность тока при температуре кипения) [90, 92]

Металл	$A_R, \text{А} (\text{см}^2 \text{ K}^2)^{-1}$	$W, \text{эВ}$	$T_b, \text{К}$	$i_b, \text{А см}^{-2}$
Mo	51	4,3	5070	$8,8 \times 10^4$
Nb	57	4,0	5170	$2,1 \times 10^5$
Pd	60	4,8	3830	240
Re	720	5,0	5870	$2,3 \times 10^6$
Ta	55	4,1	5670	$3,3 \times 10^5$
Th	70	3,3	4470	$2,2 \times 10^5$
Ti	60	3,9	3280	750
W	75	4,5	5740	$2,8 \times 10^5$
Y	100	3,3	3478	$3,5 \times 10^3$
Zr	330	3,9	4650	$2,4 \times 10^5$

В (3.35) учитывается, что уход электрона с поверхности кластера подобен этому процессу вблизи плоской поверхности, но в случае заряженного кластера удаляющийся электрон должен еще преодолеть его притяжение.

Поскольку ток термоэмиссии не зависит от плотности плазменных электронов, а ток прилипания электронов и ионов пропорционален этой плотности, для заданной температуры существует равновесная плотность электронов N_{em} , при которой ток термоэмиссии равен току прилипания электронов к поверхности нейтрального кластера. При этой плотности плазменных электронов заряд кластера равен нулю, тогда как он отрицателен при более высоких N_e и положителен при более низких N_e для данной температуры.

Термоэмиссионный ток электронов заряжает кластер положительно и должен учитываться, если полный ток эмиссии с поверхности кластера $4\pi r_0^2 i_{th}$ сравним с током прилипания ионов I_i или больше, чем I_i . Рассмотрим предел низких плотностей электронов и ионов плазмы, когда положительный заряд кластера определяется термоэмиссионным током. В этом пределе

$$i_{th} \gg \sqrt{\frac{8T}{\pi m_i}} N_i \quad (3.36)$$

равновесный заряд устанавливается в результате процессов термоэмиссии и прилипания электронов к поверхности кластера. При этом он отрицателен при высоких плотностях плазменных электронов и положителен при низких. Кластер становится нейтральным, если

$$i_{th} = \sqrt{\frac{8T}{\pi m_e}} N_e. \quad (3.37)$$

Поскольку при $T \ll W$ плотность термоэмиссионного тока монотонно изменяется с температурой согласно формулам (3.33), (3.34), то для данной плотности электронов существует температура нейтрализации T_n , при которой заряд кластера равен нулю. Температура нейтрализации dается формулой (3.37), и ее зависимость от плотности электронов для молибдена и ирида представлена на рис. 6. Таблица 7 содержит значения темпе-

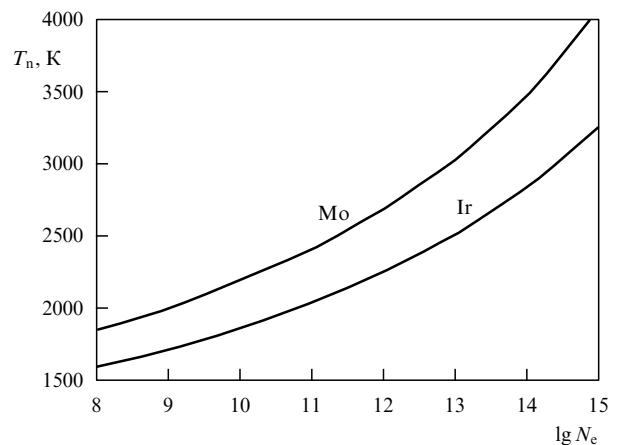


Рис. 6. Зависимость температуры нейтрализации T_n от плотности электронов N_e (см^{-3}) для кластеров молибдена и ирида. При указанной плотности электронов поток прилипающих к кластеру электронов равен потоку электронов термоэмиссии с поверхности кластера.

Таблица 7. Параметры заряженных металлических кластеров

Металл	W , эВ	T_n , 10^3 К	$Z_{Ar}/n^{1/3}$	k_* , 10^{-8} $\text{см}^3 \text{с}^{-1}$	$Z_{cr}/n^{1/2}$	$\varphi_{cr}/n^{1/6}$, В
Ti	3,92	2,51	0,084	1,7	1,4	12
V	4,12	2,63	0,078	1,5	1,4	13
Fe	4,31	2,75	0,074	1,3	1,2	12
Co	4,41	2,82	0,073	1,3	1,2	12
Ni	4,50	2,87	0,072	1,3	1,2	12
Zr	3,9	2,51	0,093	2,1	1,6	12
Nb	3,99	2,57	0,085	1,7	1,6	14
Mo	4,3	2,74	0,081	1,6	1,6	14
Rh	4,75	3,00	0,078	1,5	1,4	13
Pd	4,8	3,04	0,080	1,5	1,3	11
Ta	4,12	2,65	0,085	1,7	1,7	14
W	4,54	2,90	0,081	1,6	1,6	14
Re	5,0	3,12	0,080	1,5	1,7	16
Os	4,7	3,01	0,078	1,5	1,6	15
Ir	4,7	3,03	0,080	1,5	1,6	15
Pt	5,32	3,38	0,081	1,6	1,4	13
Au	4,30	2,85	0,083	1,9	1,2	10
Среднее	$2,8 \pm 0,2$	$0,080 \pm 0,005$	$1,6 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,2$	13 ± 2	

Примечание. Здесь W — работа выхода металла, T_n — температура, определяемая формулой (3.37), при которой средний заряд кластера равен нулю, Z_{Ar} — средний заряд кластера согласно формуле (3.39) при температуре 1000 К для аргона как буферного газа, константа скорости k_* определяется формулой (3.47), параметры Z_{cr} и φ_{cr} даются формулами (3.51) и (3.52) соответственно.

турьи нейтрализации для плотности электронов $N_e = 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

В пределе низкой плотности электронов

$$i_{th} \gg \sqrt{\frac{8T}{\pi m_e}} N_e \quad (3.38)$$

кластер заряжен положительно. Мы считаем, что процесс термоэмиссии вблизи поверхности кластера не зависит от его заряда. Но если энергия освобождающегося электрона мала, он не может удалиться от кластера и захватывается его полем. Используя формулы (3.37) и (3.33) для термоэмиссионного тока электронов, в этом пределе при условии, что он относительно мал, для среднего заряда кластера вместо (3.32) получим формулу [68, 10, 41]

$$Z = \frac{r_0 T}{e^2} \ln \left[\sqrt{\frac{\pi m_e}{8T}} \frac{i_{th}}{N_e} \right] = \\ = \frac{r_0 T_e}{e^2} \left\{ \ln \left[\frac{2}{N_e} \left(\frac{m_e T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] - \frac{W}{T} \right\}. \quad (3.39)$$

Считаем, что плотность электронов в плазме N_e не связана с кластерами, т.е. мы рассматриваем равновесие отдельного кластера в плазме.

Рассмотрим равновесие между электронами плазмы и зарядом кластеров, когда при термодинамическом равновесии оно поддерживается процессами



и определим распределение кластеров по зарядам. Вводя вероятность $P_Z(n)$ того, что кластер, состоящий из n атомов, имеет заряд Z , и считая температуры связанных и свободных электронов одинаковыми, используем фор-

мулу Саха для ионизационного равновесия [51, 90]

$$\frac{P_Z(n)N_e}{P_{Z+1}(n)} = 2 \left(\frac{m_e T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{I_Z(n)}{T} \right], \quad (3.41)$$

где $I_Z(n)$ — потенциал ионизации кластера, содержащего n атомов и имеющего заряд Z . В рассматриваемом приближении потенциал ионизации кластера

$$I_Z(n) = W + \frac{Ze^2}{r_0}. \quad (3.42)$$

Вводя средний заряд кластера на основании соотношения $P_Z(n) = P_{Z+1}(n)$, имеем [10, 68]

$$\bar{Z} = \frac{Tr_0}{e^2} \left\{ \ln \left[\frac{2}{N_e} \left(\frac{m_e T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] - \frac{W}{T} \right\}. \quad (3.43)$$

Эта формула совпадает с формулой (3.39), полученной другим методом.

При равновесных условиях заряд находящихся в плазме кластеров зависит от плотности электронов и электронной температуры (или средней энергии электронов в плазме). В случае ионизационного равновесия (3.40) между кластерами и плазмой соотношение между вероятностями для разного заряда кластера определяется формулой Саха (3.41). Из этой формулы следует, что при высоких температурах кластеры заряжены положительно, тогда как при низких температурах они могут иметь отрицательный заряд. В частности, на основании этой формулы определим параметры плазмы, когда в соответствии с экспериментом [94] 80 % кластеров Cu_{1000} имеют единичный отрицательный заряд и 20 % кластеров нейтральны. Используя формулу Саха (3.41) и значения энергий сродства к электрону для кластеров, находим, что такая ситуация реализуется при температуре электронов 2800 К, если плотность электронов $N_e = 10^{13} \text{ см}^{-3}$, при электронной температуре 2510 К, если $N_e = 10^{12} \text{ см}^{-3}$, и при 2250 К, если $N_e = 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Отметим, что температура кластеров в плазме обычно ниже электронной.

Рассмотрим другой предельный случай, когда плазменные электроны образуются из кластеров. Для простоты будем считать, что кластеры содержат одинаковое число атомов n . Тогда согласно условию равновесия (3.37)

$$N_e = Z N_{cl}, \quad (3.44)$$

где N_{cl} — плотность кластеров. Введем скорость v_{th} термоэмиссии электронов с поверхности кластера:

$$v_{th} = 4\pi r_0^2 i_{th} = v_0 n^{2/3}, \quad v_0 = 4\pi r_W^2 i_{th}, \quad (3.45)$$

где r_0 — радиус кластера, r_W — радиус Вигнера–Зейтца, v_0 — приведенная скорость эмиссии электронов. Температурная зависимость для приведенной скорости эмиссии электронов v_0 для молибдена и иридия приведена на рис. 7. Заряд кластера в этом предельном случае равен

$$Z = \frac{v_0}{N_{cl} k_e}, \quad k_e = \pi r_W^2 \sqrt{\frac{8T}{\pi m_e}}. \quad (3.46)$$

Как видно из (3.46), заряд кластера Z не зависит от его размера. Параметр k_e слабо зависит от материала кластера. В частности, для кластеров Mo, Rh, W, Re, Os, Ir среднее значение радиуса Вигнера–Зейтца согласно

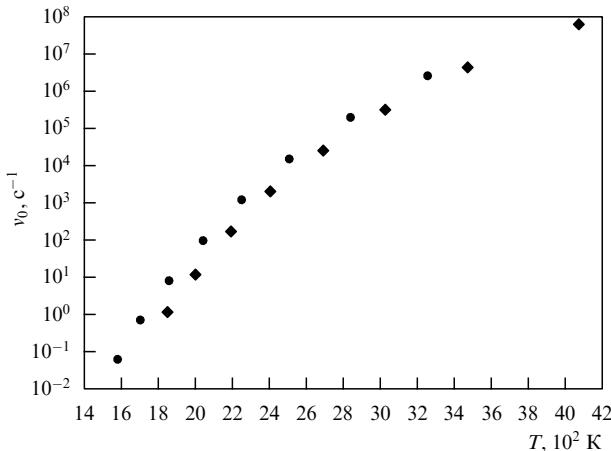


Рис. 7. Температурная зависимость удельной скорости эмиссии $v_{\text{em}} n^{-2/3}$ для кластеров молибдена (●) и ирида (◆).

данным табл. 1 равно $r_W = 1,58 \pm 0,02 \text{ \AA}$, так что для кластеров этих материалов при температуре $T = 3000 \text{ K}$ имеем $k_e = (2,67 \pm 0,07) \times 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. Представим константу скорости k_e в виде

$$k_e = k_* \left(\frac{T}{1000} \right)^{1/2}, \quad (3.47)$$

где k_* — константа скорости при температуре 1000 К. В таблице 7 приведены значения величины k_* для некоторых металлических кластеров. Отметим, что значения ряда параметров из табл. 7 сосредоточены в узкой области, и мы приводим их статистически усредненные значения для рассмотренных металлов.

3.5. Зарядка кластеров электронным ударом

Обычно при генерации кластерных пучков после того, как пучок сформируется, пройдя сопло, он пересекается электронным пучком, и кластеры заряжаются в результате ионизации электронным ударом. Управление пучком заряженных кластеров осуществляется электрическими полями. Поэтому представляет интерес характер ионизации кластеров при столкновениях с электронами, и далее мы определим сечение ионизации большого кластера электронным ударом. Для простоты будем считать, что каждый контакт налетающего электрона с поверхностью кластера приводит к освобождению электрона, так что сечение ионизации нейтрального кластера электронным ударом равно πr_0^2 , где r_0 — радиус кластера. Если кластер заряжен положительно, налетающий электрон с энергией ε обладает энергией $\varepsilon + Ze^2/r_0$ у поверхности кластера, и освобождаемый электрон может преодолеть притяжение кластера и удалиться от него, если его энергия превышает Ze^2/r_0 (Z — заряд кластера). Определим сечение ионизации кластера электронным ударом, используя статистическое распределение по энергиям вблизи поверхности кластера для налетающего электрона после рассеяния и освободившегося электрона. Поскольку в этом случае вероятность того, что энергия электрона находится в интервале от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$, составляет $\varepsilon^{1/2} d\varepsilon$, сечение ионизации σ_{ion} в рамках данной модели равно

$$\sigma_{\text{ion}} = \sigma_{\text{cap}} \frac{\int_{Ze^2/r_0}^{\varepsilon} (\varepsilon')^{1/2} d\varepsilon' \int_{Ze^2/r_0}^{\varepsilon - Ze^2/r_0} (\varepsilon'')^{1/2} d\varepsilon''}{\int_0^{\varepsilon + Ze^2/r_0} (\varepsilon')^{1/2} d\varepsilon' \int_0^{\varepsilon - Ze^2/r_0} (\varepsilon'')^{1/2} d\varepsilon''},$$

где σ_{cap} — сечение контакта электрона с поверхностью при столкновении электрона с кластером:

$$\sigma_{\text{cap}} = \pi r_0^2 \left(1 + \frac{Ze^2}{r_0 \varepsilon} \right).$$

Мы учитываем, что у поверхности заряженного кластера энергия налетающего электрона равна $\varepsilon + Ze^2/r_0$, если ε — энергия электрона вдали от кластера.

Таким образом, в рамках рассматриваемой модели для приведенного сечения ионизации заряженного кластера электронным ударом имеем

$$\frac{\sigma_{\text{ion}}}{\pi r_0^2} = \frac{16(1+x)}{\pi x^4} \int_1^x y^{1/2} [(x+1-y)^{3/2} - 1] dy, \quad (3.48)$$

$$x = \frac{\varepsilon r_0}{Ze^2} \geqslant 1.$$

Для простоты будем считать работу выхода W малой по сравнению с Ze^2/r_0 . Согласно формуле (3.48) максимум сечения ионизации в этом случае составляет $1,29\pi r_0^2$ и относится к энергии столкновения $4,7Ze^2/r_0$. Сечение ионизации (3.48) удобно аппроксимировать зависимостью

$$\frac{\sigma_{\text{ion}}}{\pi r_0^2} = 1,2 \{ 1 - \exp [-1,5(x-1)] \}, \quad 1 < x < 12. \quad (3.49)$$

Как следует из полученных результатов, электроны данной энергии могут ионизовать кластер с зарядом $Z < \varepsilon r_0/e^2$. Тем самым можно управлять зарядом кластера, используя подходящую энергию электронов в электронном пучке.

Заряд кластера создает сильные напряжения внутри него, поэтому существует некоторый предельный заряд, приводящий к разрушению кластера и зависящий от энергии связи атомов в нем. Моделируя кластер жидкой каплей и считая его заряд распределенным по поверхности, находим предельный заряд как порог неустойчивости Рэлея. В этом случае энергия поверхностного натяжения $4\pi r_0^2 \gamma = An^{2/3}$ (γ — поверхностное натяжение) предохраняет кластер от разрушения из-за кулоновского взаимодействия $Z^2 e^2/(2r_0)$ его зарядов. Тогда предельный заряд как порог неустойчивости Рэлея благодаря малым деформациям жидкого кластера равен [95]

$$Z_{\text{cr}} = \left(\frac{16\pi r_0^3}{e^2} \right)^{1/2} = \left(\frac{4Ar_W n}{e^2} \right)^{1/2}. \quad (3.50)$$

Поскольку имеются различные версии неустойчивости Рэлея [95–97], численный множитель в этой формуле может несколько отличаться от приведенного. Используя предельные наблюдаемые размеры кластеров криптона и ксенона согласно измерениям [98–102] для зарядов $Z = 2–4$, представим эту формулу как

$$Z_{\text{cr}} = \left(\frac{5Ar_W n}{e^2} \right)^{1/2} \times (1,00 \pm 0,06). \quad (3.51)$$

В (3.50) и (3.51) мы рассматриваем предельные заряды для кластеров Z_{cr} как непрерывную величину. Таблица 7 содержит приведенные значения критических зарядов для больших кластеров.

Отметим, что при критическом заряде электрический потенциал поверхности кластера $\varphi_{\text{cr}} = Z_{\text{cr}} e / r_0$ слабо

зависит от размера кластера. Согласно формуле (3.50)

$$\varphi_{\text{cr}} = \frac{Z_{\text{cr}} e}{r_0} = \left(\frac{5A}{r_W} \right)^{1/2} n^{1/6}. \quad (3.52)$$

В таблице 7 для некоторых металлических кластеров приведены значения параметра $\varphi_{\text{cr}}/n^{1/6}$, которые сосредоточены в узком интервале для разных металлов.

При пересечении электронного и кластерного пучков наряду с зарядкой кластеров может происходить разрушение больших кластеров при столкновении с электронами. Поэтому соударение с электронами кластерного пучка может влиять на размер кластеров в пучке. Уравнение баланса для заряда кластера Z , создаваемого при столкновениях с электронами, имеет вид

$$\frac{dZ}{dt} = \sigma_{\text{ion}} J,$$

где σ_{ion} — сечение ионизации кластера электронным ударом, J — число электронов, падающих в единицу времени на поверхность кластера. Полагая, что сечение ионизации $\sigma_{\text{ion}} = \pi r_0^2$, где r_0 — радиус кластера, найдем время зарядки кластера t , считая, что зарядка определяется процессами ионизации кластера:

$$Z = \frac{t}{t_0} n^{2/3}, \quad (3.53)$$

где приведенное время t_0 одинаково для больших кластеров разных размеров. Отсюда следует, что сначала кластер приобретает критический заряд (3.50), а затем разрушается. Таким образом, процесс зарядки кластеров электронным ударом ведет к изменению их функции распределения по размерам из-за разрушения больших кластеров. Отметим, что ионизационный процесс разрешен, если энергия электронов в пучке превышает величину $e\varphi_{\text{cr}}$ (см. формулу (3.52) и табл. 7).

4. Методы генерации кластерных пучков

4.1. Основные методы генерации кластерных пучков

Кластер как физический объект занимает промежуточное положение между атомами и молекулами, с одной стороны, и конденсированными системами, с другой. С термодинамической точки зрения кластеры являются неравновесной системой, и их эволюция в течение долгого времени ведет к образованию либо газовой фазы в результате испарения кластеров, либо конденсированной фазы вследствие их слипания. Кластеры обладают высокой химической активностью, в частности, контакт двух кластеров приводит к их объединению, в результате чего их начальные свойства отличаются от свойств образовавшегося кластера. Поэтому кластеры используются в форме пучка, где они разделены в пространстве, благодаря чему сохраняются. Кластеры в форме пучков применяются в различных приложениях, таких как обра-

зование пленок при напылении кластеров на мишень или образование новых материалов при одновременном напылении аморфной мишени и пучка твердых кластеров. Кроме того, с помощью кластерных пучков удобно осуществлять перенос материалов, в частности металлов. Поэтому кластерные пучки являются наиболее распространенным способом использования кластеров. В таблице 8 приведены основные методы генерации кластерных пучков и их особенности, которые мы кратко проанализируем в дальнейшем.

Разделим методы генерации кластеров из конденсированной фазы на две группы в соответствии с характером превращения материала в кластеры. В первом случае разрушение материала ведет к прямому образованию кластеров. Пример такого метода — бомбардировка мишени быстрыми ионами, в результате которой разрушение мишени сопровождается образованием фрагментов-кластеров. Другой метод этой группы — распыление жидкости с образованием мелких капель или аэрозолей. Во второй группе методов генерации кластеров на первой стадии процесса мишень превращается в атомы или молекулы, которые далее объединяются в кластеры. На второй стадии генерации кластеров обычно используется расширение газа или пара, состоящего из атомов или молекул, в вакуум через сопло, так что термодинамически устойчивым состоянием вещества в конце процесса является конденсированная фаза. Переход газа или пара в конденсированное состояние протекает через образование кластеров, которые термодинамически нестабильны и имеют тенденцию увеличивать свой размер в результате коагуляции или коалесценции (см. рис. 2). Тем не менее кластеры в газе или пучке обладают достаточно большим временем жизни.

Генерация кластеров при бомбардировке мишени квазиимионами [103–113] основана на том, что столкновение быстрых ионов с поверхностью приводит к образованию различных осколков, включая кластеры. Эти кластеры могут быть заряженными, что позволяет разделять их по размерам и ускорять. Полученные таким способом кластерные пучки характеризуются малым размером кластеров и низкой интенсивностью. Данный метод используется для генерации кластерных пучков в исследовательских целях.

Методы генерации кластерных пучков из газа или пара основаны на переходе этих систем в конденсированную фазу при условиях, когда давление газа или пара превышает давление насыщенного пара при данной температуре, так что кластеры образуются в результате конденсации пара и растут со временем. Через бесконечное время первоначальный пар должен перейти в конденсированную фазу, однако в реальных условиях рост кластеров прекращается из-за расширения пара. В результате эволюции расширяющегося пара и образуется кластерный пучок. Имеются различные методы создания расширяющегося пара в зависимости от материала

Таблица 8. Методы генерации кластерных пучков из конденсированных материалов и их особенности

Метод	Материал	Особенности
Бомбардировка мишени квазиимионами	—	Малые кластеры, низкая интенсивность пучка
Расширение пара, образованного в печке	Легко испаряемый	Средние размер кластеров и интенсивность пучка
Лазерное испарение со свободным расширением	Жаропрочный	Низкая интенсивность пучка
Расширение пара при эрозии электродов	Материал электродов	Средние размер кластеров и интенсивность пучка
Нуклеация в плотной плазме	Жаропрочный	Большие кластеры и высокая интенсивность пучка

кластеров и выходных параметров кластерного пучка. Для легко испаряемых материалов используется печь, в которой конденсированная фаза превращается в пар, и далее пар вместе с буферным газом расширяется в вакуум, проходя через сопло. Охлаждение этой смеси в результате расширения вызывает нуклеацию пара и образование кластеров. Этот метод обеспечивает генерацию достаточно интенсивных кластерных пучков, которые далее напыляются на подложку для получения тонких пленок (см., например, [114–118]). В случае жаропрочных материалов для их испарения и образования свободных атомов используется лазерный пучок [119–124]. Испаряемые атомы смешиваются с потоком буферного газа, и последующее расширение смеси ведет к образованию и росту кластеров.

Наряду с указанными методами генерации кластеров возможны смешанные методы. Для примера рассмотрим агрегатный генератор кластеров [125, 126]. В этом случае первой стадией процесса является образование кластеров буферного газа (например, аргона) в результате адиабатического расширения через малое отверстие (диаметром в 300 мкм). Эти кластеры проходят через камеру, где материал образуемых далее кластеров (например, NaCl) испаряется в печи. Молекулы испаряемого материала захватываются кластерами инертного газа и испаряют его. В результате образуются кластеры, состоящие из молекул испаряемого материала, которые могут включать атомы инертного газа или нет в зависимости от условий агрегации в камере. Таким способом кластеры инертных газов можно превратить в молекулярные.

Сравнение двух групп методов генерации кластеров показывает, что методы первой группы проще, поскольку позволяют получать кластеры из конденсированной фазы прямым способом. Однако в методах второй группы можно управлять размерами кластеров и получать более интенсивные кластерные пучки. Поэтому на практике предпочтительнее методы второй группы при генерации кластеров из конденсированной фазы, особенно для кластеров простого состава, когда на первой стадии этого процесса вещество разлагается на атомы или молекулы, которые далее объединяются в растущие кластеры. Далее мы сосредоточим внимание на таком способе генерации кластеров.

4.2. Лазерная генерация металлических атомов и кластеров

На рисунке 4 представлены различные способы воздействия на металлическую поверхность, позволяющие получить из нее атомы. При этом плотность металлических атомов вблизи поверхности не превышает плотности насыщенных паров при температуре поверхности, и последнее имеет место, если образуемый пар находится в равновесии с поверхностью. Если считать, что поверхность теряет устойчивость при плавлении, т.е. ее температура не превышает температуру плавления металла, то при равновесных условиях плотность металлических атомов не превышает плотность, соответствующую давлению насыщенных паров при температуре плавления. Для многих металлов это небольшая величина (см. табл. 1), но данное ограничение может быть устранено при создании неравновесных условий для пара над металлической поверхностью. Такая ситуация имеет место при лазерной генерации кластеров металла [119–

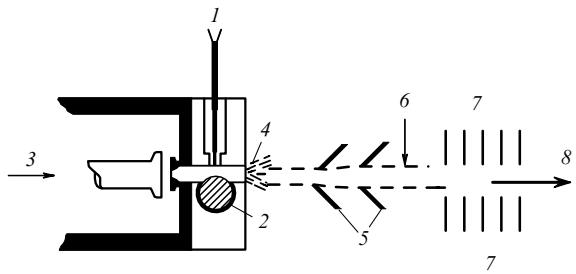


Рис. 8. Схема лазерного генератора кластеров: 1 — лазерный луч, 2 — проволока-мишень, 3 — течение буферного газа, 4 — поток буферного газа и пучок кластеров после сопла, 5 — скиммеры, 6 — электронный пучок для зарядки кластеров, 7 — электрическая оптика для ионов и ускоритель, 8 — выходящий пучок кластеров. Атомы металла получаются при облучении металлической проволоки лазером. Образующиеся атомы преобразуются в кластеры как в результате расширения потока металла в холодном буферном газе, так и буферного газа в вакуум.

124]. В типичной схеме лазерной генерации кластеров (рис. 8) сфокусированный на металлическую поверхность лазерный пучок создает поток металлических атомов, который смешивается с потоком атомов буферного газа. После расширения смеси ее температура падает, и металлические атомы объединяются в кластеры. Далее мы рассмотрим первую стадию этого процесса, когда пучок металлических атомов образуется при облучении пятна на поверхности металла лазерным пучком.

Существуют различные режимы взаимодействия лазерного излучения с поверхностью [127–129]. Поскольку поглощение поверхностью зависит от ее температуры, которая в свою очередь зависит от тепловых процессов на ней, самосогласованный характер взаимодействия лазерного излучения с поверхностью может привести к специальной структуре тепловых распределений на поверхности [130–132]. В рассматриваемом случае лазерное излучение фокусируется в малое пятно на поверхности и характер поглощения и теплового баланса более или менее однороден в облучаемом пятне. В результате этого вблизи облучаемого пятна формируется газодинамический поток испаряемых атомов. Наряду с атомами образуются также электроны, их плотность резко увеличивается с ростом удельной мощности излучения, падающего на поверхность. Взаимодействие этих электронов с лазерным пучком через тормозное поглощение ведет к увеличению энергии электронов и при определенной удельной мощности лазерного пучка может вызвать электрический пробой атомного пучка [133, 134, 129]. В результате лазерное излучение будет поглощаться электронами, не достигая поверхности. Для удельной мощности лазерного пучка порог такой неустойчивости составляет примерно 10^7 Вт см^{-2} [133, 134, 129], если длительность лазерного импульса равна $\sim 10^{-6} - 10^{-5}$ с и размер облучаемого пятна на поверхности равен $\sim 10 - 100$ мкм. Далее мы рассмотрим такой режим данного процесса [127, 135, 136], когда поглощаемая лазерная энергия тратится, главным образом, на испарение атомов, которые образуют газодинамический поток. Отметим, что в силу высокой плотности испаряемых атомов из этого потока могут образоваться фрактальные агрегаты [137–142], т.е. твердые кластеры могут образовать в этом режиме связанные разреженные структуры.

Таблица 9. Параметры испарения атомов с металлической поверхности под действием лазерного импульса с удельной мощностью 10^7 и 3×10^6 Вт см $^{-2}$ (в скобках). (Эти данные получены на основе формул (4.1)–(4.4) и данных табл. 1 в предположении, что 30 % лазерной энергии поглощается поверхностью, и вероятность прилипания атома к поверхности при их контакте $\zeta(T_{\text{sur}}) = 1$.)

Металл	Cu	Mo	Ag	W	Ir
$T_{\text{sur}}, 10^3$ К	3,6 (3,2)	5,9 (5,3)	3,8 (3,3)	7,3 (6,7)	5,8 (5,3)
$N_{\text{sur}}, 10^{19}$ см $^{-3}$	5,3 (1,7)	2,8 (0,89)	46 (15)	2,6 (0,81)	3,9 (1,2)
p_{sur} , атм	26 (7,4)	22 (6,4)	240 (68)	26 (7,4)	31 (8,9)
$T_b, 10^3$ К	2,5 (2,2)	4,0 (3,7)	2,6 (2,3)	5,0 (4,6)	4,0 (3,7)
$N_b, 10^{19}$ см $^{-3}$	1,3 (0,42)	0,70 (0,22)	11 (3,8)	0,64 (0,20)	0,96 (0,31)
p_b , атм	4,5 (1,3)	3,8 (1,1)	41 (12)	4,4 (1,3)	5,3 (1,5)
$p_{\text{sat}}(T_b)$, атм	0,19 (0,03)	0,08 (0,01)	0,32 (0,05)	0,054 (0,009)	0,09 (0,015)
$J, \text{г} (\text{см}^2 \text{с})^{-1}$	490 (150)	410 (120)	5700 (1800)	580 (180)	800 (240)
$\sigma T_{\text{sur}}^4 / P_{\text{abs}}, 10^{-3}$	0,32 (0,69)	2,2 (5,1)	0,18 (0,39)	5,3 (12)	2,2 (5,0)
G	560 (1700)	1300 (3900)	310 (920)	1100 (3500)	650 (2000)
\bar{n}	43 (96)	80 (180)	27 (62)	73 (170)	48 (110)
$u\tau_{\text{cl}}$, мкм	12 (49)	24 (97)	4,9 (20)	25 (100)	15 (61)

Рассмотрим этот процесс при простейших условиях, когда давление пара в атомном пучке существенно превышает давление буферного газа. Так как угол раствора для газодинамического пучка обычно составляет $5\text{--}15^\circ$ [143], мы будем считать пучок цилиндрическим в окрестности поверхности. В этом режиме уравнение теплового баланса записывается в виде

$$P_{\text{abs}} = j(\varepsilon_0 + 2T_{\text{sur}}), \quad (4.1)$$

где P_{abs} — удельная поглощаемая лазерная энергия, j — поток атомов с поверхности, ε_0 — энергия связи в металле, приходящаяся на один атом, T_{sur} — температура поверхности. Мы берем полумаксвелловскую функцию распределения испаряемых атомов у поверхности, выражение в скобках представляет собой энергию, затрачиваемую на отрыв одного атома. Поскольку давление в пучке превышает давление буферного газа, образуемый пучок при адиабатическом характере формирования пучка движется со звуковой скоростью $u = (\gamma T_b/m)^{1/2}$, где γ — отношение удельных теплоемкостей при постоянных давлении и объеме равно $5/3$ для атомного газа. Введем вероятность прилипания атома к поверхности в случае контакта с ней $\zeta(T_{\text{sur}})$ при данной температуре. Тогда на основе принципа детального равновесия для потока атомов с горячей поверхности получим

$$j(T_{\text{sur}}) = \zeta(T_{\text{sur}}) \times \frac{1}{4} \sqrt{\frac{8T_{\text{sur}}}{\pi m}} N_{\text{sat}}(T_{\text{sur}}), \quad (4.2)$$

где $N_{\text{sat}}(T)$ — плотность атомов при давлении насыщенного пара для данной температуры поверхности.

Полумаксвелловская функция распределения испаряемых атомов у поверхности преобразуется в функцию распределения атомов в пучке. Считая, что атомы пучка не возвращаются на поверхность, получим следующие уравнения баланса, связывающие параметры испаряемых атомов вблизи поверхности и в пучке:

$$j = uN_b, \quad 2T_{\text{sur}} = \frac{mu^2}{2} + \frac{5}{2} T_b. \quad (4.3)$$

Полагаем функцию распределения атомов в пучке максвелловской с параметрами T_b — температура атомов в пучке, N_b — плотность атомов. Баланс потоков атомов и энергии вблизи поверхности и в пучке (4.3) ведет к следующим соотношениям между параметрами потоков испаряемых атомов вблизи поверхности и в атомном пучке [129, 135, 136]:

$$T_b = 0,69T_{\text{sur}}, \quad N_b = 0,25N_{\text{sur}}. \quad (4.4)$$

Распределение атомов пучка по скоростям устанавливается в результате столкновений атомов, так что переход от поверхности к пучку происходит на расстоянии порядка λ — длины пробега атомов. Очевидно, рассматриваемая одномерная схема справедлива, если радиус облучаемого пятна поверхности r существенно превышает длину свободного пробега атомов λ , т.е. этот режим относится к не очень низким мощностям лазерного излучения. Данные табл. 9 демонстрируют характер этого режима лазерной генерации атомов для ряда металлов, которому соответствуют большие атомные потоки J . Отметим, что в этих случаях характерная длина свободного пробега атомов $\lambda \sim 0,1\text{--}1$ мкм. В таблице 9 приведено также отношение удельной мощности излучения σT^4 (σ — постоянная Стефана–Больцмана) при температуре облучаемой поверхности (если эта поверхность излучает как абсолютно черное тело) к поглощаемой поверхностью удельной мощности P_{abs} . Как видно, в рассмотренных случаях тепловое излучение поверхности дает малый вклад в тепловой баланс процессов.

Отметим особенность процесса нуклеации в режиме лазерного облучения металлической поверхности. В результате превращения пара у поверхности в пучок атомов температура последних падает, и давление пара в пучке может стать выше давления насыщенного пара при температуре пучка $p_{\text{sat}}(T_b)$, значения которого приведены в табл. 9. Тогда избыток атомов может превратиться в кластеры, параметры которых определяются в соответствии с формулой (2.18): τ_{cl} — характерное время этого процесса, а $\tau_{\text{cl}}u$ — характерное расстояние от поверхности, на котором этот процесс происходит; параметр G

дается формулой (2.16), \bar{n} — средний размер кластера после того, как все свободные избыточные атомы превращаются в кластеры. В этих вычислениях мы не учитываем влияние тепловыделения при образовании кластеров на параметры газодинамического пучка атомов.

Лазерный метод генерации кластеров является импульсным, поскольку в противном случае, действуя на кластеры, лазерное излучение ведет к их распаду и нагреванию пучка, так что температура атомов возрастает и пучок распадается. Конечно, можно предложить непрерывный вариант лазерной генерации, как это имеет место в стандартном подходе, когда пучок металлических атомов и кластеров захватывается потоком буферного газа или когда лазерное излучение направлено под малым углом к поверхности и не взаимодействует с уже сформировавшимся пучком, но в этом случае появляются другие проблемы. Далее, размер облучаемого пятна и соответственно диаметр пучка кластеров ограничены, что позволяет избежать конвекции в пучке. При этих условиях атомный и последующий кластерный пучок формируются при неравновесных условиях и обеспечивают относительно высокий поток J металла. К сожалению, вследствие импульсного характера пучка и малого размера пучка данный метод характеризуется невысоким массопереносом металла. Отметим роль буферного газа в этом методе, которая связана с уносом лишнего тепла. Кроме того, буферный газ способствует росту кластеров.

4.3. Генерация кластеров при расширении газа после сопла

Проходя через сопло, газ или пар расширяется, в результате чего его температура и плотность заметно уменьшаются после сопла, а давление газа может пре-высить давление насыщенного пара при текущей температуре газа. Тогда избыток газа может перейти в кластеры. Поскольку плотность газа падает при последующем его расширении, время, в течение которого протекает процесс нуклеации газа, ограничено. Поэтому хотя метод генерации кластеров, основанный на свободном расширении газа, является наиболее простым, он реализуется в определенной области давлений газа и параметров его расширения. Рассмотрим характер процессов при данном способе генерации кластеров и сформулируем оптимальные условия его протекания.

Если газ расширяется, проходя через сопло, он практически неподвижен перед ним, тогда как после сопла формируется поток газа, параметры которого являются функцией расстояния от сопла и от центра потока. Параметры потока зависят также от профиля сопла, в частности, они несколько различаются для гиперболической и для прямой конической формы сопла [144]. Далее мы пренебрежем этими фактами и определим характерное время расширения газа, т.е. характерное время прохождения газа через сопло, как

$$\tau_{\text{ex}} = \frac{d}{u \tan \alpha}. \quad (4.5)$$

Здесь d — диаметр сопла, α — угол расхождения пучка, u — текущая скорость потока газа, которая при адиабатическом характере расширения вдали от сопла равна

$$u = \sqrt{\frac{5T_0}{m}}, \quad (4.6)$$

где T_0 — начальная температура перед соплом. Это выражение следует из закона сохранения энтропии для расширяющегося атомного газа или пара.

Асимптотические выражения для плотности атомов N и температуры T вдали от сопла на расстоянии x от него имеют вид [15, 16]

$$N = 0,15N_0 \left(\frac{d}{x} \right)^2, \quad T = 0,282T_0 \left(\frac{d}{x} \right)^{4/3}. \quad (4.7)$$

Здесь N_0 — начальная плотность атомов в камере, d — диаметр сопла. Приведенные выражения справедливы при условии $x > 4d$. Асимптотические выражения (4.7) вдали от сопла и граничные условия вблизи сопла позволяют аппроксимировать параметры расширяющегося газа в промежуточной области выражениями

$$T = T_0 \left[1 + 3,55 \left(\frac{x}{d} \right)^{4/3} \right], \quad N = N_0 \left[1 + 6,7 \left(\frac{x}{d} \right)^2 \right]. \quad (4.8)$$

Отметим, что асимптотические выражения (4.7) удовлетворяют соотношению

$$\frac{N}{N_0} = \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \quad (4.9)$$

и соответствуют адиабатическому характеру расширения газа [45, 145] в пренебрежении процессами нуклеации.

Наша задача — описать процесс нуклеации при благоприятных для него условиях расширения газа или пара после прохождения через сопло, когда температура газа падает и давление становится выше, чем давление насыщенного пара при данной температуре. Это ведет к образованию и росту кластеров. Используем для процесса нуклеации в рассматриваемом случае схему (2.15) с эволюцией параметров газа согласно формуле (2.17), причем характерный параметр с размерностью времени в этой проблеме является временем расширения τ_{ex} , а T — текущей температурой газа. Основываясь на схеме (2.15) для процессов нуклеации и соответствующей системе уравнений баланса (2.14), находим, что расширяющийся газ превращается в кластеры, если

$$\tau_{\text{ex}} \gg \tau_{\text{cl}},$$

где τ_{cl} дается формулой (2.18). Соответственно, характер процессов нуклеации определяется параметром (2.21)

$$\xi = N_0 k_0 \tau_{\text{ex}} = \frac{3,2 N_0 r_{\text{W}}^2 d}{\tan \alpha} \gg 1. \quad (4.10)$$

Удобный полуэмпирический метод для анализа процесса нуклеации в расширяющемся паре был развит Хагеной [16, 146–151], который использовал закон подобия для пучков на основании экспериментальных данных. Приведенный параметр Хагены Γ^* вводится как

$$\begin{aligned} \Gamma^* &= \frac{\Gamma}{\Gamma_{\text{ch}}}, \quad \Gamma = N_0 d^q T_0^{0,25q-1,5}, \\ \Gamma_{\text{ch}} &= r_{\text{ch}}^{3-q} T_{\text{ch}}^{0,25q-1,5}, \quad r_{\text{ch}} = \left(\frac{m}{\rho} \right)^{1/3}. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Здесь N_0 и T_0 — параметры газа перед соплом, m — масса атома, d — диаметр сопла, ρ — массовая плотность материала в конденсированном состоянии, T_{ch} — удельная энергия сублимации материала, приходящаяся на один атом. Значения показателя q находятся в интервале 0,5–1 в соответствии с экспериментальными данными,

Таблица 10. Приведенный параметр Хагены для некоторых паров и газов [146]

Газ, пар	$\Gamma_{ch}, 10^{14} \text{ м}^{-2.15} \text{ К}^{-1.29}$	Газ, пар	$\Gamma_{ch}, 10^{14} \text{ м}^{-2.15} \text{ К}^{-1.29}$
Ar	347	Zn	17,8
Kr	210	Cd	16,9
Na	11,5	Hg	32,4
K	9,1	Al	5,5
Rb	6,4	Ga	5,8
Cs	7,8	In	5,6
Cu	6,3	Ge	3,4
Ag	6,0	Fe	5,0
Au	4,3	Ni	6,6

его оптимальное значение равно 0,85. В таблице 10 приведен параметр Γ_{ch} некоторых материалов [147] для этого значения показателя q . Как следует из анализа процесса нуклеации в различных газах и парах, полная нуклеация атомного газа происходит при $\Gamma > 200$.

За исключением q , все другие параметры, входящие в модель Хагены, являются параметрами конденсируемого пара и самого процесса нуклеации. В частности, параметр r_{ch} отличается численным множителем от радиуса Вигнера–Зейтца r_w , который определяется по формуле (2.1) и характеризует плотность атомов в кластере; параметр T_{ch} соответствует энергии ε_0 в табл. 1, а параметры N, T, d характеризуют пар и его прохождение через сопло. На стадии нуклеации атомного пара скорость нуклеации (2.14) в рамках простой схемы (2.15) процесса нуклеации зависит также от константы скорости тройного процесса K . Последняя величина, усредненная по ряду измерений [66], составляет $1 \times 10^{-32} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$ [44] с точностью до множителя 2. Считая этот параметр одинаковым для разных газов и паров, можно предположить, что скорость нуклеации, протекающей по схеме (2.15), зависит только от параметра ξ , определяемого формулой (4.10). Тем самым, сравнивая модель Хагены со схемой нуклеации (2.15), т.е. параметры Γ и ξ для двух моделей, получаем одинаковую зависимость от плотности атомов N_0 перед соплом, почти одинаковую зависимость от диаметра сопла и разную зависимость от начальной температуры пара. Для сопоставления этих двух моделей мы сравним значения их узловых параметров Γ и ξ при условиях эксперимента Хагены [148, 149] для нуклеации пара серебра в случае свободного истечения пара через сопло ($T_0 = 2200–2400 \text{ К}$, $p_0 = 18–140 \text{ кПа}$, $d = 0,35–1 \text{ мм}$, $\alpha = 5–8,5^\circ$). Хагеной получены наиболее высокие наблюдаемые потоки металлических кластеров в рамках данного метода. Для рассматриваемого диапазона экспериментальных параметров имеем

$$\frac{\Gamma}{\xi} = 0,4 \pm 0,1 \quad (4.12)$$

в области параметров, в которой параметр Хагены Γ^* изменяется в пределах 50–1000. Как видно, параметры обеих моделей с указанной точностью (около 30 %) в равной степени могут служить характеристикой процесса нуклеации в области значений, где узловой параметр нуклеации меняется более чем на порядок величины. Это может быть использовано как для определения скорости нуклеации, так и для оценки точности результата.

Рассмотренная ранее модель, основанная на схеме процессов (2.15), в которой параметр τ_{ch} характеризует время расширения газа, справедлива, если нуклеация

происходит в малой области пространства. Согласно экспериментальным исследованиям свободного расширения одноатомного газа, проходящего через сопло, это не выполняется. Для численного анализа процесса нуклеации необходимо включить в рассмотрение газодинамику потока после прохождения через сопло. При этом нуклеация влияет на температуру потока и тем самым способна существенно изменить газодинамические параметры потока. Таким образом, корректный компьютерный анализ рассматриваемой проблемы требует учета процесса роста кластеров и его влияния на тепловой баланс газового потока вместе с газодинамикой потока конденсируемого газа. Простая модель, в основу которой положены процессы (2.15) для образования и роста кластеров и параметр (4.10), описывающий расширение газового потока, дает правильное представление о характере протекающих процессов и позволяет сделать их полукаличественные оценки при реальных условиях.

4.4. Генерация кластеров в плазме

Первой стадией для второй группы ранее рассмотренных методов генерации кластеров является приготовление пересыщенного газа или пара, который далее превращается в кластеры в результате процессов нуклеации. Пересыщение пара достигается его охлаждением, скорость нуклеации определяется как плотностью атомов N в пересыщенном паре, так и временем жизни пара τ по отношению к его расширению, ведущему к падению скорости нуклеации. В этом случае возможность образования кластеров связана с критерием

$$Nk_0\tau \gg 1, \quad (4.13)$$

где выражение для константы скорости k_0 дается формулой (2.8), а ее значения приведены в табл. 1. Критерий (4.13) соответствует критерию (2.21) или (4.10) и утверждает, что для образования кластеров необходимо, чтобы наряду с пересыщением пар сохранял это состояние в течение достаточного времени для образования и роста кластеров. В частности, согласно данным табл. 1 плотность атомов в насыщенном паре металлов при температуре плавления составляет $\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$, так что критерий (4.13) имеет вид $\tau \gg 10^{-3} \text{ с}$, тогда как характерное время расширения пара при прохождении через сопло диаметром $\sim 100 \text{ мкм}$ составляет $\sim 10^{-6} \text{ с}$. Отсюда следует, что метод генерации металлических кластеров в результате прохождения пара через сопло не реализуется, если свободные атомы металла накапливаются при возбуждении или испарении металлической поверхности.

Для жаропрочных металлов эта проблема может быть решена, если кластеры образуются в потоке плазмы из атомов металла или его соединений, введенных в этот поток. Тогда входящее в формулу (4.13) характерное время относится к движению плазмы и значительно превышает время прохождения пара через сопло; поэтому критерий (4.13) может хорошо выполняться. Отметим, что плазменный метод подходит для кластеров с высокой энергией связи атомов, поскольку относительно высокая температура плазмы и присутствие в ней активных атомных частиц с достаточно высокой энергией ведет к разрушению кластеров с малой энергией связи атомов. Тем самым плазменный метод генерации кластеров дополняет другие методы образования кластерных пучков и наиболее подходит

для генерации металлических кластеров с большой энергией связи атомов (тогда как методом расширения газа или пара при прохождении через сопло получают кластеры с малой энергией связи составляющих его атомных частиц). При рассмотрении плазменного метода генерации кластеров мы будем ориентироваться на кластеры жаропрочного металла, который составляет малую добавку к плотной плазме буферного газа.

Если металлические атомы образуются в плазме буферного газа в результате разрушения введенных туда металлсодержащих молекул, то для протекания этого процесса газу необходимо сообщить заметную удельную энергию, и этот процесс сопровождается охлаждением буферного газа. Поэтому концентрация металлсодержащих молекул в буферном газе ограничена. Она может быть увеличена, если металлсодержащие молекулы вводить в ограниченную область плазмы вблизи центра потока буферного газа [152, 153], так что энергия для разрушения металлсодержащих молекул берется из соседних областей плазменного потока. Это позволяет увеличить эффективность данного метода генерации кластеров.

Мы используем следующую схему рассматриваемого процесса генерации кластеров. В центральную часть потока плазмы буферного газа, вытекающего из генератора плазмы (плазмotronа) малой мощности, вводится металл в виде металлсодержащих молекул (для определенности — молекулы MX_6 , где M — атом металла, X — атом галогена), причем текущая температура плазмы удовлетворяет критерию (2.25). Эти молекулы распадаются в плазме, и образующиеся металлические атомы объединяются в кластеры. Растущие кластеры остаются в центре потока плазмы из-за малой подвижности, тогда как атомы галогена распространяются по всему пространству, занимаемому буферным газом.

Общая схема такого генератора кластеров, представленная на рис. 9, включает следующие основные элементы. Генератор плазмы небольшой мощности (~ 1 кВт) создает поток дуговой плазмы буферного газа (далее для определенности мы рассмотрим в качестве буферного газа аргон под давлением 1 атм при температуре в несколько тысяч градусов, так что плазма характеризуется низкой степенью ионизации). Узкий пучок

металлсодержащих молекул в виде жидкой струи вводится в этот поток в область вблизи его центра. В результате процессов в этой плазме послесвечения металлсодержащие молекулы распадаются, и образующиеся металлические атомы прилипают к растущим в этой области кластерам, так что металл собирается в первоначальной области нахождения металлсодержащих молекул в виде растущих кластеров, а атомы и молекулы галогена, другой компоненты металлсодержащих молекул, растекаются по всему пространству. В итоге кластеры металла сосредоточиваются только в центральной части потока, где концентрация галогена относительно мала. Далее центральная часть потока проходит через отдельное сопло или щель, после чего для этой части потока используются стандартные методы откачки газа, зарядки кластеров электронным пучком и ускорения заряженных кластеров в электрическом поле. Нецентральная часть потока, которая содержит основную часть потока буферного газа и основную массу галогена, но почти не содержит металлических атомов, выводится отдельно, очищается от примесей, и очищенный буферный газ может быть использован снова.

Средняя плотность связанных металлических атомов в кластерах при использовании этого метода (см. табл. 5) несколько ниже, чем плотность связанных атомов инертного газа и ван-дер-ваальсовских молекул в их кластерах, полученных при свободном расширении газа после прохождения через сопло. Она сравнима со средней плотностью связанных металлических атомов в кластерах, полученных при облучении металлической поверхности лазерным импульсом (см. табл. 9). Однако поскольку ширина пучка кластеров в лазерном методе генерации кластеров относительно мала и этот метод используется в импульсном режиме, суммарная интенсивность кластерного пучка в плазменном методе генерации кластеров, т.е. масса металла в кластерах, переносимая в единицу времени, на несколько порядков величины превышает интенсивность пучка в лазерном методе.

На рисунке 10 показано, как изменяется плотность электронов в процессе эволюции рассматриваемого потока плазмы в его центре. Плазма, вытекающая из плазмotronа, является равновесной, т.е. плотность и температура электронов связаны формулой Саха, отвечающей ионизационному равновесию. Далее, по мере уменьшения температуры плазмы, плотность электронов резко падает. В конечном итоге это приводит к нарушению ионизационного равновесия, когда тройная рекомбинация электронов и ионов, отвечающая за поддержание равновесия, не успевает восстанавливать падающую равновесную плотность электронов, и тогда текущая плотность электронов превышает равновесную. Резкое уменьшение плотности электронов в центральной части потока происходит после образования кластеров в результате прилипания к ним электронов и ионов. В последующем, пока температура плазмы не мала, плотность электронов может поддерживаться за счет процесса термоэмиссии электронов с поверхности металлических кластеров. При низких температурах плазмы плотность электронов в ней становится малой и определяется приходом электронов и ионов из соседних областей потока, причем далее эти электроны и ионы прилипают к кластерам. Как видно, эволюция рассматри-

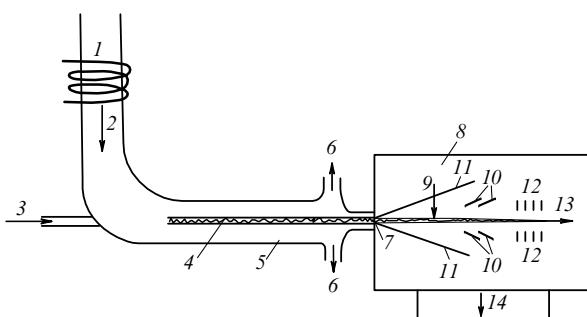


Рис. 9. Схема генератора кластеров, в которой используется поток плазмы в послесвечении дугового разряда: 1 — генератор плазмы (плазмotron), 2 — поток плазмы, 3 — введение легкого испаряемого соединения жаропрочного металла, 4 — пучок кластеров в потоке плазмы, 5 — камера для послесвечения дугового разряда, 6 — выходной поток плазмы, 7 — сопло для расширения плазмы в вакуум, 8 — вакуумная камера, 9 — электронный пучок, 10 — скиммеры, 11 — расширяющийся буферный газ, 12 — система электрических полей, 13 — кластерный пучок, 14 — насосы.

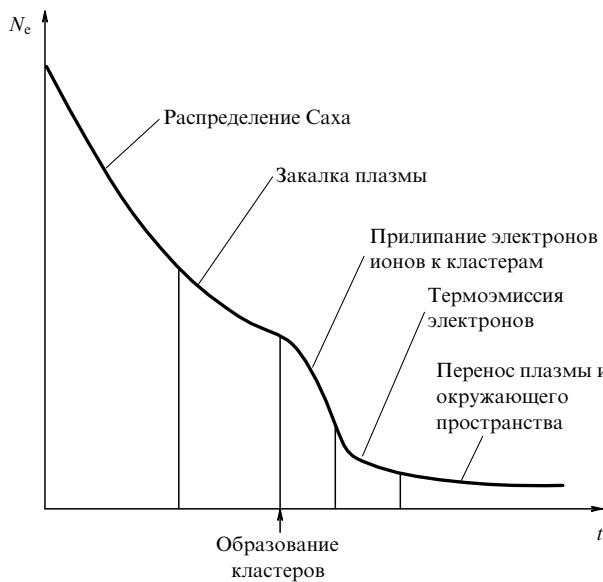


Рис. 10. Характер релаксации плазмы в процессе ее эволюции в генераторе кластеров непрерывного режима.

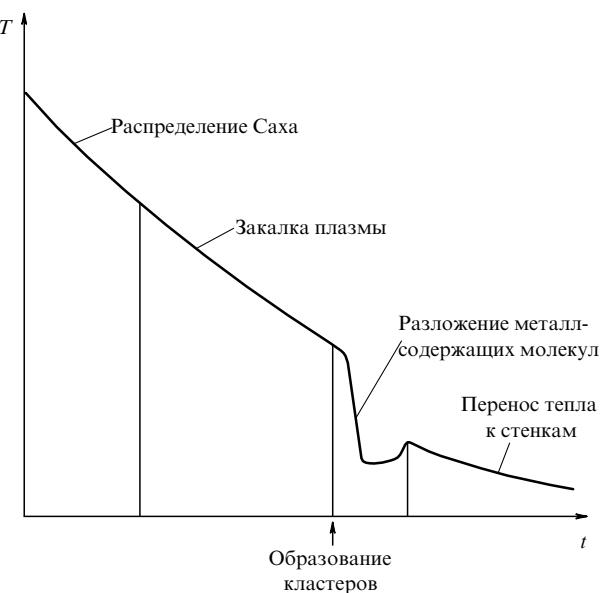


Рис. 12. Тепловой режим эволюции кластерной плазмы.

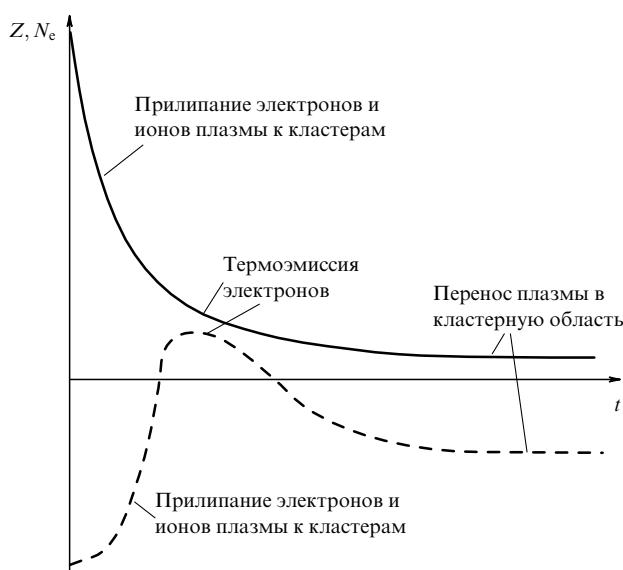


Рис. 11. Изменение плотности электронов (—) и заряда кластеров (---) в процессе эволюции кластерной плазмы в плазменном генераторе кластеров.

ваемой плазмы включает несколько стадий с разным характером баланса для заряженных частиц плазмы.

Обсудим изменение заряда кластеров в процессе эволюции плазмы (рис. 11). После образования кластеров баланс заряженных частиц в плазме определяется прилипанием к ним электронов и ионов. На этой стадии заряд кластеров отрицательный, поскольку подвижность электронов в буферном газе значительно выше, чем ионов. Когда плотность заряженных частиц в плазме становится малой и термоэмиссия электронов влияет на баланс заряженных частиц в плазме, кластеры заряжаются положительно, хотя их заряд относительно мал. На следующей стадии эволюции плазмы, когда баланс заряженных частиц определяется их приходом из соседних областей плазмы и прилипанием к кластерам, заряд кластеров снова становится отрицательным.

Рисунок 12 дает представление о характере изменения температуры центральной области плазмы в процессе ее эволюции. Когда металлсодержащие молекулы вводятся в плазму, ее температура падает, как только молекулы начинают разлагаться, поскольку энергия для этого процесса обеспечивается за счет тепловой энергии атомов буферного газа. Температура буферного газа падает до тех пор, пока перенос тепла из соседних областей плазмы, не содержащих молекулы, не уравновесит потерю тепла из-за раз渲а молекул и радикалов. Этот процесс продолжается до полного распада всех молекул, после чего температура центральной области плазмы будет расти за счет переноса тепла из соседних областей.

4.5. Импульсная генерация

интенсивных кластерных пучков в плазме

Общий характер процессов генерации кластеров в импульсном режиме плазменного метода такой же, как и в непрерывном режиме генерации кластерного пучка из плазмы [152, 153], но из-за высокой плотности связанных атомов при импульсной генерации кластеров используется другая схема. В этом случае капля, состоящая из металлсодержащих молекул, вводится в плотный буферный газ и быстро нагревается, что ведет к ее превращению в газ, разложению молекул с образованием металлических атомов и объединению металлических атомов в кластеры. После прохождения буферного газа с кластерами через сопло или отверстие атомы буферного газа откачиваются, в результате выходящий поток содержит только металлические кластеры. Откачка не затрагивает кластеры вследствие их большой массы по сравнению с массой атомов и, соответственно, большого импульса в потоке. Что касается свободных металлических атомов, мы пренебрегаем их присутствием в пучке после сопла, поскольку их равновесная плотность мала.

Общая схема импульсного генератора кластерного пучка (рис. 13) выглядит следующим образом. Капля, состоящая из металлсодержащих молекул, вводится в плотный буферный газ. Капля содержит также легкие ионизуемые присадки, так что при включении высокоча-

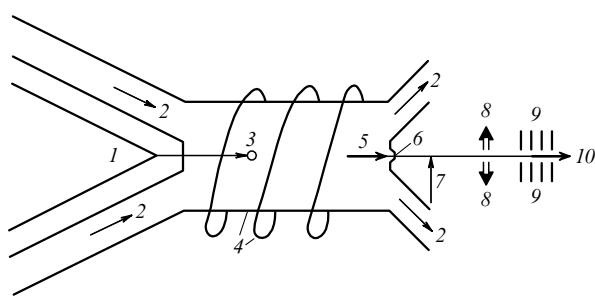


Рис. 13. Схема генерации пучка металлических кластеров в качестве мишени для облучения лазерным импульсом: 1 — источник жидкых капель, 2 — поток буферного газа, 3 — жидккая капля в потоке буферного газа, 4 — волновод и газовый разряд, 5 — поток буферного газа с металлическими кластерами, 6 — сопло или отверстие, 7 — электронный пучок, 8 — откачка, 9 — электрическая оптика, 10 — пучок заряженных кластеров.

стотного разряда его энергия в основном поглощается в области нахождения капли, где степень ионизации плазмы более высокая. Это ведет к сильному нагреванию капли и окружающей ее области до температуры в несколько тысяч градусов в течение малого времени в результате вложения небольшой энергии электромагнитного поля. В таких условиях капля испаряется, превращаясь в газ, и входящие в ее состав металлсодержащие молекулы разлагаются на атомы, а металлические атомы при условии (2.25) превращаются в кластеры, которые остаются в области нахождения металлических атомов. Все другие добавки в виде атомов и молекул распространяются по широкой области пространства. Кластеры продолжают расти в буферном газе, пока этот буферный газ с кластерами не выпускается через сопло в вакуум. После сопла используются стандартные методы [146, 154] откачки буферного газа, зарядки кластеров электронным пучком и управления пучком заряженных кластеров электрическими полями. Конечный пучок содержит большие заряженные металлические кластеры и может быть использован как мишень для лазерного облучения при получении рентгеновского излучения. Далее мы сосредоточим внимание на процессах, сопровождающих рассматриваемый метод генерации кластеров.

Для простоты полагаем, что введенная в буферный газ капля, состоящая из металлсодержащих молекул, сохраняет сферическую форму после испарения. Буферный газ находится в волноводе, и импульсный разряд вызывает быстрое нагревание газа вокруг капли, содержащей легко ионизуемые добавки, до определенной температуры T_0 . В результате получаем газ, который с точки зрения металлсодержащих молекул характеризуется двумя температурами T_1 , T_2 [82, 41], так что превышение температуры T_1 ведет к разрыву всех связей между атомами галогена и металла, а при температуре ниже T_2 образование металлических кластеров становится термодинамически выгодным. Будем считать выполненным критерий (2.25), а время действия импульсного газового разряда малым, так что основные процессы развиваются в горячем и слабо ионизованном буферном газе после окончания газоразрядного импульса. При анализе рассматриваемых процессов будем ориентироваться на металлсодержащие соединения, параметры которых представлены в табл. 5.

Рассмотрим данную схему генерации металлических кластеров на примере, когда капля радиусом 10 мкм, состоящая из металлсодержащих молекул, параметры конденсированного состояния которых при комнатной температуре представлены в табл. 5 [40], вводится в плотный аргон под давлением 50 атм. Эта капля содержит также легко ионизуемые присадки и нагревается коротким импульсом ($\sim 10^{-6}$ с) электромагнитной волны. В результате капля, испарившись, расширяется, а аргон проникает внутрь капли. Для определенности будем считать концентрацию аргона внутри пара металлсодержащих молекул равной $c = 50\%$. В таблице 11 приведена полная масса металлических атомов M в капле и полное число атомов n_M в ней. Отметим, что вводимая в газ энергия электромагнитной волны для нагревания и разложения капли невелика. В частности, энергия, затрачиваемая на разложение рассматриваемой капли на атомы металла и галогенов, равна примерно 10^{-4} Дж, т.е. для этой цели доступны различные виды электрического разряда. Введем температуру T_2 на основании соотношения $N_{\text{sat}}(T_2) = N_m$, где N_m — полная плотность связанных металлических атомов в испаренной капле, а $N_{\text{sat}}(T)$ отвечает плотности атомов в насыщенном паре при данной температуре. В таблице 11 используется температура T_0 аргона за пределами капли, полученная на основе соотношения $N_{\text{sat}}(T_0) = 0,1N_m$, и так как температура в центре капли T_* ниже T_0 , плотность металлических атомов в насыщенном паре при этой температуре $N_{\text{sat}}(T_*)$ значительно меньше (см. табл. 11).

Тепловой баланс вокруг капли подобен тепловому балансу области с металлсодержащими молекулами, рассмотренному в разделе 3.2. Действительно, энергия для разложения металлсодержащих молекул отбирается от окружающего буферного газа, который не содержит атомов металла. Атомы галогена, образованные при разложении молекул, и их радикалы покидают область капли, а металлические атомы объединяются в этой области в кластеры, которые остаются там. Данный тепловой режим характеризуется временем

Таблица 11. Параметры образования кластеров в результате разрушения капли радиусом 10 мкм, содержащей соединение металла и находящейся в аргоне под давлением 50 атм

Молекула	MoF_6	IrF_6	WF_6	WCl_6
r , мкм	45	48	46	40
M , 10^{-9} г	4,9	16	8,9	6,8
n_M , 10^{13}	3,1	5,0	2,9	2,2
T_2 , 10^3 К	5,9	5,7	7,3	7,3
T_0 , 10^3 К	5,0	4,9	6,2	6,2
T_* , 10^3 К	4,3	2,8	5,2	4,4
N_m , 10^{19} см $^{-3}$	4,2	6,6	3,5	4,2
$N_{\text{sat}}(T_*)$, 10^{17} см $^{-3}$	0,05	5×10^{-4}	1	0,05
τ_{eq} , 10^{-6} с	0,3	0,8	0,3	0,3
τ_0 , 10^{-6} с	15	4	10	2
\bar{n} , 10^5	10	2	4	0,6
n_M/\bar{n} , 10^7	3	26	8	35
Δx , мкм	1	1	1	1

установления

$$\tau_{\text{eq}} = \frac{r^2}{3\chi(T_*)},$$

где χ — коэффициент температуропроводности аргона, значения которого взяты из [155, 156], как и значения коэффициента диффузии для атомов галогена (они моделируются атомами инертного газа) в аргоне. Образующиеся атомы галогена быстро покидают область капли, и поэтому обратный процесс их прилипания к радикалам несуществен. Полное время превращения металлсодержащих молекул в металлические кластеры, которое происходит в основном благодаря разрушению молекул и их радикалов, описывается формулой (3.21)

$$\tau_0 = \frac{1}{v_d(T_*)},$$

где $v_d(T_*)$ — скорость разрушения молекул и их радикалов при столкновениях с атомами аргона. При этих условиях рост кластеров определяется процессом коагуляции, и среднее число атомов в кластере \bar{n} через время t дается формулой (2.20):

$$\bar{n} = 3,5(k_0 N_m t)^{1/2}, \quad (4.14)$$

где N_m — полная плотность связанных металлических атомов, k_0 — приведенная константа скорости столкновения кластеров (см. формулу (2.8) и табл. 1). Чем больше время нахождения металлических кластеров в буферном газе, тем больше их размер. В таблице 11 приведены минимальные значения среднего размера кластера $\bar{n}(\tau_0)$, когда время нахождения кластеров в аргоне совпадает с полным временем распада металлсодержащих молекул. В действительности средний размер кластеров больше. Отношение n_M/\bar{n} представляет собой максимальное полное число кластеров, образующихся из капли при рассматриваемых условиях.

Разложение металлсодержащих молекул с образованием атомов галогена ведет к повышению давления в области испаренной капли, тогда как объединение металлических кластеров и радикалов сопровождается его понижением. Мы рассматриваем мягкий режим этих процессов, когда атомы буферного газа проникают в кластерную область, компенсируя изменения давления. Кроме того, при анализе протекающих процессов мы считали, что объем кластерной области не меняется при ее эволюции, а концентрация атомов буферного газа и атомов металла в кластерной области на первой стадии ее эволюции принималась равной 50 %.

В результате рассматриваемых процессов образуемые атомы галогена распространяются по всему пространству в результате диффузии в аргоне. Оценим среднее смещение металлических кластеров в результате диффузии по формуле

$$\Delta x^2 = 2 \int D dt, \quad (4.15)$$

причем коэффициент диффузии D для больших кластеров в буферном газе дается формулой (2.28), а его значения приведены в табл. 4. Используя зависимость коэффициента диффузии (2.29) от размера кластера $D = D_0/n^{2/3}$ и основываясь на формуле (4.14) для текущего размера кластера n , находим для характерного смещения металлических кластеров Δx в результате их

диффузии в буферном газе

$$\Delta x^2 = \frac{3,7 D_0 n^{1/6}}{k_0 N_0}, \quad (4.16)$$

где N_0 — плотность атомов буферного газа. Отметим, что основной вклад в смещение Δx дают кластеры больших размеров, так что формула (4.14) справедлива, и этот факт использован при выводе формулы (4.16). Приведенные в табл. 11 значения величины Δx для рассматриваемых режимов подтверждают, что диффузия кластеров несущественна.

Таким образом, рассматриваемый метод генерации металлических кластеров из плазмы позволяет генерировать интенсивные импульсные кластерные пучки. Плотность связанных атомов в кластерных пучках, достигаемая в импульсном режиме плазменного метода, на два порядка выше, чем в случае непрерывного режима плазменного метода (ср. табл. 5 и 12), и сравнима с получаемой в интенсивных пучках газовых и ван-дер-ваальсовых кластеров. Однако в интенсивных пучках кластеров, состоящих из газовых атомов или молекул, обычно присутствуют также свободные атомы или молекулы, которые находятся в равновесии с кластерами и могут влиять на последующие процессы при применении этих кластерных пучков. В предварительно откаченных пучках металлических кластеров свободные атомы практически отсутствуют.

4.6. Кластерные пучки для переноса металла

Проведенный анализ показывает проблематичность генерации кластерных пучков металла при расширении металлического пара через сопло в вакуум или разреженный буферный газ, если пар предварительно накапливается в специальной камере. Причина этого связана с относительно низким давлением насыщенного пара для большинства металлов при температуре плавления, а равновесная плотность металлических атомов в камере не превышает плотность, соответствующую давлению насыщенного пара, поскольку избыток атомов будет прилипать к горячей поверхности. Очевидно, горячая поверхность металла теряет свою устойчивость при температуре плавления, так что давление металлического пара в пространстве вблизи металлической поверхности ограничено давлением насыщенного пара при температуре плавления. Такого давления обычно недостаточно для превращения металлического пара в кластерный пучок из-за малого времени расширения пара, поэтому стандартная схема генерации кластерных пучков при расширении пара, проходящего через сопло, не подходит для большинства металлов.

Эта трудность может быть преодолена, если использовать неравновесные условия вблизи металлической поверхности. Простейший способ может быть реализован при прохождении потока холодного буферного газа недалеко от поверхности. Тогда равновесие между образующимися кластерами и металлической поверхностью отсутствует и часть испаряемых атомов прилипает к кластерам в холодной области, что обеспечивает конверсию атомов в кластеры, которые захватываются потоком буферного газа.

Проблема генерации интенсивных кластерных пучков металла представляет интерес в первую очередь для переноса металла. Действительно, основные примене-

ния кластерных пучков связаны с напылением кластеров на мишень с образованием тонких металлических пленок, а также с созданием новых материалов с кластерами, внедренными в однородную мишень; при этом осуществляется перенос металла от одного объекта к другому в виде кластерного пучка. Так как кластеры не находятся в равновесии с источником металлических атомов, плотность связанных атомов в кластерном пучке не ограничена равновесными условиями, которые существуют для атомных пучков. Поэтому кластерные пучки более удобны для переноса металла по сравнению с атомными пучками.

Рассмотрим проблему переноса металла в виде кластеров, образованных из испаренных атомов, для простой геометрии, в которой горячая металлическая поверхность и охлаждаемая поверхность являются параллельными плоскостями, между которыми протекает плотный буферный газ. Считаем, что тепловой баланс в пространстве между плоскостями осуществляется за счет теплопроводности буферного газа. Тогда

$$q = -\kappa \frac{dT}{dx} = \text{const}, \quad (4.17)$$

где q — поток тепла между плоскостями, κ — коэффициент теплопроводности буферного газа, T — температура, x — расстояние от металлической поверхности. Для простоты предполагаем, что процесс прилипания свободных атомов к кластерам не вносит вклада в тепловой баланс буферного газа. Тогда, если кластеры с характерным размером n (число атомов кластера) находятся в равновесии с металлическими атомами в области буферного газа с температурой T , равновесная плотность атомов в кластерной области

$$N_m^{\text{eq}} = N_{\text{sat}}(T) \exp\left(-\frac{2A}{3n^{1/3}T}\right), \quad (4.18)$$

где $N_{\text{sat}}(T)$ — плотность атомов при давлении насыщенного пара для температуры T кластерной области, A — удельная поверхностная энергия кластера. Таким образом, скорость образования и роста кластеров определяется плотностью атомов $N_{\text{sat}}(T)$ при давлении насыщенного пара; значения этой величины при температуре плавления металла приведены в табл. 1. Кроме того, на рис. 14 приводятся параметры формулы (2.10) для давления насыщенного пара металлов в жидком состоянии вместе с температурами плавления и кипения этих металлов, а также удельной поверхностной энергией жидких кластеров A при температуре плавления, определенной согласно формуле (2.4).

Исследуем динамику роста кластеров, основываясь на схеме (2.15) образования и роста кластеров. Атомы, испаряющиеся с горячей металлической поверхности, распространяются в пространство в форме волны, и в отсутствии нуклеации их плотность составляет $N_{\text{sat}}(T)$ в области, достижимой волной, где $N_{\text{sat}}(T)$ отвечает давлению насыщенного пара при температуре поверхности T . Температура поверхности считается равной температуре плавления металла T_m . Согласно формуле (2.18) время конверсии металлического пара в кластеры

$$\tau = \frac{(54G)^{1/4}}{k_0 N_m}.$$

За это время атомы смешаются на расстояние

$$l \approx \sqrt{2D\tau},$$

где D — коэффициент диффузии металлических атомов в буферном газе. Выбрав схему (2.15) для процесса нуклеации, мы пренебрегаем испарением кластеров, так что нуклеация происходит в холодной области, расположенной не очень близко к поверхности. Для определенности введем характерное расстояние от поверхности l_0 , на котором равновесная плотность металлических атомов мала по сравнению с плотностью атомов $N_m = N_{\text{sat}}(T_m)$, соответствующей давлению насыщенного пара при температуре плавления:

$$l_0 \approx \frac{2T_m^2}{\varepsilon}, \quad \varepsilon = \varepsilon_0 - \frac{2A}{3n^{1/3}T_m}. \quad (4.19)$$

Критерий

$$l \gg l_0$$

выполняется, если нуклеация происходит в холодной области. Очевидно, оптимальное давление буферного газа отвечает соотношению

$$l \approx l_0, \quad (4.20)$$

что обеспечивает максимальный коэффициент конверсии испаряемых атомов в кластеры.

Таблица 12 содержит параметры рассматриваемого процесса в случае, когда температура горячей поверхности совпадает с температурой плавления металла. Аргон берется как буферный газ при давлении p , соответствующем соотношению (4.20) (коэффициент диффузии металлических атомов в буферном газе обратно пропорционален давлению буферного газа, так же как параметр G в соответствии с формулой (2.16)). Тогда градиент температуры берется как T_m/L , где T_m — температура плавления металла, L — расстояние между горячей и холодной поверхностями, $L = 1$ см. Диффузионный поток атомов в буферном газе от металлической поверхности

$$j_{\text{dif}} \approx D \frac{N_m}{l_0}, \quad (4.21)$$

тогда как поток испаряемых атомов около поверхности

$$j_{\text{ev}} = \sqrt{\frac{T_m}{2\pi m}} N_{\text{sat}}(T_m),$$

где m — масса атомов. Именно диффузионный поток свободных атомов определяет скорость роста кластеров. Часть первоначально испаренных атомов, которые далее прилипают к кластерам, составляет

$$\xi = \frac{j_{\text{dif}}}{j_{\text{ev}}} = \frac{D N_m}{\sqrt{2\pi m} N_{\text{sat}}(T_m)}. \quad (4.22)$$

Рассматриваемые потоки металлических атомов, а также коэффициент конверсии атомов в кластеры приведены в табл. 12.

При рассматриваемом тепловом режиме процесс нуклеации дает малый вклад в тепловой баланс буферного газа, и этот критерий имеет вид

$$\kappa \frac{dT}{dx} \gg D \frac{N_m}{l_0} \varepsilon_0.$$

Период	Группа							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
2	454; 1615 ³ Li Литий	1,61 0,99 1,3	1560; 2744 ⁴ Be Бериллий	3,12 1,4 23				
3	371; 1156 ¹¹ Na Натрий	1,08 0,73 0,63	923; 1363 ¹² Mg Магний	1,44 1,4 1,1	3,09 2,0 11	933; 2730 ¹³ Al Алюминий		
4	336; 1032 ¹⁹ K Калий	0,91 0,62 0,37	1115; 1757 ²⁰ Ca Кальций	1,67 1,4 0,72	1814; 3103 ²¹ Sc Скандий	3,57 8	1941; 3560 ²² Ti Титан	4,89 3,2 300
	3,40 2,2 15	1358; 2835 ²⁹ Cu Медь	1,22 1,5 1,6	693; 1180 ³⁰ Zn Цинк	2,76 1,5 2,0	303; 2680 ³¹ Ga Галлий		
5	312; 961 ³⁷ Rb Рубидий	0,82 0,54 0,28	1050; 1655 ³⁸ Sr Стронций	1,5 1,3 0,32	1795; 3618 ³⁹ Y Иттрий	4,0 4 4	2128; 4650 ⁴⁰ Zr Цирконий	6,12 3,8 52
	2,87 2,0 15	1235; 2435 ⁴⁷ Ag Серебро	1,06 1,4 1,4	594; 1040 ⁴⁸ Cd Кадмий	2,38 1,5 0,17	430; 2353 ⁴⁹ In Индий	3,10 1,6 0,24	505; 2875 ⁵⁰ Sn Олово
6	301; 944 ⁵⁵ Cs Цезий	0,78 0,51 0,24	1000; 1913 ⁵⁶ Ba Барий	1,71 1,4 0,17	1191; 3737 ⁵⁷ La Лантан	4,34 8 8	2510; 4876 ⁵⁸ Hf Гафний	5,95 14
	3,65 2,5 12	1337; 3129 ⁷⁹ Au Золото	0,62 1,23 7,7	334; 630 ⁸⁰ Hg Ртуть	1,78 1,3 2,0	577; 1746 ⁸¹ Tl Таллий	1,95 1,4 1,0	600; 2022 ⁸² Pb Свинец
7	300; 900 ⁸⁷ Fr Франций	0,7 0,1	970; 1800 ⁸⁸ Ra Радий	1,4 0,1	1320; 3470 ⁸⁹ Ac Актиний	4,1 9		

Символ
Атомный номер
Элемент

Температуры плавления и кипения, К
 ϵ_0 , эВ
 A , эВ
 $p_0, 10^5$ атм

Актиниды

2023; 5061 ⁹⁰ Th Торий	5,6 5	1845 ⁹¹ Pa Протактиний	6,5	1408; 4404 ⁹² U Уран	4,95 3,8 5	917 ⁹³ Np Нептуний	4,63	913; 3500 ⁹⁴ Pu Плутоний	3,5 1	1450; 2600 ⁹⁵ Am Америций	2,8 3
--	----------	--	-----	--	------------------	--	------	--	----------	---	----------

Таблица 12. Параметры потоков металла с горячей поверхности в буферном газе

Металл	l_0 , мм	p_0 , атм	$G(T_m)$	D , $\text{см}^2 \text{с}^{-1}$	j_{dif} , $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$	j_{dif} , $\text{мкг см}^{-2} \text{с}^{-1}$	j_{ev} , $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$	ξ , %	c_m
Ti	0,7	10	210	0,45	$1,5 \times 10^{14}$	0,012	$9,3 \times 10^{17}$	0,03	$6,1 \times 10^{-7}$
V	0,8	3,7	570	1,5	$1,6 \times 10^{15}$	0,14	$2,0 \times 10^{18}$	0,08	$6,8 \times 10^{-6}$
Cr	1,1	0,037	49000	150	$2,3 \times 10^{19}$	2000	$1,3 \times 10^{22}$	0,18	0,14
Fe	0,9	2,1	670	1,9	$2,0 \times 10^{15}$	0,18	$2,0 \times 10^{18}$	0,10	$1,2 \times 10^{-5}$
Co	1,3	6,0	420	1,3	$2,9 \times 10^{14}$	0,028	$7,0 \times 10^{17}$	0,04	$1,8 \times 10^{-6}$
Ni	0,81	50	24	0,072	$2,4 \times 10^{12}$	$2,3 \times 10^{-4}$	$5,3 \times 10^{16}$	0,004	$1,3 \times 10^{-8}$
Cu	0,77	50	17	0,046	$1,3 \times 10^{12}$	$1,4 \times 10^{-4}$	$3,2 \times 10^{16}$	0,004	$7,0 \times 10^{-9}$
Nb	0,69	86	30	0,085	$3,9 \times 10^{12}$	$6,0 \times 10^{-4}$	$6,3 \times 10^{16}$	0,007	$1,4 \times 10^{-8}$
Mo	0,87	20	120	0,39	$6,7 \times 10^{14}$	0,11	$3,0 \times 10^{18}$	0,022	$3,0 \times 10^{-6}$
Rh	1,2	0,12	22000	79	$4,3 \times 10^{18}$	730	$1,3 \times 10^{20}$	3,3	0,023
Pd	1,0	1,3	920	2,8	$5,1 \times 10^{15}$	0,90	$2,7 \times 10^{18}$	1,4	$3,4 \times 10^{-5}$
Ag	0,85	6,0	120	0,3	$6,0 \times 10^{13}$	0,011	$2,1 \times 10^{17}$	9,5	$2,9 \times 10^{-6}$

Вводя концентрацию металлических атомов вблизи горячей поверхности $c_m = N_m/N_a$, перепишем этот критерий в виде

$$c_m \ll c_0 = \frac{l_0}{\varepsilon_0} \frac{dT}{dx} \frac{\kappa}{DN_a}. \quad (4.23)$$

Принимая, как и раньше, $dT/dx = T_m/L$, где $L = 1$ см, получим $c_0 \sim 1$ в этой формуле, тогда как концентрация свободных металлических атомов в буферном газе c_m на несколько порядков величины меньше (см. табл. 12). Поэтому критерий (4.23) выполняется, и тепловой баланс буферного газа определяется его теплопроводностью; при этом характерный тепловой поток составляет ~ 100 Вт см^{-2} для случаев, рассмотренных в табл. 12.

Итак, образование кластеров в холодной области вблизи горячей металлической поверхности происходит следующим образом. Испаряемые атомы достигают холодной области, где возможно образование кластеров, причем сначала кластеры образуются на расстоянии l_0 от поверхности, где равновесная плотность атомов вблизи кластеров дается формулой (4.18). Градиент температуры в направлении от горячей поверхности создает градиент равновесной плотности свободных металлических атомов, что вызывает диффузионный поток атомов от горячей поверхности в случае равновесия между ними и кластерами. Кластеры образуются и растут в узкой области, и в соответствии с формулой (4.18) расширение этой области по мере прилипания атомов к кластерам происходит медленно при прохождении буферного газа с захваченными кластерами между холодной и горячей поверхностями. Далее, скорости образования кластеров резко различаются для разных металлов (см. табл. 12). Эта скорость может быть существенно увеличена при использовании для испарения жидкой металлической поверхности.

5. Процессы при генерации кластерных пучков

5.1. Особенности нуклеации при расширении газа после сопла

Анализируя характер нуклеации для расширяющегося газа, мы считали температуру газа в процессе нуклеации постоянной, тем самым пренебрегали тепловыми процессами. Теперь мы рассмотрим влияние тепловых процессов на характер нуклеации, которое может быть существенным в чистых газах и парах. Действительно,

приходящаяся на один атом энергия связи в кластере значительно превышает тепловую энергию свободного атома, так что тепловой эффект нуклеации вносит существенный вклад в тепловой баланс конденсируемого газа. Для анализа этого эффекта рассмотрим смесь буферного газа и конденсируемой добавки, характеризуя ее концентрацией c атомов примеси по отношению к числу атомов буферного газа в рассматриваемом объеме. Для простоты будем считать удельную энергию связи атомов в кластере ε_0 (формула (2.4)) не зависящей от его размера, т.е. пренебрежем поверхностной энергией кластера. Выделив пробный объем расширяющегося газа, содержащий заданное число g атомов, и полагая, что свободное расширение газа в вакуум после прохождения сопла является адиабатическим процессом, применим второй закон термодинамики к рассматриваемому объему газа в виде

$$dE = dQ + p dV = 0, \quad (5.1)$$

где E — полная энергия атомов в этом объеме, Q — тепловая энергия атомов в нем, p — давление газа. Соответственно, изменение тепловой энергии газа

$$dQ = \frac{3}{2} g dT - \sum_k E_k dn_k = \frac{3}{2} g dT - g \varepsilon_0 dc, \quad (5.2)$$

где dT — изменение температуры, g — полное число атомов в заданном объеме, n_k — число кластеров, состоящих из k атомов и находящихся в данном объеме, E_k — полная энергия связи в кластере, содержащем k атомов ($E_k = \varepsilon_0 k$ согласно формуле (2.4), если мы пренебрегаем поверхностной энергией кластера).

Если считать расширяющийся газ идеальным, то уравнение состояния газа записывается как $p = NT$, где N — плотность атомов газа, и, поскольку полное число атомов в объеме равно $g = NV$, имеем $p dV = -g T dN/N$. При этом уравнение адиабатического процесса (5.1) $dE = 0$ принимает вид

$$-\frac{dN}{N} + \frac{3}{2} \frac{dT}{T} - \frac{\varepsilon_0}{T} dc = 0 \quad (5.3)$$

и не зависит от размера рассматриваемого объема. На основе этого уравнения можно проанализировать два предельных режима для теплового баланса расширяющегося газа. При высоких температурах можно пренебречь процессами нуклеации, так что текущие температура T и плотность атомов N расширяющегося газа связаны с начальными значениями этих величин T_0 , N_0

адиабатическим законом расширения газа [45, 145]:

$$\frac{N}{N_0} = \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2}. \quad (5.4)$$

Другой предельный случай реализуется при низких температурах, когда скорость нуклеации велика. Используя значения параметров T_* , N_* в начале нуклеации и считая $T_* = \text{const}$ в процессе нуклеации, из уравнения (5.3) получим

$$c = \frac{T_*}{\varepsilon_0} \ln \frac{N_*}{N_f}, \quad (5.5)$$

где c — концентрация связанных атомов, N_f — плотность свободных атомов в конце процесса нуклеации. Эту формулу можно представить также в виде [68, 41]

$$c = \frac{T_*}{\varepsilon_0} \ln n. \quad (5.6)$$

Здесь n — характерное число атомов в кластере в конце процесса нуклеации с участием свободных атомов, которое составляет ~ 10 для типичных условий расширения газа после сопла. В частности, в случае генерации кластеров ксенона, выбирая температуру нуклеации $T_* = 150$ К, имеем ($\varepsilon_0 = 158$ мэВ) согласно формуле (5.6) $c \approx 20\%$. Таким образом, только часть расширяющегося чистого газа или пара может быть превращена в кластеры в случае его расширения при адиабатических условиях. Это определяется тепловым балансом для расширяющегося газа, и реально часть связанных атомов в чистом расширяющемся газе составляет $\sim 10-20\%$ [41, 68]. Данный результат обусловлен малостью тепловой энергии свободных атомов по сравнению с энергией связи атомов в кластере, и поскольку энергия, выделяемая при образовании кластеров, остается в газе, отсюда следует, что число связанных атомов в конце процесса заметно меньше числа свободных атомов.

Конечно, можно отказаться от адиабатических условий расширения, используя специальные длинные сопла. В этом случае из-за взаимодействия со стенками сопла тепловая энергия газа переходит к стенкам, что увеличит коэффициент преобразования атомов в кластеры. Однако при низкой температуре стенок сопла атомы могут прилипать к ним, тем самым усложняя процесс расширения газа.

Рассмотрим пример, когда тепловыделение при образовании связей между атомами тормозит процесс нуклеации, основываясь на результатах эксперимента [157], в котором изучалась эволюция медного пара при начальной температуре $T_0 = 2500$ К, начальном давлении пара $p_0 = 100$ торр и диаметре сопла $d = 0,625$ мм. В конце процесса лишь малая часть атомов превращалась в молекулы с колебательной и вращательной температурой димеров, равных соответственно $T_{\text{vib}} = 950 \pm 100$ К, $T_{\text{rot}} = 800 \pm 50$ К, а многоатомные молекулы или кластеры в этом эксперименте не наблюдались. В данном случае имеем, что начальное давление медных паров близко к давлению насыщенного пара при начальной температуре, т.е. процесс нуклеации стартует с начальной температуры. При начальных параметрах имеем $d/u = 0,4$ мкс (u — скорость звука, т.е. скорость формируемого пучка) и характерное время расширения с учетом малого угла пучка примерно на порядок величины превышает указанное значение. Типичное время

Таблица 13. Концентрация свободных атомов ксенона (в %) в пучке кластеров ксенона при указанной температуре и давлении, которое устанавливается при полном испарении атомов кластеров. В кластерном пучке поддерживается равновесие между свободными и связанными атомами, а средний размер образующихся кластеров равен $n = 10^4$ или $n = 10^6$ (результаты даны в скобках)

p , атм	T, К			
	120	150	180	210
1	1,5 (1,2)	30 (25)	100 (100)	100 (100)
3	0,5 (0,4)	10 (8,3)	90 (77)	100 (100)
10	0,15 (0,12)	3,0 (2,5)	27 (23)	90 (79)
30	0,05 (0,04)	1,0 (0,83)	9,0 (7,7)	30 (26)

превращения атомов в двухатомные молекулы при этих условиях равно $(KN^2)^{-1} = 600$ мкс. Как видно, несмотря на высокую плотность медного пара в эксперименте [157], создаваемого лазерной абляцией, эта плотность недостаточна для образования кластеров из-за малого времени расширения после сопла. Данный пример показывает, что для генерации кластеров методом расширения пара после прохождения сопла требуются высокие плотности пара, которые могут быть достигнуты при добавлении плотного буферного газа.

Еще одна особенность процесса нуклеации относится к генерации газовых кластеров или так называемых ван-дер-ваальсовых кластеров, связь в которых поддерживается за счет слабого ван-дер-ваальсова взаимодействия. Пусть эти кластеры получены путем расширения газа в вакуум после прохождения через сопло, и далее все свободные атомы удаляются из пучка в результате откачки. Тогда в пучке кластеров отсутствуют свободные атомы, однако поскольку связь между атомами в кластере невелика, они испаряются с поверхности кластера до тех пор, пока не устанавливается равновесие между свободными и связанными атомами. Доля свободных атомов в условиях этого равновесия при реальных условиях может быть заметной.

Для демонстрации такой особенности кластерных пучков газовых атомов и молекул в табл. 13 приведены концентрации атомов пучка, свободных и находящихся в термодинамическом равновесии с кластерами, полученные при разных температурах, разном начальном давлении кластеров (т.е. давлении при данной температуре в случае полного испарения кластеров) и для двух размеров образующихся кластеров ($n = 10^4$ и $n = 10^6$). Эти данные отвечают равенству потоков прилипающих атомов к кластеру и испаряемых атомов с поверхности кластера в соответствии с [158]. Поскольку тройная точка ксенона соответствует температуре 161,4 К, рассматриваемые кластеры могут быть как в твердом, так и в жидким состояниях. Отметим, что данные табл. 13 относятся к пучку кластеров после сопла, когда все свободные атомы откачаны, и далее атомы испаряются с поверхности кластеров до установления равновесия между свободными и связанными атомами.

5.2. Характер образования атомов при генерации кластеров

Первой стадией процесса нуклеации, когда кластеры образуются из конденсированной фазы, является получение свободных атомов, так что эффективность и интенсивность этого процесса характеризует процесс генерации кластеров. В частности, на рис. 4 представлены различные механизмы образования металличес-

ских атомов при возбуждении металлической поверхности. Далее мы рассмотрим разные механизмы образования металлических атомов, характеризуя их эффективность энергией, затрачиваемой на получение одного атома, которую мы называем также энергетической ценой атома.

В случае легко испаряемых атомов оптимальный метод получения металлических атомов связан с нагреванием этих металлов в специальной печи. Оптимальный метод для жаропрочных металлов зависит от конкретных условий и требований. В частности, ранее (см. раздел 4.2) мы исследовали лазерный метод создания пучка атомов, и одна из проблем этого метода была избежать взаимодействия образованного пучка атомов или кластеров с падающим лазерным пучком. Если этого достигнуть за счет импульсного режима лазерного пучка или удалением образующегося атомного пучка потоком буферного газа, эффективность данного метода может стать достаточно высокой, хотя скорость образующихся атомов весьма ограничена. Наряду с этим могут возникнуть дополнительные проблемы, одну из которых мы рассмотрим. Если поверхность сильно нагрета, ее излучение может стать заметным, и оно резко возрастает с увеличением температуры. В частности, в случае поверхности вольфрама этот канал потери энергии становится определяющим в области температур, которая используется для генерации атомов. Тогда энергетическая цена атома

$$\varepsilon = \frac{p}{j}, \quad (5.7)$$

где p — мощность излучения, приходящаяся на единицу поверхности, j — поток испаряющихся атомов. Используя соответствующие данные [40], получим для энергетической цены атома вольфрама при его испарении с нагретой поверхности: $\varepsilon = 270$ кэВ при $T = 3000$ К, $\varepsilon = 28$ кэВ при $T = 3300$ К и $\varepsilon = 4,2$ кэВ при $T = 3600$ К, причем температура плавления вольфрама равна 3660 К. Энергия связи для одного атома вольфрама при этих температурах согласно данным табл. 1 равна 8,6 эВ. Как видно, метод получения атомов вольфрама при испарении с нагретой поверхности вольфрама характеризуется низкой эффективностью (или высокой энергетической ценой атома). Резкая температурная зависимость энергетической цены атома определяется экспоненциальной зависимостью от температуры потока испаряемых атомов. Для материалов с низкой температурой испарения и соответственно с высоким давлением насыщенных паров процесс испарения при нагревании поверхности может обеспечить высокую эффективность образования атомов.

В случае лазерного испарения атомов эффективность процесса образования атомов гораздо выше вследствие более высокой температуры облучаемой поверхности, что ведет к другому режиму теплового баланса (формула (4.3)). В этом отношении газоразрядные методы получения атомов в результате распыления катода под действием на него тока могут оказаться достаточно эффективными в силу прямого характера этого процесса. Один из эффективных методов генерации атомов в буферном газе при распылении катода газоразрядным током — магнетронный разряд, обладающий высокой эффективностью распыления катода, и поэтому этот метод был использован для получения кластерных

пучков Ag, Al, Co, Cu, Fe, Mg, Mo, Si, Ti и TiN со средним числом атомов в кластере в интервале 500–10000 [159–161, 94]. Образуемые кластеры ускоряются во внешнем электрическом поле, что позволяет достичь энергии 0,1–10 эВ атом⁻¹. Таким образом, опыт генерации кластерных пучков из конденсированной фазы материала показывает, что в этом случае для получения газа атомов могут быть использованы разные методы.

Отметим особенность газоразрядного метода генерации кластеров, в котором первой стадией является образование атомов в результате распыления электродов и их последующее объединение в кластеры. В ряде случаев газовый разряд может поддерживаться при низких давлениях газа, тогда как превращение атомов в кластеры эффективно происходит при высоких давлениях, и это противоречие можно разрешить, разделив области генерации атомов и кластеров. В частности, в рассмотренной выше магнетронной технике для генерации кластеров [161, 94] используется аргон под давлением 10–100 Па, тогда как давление газа в магнетронном разряде обычно не превышает 1 Па.

Для превращения атомного пара в пучок кластеров применяется стандартный метод, когда атомный газ расширяется после прохождения сопла или отверстия в вакуум или буферный газ низкого давления. Например, при использовании лазерного метода генерации кластеров [119–124], когда атомный пучок формируется при облучении металлической проволоки лазерным пучком, эти атомы захватываются потоком холодного буферного газа, и затем образуемые кластеры и атомы проходят через сопло. После сопла кластеры заряжаются электронным пучком, и буферный газ откачивается, как это показано на рис. 8. Только тогда заряженные кластеры остаются в потоке, и этот пучок заряженных кластеров управляемся электрическими полями в соответствии со схемой на рис. 8.

Наряду с эффективностью образования атомного металлического пара из конденсированной фазы, важной характеристикой этого процесса является интенсивность образуемого пучка кластеров. Верхний предел для интенсивности потока атомов металла может быть установлен следующим образом. Очевидно, что для устойчивости процесса необходимо, чтобы температура поверхности не превышала температуру плавления T_m металла и, соответственно, плотность атомов не превышала плотность, соответствующую плотности атомов в насыщенном паре при температуре плавления $N_{\text{sat}}(T_m)$. Действительно, если плотность атомов в пространстве превышает эту величину, избыток атомов прилипает к поверхности. Если пар проходит через сопло, скорость его расширения в вакуум

$$v = \sqrt{\frac{c_p T_b}{m}} = \sqrt{\frac{5T_b}{2m}}, \quad (5.8)$$

где m — масса атома, $c_p = 5/2$ — приходящаяся на один атом теплоемкость одноатомного газа при постоянном давлении. Это ведет к следующему потоку атомов при адиабатическом характере вытекания газа через сопло или отверстие:

$$j = N_{\text{sat}}(T_m) \sqrt{\frac{5T_m}{2m}}. \quad (5.9)$$

При оптимальных условиях атомы объединяются в кластеры в процессе их роста, и, следовательно, фор-

Таблица 14. Параметры жидких кластеров

Элемент	T_m , К	ρ , г см $^{-3}$	ε_0 , эВ	$N_{\text{sat}}(T_m)$, 10 13 см $^{-3}$	J_{max} , мг см $^{-2}$ с $^{-1}$	dI/dt , мкм с $^{-1}$
Ti	1941	4,5	4,89	0,64	0,03	0,06
V	2183	6,0	4,9	8,4	0,4	0,7
Fe	1812	7,87	3,83	22	1,0	1,3
Co	1768	8,86	4,10	3,7	0,18	0,2
Ni	1728	8,90	4,13	2,0	0,1	0,1
Zr	2128	6,52	6,12	0,005	3×10^{-4}	5×10^{-4}
Nb	2750	8,57	7,35	0,17	0,013	0,015
Mo	2886	10,2	6,3	7,4	0,58	0,57
Rh	2237	20,8	5,42	1,5	0,11	0,05
Pd	1828	12,0	3,67	16	1,1	0,9
Ta	3290	16,4	8,1	1,2	0,14	0,08
W	3695	19,3	8,59	10	1,3	0,66
Re	3459	20,8	7,36	8,1	1,0	0,5
Os	3100	22,5	7,94	1,0	0,12	0,05
Ir	2819	22,5	6,44	6,4	0,71	0,32
Pt	2041	21,5	5,6	0,04	0,004	0,0018
Au	1337	19,3	3,65	0,007	$5,6 \times 10^{-4}$	$2,9 \times 10^{-4}$
U	1408	19,1	4,95	$1,2 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^{-7}$	$5,7 \times 10^{-8}$

Примечание. Здесь T_m — температура плавления металла, ρ — плотность металла при комнатной температуре, параметры ε_0 , $N_{\text{sat}}(T_m)$ взяты из табл. 1, J_{max} — поток металла в кластерах согласно формуле (5.10), полученной в предположении о равновесии образуемого пара с поверхностью в этом пределе, и dI/dt — скорость напыления пленки.

мула (5.9) представляет собой максимальный поток связанных атомов, содержащихся в кластерах. Плотность атомов N_f и температура T_f после сопла равны соответственно $N_f = 0,56N$, $T_f = 0,68T$, где N , T — эти параметры в неподвижном газе перед соплом. Тогда максимальный поток массы после сопла составляет

$$J_{\text{max}} = m j_{\text{max}} = N_f \sqrt{2,5mT_f} = N_{\text{sat}}(T_m) \sqrt{mT_m}. \quad (5.10)$$

В таблице 14 значения этой величины приведены вместе с плотностью атомов в насыщенном паре при температуре плавления металла [90].

Таблица 14 содержит также значения параметров $N_{\text{sat}}(T_m)$, J_{max} для ряда металлов, полученных с использованием данных табл. 1. Величина J_{max} представляет собой максимальный поток металла или металлических атомов в кластерах, когда металлический пар перед соплом находится в равновесии с поверхностью. Например, максимальный наблюдаемый поток серебра составляет $0,8 \text{ г м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ [150], а формула (5.10) дает его максимальное значение $0,6 \text{ г м}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Однако если нарушить равновесие между неподвижным металлическим паром и металлической поверхностью, можно преодолеть этот предел. В частности, в плазменном методе генерации кластеров равновесие между образуемым атомным паром и стенками нарушено и поток металла существенно превышает предел, определяемый формулой (5.10). Поэтому для металлов с низкой плотностью насыщенных паров неравновесный способ переноса металла является предпочтительным и позволяет существенно увеличить массу металла, переносимого в единицу времени. Для этой цели удобно использовать кластерные пучки, поскольку, как только атомы вошли в состав кластеров, их равновесие со стенками нарушено.

5.3. Взрывная эмиссия как метод генерации атомов

Поскольку генерация атомов происходит эффективно при распылении электродов, а для зажигания и под-

держания разрядов этот процесс играет принципиальную роль, мы рассмотрим возможность использования катодных явлений для генерации атомов, которые далее могут быть превращены в кластеры. Мы будем ориентироваться на механизм взрывной эмиссии, который имеет место в вакуумных дугах, искрах, катодных пятнах дугового разряда и связан с эрозией катода в малых его участках, в результате чего возникает среда, обеспечивающая прохождение электрического тока в газовом разряде.

Механизм взрывной эмиссии [162–164] был предложен в шестидесятых годах Месяцем и поэтому также называется механизмом электронной эмиссии Месяца (см., например, [90]). В этом случае электрический ток разряда вблизи поверхности катода концентрируется в небольшой области; благодаря высоким плотностям электрического тока данный участок катода сильно нагревается, вызывая его испарение и разбрзгивание в окружающее пространство. Испаренное вещество далее ионизуется до электронов и ионов, которые обеспечивают протекание тока разряда. Эти процессы поддерживаются вблизи данной точки катода в течение ограниченного времени τ , по прошествии которого ток гаснет в данной точке катода и затем зажигается в соседней. Тем самым процесс прохождения тока в рассматриваемом разряде состоит из отдельных событий, когда ток проходит через данную точку катода. Каждое отдельное событие или отдельный эмиссионный центр называется эктоном [163–166]. Эктоны включают в себя определенное число испаренных атомов (как отдельных, так и в составе выплеснутых капель), и его параметры следуют из экспериментальных данных [162–166]. В то же время теоретические модели не являются самосогласованными и на основе экспериментальных данных способны объяснить только отдельные аспекты этого явления. Далее, согласно экспериментальным данным [167, 168] выплескивание жидких металлических капель с катода играет принципиальную роль для обсуждаемого явления. Ниже мы рассмотрим некоторые аспекты этого явления и обсудим его с точки зрения генерации атомов, которые могут быть использованы для получения кластеров.

Особенность взрывной эмиссии составляет высокая плотность тока, которая равна $i \sim 10^7 - 10^8 \text{ А см}^{-2}$ согласно экспериментальным данным [169–172]. Отсюда можно оценить размер катодной области Δz , в которой плазма становится униполярной благодаря ионному току. В этой области создается катодное падение $U \sim 10 \text{ В}$. Из уравнения Пуассона получается следующая связь между катодным падением и толщиной прикатодной области Δz :

$$U = 2\pi e N_i \Delta z^2, \quad (5.11)$$

где плотность ионов в прикатодной области равна $N_i = i/(ev_i)$, причем характерная скорость ионов составляет $v_i \sim 10^6 \text{ см с}^{-1}$. Взяв плотность катодного тока $i \sim 10^8 \text{ А см}^{-2}$, получим $N_i \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$, и толщина катодного слоя по порядку величины равна

$$\Delta z \sim 10^{-4} \text{ см}. \quad (5.12)$$

Эта величина должна быть меньше или сравнима с длиной свободного пробега ионов в направлении катода в области, где интенсивный поток атомов испаряется с катода, поскольку при невыполнении этого условия

Таблица 15. Параметры катодной области

Металл	$i, \text{ А см}^{-2}$	$p, 10^3 \text{ атм}$	$T, 10^3 \text{ К}$	$N_b, 10^{19} \text{ см}^{-3}$	$\lambda, 10^{-6} \text{ см}$	$i_{th}, \text{ А см}^{-2}$
Cu	10^7	1,1	4,8 (4,2)	2,0 (0,7)	3,9 (11)	$3 \times 10^4 (5 \times 10^3)$
Cu	10^8	11	6,8 (5,6)	17 (5,8)	0,46 (1,3)	$2 \times 10^6 (2 \times 10^5)$
Mo	10^7	1,4	7,9 (7,0)	1,8 (0,65)	3,6 (10)	$7 \times 10^6 (2 \times 10^6)$
Mo	10^8	14	11 (9,2)	16 (5,7)	0,42 (1,2)	$6 \times 10^7 (2 \times 10^7)$
Ag	10^7	1,5	4,1 (3,6)	2,8 (1,0)	2,6 (7,2)	$5 \times 10^5 (7 \times 10^2)$
Ag	10^8	15	5,9 (4,9)	23 (8,5)	0,31 (0,84)	$5 \times 10^5 (5 \times 10^4)$
W	10^7	1,9	10 (9,2)	3,6 (1,3)	2,0 (5,6)	$5 \times 10^7 (2 \times 10^7)$
W	10^8	19	14 (12)	30 (11)	0,23 (0,64)	$3 \times 10^8 (1 \times 10^8)$

быстрые ионы не достигают катода и ток ионов гаснет. Длина свободного пробега ионов λ определяется процессом резонансной перезарядки с участием иона и его атома: $\lambda = (N_a \sigma_{res})^{-1} \sim 10^{-7} \text{ см}$, где N_a — плотность атомов, а сечение этого процесса $\sigma_{res} \sim 10^{-14} \text{ см}^2$ [173]. Отсюда находим, что плотность атомов в прикатодной области в момент протекания тока ионов не превышает величину $N_a \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Ток ионов к катоду создает давление на катод, которое действует на его поверхность, куда ионы переносят свой импульс. Это давление равно

$$p = \frac{i}{e} v_i. \quad (5.13a)$$

Считая ионы однозарядными, находим скорость ионов v_i , полагая, что она определяется катодным падением:

$$v_i = \sqrt{\frac{2V}{m_i}}, \quad (5.13b)$$

где V — потенциал, в котором ион ускоряется до очередной перезарядки (этот потенциал меньше катодного падения U), m_i — масса иона или атома. Таблица 15 содержит значения давления ионного тока на поверхность катода, полученные в соответствии с формулой (5.13) и ранее приведенными значениями ее параметров, а также $V = 1 \text{ эВ}$.

Имеются два механизма превращения материала катода в электроны и ионы, которые создают газоразрядный ток при взрывной эмиссии. Первый механизм отвечает выплескиванию жидких капель из катода в плазму [167, 168], где эти капли распадаются на атомы, а те, в свою очередь, на электроны и ионы, которые создают ток газового разряда. При втором механизме атомы испаряются с поверхности, как и при лазерном облучении металлической поверхности (см. раздел 4.2). Рассмотрим сначала второй механизм переноса материала катода в плазму в виде атомного пучка [90]. Попадая в плазму, атомы ионизуются, и между потоком атомов с поверхности катода j и плотностью тока ионов к катоду i устанавливается следующая связь (считаем для простоты ионы однозарядными):

$$ki = ej. \quad (5.14)$$

Здесь параметр k указывает, какая часть материала катода переносится в виде атомного пучка, а плотность потока атомов с поверхности связана с ее температурой формулой (4.8). В таблице 15 приведены значения полученной отсюда температуры катода при значениях параметра $k = 0,3$ и $k = 0,1$ (значения в скобках). Отметим, что плотность атомов падает в 4 раза (формула (4.4)) вблизи поверхности, когда полумаксвелловское распределение атомов вблизи поверхности трансформи-

руется в распределение атомов в пучке. В таблице 15 приведена плотность атомов в пучке.

Таблица 15 содержит также значения длины свободного пробега λ для падающих ионов по отношению к потоку атомов, где длина свободного пробега ионов определяется формулой $\lambda = (N_b \sigma_{res})^{-1}$ (здесь N_b — плотность атомов в пучке (табл. 15), сечение резонансной перезарядки берется из [173]). Из данных табл. 15 следует, что критерий малости толщины катодного слоя по сравнению с длиной свободного пробега ионов нарушается при сильном нагревании катода из-за интенсивного потока атомов с его поверхности.

Таким образом, температура катода ограничена величиной, при которой поток испаряющихся атомов с поверхности катода запирает ионный ток. Кроме того, ограниченная температура катода лимитирует плотность тока электронов, обусловленных термоэмиссией, i_{th} , которая в соответствии с природой механизма взрывной эмиссии должна быть малой по сравнению с плотностью ионного тока. Таблица 15 содержит значения плотности тока термоэмиссии, определяемой формулой Ричардсона (см., например, [90]), и мы используем параметры этой формулы при комнатной температуре. Согласно данным табл. 15 температура катода ограничена, и испарение атомов с его поверхности дает малый вклад в перенос металла с катода в плазму.

Как следует отсюда, нагревание катода током ионов вызывает поток атомов, испаряемых с поверхности катода, который запирает ионный ток. Это ведет к неустойчивости, которая гасит ионный ток, так что он не достигает катода и прекращает эмиссию в данной точке катода. Время развития этой неустойчивости определяет время жизни эктона, т.е. время жизни эмиссионного центра в данной точке катода. Поскольку поток атомов ограничен, основным механизмом транспорта материала катода в плазму является выплескивание в нее жидкого металла под действием давления, созданного током ионов. Из-за градиента давления периферийная часть жидкого металла выдавливается из катода в плазму (рис. 15). Характерная скорость и движения жидкого металла может быть оценена из уравнения Эйлера, которое дает

$$u \sim \sqrt{\frac{p}{\rho}}, \quad (5.15)$$

где p — характерное давление ионного тока на катод, ρ — плотность жидкого металла. В частности, для параметров, приведенных в табл. 15, имеем $u \sim 10^4 \text{ см с}^{-1}$, т.е. характерное время переноса металла в плазму

$$\tau \sim \frac{\Delta z}{u} \sim 10^{-8} \text{ с}, \quad (5.16)$$

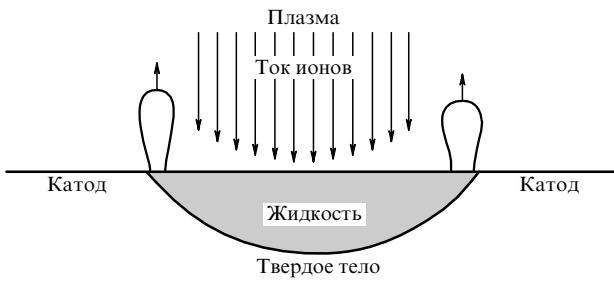


Рис. 15. Характер разбрзгивания жидких капель с катода под действием разрядного тока ионов из плазмы к катоду.

где Δz — толщина катодного слоя. Полученная оценка $\tau \sim 10^{-8}$ с находится в согласии с экспериментальными данными [162, 165, 174–176].

Наряду с указанным гидродинамическим способом выплескивания жидкого металла с поверхности катода в плазму, возможны и другие, связанные с нерегулярностью процесса нагревания катода под действием ионного тока. Действительно, быстрое нагревание катода приводит к его вскипанию, сопровождаемому образованием пузырьков внутри металла, и в результате к выбрасыванию пара за пределы катода вместе с жидкими каплями. Такой кавитационный механизм разрушения катода, который характерен для кипения быстро нагреваемых жидкостей [177] или для микровзрывов внутри твердых поверхностей [178–180] при подводе к ним большой удельной мощности, несомненно, дополняет гидродинамическую модель выплескивания жидкого металла с поверхности катода в плазму, отвечающую оценке (5.16). Взрывной характер электронной эмиссии наблюдается при исследовании начальной стадии усиления электрического поля при взрывной электронной эмиссии микроострий [181], что может отвечать кавитационному механизму эмиссии на начальной стадии процесса. При этом отметим, что учет кавитационного механизма переноса материала с поверхности катода в плазму не изменяет оценку (5.16), поскольку в ней предполагается, что выбрасываемый в плазму металл представляет собой смесь мелкодисперсных капель. Этот механизм дополнительно ограничивает эффективную температуру катода в области эмиссии (см. табл. 15).

В силу нерегулярности переноса металла с поверхности катода в плазму анализ этого процесса на основе законов гидродинамики возможен только для оценок, одна из которых дается формулой (5.16). Еще одно подтверждение тому, что испарение атомов с поверхности катода дает ограниченный вклад в перенос металла в плазму, следует из большой длины пробега атомов в плазме в силу низкой плотности плазмы, так что их возвращение на катод в виде ионов проблематично. Наоборот, жидкие капли остаются в плазме и далее превращаются в атомы, а потом в ионы и электроны. При этом кластеры и малые капли могут образовываться и расти в областях с низкой температурой, так что измерение функции распределения капель по размерам [182] не дает информации о разбрзгивании жидкого металла катода в плазму.

Таким образом, эмиссия металла катода в плазму происходит в основном за счет выдавливания жидкого металла катода в плазму в форме жидких капель, но

испарение атомов с катода, нагревшего под действием ионного тока к катоду, также дает вклад в перенос металла катода в плазму. Определим скорость эрозии катода в результате взрывной эмиссии и введем скорость эрозии как

$$\frac{dM}{dQ} = \frac{M}{\int I dt} = \frac{\gamma m}{2e}, \quad (5.17)$$

где M — масса разрушенного материала, $Q = \int I dt$ — полный заряд, I — ток разряда, m — масса атома и γ — вероятность того, что испаренный атом, который далее может ионизоваться и внести вклад в ток газового разряда, не возвращается на катод. Таблица 16 содержит экспериментальные значения [183, 166] этого параметра при невысоких токах. Отсюда находим обратную величину для среднего числа атомов на единицу заряда, которые не возвращаются на катод, значение $1/\gamma = 9 \pm 2$.

Таблица 16. Параметры катодных процессов

Металл	$dM/dQ, \text{мкг Кл}^{-1}$	γ	$1/\gamma$	$T_m, \text{К}$
Cu	39	0,12	8,5	1358
Mo	55	0,11	9,0	2886
Ag	90	0,16	6,2	1235
W	90	0,095	10,6	3695

Таким образом, перенос металла из катода в плазму является результатом выдавливания и выплескивания жидких капель с поверхности катода под действием ионного тока, если считать, что эмиссия начинается с неоднородности на поверхности катода, на которую направлен ионный ток и которая усиливается из-за нагревания этой области катода. Характерный размер неоднородности, т.е. размер эмиссионного центра r , оценивается как

$$r \sim (\chi \tau)^{1/2}, \quad (5.18)$$

если ионный ток занимает более узкую область сначала. Здесь τ — характерное время развития этого процесса или время жизни эмиссионного центра, χ — коэффициент температуропроводности катода, для которого используем оценку $\chi \sim 1 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. Очевидно, поперечный размер эмиссионного центра r порядка толщины катодного слоя Δz , и это условие $r \sim \Delta z_{\max}$ дает характерное время данного процесса

$$\tau \sim \frac{\Delta z_{\max}^2}{\chi} \sim 10^{-8} \text{ с}. \quad (5.19)$$

Данная оценка совпадает с оценкой (5.16) для переноса жидкого металла от катода к плазме. Отсюда для размера эмиссионного центра имеем $r \sim 1 \text{ мкм}$.

Проанализируем характер теплового баланса между плазмой и катодным слоем, где создается ионный ток. Плазма, расположенная над катодным слоем, характеризуется электронной температурой 1–3 эВ, которая соответствует заметной или полной ионизации плазмы. Поэтому проводимость плазмы может быть оценена по формуле Спитцера [184], когда она определяется электрон-ионным рассеянием. Считая плазму идеальной, для ее проводимости имеем [90]

$$\Sigma = \frac{N_e e^2}{m_e v_{ei}}, \quad (5.20)$$

где N_e — плотность электронов, v_{ei} — частота электрон-ионных столкновений [185]:

$$v_{ei} = \frac{2\sqrt{2\pi}}{3} \frac{N_i e^4}{T_e^{3/2} m_e^{1/2}} \left(\ln \frac{T_e^3}{2\pi N_i e^6} - 2C \right). \quad (5.21)$$

Здесь e — заряд электрона, m_e — его масса, N_i — плотность ионов, T_e — температура электронов и $C = 0,577$ — постоянная Эйлера. Это выражение получено на основе максвелловского распределения электронов по энергиям с электронной температурой T_e , и так как ионизованный газ идеальный ($N_e e^6 \ll T_e^3$) и квазинейтральный ($N_e = N_i$), величина в скобках значительно больше единицы. Согласно формулам (5.20), (5.21) характерная проводимость горячей плазмы $\Sigma \sim \sim 100 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при типичной температуре электронов $T_e \sim 1-3 \text{ эВ}$ (такие температуры ведут к полной ионизации плазмы для типичных равновесных условий). Отметим, что проводимость плазмы не зависит от плотности электронов или ионов, а размер этой промежуточной области превышает длину свободного пробега электронов в плазме. Кроме того, удельная мощность, выделяемая в промежуточной области между катодным слоем и плазмой, составляет

$$\frac{i^2}{\Sigma} \tau \sim 10^4 - 10^6 \text{ Дж см}^{-3}. \quad (5.22)$$

Можно ожидать тот же порядок величины для проводимости поверхности катода при моделировании жидкого металла катода плазмой.

На основе этого сформулируем характер протекающих процессов между поверхностью катода и разреженной плазмой, которые разделены катодным слоем. Если толщина слоя расплавленного и выброшенного с катода жидкого металла сравнима с толщиной катодного слоя, эмиссия в данной точке катода прекращается, поскольку это увеличивает толщину катодного слоя — расстояние между плазмой и поверхностью катода. Отсюда получаем число атомов n , приходящихся на один эмиссионный центр — эктон:

$$n \sim r^3 \frac{\rho}{m} \sim 10^{11}, \quad (5.23)$$

где $r \sim 1 \text{ мкм}$ — размер эктона, ρ — плотность металла, m — масса атома.

Проанализируем протекание ионного тока из плазмы на поверхность катода с других позиций, считая, что катод отделен от плазмы щелью толщиной l , причем потенциал на границах этой щели равен U_0 (катодное падение). Определим распределение заряда в щели при данной плотности тока i на катод. Полагая поверхности щели и плазмы плоскими и плотность тока ионов i не зависящей от сечения щели, получим следующее уравнение для параметров ионов в щели:

$$i = e N_i(x) v_i(x) = \text{const}. \quad (5.24)$$

Здесь x — расстояние от катода, N_i — плотность ионов, $v_i = \sqrt{2eU(x)/m_i}$ — скорость ионов, m_i — масса иона, потенциал поля $U(x)$ берем равным нулю на поверхности катода: $U(0) = 0$. Пространственный заряд ионов создает электрическое поле, которое тормозит ионы. Уравнение Пуассона для напряженности электрического

поля $F = -dU/dx$ имеет вид

$$\frac{dF}{dx} = 4\pi e N_i(x) = 4\pi i \sqrt{\frac{m_i}{2eU}}.$$

Умножение этого уравнения на $F = -dU/dx$ позволяет проинтегрировать его, что дает

$$F^2 = F_0^2 + 16\pi i \sqrt{\frac{m_i U}{2e}}, \quad (5.25)$$

где $F_0 = F(0)$.

Очевидно, максимальный ионный ток соответствует граничному условию $F_0 = 0$ и дает следующее выражение для плотности тока ионов к катоду:

$$i = \frac{2}{9\pi} \sqrt{\frac{e}{2m_i}} \frac{U_0^{3/2}}{l^2}, \quad (5.26)$$

где U_0 — катодное падение, т.е. разность напряжений между катодом и плазмой. Это соответствует закону трех вторых [90] для эмиссии электронов с горячего катода в направлении плоского электрода, если плотность тока ниже плотности термоэмиссионного тока. Между этой и рассматриваемой проблемами имеется аналогия. Формула (5.26) дает максимальную плотность ионов на катод; если плотность тока превышает эту величину, избыточные ионы отражаются от потенциала унипольярной плазмы и возвращаются назад. Это неустойчивость Бурсиана [186], которая может быть преодолена путем инжекции в катодный слой электронов, компенсирующих пространственный заряд ионов. Однако при прохождении ионов через нейтральную плазму также возникает неустойчивость, хотя ее порог соответствует более высоким токам ионов по сравнению с порогом неустойчивости Бурсиана. Она называется неустойчивостью Пирса [187] и создается электрическим потенциалом ионного пучка в щели, причем дебаевское экранирование играет важную роль при формировании этой неустойчивости. Предельная плотность тока, т.е. порог неустойчивости Пирса, согласно [188, 186] с точностью до множителя порядка единицы равен

$$i_p = \frac{eU_0}{T_e} \sqrt{\frac{2e}{m_i}} \frac{U_0^{3/2}}{l^2}, \quad (5.27)$$

где T_e — электронная температура. Как видно, порог неустойчивости Пирса отличается от порога неустойчивости Бурсиана множителем eU_0/T_e . Очевидно, этот механизм запирания ионного тока в катодном слое при прохождении ионного тока через него [189] определяет существование ионных токов, движущихся от катода [189–191]. Например, взяв параметры в катодном слое $U_0 = 20 \text{ В}$, $i_p = 10^8 \text{ А см}^{-2}$, $T_e = 1 \text{ эВ}$, получим, что толщина катодного слоя $l \approx 1,5 \times 10^{-6} \text{ см}$ в случае материалов катода, представленных в табл. 15. Отметим оценочный характер используемых параметров катодного слоя. Кроме того, мы ориентировались на однозарядные ионы, тогда как в реальности ионы могут иметь более высокий заряд [166]. Тем не менее представленные оценки подтверждают справедливость описанного характера процессов в катодном слое. При этом наряду с взрывной эмиссией, термоэмиссия электронов с катода, которая дает малый вклад в полный ток разряда, может иметь принципиальное значение на стадии возникновения нового эмиссионного центра — эктона.

Проведенный анализ показывает, что взрывная эмиссия ведет к сильной эрозии катода, в результате которой

он разрушается и создается среда, служащая далее источником электрического тока газового разряда. С точки зрения использования взрывной эмиссии для генерации металлических атомов с катода с последующим превращением их в пучок кластеров приходим к следующим выводам. Взрывная эмиссия характеризуется высокой эффективностью преобразования электрической энергии газового разряда в энергию генерации атомов на электроде, поскольку процесс разрушения электрода создает среду для электрического тока в газовом разряде. Действительно, атомы, образуемые при разрушении электрода, ионизуются, и продукты ионизации, ионы и электроны, обеспечивают электрический ток разряда, причем ионы уходят на катод, а электроны движутся в обратную сторону. Имеется два типа ионных токов в этих процессах. Первый направлен из газоразрядной плазмы и катодной области к катоду, так что ионы прилипают к катоду и передают ему свой заряд, тем самым обеспечивая перенос заряда к катоду. Эти ионы нельзя извлечь из разряда, не нарушая прохождение тока в нем. Другой тип тока ионов в рассматриваемой системе — поток ионов, которые направлялись из плазмы к катоду, но поле объемного заряда вблизи катода возвращает их назад. Этот ток ионов составляет примерно 10 % от полного тока газового разряда (см. табл. 16) и легко выводится из плазмы. Сами ионы имеют энергию в несколько десятков электронвольт и могут быть использованы для других прикладных целей при имплантации ионов для создания полупроводниковых материалов [192], однако столь энергичные ионы не подходят для образования кластеров. Таким образом, взрывная эмиссия является эффективным методом генерации ионов, но он не представляет интереса для генерации пучков металлических кластеров.

6. Применения кластерных пучков

6.1. Кластерные пучки при получении пленок и материалов

Вследствие высокой химической активности при контакте двух кластеров образуется объединенный кластер, который теряет свойства начальных. Чтобы предотвратить кластеры от слипания, их удобно использовать в виде пучков — основной форме применения кластеров. Из кластеров можно собирать специальные "кластерные материалы" [193–197], обладающие специфическими свойствами и относящиеся к одному из видов наноструктур [34]. Наиболее распространены два способа использования кластерных пучков для приложений. В первом случае, методе кластерных ионных пучков [28], пучок заряженных жидкых кластеров применяется для напыления тонких пленок. Этот метод по своей природе подобен методу напыления пленки на основе атомного или молекулярного пучка. Достоинство метода ионных кластерных пучков для этой цели состоит в возможности управлять энергией падающих частиц, а также в более мягким тепловом режиме роста пленок. Тем не менее этот метод отвечает малой скорости роста пленок, и поэтому его применение в основном интересно для микроэлектроники. Например, скорость напыления цезия таким способом для кластеров, содержащих в среднем 10^3 – 10^4 атомов, составляет 4 нм с^{-1} [198], максимальная скорость напыления пленки серебра с

помощью кластеров серебра, образуемом при свободном расширении пара после прохождения сопла, равна 74 нм с^{-1} [149, 144], скорость напыления цинка кластерами цинка достигала 100 нм с^{-1} [199]. При этом используемые кластеры находятся в жидким агрегатном состоянии [154]. Отметим, что поток энергии для рассмотренных выше случаев напыления тонких пленок составляет $0,1$ – 1 Вт см^{-2} . Это малый поток энергии, так что метод ионных кластерных пучков подходит в основном для изготовления малых элементов микроэлектроники.

В другом методе, называемом техникой напыления низкоэнергетическими кластерными пучками, используют пучок нейтральных твердых кластеров малой энергии [29]. В этом случае напыление кластерного пучка сочетается с одновременным ростом самой мишени. В результате растущая пленка состоит из напыляемой мишени с внедренными в нее кластерами. В противоположность ранее рассмотренному методу ионных кластерных пучков в этом случае имеем дело с твердыми кластерами. Поскольку магические числа атомов в кластере являются предпочтительными для образования твердых кластеров, пучок состоит из кластеров близких размеров. Тем самым данный метод позволяет изготавливать нанометровые пленки с внедренными в них кластерами почти одинаковых размеров. Невозможно изготовить такие пленки другим методом, причем размер кластеров и их материал могут варьироваться (см., например, [29, 31–33]).

Наряду с изготовлением новых материалов путем напыления на мишень, кластерные пучки применяются для чистки и эрозии поверхностей. В частности, этим методом достигнута скорость 70 нм с^{-1} для эрозии медной поверхности [200, 201]. Примером обработки материалов таким способом является метод RACE (Reactive Accelerated Cluster Erosion) [202–204], при использовании которого на поверхности образуется микроструктура под действием ударов кластеров. Например, бомбардировка поверхностей ускоренными кластерами, содержащими тысячи молекул CO_2 с энергией 100 эВ на молекулу, ведет к образованию поверхностей твердых материалов со слабой эрозией, высота неоднородности которых не превышает 1 нм [202–204]. Хотя на первой стадии бомбардировки быстрыми кластерами на поверхности возникают кратеры [205, 206], их последующая эволюция приводит к малой высоте неровностей поверхности.

Одно из достоинств кластерных пучков состоит в возможности заряжать кластеры и управлять кластерными пучками с помощью электрического поля, изменения также энергию кластеров. Пучки быстрых кластерных ионов использовались даже для проведения термоядерной реакции [207–212]. Направляя пучок быстрых кластеров на фольгу, можно проделывать в ней дырки, изготавливая таким способом сита [159]. При этом каждый кластер подобен малому снаряду, и размер проделанной им дырки зависит от его размера и энергии. Тем самым можно управлять размером и плотностью дырок в сите.

С точки зрения взаимодействия падающих кластеров с поверхностью можно выделить два предельных случая [213]. В первом скорость кластеров в пучке мала по сравнению со скоростью звука. Тогда жидкий кластер расплывается по поверхности, и имеется оптимальная

энергия кластеров для образования стабильной пленки на поверхности мишени. Например, в случае кластеров молибдена оптимальная энергия составляет [214] примерно 10 эВ на атом, локальная температура поверхности достигает 8000 К, что обеспечивает образование качественной пленки на поверхности металлов. Другой предельный случай реализуется, если скорость кластеров в пучке превышает скорость звука. Тогда при столкновении кластера с поверхностью формируется ударная волна, создающая на поверхности кратеры, глубина которых зависит от энергии кластеров [206]. Последующая эволюция кратеров ведет к чистке поверхности.

Несмотря на малый размер кластера, его столкновение с поверхностью не ведет к образованию малых неоднородностей, размер которых сравним с размером кластера. Наоборот, при использовании атомных пучков это возможно. Например, сфокусированный пучок атомных ионов галлия позволяет создать на поверхности пятно диаметром 8 нм [215], тогда как под действием быстрых металлических кластеров в микронной фольге образуются отверстия диаметром порядка 1 мкм [159, 214], хотя размер отдельного кластера не превышает 10 нм. Тем не менее кластерные пучки позволяют изготавливать однородные тонкие пленки различных материалов, металлические, диэлектрические, полупроводниковые, органические (см., например, [19–28, 114–118]). Кроме того, новые материалы могут быть приготовлены напылением подложки из пара вместе с бомбардировкой их твердыми кластерами [29]. Эти материалы представляют собой однородные пленки с внедренными в них кластерами близких размеров. Они могут служить фильтрами, поскольку кластеры поглощают в определенной области спектра. Спектральные параметры таких фильтров зависят от сорта, размера и плотности кластеров. Эти материалы, использующие прозрачную матрицу, могут применяться так же, как элементы оптоэлектроники. В поглощении кластеров как атомных систем возможно насыщение, так что рассматриваемые пленки могут служить оптическими затворами из-за их нелинейной прозрачности.

Пленки с внедренными кластерами магнитных материалов (Fe, Co, Ni) являются магнитнымиnanoструктурами и подобны магнитным материалам, состоящим из доменов. Во-первых, размер отдельных зерен этих пленок, т.е. размер внедренных кластеров, в несколько раз меньше размера доменов в обычных магнитных материалах. Это свойство уменьшает магнитное поле насыщения для новых магнитных материалов. Во-вторых, близкие размеры зерен — внедренных кластеров обеспечивают более высокую точность и избирательность приборов, использующих эти магнитные материалы. В-третьих, возможность менять тип и размер внедренных кластеров позволяет управлять параметрами магнитных пленок. Поэтому пленки с внедренными кластерами, как и собираемые из кластеров материалы являются перспективными для изготовления точных приборов.

6.2. Лазерное облучение кластерных пучков

Одно из применений кластерных пучков связано с их возбуждением сверхмощным и ультракоротким лазерным импульсом. Типичные потоки лазерной энергии в таких экспериментах (см., например, [216]) составляют 10^{17} – 10^{19} Вт см⁻², и напряженность электрического поля в лазерной волне заметно превышает характерную

напряженность электрического поля в атоме водорода. Поэтому электрическое поле электромагнитной волны лазерного пучка способно ионизовать атомы кластеров в результате надбарьерного перехода электрона. Более того, это относится и к образовавшимся ионам, так что в результате взаимодействия с лазерным импульсом кластеры превращаются в систему многозарядных ионов и свободных электронов, часть которых покидает пределы кластера, и он заряжается положительно, тогда как другая часть электронов удерживается самосогласованным полем кластера. Конечно, эта система из многозарядных ионов и электронов неустойчива и распадается в результате разлета ионов. Однако поскольку разрушение этой системы происходит с ионными скоростями и время распада превышает длительность лазерного импульса, эта стадия развития образуемой плазмы отражается на ее свойствах. Рассматриваемый характер взаимодействия кластерного пучка с мощным и коротким лазерным импульсом позволяет вложить в электронную подсистему высокую удельную энергию, достигающую ~ 1 кэВ на электрон. Тем самым процесс поглощения кластерным пучком энергии лазерного импульса ведет к образованию специфической горячей плазмы.

Процессы эволюции кластерного пучка, возбужденного лазерным импульсом, проанализированы в обзорах [216, 217]. Кратко перечислим основные из них [218, 219]. На первой стадии эволюции в результате поглощения лазерного импульса электроны становятся свободными по отношению к своим атомным остаткам, в результате чего образуется неоднородная горячая плазма, где определенная часть электронов захвачена самосогласованным полем кластера. На следующей стадии развития кластеры расширяются и заполняют весь объем кластерного пучка. Эта почти однородная плазма также расширяется, и этот процесс определяет время жизни плазмы. На рисунке 16 приведены характерные времена для отдельных стадий развития плазмы, образуемой при облучении кластерного пучка мощным и коротким лазерным импульсом.

Взаимодействие кластерного пучка с фемтосекундным мощным лазерным импульсом используется для создания эффективного и компактного источника рентгеновского излучения [220–234]. В результате поглощения лазерного излучения образуется неоднородная горячая плазма, состоящая из многозарядных ионов и захваченных ими электронов [216–218]. Последующее развитие плазмы после прекращения лазерного импульса создает возбужденные многозарядные ионы и другие возбужденные состояния, которые далее ведут к испусканию коротковолновых фотонов. Отметим, что возможность испускать коротковолновое излучение свойственна любой горячей плазме, а особенностью рассмат-

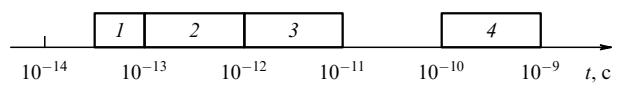


Рис. 16. Времена процессов при возбуждении кластерного пучка сверхмощным ультракоротким лазерным импульсом: 1 — характерное время лазерного импульса, 2 — характерное время жизни кластеров по отношению к их расширению, 3 — характерное время образования однородной плазмы после расширения плазмы кластеров, 4 — характерное время распада однородной плазмы.

риваемой плазмы является быстрое протекание процессов, так что длительность первых стадий ее эволюции короче времени испускания фотонов. Это предопределяет специфику излучательных процессов, и возбуждение возникает на первых стадиях эволюции плазмы, тогда как сами фотоны формируются на ее последующих стадиях. Тем не менее рассматриваемая плазма обеспечивает высокую эффективность преобразования энергии лазерного импульса в энергию рентгеновского излучения, которая составляет $\sim 1\%$.

Подобным образом развиваются процессы в рассматриваемой плазме, когда она используется в качестве компактного источника нейтронов [235–239]. В этом случае пучок кластеров дейтерия облучается лазерным импульсом. Высокий электрический потенциал плазмы, образующейся на каждом кластере, создает энергичные ионы при разлете этой плазмы под действием самосогласованного поля кластеров. Энергия таких ионов достигает десятков килоэлектронвольт, и столкновение энергичных ионов дейтерия на следующей стадии развития плазмы, когда после разлета кластеров она становится однородной, может привести к термоядерной реакции с участием этих ионов. Такая схема не позволяет построить термоядерный реактор, поскольку критерий Лаусона для параметров рассматриваемой плазмы оказывается на четыре–пять порядков ниже порогового значения этого критерия для самоподдерживаемой термоядерной реакции. Тем не менее на основании пучка кластеров дейтерия или содержащих дейтерий молекул эта схема позволяет создать источник нейтронов. Таким образом, комбинация пучка кластеров с интенсивным фемтосекундным лазерным импульсом позволяет создать компактные источники рентгеновского излучения и нейтронов.

6.3. Столкновение кластерных пучков

Представим еще один возможный вариант применения кластеров, связанный с возбуждением кластерной материи и по своей природе похожий на ранее рассмотренный случай возбуждения кластерного пучка мощным и коротким лазерным импульсом. Этот случай относится к столкновению двух пучков быстрых кластеров, при котором их кинетическая энергия переходит в энергию возбуждения кластеров. Хотя при современных возможностях ускорения кластерных пучков такой способ возбуждения уступает лазерному методу, тем не менее он является перспективным методом возбуждения кластерной материи. Процессы возбуждения при столкновении двух кластеров имеют много общего с ранее рассмотренным случаем облучения кластера мощным фемтосекундным лазерным импульсом. В процессе столкновения два кластера преобразуются в один, и кинетическая энергия кластерных атомов переходит в энергию возбуждения электронов. Часть электронов покидает кластер, а объединенный кластер расширяется в окружающее пространство в результате взаимодействия его атомных ионов с полем кластера, что ведет к образованию однородной горячей плазмы, заполняющей все пространство кластерных пучков. Далее эта плазма тоже распадается, расширяясь в окружающее пространство.

Общая схема столкновения двух кластеров представлена на рис. 17. Параметры каждого пучка соответствуют оценкам раздела 4.5, поэтому плотность кла-

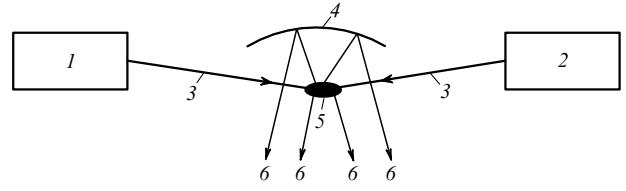


Рис. 17. Характер столкновения двух импульсных кластерных пучков: 1, 2 — генераторы импульсных кластерных пучков, 3 — кластерные пучки, 4 — отражатель, 5 — область пересечения кластерных пучков, 6 — рентгеновское излучение пучков.

ров N_{cl} в пучке, плотность связанных атомов N_b в пространстве и число атомов в кластере n взяты из табл. 11, тогда как форма пучка может быть другой и задается параметрами сопла. Взяв сопло в форме узкой щели, получим кластерный пучок прямоугольного сечения. Кластеры этого пучка заряжаются пересекающим его электронным пучком, далее атомы буферного газа откачиваются и пучок заряженных кластеров управляемся электрическими полями. Кластерные пучки прямоугольной формы удобны при реализации их столкновения. Рассматривая почти лобовые столкновения кластерных пучков с малым углом между ними, получим следующий критерий для длины пучка L :

$$N_{cl}\sigma L \geq 1, \quad (6.1)$$

что обеспечивает столкновение для большинства кластеров пучков. Здесь $\sigma = 4\pi r_W^2 n^{2/3}$ — сечение столкновения двух одинаковых кластеров, r_W — радиус Вигнера – Зейтца для кластеров. Так как $N_{cl} = N_m/n$, где N_m — плотность связанных металлических атомов в кластерах пучка, представим критерий (6.1) в виде

$$4\pi r_W^2 N_m L \geq n^{1/3}. \quad (6.2)$$

Критерий (6.2) описывает оптимальные условия для столкновения кластеров. В случае кластеров Mo, W и Ir, для которых $r_W \approx 1,6 \text{ \AA}$ (см. табл. 1), взяв согласно данным табл. 11 плотность связанных металлических атомов $N_m \sim 3 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, приведем этот критерий к виду

$$\frac{L}{n^{1/3}} \geq 10^{-5} \text{ см}. \quad (6.3)$$

Для характерного размера кластеров $n \sim 10^6$ критерий (6.3) дает $L > 10 \text{ мкм}$, что показывает реальность рассматриваемой картины столкновения кластеров.

Характер столкновения кластеров определяется взаимодействием их атомов со средой, в которой они движутся [240, 241]. Он зависит от скорости столкновения кластеров и степени их возбуждения в результате этого столкновения. Рассмотрим такое состояние сталкивающихся кластеров, когда связи между атомами в них разорваны и атомные частицы одного кластера легко проникают внутрь другого. Тогда возбуждение кластера состоит в переходе кинетической энергии ионов в энергию возбуждения электронной подсистемы. В случае столкновения больших кластеров, как и при столкновении кластеров с поверхностью твердого тела, процесс трансформации энергии сложный, поскольку наряду с возбуждением электронной подсистемы происходит возбуждение коллективных степеней свободы, включая ударные волны и плазменные колебания. Имеются различные модели для анализа процессов в плазме,

образуемой при подобных столкновениях (см., например, [242–247]). Далее мы ограничимся простейшими моделями, описывающими переход кинетической энергии ядер в энергию электронного возбуждения.

Будем считать, что в процессе столкновения каждый кластер разбивается на отдельные ионы, так что каждый ион взаимодействует с окружающей средой и движется в ней независимо. Рассмотрим два предельных случая торможения ионов, считая электронную подсистему слабо и сильно возбужденной. В первом случае ион тормозится в вырожденном электронном газе, что дает нижний предел для скорости торможения при моделировании кластерной среды вырожденным электронным газом при нулевой температуре. В этом случае для скорости торможения [248, 249] имеем

$$\begin{aligned} -\frac{dE}{dx} &= \frac{2Z\hbar v}{3\pi a_0^2} \left(\ln \frac{4}{\alpha} - 3 + 3\alpha \ln \frac{4}{\alpha} - \frac{11}{2}\alpha \right) = C(\alpha) \frac{Z\hbar v}{a_0^2}, \\ \alpha &= \frac{e^2}{\hbar\pi v_F}. \end{aligned} \quad (6.4)$$

Здесь α — малый параметр разложения, e — заряд электрона, a_0 — радиус Бора, Z — эффективный заряд ядра при его движении внутри кластера со скоростью v , v_F — скорость Ферми для плотного вырожденного электронного газа, и критерий

$$v \ll v_F \quad (6.5)$$

считается выполненным. В этом случае распределение электронов по скоростям соответствует их нахождению внутри шара радиусом v_F в пространстве скоростей. Отсюда следует, что налетающий ион взаимодействует только с электронами, находящимися вблизи ферми-поверхности, поскольку скорость рассеянного электрона изменяется примерно на величину $v \ll v_F$, и скорость рассеянного электрона не может быть внутри ферми-сферы. Выражение (6.4) отвечает нижнему пределу для скорости торможения, поскольку, когда электроны кластера возбуждены, запрет на переходы внутренних электронов в силу принципа Паули снимается, так что скорость торможения иона увеличивается.

Теперь определим параметры формулы (6.4) для реальных кластеров. Рассматривая электроны кластера как вырожденный электронный газ, для скорости Ферми этих электронов имеем

$$v_F = \frac{\hbar}{m_e} (3\pi^2 N_e)^{1/3},$$

где N_e — плотность электронов. Считая, что каждый атом кластера дает Z электронов, взаимодействующих с движущимся ионом, для малого параметра формулы (6.4) получаем

$$\alpha = \frac{0,11r_W}{a_0 Z^{1/3}},$$

где a_0 — радиус Бора, r_W — радиус Вигнера–Зейтца, значения которого берем из табл. 1. Для кластеров Mo, Ir, W имеем

$$\alpha = \frac{0,34}{Z^{1/3}}. \quad (6.6)$$

Величина Z , заряд атомного иона, движущегося в кластерной среде, зависит от скорости иона. Для рассматриваемых скоростей ионов $Z = 5–10$, и в этом

интервале Z функция $C(\alpha)$ изменяется от 0,15 до 0,19. Соответственно длина свободного пробега ионов одного кластера, который передает свою кинетическую энергию электронам другого кластера, в этом случае составляет

$$\lambda \approx (5–6) \frac{m_i v a_0^2}{Z \hbar}, \quad (6.7)$$

где m_i — масса атомного иона.

Рассмотрим другой предельный случай поведения электронной подсистемы в процессе ее возбуждения под действием движения ионов внутри нее, считая рассеянные электроны свободными. Тогда скорость торможения ионов из-за возбуждения электронов равна [250]

$$-\frac{dE}{dt} = N_e v \frac{4\pi Z e^4}{m_e v^2} \ln \Lambda. \quad (6.8)$$

Здесь v — скорость иона внутри электронной подсистемы, причем рассеяние иона на разных электронах считается независимым; $\Lambda = p_{\max}/p_{\min}$, где $p_{\max} = m_e v$ — максимальный импульс, передаваемый от иона электрону при рассеянии, а минимальный передаваемый импульс p_{\min} определяется структурой электронной подсистемы. Для оценки возьмем $\ln \Lambda \approx 5–10$, и в соответствии с определением радиуса Вигнера–Зейтца r_W для плотности электронов имеем

$$N_e = \frac{3Z}{4\pi r_W^3}.$$

Формула (6.8) дает для средней длины пробега ионов в электронной среде

$$\lambda = \frac{Em_e v^2 r_W^3}{3Z^2 e^4 \ln \Lambda}. \quad (6.9)$$

В рассмотренных предельных случаях торможения иона в электронной среде, когда ион движется в невозбужденной или в возбужденной электронной системе, длины свободного пробега, которые определяются формулами (6.7) и (6.9), различаются на несколько порядков величины. Поэтому эти модели дают грубое представление о характере столкновения кластеров.

На рисунке 17 приведена схема столкновения двух кластерных пучков. На конечной стадии генерации пучков кластеры заряжены и разгоняются во внешнем электрическом поле. Возьмем максимальный заряд кластеров согласно формуле (3.51) и данным табл. 7 примерно равным $n^{1/2}e$, и потенциал, в котором разгоняются кластеры, $V = 1$ МВ. Для кластеров, содержащих $n \sim 10^6$ атомов, каждый кластер ускоряется до энергии ~ 1 МэВ на единичный заряд или ~ 1 кэВ на ядро. Это соответствует относительной скорости столкновения кластеров $v \approx 10^7$ см s^{-1} . При этих условиях согласно формуле (6.7) длина свободного пробега атомных ионов внутри другого кластера $\lambda \sim 10^3 a_0$ и на основе формулы (6.9) имеем $\lambda \ll a_0$. Следовательно, оптимальный размер кластера зависит от начальной стадии процесса торможения ионов, ведущей к начальному возбуждению электронной подсистемы кластеров. Когда вся кинетическая энергия ионов перейдет в электронное возбуждение, электронная подсистема нагреется до эффективной температуры ~ 100 эВ при рассматриваемых условиях.

Таким образом, при столкновении кластеров образуется плазма с высокой электронной температурой. Она обладает похожими свойствами с плазмой, которая

является результатом облучения кластерного пучка мощным фемтосекундным лазерным импульсом. Время жизни неоднородностей этой плазмы, т.е. объединенных кластеров в процессе столкновения двух кластеров, составляет для рассмотренных параметров $\sim r_W n^{1/3} / v \sim 10^{-13}$ с. В это же время образуются и возбужденные многозарядные ионы, которые на следующей стадии развития системы могут излучать фотоны в рентгеновской области спектра. Опираясь на сходство протекающих процессов, можно ожидать, что эффективность преобразования кинетической энергии кластеров в энергию жесткого коротковолнового излучения того же порядка, что и при лазерном способе возбуждения кластерного пучка, т.е. $\sim 1\%$.

Эволюция кластерной плазмы, образуемой при столкновении кластерных пучков, имеет общие черты с развитием плазмы, образуемой при возбуждении кластерного пучка сверхмощным коротким лазерным импульсом. Считая, что столкновение двух кластеров ведет к переходу их кинетической энергии в энергию возбуждения электронной подсистемы, мы получаем следующие характерные времена для этой системы: время жизни объединенного кластера $\sim 10^{-13}$ с и соответствует времени расширения кластера, возбужденного лазерным импульсом; характерное время превращения неоднородной плазмы в однородную порядка $10^{-12} - 10^{-11}$ с в обоих случаях, и характерное время разлета пучков или время расширения однородной плазмы в лазерном случае, которое характеризует время жизни полной системы, $\sim 10^{-10}$ с. Кроме того, электрический потенциал этих пучков заряженных кластеров равен $10 - 100$ кВ в случае столкновения кластерных пучков и ~ 10 кВ при облучении кластерного пучка лазерным импульсом. Тем самым оба случая возбуждения кластеров характеризуются одинаковой природой протекающих процессов, одинаковым порядком относящихся к ним параметров и отвечают одинаковым приложениям. Сами же возможности использования рассмотренных концепций для прикладных целей зависят от применяемой экспериментальной техники и могут привести к другим возможностям в будущем.

Таким образом, одно из основных применений кластерных пучков связано с переносом материала на мишень в форме кластерных пучков. На основе этого изготавливаются тонкие пленки и новые материалы, представляющие собой однородные пленки с внедренными в них твердыми кластерами почти одинаковых размеров. Другое применение кластеров связано с возбуждением кластерного пучка и получением горячей неоднородной плазмы. Это возбуждение осуществляется как с использованием сверхмощного фемтосекундного лазерного импульса, так и в результате столкновения двух ускоренных кластерных пучков. Образуемая плазма может служить источником рентгеновского излучения или источником нейтронов при использовании кластеров, содержащих дейтерий.

7. Заключение

Кластерные пучки используются в современной микро- и нанотехнологии для приготовления тонких пленок и изготовления новых материалов. Это направление тонкой и научноемкой технологии требует глубокого понимания свойств кластеров и происходящих с ними про-

цессов, что и является основой для создания новых концепций кластерной технологии и нахождения оптимальных условий для соответствующих технологических процессов. В форме пучков кластеры сохраняют свою индивидуальность, так что кластерные пучки представляют интерес и в плане изучения свойств кластеров и процессов с их участием. Сами способы генерации кластерных пучков могут включать много процессов, изучение которых позволяет оптимизировать генерацию кластеров. Тем самым фундаментальные и прикладные проблемы кластеров переплетаются друг с другом, так что развитие физики кластеров и тонких технологий с использованием кластеров происходит во взаимосвязи. Соответственно появление новых прикладных проблем требует более глубокого понимания физических процессов и способствует этому. Материал данного обзора является примером этого, где проблема генерации кластерных пучков, используемых в прикладных целях, поддержана изучением протекающих процессов и ведет к более глубокому пониманию данной проблемы и ее связи с исследованными фундаментальными проблемами. Работа частично поддержана грантом РФФИ 03-02-16059.

Список литературы

1. Johnson B F G (Ed.) *Transition Metal Clusters* (Chichester: J. Wiley, 1980)
2. Cotton F A et al. *Clusters (Structure and Bonding, Vol. 62)* (Berlin: Springer-Verlag, 1985)
3. Moskovits M (Ed.) *Metal Clusters* (New York: Wiley, 1986)
4. Sugano S *Microcluster Physics* (Berlin: Springer-Verlag, 1991)
5. Смирнов Б М *Комплексные ионы* (М.: Наука, 1983)
6. González-Moraga G *Cluster Chemistry: Introduction to the Chemistry of Transition Metal and Main Group of Element Molecular Clusters* (Berlin: Springer-Verlag, 1993)
7. Haberland H (Ed.) *Clusters of Atoms and Molecules II: Solvation and Chemistry of Free Clusters, and Embedded, Supported, and Compressed Clusters* (New York: Springer-Verlag, 1994)
8. Kreibig U, Vollmer M *Optical Properties of Metal Clusters* (Berlin: Springer, 1995)
9. Haberland H (Ed.) *Clusters of Atoms and Molecules I: Theory, Experiment, and Clusters of Atoms* (Berlin: Springer-Verlag, 1994)
10. Smirnov B M *Clusters and Small Particles in Gases and Plasmas* (New York: Springer, 2000)
11. Becker E W, Bier K, Henkes W Z. *Phys.* **146** 333 (1956)
12. Henkes W Z. *Naturforsch. A* **16** 842 (1961)
13. Henkes W Z. *Naturforsch. A* **17** 786 (1962)
14. Hagena O F, Obert W J. *Chem. Phys.* **56** 1793 (1972)
15. Hagena O F, in *Molecular Beams and Low Density Gasdynamics* (Gasdynamics, Vol. 4, Ed. P P Wegener) (New York: M. Dekker, 1974) p. 93
16. Hagena O F *Surf. Sci.* **106** 101 (1981)
17. Gspann J Z. *Phys. D: At. Mol. Clust.* **3** 143 (1986)
18. Александров М Л, Куснер Ю С *Газодинамические молекулярные ионные и кластерные пучки* (Л.: Наука, 1989)
19. Takagi T, Yamada I, Sasaki A J. *Vac. Sci. Technol.* **12** 1128 (1975)
20. Yamada I, Usui H, Takagi T. *J. Phys. Chem.* **91** 2463 (1987)
21. Takagi T *J. Vac. Sci. Technol. A* **2** 382 (1984)
22. Yamada I, Inokawa H, Takagi T. *J. Appl. Phys.* **56** 2746 (1984)
23. Takagi T et al. *Thin Solid Films* **126** 149 (1985)
24. Takaoka G H, Yamada I, Takagi T *J. Vac. Sci. Technol. A* **3** 2665 (1985)
25. Usui H, Yamada I, Takagi T *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** 52 (1986)
26. Yamada I et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** 722 (1986)
27. Takagi T *Vacuum* **36** 27 (1986)
28. Takagi T *Ionized-Cluster Beam Deposition and Epitaxy* (Park Ridge, NJ: Noyes Publ., 1988)
29. Perez A et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30** 709 (1997)
30. Perllarin M et al. *Chem. Phys. Lett.* **277** 96 (1997)
31. Mélinon P et al. *J. Chem. Phys.* **107** 10278 (1997)
32. Palpant B et al. *Phys. Rev. B* **57** 1963 (1998)
33. Ray C et al. *Phys. Rev. Lett.* **80** 5365 (1998)
34. Gleiter H *Nanostruct. Mater.* **6** 3 (1995)
35. Echt O, Sattler K, Recknagel E *Phys. Rev. Lett.* **47** 1121 (1981)
36. Knight W D et al. *Phys. Rev. Lett.* **52** 2141 (1984)

37. Harris I A, Kidwell R S, Northby J A *Phys. Rev. Lett.* **53** 2390 (1984)
38. Martin T P et al. *Chem. Phys. Lett.* **172** 209 (1990)
39. Valkealahti S, Manninen M *Z. Phys. D: At. Mol. Clust.* **26** 255 (1993)
40. Lide D R (Ed.) *Handbook of Chemistry and Physics* 79th ed. (London: CRC Press, 1998–1999)
41. Смирнов Б М УФН **170** 495 (2000)
42. Ino S *J. Phys. Soc. Jpn.* **27** 941 (1969)
43. Smirnov B M *Plasma Chem. Plasma Process.* **13** 673 (1993)
44. Смирнов Б М УФН **164** 665 (1994)
45. ter Haar D, Wergeland H *Elements of Thermodynamics* (Reading, Mass.: Addison-Wesley Publ. Co., 1966)
46. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика* Ч. 1 (М.: Наука, 1976)
47. Smirnov B M *Statistical Physics and Kinetic Theory of Atomic Systems* (Moscow: IVT RAN Publ., 2001)
48. Зельдович Я Б ЖЭТФ **12** 525 (1942)
49. Френкель Я И *Кинетическая теория жидкостей* (М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1945)
50. Abraham F F *Homogeneous Nucleation Theory* (New York: Academic Press, 1974)
51. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика* Ч. 2 (М.: Наука, 1978)
52. Gutzow I, Schmelzer J *The Vitreous State* (Berlin: Springer, 1995)
53. Волощук В М *Кинетическая теория коагуляции* (Л.: Гидрометеиздат, 1984)
54. Blum J et al. *Phys. Rev. Lett.* **85** 2426 (2000)
55. Ostwald W Z. *Phys. Chem.* **34** 495 (1900)
56. Александров Л Н *Кинетика образования и структуры твердых слоев* (Новосибирск: Наука, 1972)
57. Гегузин Я Е, Кагановский Ю С УФН **125** 489 (1978)
58. Lewis B, Anderson J C *Nucleation and Growth of Thin Films* (New York: Academic Press, 1978)
59. Слезов В В, Сагалович В В УФН **151** 67 (1987)
60. Трофимов В И, Осадченко В А *Рост и морфология тонких пленок* (М.: Энергоатомиздат, 1993)
61. Кукушкин С А, Слезов В В *Дисперсные системы на поверхности твердых тел* (СПб.: Наука, 1996)
62. Кукушкин С А, Осипов А В УФН **168** 1083 (1998)
63. Лифшиц И М, Слезов В В ЖЭТФ **35** 479 (1958)
64. Лифшиц И М, Слезов В В ФТТ **1** 1401 (1959)
65. Lifshitz I M, Slyozov V V *J. Phys. Chem. Solids* **19** 35 (1961)
66. Кондратьев В Н *Константы скоростей газофазных реакций* (М.: Наука, 1970)
67. Rao B K, Smirnov B M *Phys. Scripta* **56** 439 (1997)
68. Смирнов Б М УФН **167** 1169 (1997)
69. Chu J H, Lin I *Phys. Rev. Lett.* **72** 4009 (1994)
70. Thomas H et al. *Phys. Rev. Lett.* **73** 652 (1994)
71. Hayashi Y, Tachibana K *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 2* **33** L804 (1994)
72. Melzer A, Trottenberg T, Piel A *Phys. Lett. A* **191** 301 (1994)
73. Недовод А П, Петров О Ф, Фортов В Е УФН **167** 1215 (1997)
74. Bouchoule A "Technological Impacts of Dusty Plasmas", in *Dusty Plasmas: Physics, Chemistry, and Technological Impacts in Plasma Processing* (Ed. A Bouchoule) (Chichester: Wiley, 1999)
75. Kaplan S A, Pikel'ner S B *Interstellar Medium* (Cambridge, Mass.: Harvard Univ. Press, 1982)
76. Цытович В Н УФН **167** 57 (1997)
77. Morfill G E et al. *Phys. Plasmas* **6** 1769 (1999)
78. Weber B, Scholl R *J. Illum. Eng. Soc.* (Summer) 93 (1992)
79. Scholl R, Weber B, in *Physics and Chemistry of Finite Systems: from Clusters to Crystals* Vol. 2 (Eds P Jena, S N Khanna, B K Rao) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1992) p. 1275
80. Weber B, Scholl R *J. Appl. Phys.* **74** 607 (1993)
81. Scholl R, Natour G, in *Phenomena in Ionized Gases* (AIP Conf. Proc., Vol. 363, Eds K H Becker, W E Carr, E E Kunhardt) (Woodbury, NY: American Institute of Physics, 1996) p. 373
82. Smirnov B M *Phys. Scripta* **58** 363 (1998)
83. Smirnov B M *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33** 115 (2000)
84. Smirnov B M *J. Appl. Phys.* **87** 3279 (2000)
85. Smirnov B M *Phys. Scripta* **62** 148 (2000)
86. Smirnov B M, in *12th Symp. on Application of Plasma Processes: SAPP, Liptovský Ján, Feb. 9–13, 1999. Symp. Proc.* (Eds J D Skalný, J Ráhel) (Bratislava: Comenius Univ., 1999) p. 45
87. Chapman S, Cowling T G *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases* (Cambridge: Univ. Press, 1952)
88. Ferziger J H, Kaper H G *Mathematical Theory of Transport Processes in Gases* (Amsterdam: North-Holland Publ. Co., 1972)
89. Smirnov B M *Phys. Scripta* **64** 152 (2001)
90. Smirnov B M *Physics of Ionized Gases* (New York: Wiley, 2001)
91. Cobine J D *Gaseous Conductors* (New York: Dover Publ., 1958)
92. Hoyaux M F *Arc Physics* (New York: Springer-Verlag, 1968)
93. Neumann W *The Mechanism of the Thermoemitting Arc Cathode* (Berlin: Academie-Verlag, 1987)
94. Haberland H et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **12** 2925 (1994)
95. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Электродинамика сплошных сред* (М.: Наука, 1982)
96. Emeleus K, Breslin A *Int. J. Electron.* **54** 195 (1983)
97. Елецкий А В, Смирнов Б М УФН **159** 45 (1989)
98. Ding A, Hesslich J *Chem. Phys. Lett.* **94** 54 (1983)
99. Märk T D, Scheier P J. *Chem. Phys.* **87** 1456 (1987)
100. Echt O et al. *Phys. Rev. A* **38** 3236 (1988)
101. Scheier P, Stamatovic A, Märk T D *J. Chem. Phys.* **89** 295 (1988)
102. Lezius M et al. *J. Chem. Phys.* **91** 3240 (1989)
103. Barlak T M et al. *J. Phys. Chem.* **85** 3840 (1981)
104. Barlak T M et al. *J. Am. Chem. Soc.* **104** 1212 (1982)
105. Ens W, Beavis R, Standing K G *Phys. Rev. Lett.* **50** 27 (1983)
106. Martin T P *Phys. Rep.* **95** 167 (1983)
107. Martin T P *Bunsenges. Phys. Chem.* **88** 300 (1984)
108. Fayet P, Woste J Z. *Phys. D: At. Mol. Clust.* **3** 177 (1986)
109. Begemann W et al. *Z. Phys. D: At. Mol. Clust.* **3** 183 (1986)
110. Ganterfö G et al. *Z. Phys. D: At. Mol. Clust.* **9** 253 (1988)
111. Begemann W et al. *Z. Phys. D: At. Mol. Clust.* **12** 229 (1989)
112. Ganterfö G et al. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86** 2483 (1990)
113. Lutz H O, Meiwes-Broer K H *Nucl. Instrum. Meth. B* **53** 395 (1991)
114. Takagi T *Pure Appl. Chem.* **60** 781 (1988)
115. Sosnowski M, Yamada I *Nucl. Instrum. Meth. B* **46** 397 (1990)
116. Huq S E, McMahon R A, Ahmed H *Semicond. Sci. Technol.* **5** 771 (1990)
117. Takaoka G H, Ishikawa J, Takagi T *J. Vac. Sci. Technol. A* **8** 840 (1990)
118. Sosnowski M, Usui H, Yamada I *J. Vac. Sci. Technol. A* **8** 1470 (1990)
119. Smalley R E *Laser Chem.* **2** 167 (1983)
120. Hopkins J B et al. *J. Chem. Phys.* **78** 1627 (1983)
121. Liu Y et al. *J. Chem. Phys.* **85** 7434 (1986)
122. Yang S H et al. *Chem. Phys. Lett.* **139** 233 (1987)
123. Yang S H et al. *Chem. Phys. Lett.* **139** 233 (1987); Cheshnovsky O et al. *Rev. Sci. Instrum.* **58** 2131 (1987)
124. Milani P, de Heer W A *Rev. Sci. Instrum.* **61** 1835 (1990)
125. Balnc J et al. *J. Chem. Phys.* **102** 680 (1995)
126. Nowak C et al. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **101–103** 199 (1999)
127. Анисимов С И и др. *Действие излучения большой мощности на металлы* (Под ред. А М Бонч-Бруевича, М А Ельяшевича) (М.: Наука, 1970)
128. Веденов А А, Гладуш Г Г *Физические процессы при лазерной обработке материалов* (М.: Энергоатомиздат, 1985)
129. Воробьев В С УФН **163** (12) 51 (1993)
130. Бункин Ф В, Кириченко Н А, Лукьянчук Б С УФН **138** 45 (1982)
131. Бункин Ф В, Кириченко Н А, Лукьянчук Б С *Изв. АН СССР. Сер. Физ.* **47** 2000 (1983); **48** 1485 (1984); **49** 1054 (1985)
132. Карлов Н В, Кириченко Н А, Лукьянчук Б С *Лазерная термохимия* (М.: Наука, 1992)
133. Данциков Е В и др. *Кванн. электрон.* **12** 1863 (1985)
134. Воробьев В С, Максименко С В *TBT* **25** 430 (1987)
135. Бронин С Я, Полищук В П *TBT* **22** 7550 (1984)
136. Брыкин М В, Воробьев В С, Шелюхов Б П *TBT* **25** 468 (1987)
137. Лушников А А, Пахомов А В, Черняева Г А *ДАН СССР* **292** 86 (1987)
138. Lushnikov A A, Maksimenko V V, Pakhomov A V *J. Aerosol Sci.* **20** 865 (1989)
139. Lushnikov A A, Negin A E, Pakhomov A V *Chem. Phys. Lett.* **175** 138 (1990)
140. Лушников А А и др. УФН **161** (2) 113 (1991)
141. Смирнов Б М *TBT* **29** 185 (1991)
142. Smirnov B M *Plasma Chem. Plasma Process.* **12** 177 (1992)
143. Launder B E, Spalding D B *Lectures in Mathematical Models of Turbulence* (London: Academic Press, 1972)
144. Hagena O F, Knop G, Linker G, in *Physics and Chemistry of Finite Systems: from Clusters to Crystals* Vol. 2 (Eds P Jena, S N Khanna, B K Rao) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1992) p. 1233
145. Леонтovich М А *Введение в термодинамику. Статистическая физика* (М.: Наука, 1983)
146. Hagena O F *Z. Phys. D: At. Mol. Clust.* **4** 291 (1987)
147. Hagena O F *Z. Phys. D: At. Mol. Clust.* **17** 157 (1990)
148. Hagena O F *Z. Phys. D: At. Mol. Clust.* **20** 425 (1991)
149. Hagena O F, Knop G, Ries R *KFK Nachr.* **23** 136 (1991)
150. Hagena O F *Rev. Sci. Instrum.* **63** 2374 (1992)
151. Hagena O F, Knop G, in *Rarefied Gas Dynamics: Space Science and Engineering: Proc. of the 18th Symp., July 26–31, 1992, Vancouver, Canada* (Prog. in Astronautics and Aeronautics, Vol. 159, Eds B D Shizgal, D P Weaver) (Washington, DC: AIAA, 1994)

152. Смирнов Б М *Письма в ЖЭТФ* **68** 741 (1998)
153. Smirnov B M *Письма в ЖЭТФ* **71** 588 (2000)
154. Gspann J Z. *Phys. D: At. Mol. Clust.* **3** 143 (1986)
155. Варгафтик Н Б *Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей* 2-е изд. (М.: Наука, 1972)
156. Варгафтик Н Б и др. *Справочник по теплопроводности жидкостей и газов* (М.: Энергоатомиздат, 1990)
157. Preuss D R, Pace S A, Gole J L. *J. Chem. Phys.* **71** 3553 (1979)
158. Смирнов Б М *УФН* **171** 1291 (2001)
159. Haberland H et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** 3266 (1992)
160. Haberland H et al. *Mater. Sci. Eng. B* **19** 31 (1993)
161. Haberland H et al. *Surf. Rev. Lett.* **3** 887 (1996)
162. Месяц Г А, Проскуровский Д И *Импульсный электрический разряд в вакууме* (Новосибирск: Наука, 1984)
163. Месяц Г А *Эктоны* (Екатеринбург: УИФ Наука, 1993)
164. Месяц Г А *УФН* **165** 601 (1995)
165. Месяц Г А *Эктоны в вакуумном разряде: пробой, искра, дуга* (М.: Наука, 2000)
166. Месяц Г А, Баренгольц С А *УФН* **172** 1113 (2002)
167. Месяц Г А *Письма в ЖЭТФ* **60** 514 (1994)
168. Messays G A *IEEE Trans. Plasma Sci.* **PS-23** 879 (1995)
169. Sanger C C, Secker P E *J. Phys. D: Appl. Phys.* **4** 1940 (1971)
170. Daalder J E *IEEE Trans. Power Ap. Syst.* **PAS-93** 1747 (1974)
171. Месяц Г А и др. *Письма в ЖТФ* **11** 398 (1985)
172. Vogel N, Jüttner B *J. Phys. D: Appl. Phys.* **24** 922 (1991)
173. Смирнов Б М *УФН* **170** 495 (2000)
174. Jüttner B *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28** 516 (1995)
175. Jüttner B *J. Phys. IV* (Paris) **7** C4-31 (1997)
176. Jüttner B *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** R103 (2001)
177. Павлов П А *Динамика вскипания сильно перегретых жидкостей* (Свердловск: Изд-во УрО АН СССР, 1988)
178. Vorob'ev V S, Malyshenko S P *Phys. Rev. E* **56** 3959 (1997)
179. Воробьев В С и др. *Письма в ЖЭТФ* **75** 445 (2002)
180. Воробьев В С, Малышенко С П, Ткаченко С И *Письма в ЖЭТФ* **76** 503 (2002)
181. Карцев Г К и др. *ДАН СССР* **192** 309 (1970)
182. Utsumi T, English J H *J. Appl. Phys.* **46** 126 (1975)
183. Daalder J E *J. Phys. D: Appl. Phys.* **8** 1647 (1975)
184. Spitzer L *Physics of Fully Ionized Gases* 2nd ed. (New York: Interscience Publ., 1962)
185. Смирнов Б М *Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме* (М.: Атомиздат, 1968)
186. Незлин М В *Динамика пучков в плазме* (М.: Энергоиздат, 1982)
187. Pierce J R *J. Appl. Phys.* **15** 721 (1944)
188. Попов Ю С *Письма в ЖЭТФ* **4** 352 (1966)
189. Плотто А А, Рыжков В Н, Капин А Т *ЖЭТФ* **47** 494 (1964)
190. Кассиров Г М, Месяц Г А *ЖТФ* **34** 1476 (1964)
191. Бугаев С П и др. *ЖТФ* **37** 2206 (1967)
192. Boxman R L, Sanders D M, Martin P J (Eds) *Handbook of Vacuum Arc Science and Technology: Fundamentals and Applications* (Park Ridge, NJ: Noyes Publ., 1995)
193. de Heer W A, Milani P, Chtelain A *Phys. Rev. Lett.* **65** 488 (1990)
194. Khanna S N, Linderoth S *Phys. Rev. Lett.* **67** 742 (1991)
195. Jena P et al. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **206** 3 (1991)
196. Khanna S N, Jena P *Phys. Rev. Lett.* **69** 1664 (1992)
197. Wiel R Z. *Phys. D: At. Mol. Clust.* **27** 89 (1993)
198. Gspann J *Nucl. Instrum. Meth. B* **37-38** 775 (1989)
199. Gspann J *Nucl. Instrum. Meth. B* **80/81** 1336 (1993)
200. Henkes P R W, Klingelhoefer R *J. Phys. (Paris)* **50** 159 (1989)
201. Henkes P R W, Klingelhoefer R *Vacuum* **39** 541 (1989)
202. Gspann J *Microelectron. Eng.* **27** 517 (1995)
203. Gruber A, Gspann J *J. Vac. Sci. Technol. B* **15** 2362 (1997)
204. Gruber A, Gspann J, Hoffmann H *Appl. Phys. A* **68** 197 (1999)
205. Gspann J, in *Physics and Chemistry of Finite Systems: from Clusters to Crystals* Vol. 2 (NATO ASI Series, Ser. C, Vol. 374, Eds P Jena, S N Khanna, B K Rao) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1992) p. 1115
206. Gspann J, in *Large Clusters of Atoms and Molecules* (NATO ASI Series, Ser. E, Vol. 313, Ed. T P Martin) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1996) p. 443
207. Beuhler R, Friedman L *Chem. Rev.* **86** 521 (1986)
208. Matthew M W et al. *J. Phys. Chem.* **90** 3152 (1986)
209. Becker E W *Laser Part. Beams* **7** 743 (1989)
210. Beuhler R J, Friedlander G, Friedman L *Phys. Rev. Lett.* **63** 1292 (1989)
211. Леонас В Б *УФН* **160** (11) 135 (1990)
212. Beuhler R J et al. *Phys. Rev. Lett.* **67** 473 (1991)
213. Gspann J *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.* **17** 107 (1994)
214. Haberland H et al., in *Beam Processing of Advanced Materials: Proc. of the Second Intern. Conf., Cleveland, Ohio, USA, 1995* (Eds J Singh, J Mazumder, S M Copley) (Materials Park, OH: ASM Intern., 1996) p. 1
215. Orloff J *Rev. Sci. Instrum.* **64** 1105 (1993)
216. Krainov V P, Smirnov M B *Phys. Rep.* **370** 237 (2002)
217. Крайнов В П, Смирнов М Б *УФН* **170** 969 (2000)
218. Ditmire T et al. *Phys. Rev. Lett.* **75** 3122 (1995)
219. Ditmire T et al. *Appl. Phys. Lett.* **71** 166 (1997)
220. Добош С и др. *Письма в ЖЭТФ* **68** 454 (1998)
221. Ditmire T et al. *Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **31** 2825 (1998)
222. Larsson J, Sjögren A *Rev. Sci. Instrum.* **70** 2253 (1999)
223. Honda H et al. *Phys. Rev. A* **61** 023201 (2000)
224. Аугусте Т и др. *Письма в ЖЭТФ* **72** 54 (2000)
225. Mocck T et al. *Appl. Phys. Lett.* **76** 1819 (2000)
226. Miura E et al. *Appl. Phys. B* **70** 783 (2000)
227. Schnurer M et al. *Eur. Phys. J. D* **14** 331 (2001)
228. Mocck T et al. *Phys. Rev. E* **62** 4461 (2000)
229. Стенц К и др. *Квант. электрон.* **30** 721 (2000)
230. Ter-Avetisyan S et al. *Phys. Rev. E* **64** 036404 (2001)
231. Abdallah J (Jr) et al. *Phys. Rev. A* **63** 32706 (2001)
232. Mori M et al. *J. Appl. Phys.* **90** 3595 (2001)
233. Rozet J-P et al. *Phys. Scripta* **T92** 113 (2001)
234. Junkel-Vives G C et al. *Phys. Rev. A* **64** 021201(R) (2001)
235. Ditmire T et al. *Nature* **398** 489 (1999)
236. Ditmire T et al. *Phys. Plasmas* **7** 1993 (2000)
237. Zweibaum J et al. *Phys. Rev. Lett.* **84** 2634 (2000)
238. Zweibaum J et al. *Phys. Rev. Lett.* **85** 3640 (2000)
239. Hilscher D et al. *Phys. Rev. E* **64** 16414 (2001)
240. Schmidt R, Seifert G, Lutz H O *Phys. Lett. A* **158** 231 (1991)
241. Seifert G, Schmidt R, Lutz H O *Phys. Lett. A* **158** 237 (1991)
242. Basbas G, Ritchie R H *Phys. Rev. A* **25** 1943 (1982)
243. Eliezer S, Martinez-Val J M, Deutsch C *Laser Part. Beams* **13** 43 (1995)
244. Bret A, Deutsch C *Fusion Eng. Des.* **32-33** 517 (1996)
245. Deutsch C et al. *Fusion Technol.* **31** (1) 1 (1997)
246. Zwicknagel G, Deutsch C *Phys. Rev. E* **56** 970 (1997)
247. Bret A, Deutsch C *Nucl. Instrum. Meth. A* **415** 703 (1998)
248. Fermi E, Teller E *Phys. Rev.* **72** 399 (1947)
249. Смирнов Б М *ЖЭТФ* **44** 192 (1963)
250. Ландau Л Д, Лифшиц Е М *Квантовая механика: Нерелятивистская теория* (М.: Наука, 1974)

Cluster beam generation

B.M. Smirnov

Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences,
Izhevskaya ul. 13/19, 127412 Moscow, Russian Federation
Tel./Fax (7-095) 190-4244
E-mail: smirnov@oivtran.itp.ru

Processes occurring in dense metal-containing gas plasmas ('cluster plasmas') are considered, including nucleation in a supersaturated vapour; metal cluster formation from metallic compounds, and associated chemical processes; and cluster charging in a plasma and under the influence of an electron beam. Basic cluster generation methods are analyzed, including cluster formation and growth in a nozzle-released gas and vapour and under the action of a laser on a metallic surface, and cluster growth due to the injection of metallic compounds. Applied aspects related to thin film preparation, the development of new materials, and the creation of hot nonuniform plasmas are discussed.

PACS numbers: 36.40.Sx, 36.40.Wa, 52.50.Jm, **61.46.+w**

Bibliography — 250 references

Received 15 December 2002, revised 17 April 2003