

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

# Процессы в плазме и газах с участием кластеров

Б.М. Смирнов

*Рассмотрены свойства кластеров и процессы с их участием. Представлены методы генерации кластеров и применения кластеров при изготовлении собранных из них материалов. Анализируется кинетика роста кластеров в расширяющемся паре. Исследуются особенности поглощения и излучения кластеров как систем связанных атомов. Анализируются свойства кластерной плазмы, т.е. ионизованного газа с кластерами, в связи с кластерным источником света.*

PACS numbers: 36.40.Vz, 36.40.Wa, **61.46. + w**, **85.42. + m**

## Содержание

1. Введение (1169).
  2. Особенности свойств кластеров и процессов с их участием (1170).
    - 2.1. Кластеры и макроскопические частицы. 2.2. Модели столкновения частиц с участием кластеров. 2.3. Процессы роста и испарения кластеров в собственном паре. 2.4. Подвижность и диффузия кластеров в газах.
  3. Генерация кластеров (1176).
    - 3.1. Равновесие кластеров в собственном газе. 3.2. Методы генерации кластеров через образование атомного пара. 3.3. Применения кластеров.
  4. Кинетика процесса кластеризации (1181).
    - 4.1. Кинетика роста кластеров в расширяющемся паре. 4.2. Особенности процесса роста кластеров при расширении пара. 4.3. Тепловые процессы при конденсации в расширяющемся паре. 4.4. Газодинамика пара при свободном истечении из сопла.
  5. Излучательные процессы с участием кластеров (1187).
    - 5.1. Сечение поглощения макроскопической частицей. 5.2. Поглощение кластерами. 5.3. Поглощение тонкими пленками с внедренными кластерами. 5.4. Излучение горячих кластеров.
  6. Кластерная плазма источника света (1194).
    - 6.1. Процессы в кластерной плазме. 6.2. Эволюция функции распределения кластеров по размерам в дуговой плазме. 6.3. Типичные параметры кластерной плазмы.
  7. Заключение (1199).
- Список литературы (1199).

## 1. Введение

Согласно определению кластер является системой конечного числа связанных атомов или молекул. Далее мы

рассмотрим большие кластеры, которые подобны малым частицам. Кластеры отличаются от макроскопических малых частиц наличием магических чисел [1 – 3]. Действительно, параметры малых макроскопических частиц являются монотонными функциями числа атомов, тогда как параметры кластеров имеют экстремумы при магических числах атомов в них. Это означает, что магические числа отвечают замкнутым структурам кластеров, в частности заполненным кластерным оболочкам. Тогда кластер с магическим числом атомов характеризуется более высокими значениями энергии связи атомов, потенциала ионизации, энергии сродства к электрону и т.п. по сравнению с кластерами, содержащими на единицу большее или меньшее число атомов.

Высокая удельная площадь поверхности кластеров, как и малых макроскопических частиц, отличает их от макроскопических систем. Различные параметры кластера зависят от числа атомов в нем, так что эти параметры можно регулировать в собранных из кластеров материалах размером находящихся в них кластеров. (Такие материалы представляют собой тонкие пленки, состоящие из инертной матрицы и внедренных в нее кластеров.) Отметим особенности образования и использования кластеров. Система, состоящая из конденсата, пара и кластеров, при условиях термодинамического равновесия находится, в основном, в конденсированном или газообразном состоянии, как это следует из концепции критического размера в процессах конденсации [4 – 7]. Значит, эффективная генерация кластеров имеет место при неравновесных условиях и наилучший способ для этого состоит в конверсии газа или пара в кластеры, когда газ преобразуется в конденсированную фазу в объеме путем охлаждения и процесс останавливается на промежуточной стадии. Наиболее просто это достигается в случае свободного истечения газа или пара из сопла при условиях, когда пучок кластеров формируется в результате расширения газа [8 – 10]. Этот пучок используется далее для создания тонких пленок и материалов, собранных из кластеров. Поэтому кластерная технология в большой степени связана с использованием кластерных пучков.

Б.М. Смирнов. Институт высоких температур РАН,  
127412 Москва, ул. Ижорская 13/19  
Тел./Факс (095) 190-42-22  
E-mail: smirnov@termo.msk.su

Статья поступила 30 июня 1997 г.

Отметим, что применение собранных из кластеров материалов весьма перспективно в микроэлектронике. Действительно, характерный размер кластеров, включающих сотни или тысячи атомов, составляет несколько нанометров, так что размер отдельного элемента микроэлектроники на основе таких материалов может составлять десятки нанометров. Принципиальный шаг в кластерной технологии был связан с разработкой техники напыления низкоэнергетическим кластерным пучком [low-energy cluster beam deposition (LECBD)] [11–13], что позволяет ожидать дальнейшего совершенствования изготовления элементов микроэлектроники кластерными методами.

Введенные в газ или плазму кластеры ведут себя подобно малым частицам. В частности, при высоких температурах они, как и малые частицы, излучают, так что плазма, содержащая кластеры, может быть эффективным источником света с кластерами в качестве излучателей. Плазма с кластерами называется кластерной. Далее мы рассмотрим такой физический объект как пример кластерной системы и как пример применения кластеров.

Кластеры обладают высокой реакционной способностью и, в отличие от ультрадисперсных порошков [14], должны быть изолированы друг от друга. Поэтому кластеры, находясь в пучках, газе или плазме, обладают конечным временем жизни. Например, их время жизни в пучках составляет  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  с, а в кластерной плазме источника света — 0,1–1 с. Поведение кластеров в системе определяется процессами, в которых они участвуют. Данный обзор посвящен процессам в неравновесных системах с участием кластеров и анализу свойств

таких систем, которые в большой степени обусловлены кластерными процессами.

## 2. Особенности свойств кластеров и процессов с их участием

### 2.1. Кластеры и макроскопические частицы

Кластер, как система связанных атомов, принципиально отличается от макроскопической частицы. Действительно, любой параметр малой макроскопической частицы, как, например, энергия связи атомов, потенциал ионизации, энергия сродства к электрону, является монотонной функцией ее размера (или числа атомов, составляющих эту частицу). Для кластеров характерны магические числа, при которых соответствующие параметры имеют экстремумы. В качестве примера на рис. 1 дается зависимость от массы кластера ионного тока в расширяющемся инертном газе. Этот спектр масс отражает распределение нейтральных кластеров, образующихся в расширяющемся газе, по размерам и показывает существование предпочтительных размеров кластеров в их распределении. Эти магические числа не совпадают с числами атомов, которые соответствуют заполненным поверхностным треугольникам кластеров со структурой икосаэдра, отмеченным на рис. 1 стрелками. Другой пример магических чисел — спектр фотоионизации атомов магния (рис. 2). В этом случае пучок кластеров магния пересекается лазерным лучом и образующиеся заряженные кластеры детектируются. Как видно, магические числа кластеров магния соответствуют заполненным структурам икосаэдра. Соответ-

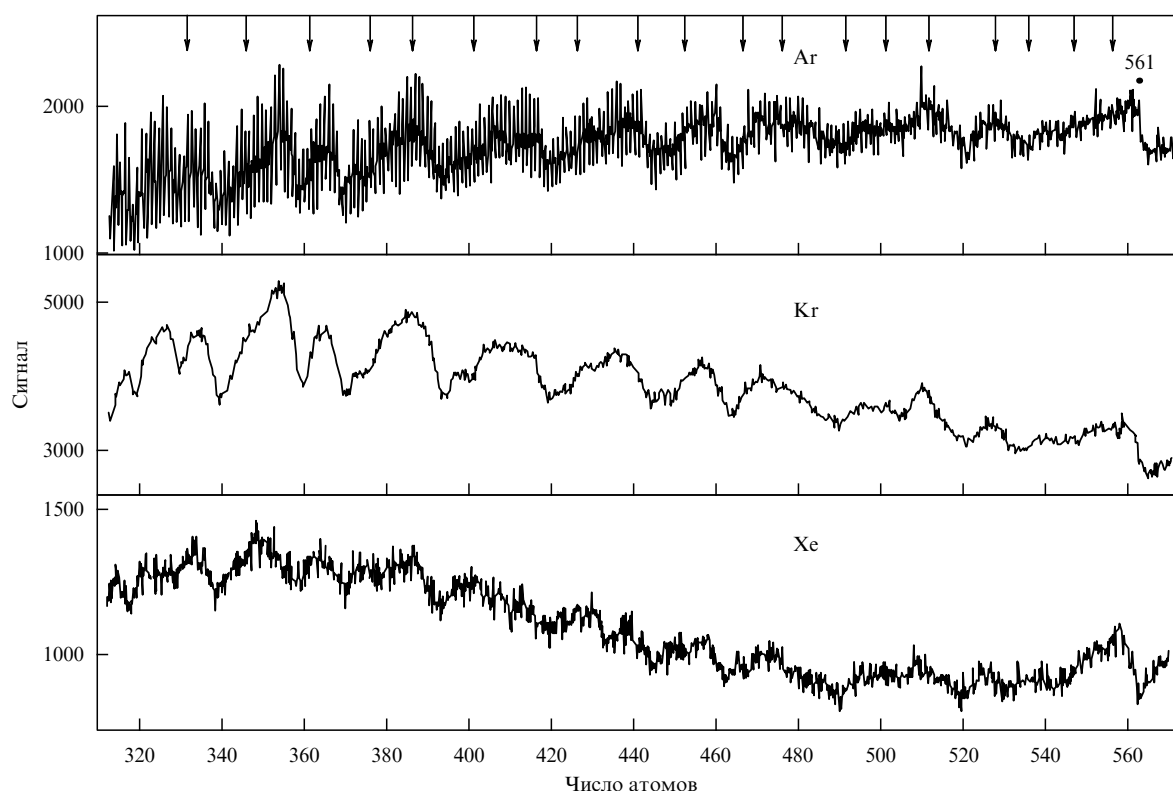


Рис. 1. Спектр масс кластеров инертных газов [15], образуемых при свободном истечении газа из сопла.

ствующие этому числа атомов в кластере указаны на рис. 2.

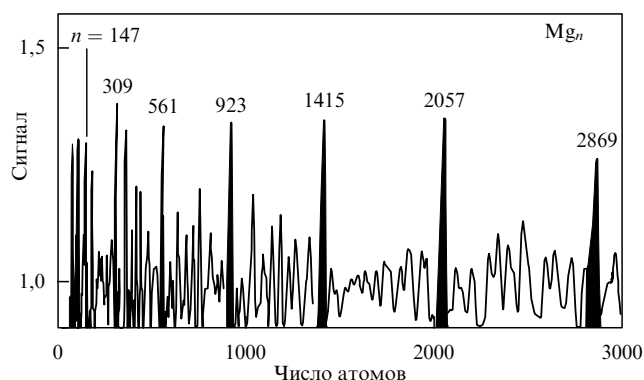


Рис. 2. Спектр масс кластеров магния [16], образуемых в результате фотоионизации пучка нейтральных кластеров.

Таким образом, магические числа отвечают заполненным структурам кластеров или заполненным слоям и оболочкам, а оболочечная структура — кластерам как металлическим, так и с парным взаимодействием атомов [17]. Кластеры с магическим числом атомов характеризуются более высокими энергией связи и ионизационным потенциалом, чем кластеры с соседними числами атомов. Магические числа наблюдаются для достаточно больших кластеров. Например, они характерны для кластеров щелочных металлов с числом атомов, превышающим  $10^4$  [18].

Тем не менее, анализируя процессы с участием кластеров, мы часто моделируем кластеры макроскопическими частицами. В частности, далее мы часто будем использовать модель жидкой капли, согласно которой кластер моделируется жидкой каплей. Выясним справедливость таких моделей для кластеров с парным взаимодействием атомов. Тогда кластеры при нулевой температуре имеют оболочечную структуру, причем малым кластерам отвечает структура икосаэдра, а большим — структура кубической гранцентрированной решетки [19–29]. Магические числа соответствуют заполненным оболочкам, так что энергия связи атома, добавленного к кластеру с заполненной оболочкой, меньше энергии связи поверхностного атома заполненного кластера. Ясно, что этот эффект определяется короткодействующим взаимодействием атомов, ибо дальное действие менее чувствительно к заполнению оболочек. Следовательно, этот эффект более существен для кластеров со взаимодействием между атомами — ближайшими соседями.

Представим полную энергию связи атомов в кластере в виде

$$E = \varepsilon_0 n - A n^{2/3}, \quad (2.1)$$

где  $n$  — число атомов в кластере. По сути дела, эта формула представляет собой разложение полной энергии связи атомов кластера по малому параметру  $n^{-1/3}$  [30]. Здесь,  $\varepsilon_0$  — это энергия связи, приходящаяся на один атом для макроскопической системы, и в пределе  $n \rightarrow \infty$ , параметр  $A$  представляет собой удельную поверхностную энергию кластера, которая связана с поверхностным натяжением макроскопической системы. В таблицах 1, 2

содержатся эти параметры для кластеров жаропрочных металлов и элементов первой группы периодической системы. Эти параметры получены из параметров соответствующих макроскопических систем [31]. Величина  $\varepsilon_0$  восстанавливается из зависимости давления насыщенных паров  $p_{\text{sat}}$  от температуры  $T$ , которая имеет вид

$$p_{\text{sat}}(T) = p_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{T}\right). \quad (2.2)$$

Отметим, что параметры этой формулы могут зависеть как от температуры, так и от агрегатного состояния системы. Параметры табл. 1, 2 относятся к жидкому состоянию при температуре плавления. Для сравнения в табл. 1, 2 приведены  $D$  — энергия диссоциации двухатомной молекулы, а также температуры плавления  $T_m$  и кипения  $T_b$  соответствующих макроскопических систем и энтальпия плавления на один атом  $\Delta H_m$  [32].

Таблица 1. Энергетические параметры больших жидких кластеров жаропрочных металлов при температуре плавления

Металл	$T_m$ , К	$T_b$ , К	$\varepsilon_0$ , эВ	$A$ , эВ	$p_0$ , $10^5$ атм	$D$ , эВ	$\Delta H_m$ , мэВ
Be	1560	2744	3,32	1,34	6,1	0,10	135
Ti	1941	3560	4,89	3,01	23	1,4	156
V	2183	3680	4,83	3,45	85	2,62	182
Fe	1811	3134	3,65	2,79	22	0,9	143
Co	1768	3200	3,90	2,78	31	0,9	169
Ni	1728	3186	3,16	2,62	46	1,7	182
Zr	2128	4682	6,12	3,54	64	1,5	151
Mo	2896	4912	5,78	4,24	5,7	4,1	389
Pd	1828	3236	3,67	2,68	2,7	0,76	176
W	3695	5828	8,9	4,45	22	6,9	364
Pt	2041	4100	5,6	2,20	24	0,93	207

Таблица 2. Энергетические параметры больших жидких кластеров щелочных металлов и металлов первой группы периодической системы элементов при температуре плавления

Металл	$T_m$ , К	$T_b$ , К	$\varepsilon_0$ , эВ	$A$ , эВ	$p_0$ , $10^5$ атм	$D$ , эВ	$\Delta H_m$ , мэВ
Li	454	1615	1,61	0,99	1,3	1,05	31
K	371	1156	1,08	0,73	0,63	0,731	27
Na	336	1032	0,91	0,60	0,37	0,551	24
Cu	1358	2835	3,40	2,02	15	1,99	138
Rb	312	961	0,82	0,53	0,28	0,495	23
Ag	1235	2435	2,87	2,87	15	1,67	117
Cs	301	944	0,78	0,51	0,24	0,452	22
Au	1337	3129	3,65	2,5	12	2,31	130

Для больших кластеров второй член в формуле (2.1) меньше первого. Удельная поверхностная энергия стремится к константе в пределе  $n \rightarrow \infty$ . Для конечных значений  $n$  функция  $A(n)$ , полученная из формулы (2.1) с заданным значением полной энергии, является нерегулярной осциллирующей функцией  $n$ , и ее минимумы отвечают магическим числам, так что энергия связи атомов имеет максимумы. В случае короткодействующего взаимодействия атомов, когда оно происходит только между ближайшими соседями кластера, параметры формулы (2.1) равны  $\varepsilon_0 = 6$ ,  $A(\infty) = 7,56$  [33–35], где в качестве единицы энергии берется энергия диссоциации классической двухатомной молекулы. Рисунок 3 подтверждает осцилляционную структуру функции  $A(n)$ .

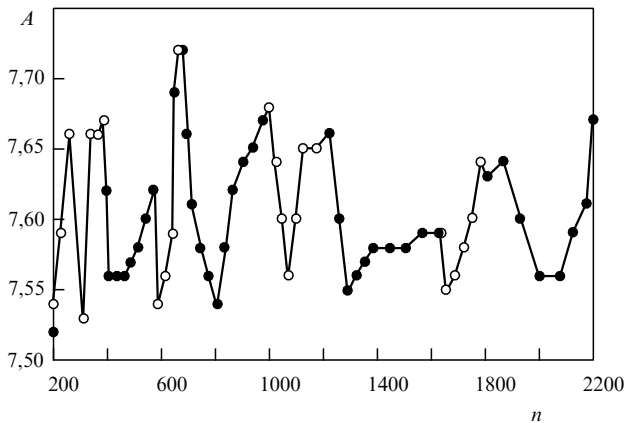


Рис. 3. Удельная поверхностная энергия кластеров  $A$  как функция числа атомов в кластере  $n$  в случае короткодействующего взаимодействия атомов в кластере при нулевой температуре.

На нем представлена эта величина для кластеров больших размеров с заполненными поверхностными гранями в случае короткодействующего взаимодействия атомов, когда кубическая гранецентрированная структура кластера является оптимальной. Это означает, что для данного числа атомов в кластере выбирается их оптимальная конфигурация, ведущая к максимальной энергии связи атомов в нем, которая в используемых единицах равна числу связей между ближайшими соседями. Далее удельная поверхностная энергия вычисляется по формуле (2.1) с использованием полной энергии атомов кластера. В рамках макроскопических моделей полагаем  $A = \text{const}$ , что ведет к ошибке в несколько процентов для удельной поверхностной энергии.

Таким образом, если физическое свойство кластера или процесс с его участием относятся к группе размеров кластера, удобно использовать для него макроскопическую модель. В то же время сам параметр для кластера заданного размера может заметно отличаться от его значения, усредненного по распределению кластеров по размерам. В качестве примера рассмотрим  $\varepsilon_n$  — энергию связи поверхностных атомов кластера, состоящего из  $n$  атомов, которая определяется как  $\varepsilon_n = E_{n+1} - E_n$  и имеет следующий вид в макроскопическом пределе:

$$\varepsilon_n = \frac{dE_n}{dn} = \varepsilon_0 - \frac{2A}{3n^{1/3}}. \quad (2.3)$$

Вернемся к кластерам с короткодействующим взаимодействием атомов, когда полная энергия связи атомов кластера равна полному числу связей между ближайшими соседями. Новый присоединенный атом может образовывать разное число связей в зависимости от структуры кластера. Следовательно, энергия связи поверхностных атомов кластера  $\varepsilon_n$  является нерегулярной функцией числа атомов. Этот факт демонстрирует рис. 4, на котором приведены энергии связи атомов кластеров с потенциалом Леннарда–Джонса для взаимодействия атомов [36].

Этот анализ относится к нулевой температуре, т.е. к основному состоянию кластера. При высоких температурах, когда кластер находится в жидком состоянии, зависимость энергии связи поверхностных атомов от

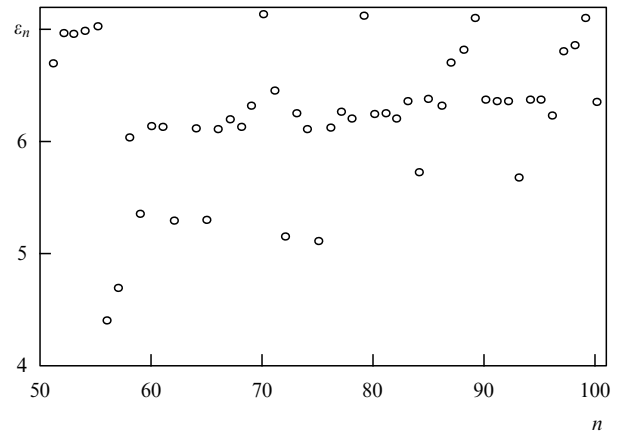


Рис. 4. Энергия связи поверхностного атома кластера с потенциалом Леннарда–Джонса для взаимодействия между атомами [36]. Энергия связи выражена в единицах энергии диссоциации двухатомной молекулы.

размера кластера имеет плавный характер. Кроме того, большие твердые кластеры становятся подобными макроскопическим частицам. Возникает вопрос: при каких размерах и температурах большой твердый кластер становится подобным макроскопической частице? Тогда нерегулярные осцилляции в полной энергии атомов кластера как функции размера компенсируются флуктуациями энергии атомов, связанными с их движением в кластере. Иррегулярная часть энергии кластера  $\Delta E_{\text{ir}}$ , которая является разностью между энергией кластера и ее значением для сглаженной зависимости энергии от размера кластера, может быть оценена как  $\Delta E_{\text{ir}} \sim 10$  для кластеров с короткодействующим взаимодействием атомов [37]. Флуктуация энергии кластера в результате колебаний атомов оценивается как  $T\sqrt{s}$ , где  $T$  — температура,  $s$  — эффективное число колебаний кластера. На основании приближения Дебая для эффективного числа осцилляций имеем

$$s = \frac{3nT^3}{\Theta_D^3},$$

где  $3n$  — число осцилляций кластера, так что  $n$  — число атомов в кластере,  $\Theta_D$  — температура Дебая, и предполагается  $T \ll \Theta_D$ . Таким образом, критерий  $\Delta E_{\text{ir}} \ll T\sqrt{s}$  того, что кластер становится макроскопической частицей, принимает вид

$$T^5 \gg T_0^5, \quad T_0 = \left( \frac{30\Theta_D^3}{n} \right)^{1/5}. \quad (2.4)$$

В таблице 3 приведены результаты анализа для кластеров инертных газов [37]. При этом предполагается, что температуры Дебая кластера и макроскопической системы совпадают, так что  $\Theta_D^3 = \Theta_l \Theta_t^2$ , где  $\Theta_l$ ,  $\Theta_t$  — температуры Дебая для продольных и поперечных колебаний твердого инертного газа соответственно.

Таким образом, можно считать, что ошибки из-за использования макроскопических моделей для кластеров уменьшаются, если мы имеем дело с распределением кластеров по размерам. Это подтверждается и измерениями подвижности кластеров в гелии [38–41]. Для кластера сферической формы его подвижность,

**Таблица 3.** Параметр  $T_0$  для кластеров инертных газов

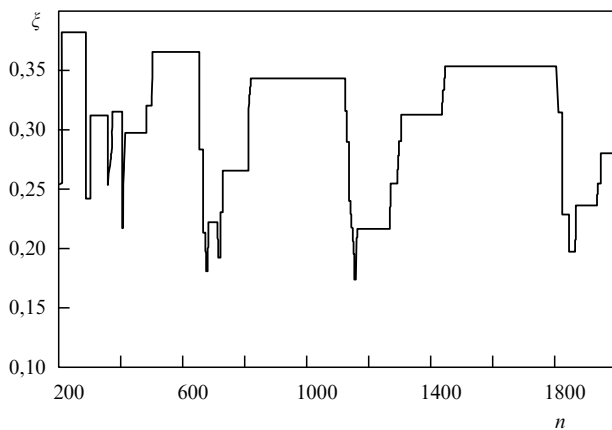
Металл	Параметр $T_0$ при	
	$n = 10^3$	$n = 10^4$
Ne	0,60	0,38
Ar	0,34	0,21
Kr	0,23	0,14
Xe	0,18	0,11

подсчитанная в рамках модели твердых сфер, совпадает с измеренным значением, что выполняется в большинстве случаев. Но для некоторых размеров при низких температурах форма кластера отличается от сферической. Влияние структуры на подвижность существенно для этих кластеров, однако оно становится слабым при усреднении с учетом распределения кластеров по размерам и исчезает при высоких температурах, поскольку кластеры несферической формы в среднем принимают сферическую форму при высоких температурах.

Еще один пример на рис. 5 демонстрирует отличие формы кластеров в основном состоянии от сферической. Для этих кластеров с короткодействующим взаимодействием атомов коэффициент сферичности вводится как

$$\xi = \frac{r_{\max} - r_{\min}}{r}, \quad (2.5)$$

где  $r_{\min}$ ,  $r_{\max}$  — расстояния от центра кластера до ближайшего и самого дальнего поверхностного атома,  $r$  — средний радиус кластера, т.е. среднее расстояние поверхностных атомов кластера от его центра. Как следует из рис. 5, форма твердого кластера с короткодействующим взаимодействием между атомами отличается от сферической.



**Рис. 5.** Коэффициент сферичности  $\xi$  для кластеров с короткодействующим взаимодействием атомов с кубической гранецентрированной структурой и с центральным атомом.

## 2.2. Модели столкновения частиц с участием кластеров

Модели столкновения атомных частиц с кластером основаны на допущении, что размер последнего значительно превышает радиус действия атомных сил. Тогда

сечение столкновения атома с кластером

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

где  $r$  — радиус кластера. Например, если кластер имеет заряд  $e$ , сечение поляризационного захвата атома составляет

$$\sigma_{\text{pol}} = 2\pi \sqrt{\frac{\alpha}{2\varepsilon}}, \quad (2.7)$$

где  $\alpha$  — поляризуемость атома,  $\varepsilon$  — его энергия. Для больших кластеров эта величина меньше, чем их поперечник (2.6). Отношение сечений (2.6) и (2.7)

$$\frac{\sigma_{\text{pol}}}{\sigma} = \left( \frac{n}{n_0} \right)^{2/3}. \quad (2.8)$$

Например, для кластеров меди  $n_0 = 79$  при температуре 1000 К. Формула (2.6) отвечает модели твердых сфер, когда кластер рассматривается как сферическая частица и радиус действия атомных сил мал по сравнению с размером кластера. Далее мы используем дополнительное предположение в рамках модели жидкой капли, считая кластер подобным жидкой капле, вырезанной из макроскопической жидкости. Тогда радиус капли  $r$  и число атомов в кластере  $n$  связаны соотношением

$$n = \frac{4\pi \rho r^3}{3m} = \left( \frac{r}{r_W} \right)^3, \quad (2.9)$$

где  $\rho$  — плотность соответствующей жидкости,  $m$  — масса атома,  $r_W = [3m/(4\pi\rho)]^{1/3}$  — радиус Вигнера–Зейтса. Эта модель удобна для нахождения средних параметров кластера и широко используется благодаря своей простоте.

На основании формулы (2.6) получим для константы скорости столкновения атома с кластером

$$k = \langle v \pi r^2 \rangle = \left( \frac{8T}{\pi\mu} \right)^{1/2} \pi r^2 = k_0 n^{2/3}. \quad (2.10)$$

Здесь треугольные скобки означают усреднение по скоростям атомов,  $\mu$  — приведенная масса атома и кластера, которая практически совпадает с массой атома,

$$k_0 = 1,93 T^{1/2} m^{1/6} \rho^{-2/3}, \quad (2.11)$$

температура атомов  $T$  выражается здесь и далее в энергетических единицах.

Подобным образом получаем для сечения столкновения двух кластеров

$$\sigma = \pi(r_1 + r_2)^2,$$

где  $r_1$ ,  $r_2$  — радиусы соответствующих кластеров. В рамках модели жидкой капли это сечение отвечает ассоциации двух кластеров, так что константа скорости объединения двух кластеров равна

$$k = \langle v \pi (r_1 + r_2)^2 \rangle = k_0 \left( \frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2} \right)^{1/2} (n_1^{1/3} + n_2^{1/3})^2. \quad (2.12)$$

Здесь  $v$  — относительная скорость столкновения кластеров, треугольные скобки означают усреднение по скоростям кластеров,  $n_1$ ,  $n_2$  — числа атомов в кластерах.

Теперь рассмотрим столкновение заряженного кластера с заряженной атомной частицей (электроном или ионом). Используем соотношение между прицельным параметром столкновения  $\varrho$  и расстоянием наибольшего сближения атомов  $r_0$ , которое следует из закона сохранения углового момента частиц [42]:

$$1 - \frac{\varrho^2}{r_0^2} = \frac{U(r_0)}{\varepsilon},$$

где  $U(R)$  — потенциал взаимодействия сталкивающихся частиц при расстоянии  $R$  между ними,  $\varepsilon$  — энергия частиц в системе центра масс. В частности, в случае столкновения электрона с положительно заряженным кластером заряда  $Z$  получим отсюда

$$\sigma = \pi \varrho^2(r) = \pi r^2 + \pi r \frac{Ze^2}{\varepsilon}, \quad (2.13)$$

где  $\varrho(r)$  — прицельный параметр столкновения, при котором расстояние наибольшего сближения  $r_0$  равно радиусу кластера,  $\varepsilon$  — энергия электрона. Эти формулы будут использованы для анализа процессов и равновесий с участием кластеров.

Рассмотрим ионизационное равновесие в кластерной плазме для кластеров, которое устанавливается в результате процессов

$$A_n^Z + e \leftrightarrow A_n^{Z-1}, \quad (2.14)$$

где нижний индекс указывает число кластерных атомов, а верхний индекс — заряд кластера. Предположив, что каждый контакт электрона с кластером ведет к его прилипанию, получим сечение процесса прилипания электрона к кластеру в форме (2.13). Это дает следующее выражение для константы скорости прилипания электрона к кластеру в пределе  $Ze^2/r \gg T_e$ , где  $T_e$  — электронная температура:

$$k_{at} = \langle v\sigma \rangle = Ze^2 \left( \frac{8\pi m_e}{T_e} \right)^{1/2}. \quad (2.15)$$

Здесь  $m_e$  — масса электрона.

Если между кластерами разных зарядов устанавливается ионизационное равновесие в результате электронных процессов, соотношение между плотностями кластеров разных зарядов дается формулой Саха [43]:

$$\frac{N_e N_{Z-1}}{N_Z} = 2 \left( \frac{m_e T_e}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{I_Z}{T_e} \right). \quad (2.16)$$

Здесь  $N_e$  — плотность электронов,  $N_Z, N_{Z-1}$  — плотности кластеров заряда  $Z$  и  $Z-1$  соответственно,  $I_Z$  — потенциал ионизации кластера заряда  $Z$ . На основе этих соотношений и принципа детального равновесия можно определить константу скорости ионизации в плазме. Действительно, ионизационное равновесие в плазме ведет к уравнению баланса

$$N_e N_{Z-1} k_{at}(Z-1) = N_Z \nu_{ion},$$

где  $\nu_{ion}$  — частота ионизации кластера электронным ударом в плазме, т.е. число ионизационных актов на один заряженный кластер в единицу времени,  $k_{at}(Z-1)$  — константа скорости прилипания электрона к кластеру

заряда  $Z-1$ . В пределе высоких плотностей электронов это соотношение совпадает с формулой Саха (2.16). Таким образом, получаем для частоты ионизации

$$\nu_{ion} = \frac{2Ze^2 m_e^2 T_e}{\pi \hbar^3} \exp \left( -\frac{I_Z}{T_e} \right). \quad (2.17)$$

Для вывода формулы (2.17) мы использовали термодинамическое равновесие в плазме только как метод, так что соотношение (2.17) справедливо и при его нарушении. Далее, эта формула основана на максвелловском распределении электронов по энергиям, т.е. в ее основу заложено предположение о термодинамическом равновесии внутри электронной подсистемы.

Рассмотрим еще один случай, когда существенно столкновение электронов и атомов с кластерами. Пусть заряженные кластеры находятся в плазме, где электронная температура  $T_e$  отличается от газовой  $T$ . Температура кластеров  $T_{cl}$  создается в результате столкновения с ними электронов и атомов. Используем простую модель столкновения, когда атомная частица после столкновения с кластером приобретает в среднем тепловую энергию кластеров. Это означает, что в случае  $T_e > T$  атом в среднем получает от кластера энергию  $3(T_{cl} - T)/2$ , а электрон в среднем передает кластеру энергию  $3(T_e - T_{cl})/2$ . Тогда мощность, передаваемая кластеру от электронов, равна  $3(T_e - T_{cl})v_e N_e \sigma_e/2$ , где  $v_e$  — средняя скорость электронов,  $N_e$  — их плотность,  $\sigma_e$  — сечение столкновения электрона с кластером. Мощность, которую атомы получают от кластеров, равна  $3(T_{cl} - T)v_a N_a \sigma_a/2$ , где  $v_a$  — средняя скорость атомов,  $N_a$  — их плотность,  $\sigma_a$  — сечение столкновения атома с кластером. Условие стационарности с использованием формул (2.10), (2.16) для констант скоростей столкновения атомов и электронов с кластерами ведет к следующему выражению для температуры кластеров  $T_{cl}$  [44]:

$$T_{cl} = \frac{T + \zeta T_e}{1 + \zeta},$$

где

$$\zeta = \left( \frac{T_e m_a}{T m_e} \right)^{1/2} \left( 1 + \frac{Ze^2}{r T_e} \right) \frac{N_e}{N_a}. \quad (2.18)$$

Согласно этой формуле температура кластеров зависит как от размера, так и от заряда кластеров.

### 2.3. Процессы роста и испарения кластеров в собственном паре

Рассмотрим процессы испарения и прилипания атомов к кластерам на основе полученных формул, считая параметры поверхности кластеров подобными параметрам соответствующей макроскопической поверхности. Поток атомов, прилипающих к макроскопической поверхности, является произведением трех множителей:

$$j_{at} = \left( \frac{T}{2\pi m} \right)^{1/2} N \xi, \quad (2.19)$$

где первый член является компонентой средней скорости атомов, направленной перпендикулярно поверхности,  $m$  — масса атома,  $N$  — плотность атомов,  $\xi$  — вероятность прилипания атомов к поверхности после их контакта.

Поток испаряемых атомов дается формулой

$$j_{\text{ev}} = C \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{T}\right), \quad (2.20)$$

где  $\varepsilon_0$  — энергия связи атомов с макроскопической поверхностью, параметр  $C$  слабо зависит от температуры и определяется свойствами поверхности. Если плотность атомов равна их плотности при давлении насыщенных паров  $N_{\text{sat}}$  для данной температуры, потоки испаряемых и прилипающих атомов равны и составляют

$$j_{\text{ev}} = j_{\text{at}} = \left(\frac{T}{2\pi m}\right)^{1/2} N_{\text{sat}}(T) \xi,$$

где  $N_{\text{sat}}(T) = N_0 \exp(-\varepsilon_0/T)$ . Таким образом, для множителя в формуле (2.20) получаем

$$C = \left(\frac{T}{2\pi m}\right)^{1/2} N_0 \xi.$$

Переходя от макроскопической поверхности к поверхности кластера в формуле (2.20), необходимо заменить  $\varepsilon_0$  энергией связи поверхностных атомов в кластере  $\varepsilon_n$ . Тогда формула (2.20) принимает вид

$$j_{\text{ev}} = C \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{T}\right) = \left(\frac{T}{2\pi m}\right)^{1/2} N_{\text{sat}}(T) \xi \exp\left(-\frac{\varepsilon_n - \varepsilon_0}{T}\right). \quad (2.21)$$

Выражения для констант скоростей процессов

$$A_n + A \leftrightarrow A_{n+1} \quad (2.22)$$

с участием больших кластеров могут быть получены на основе формул (2.19), (2.21). Переходя от потоков к константам скоростей, для константы скорости прилипания атомов к кластеру имеем

$$k_n = j_{\text{at}} 4\pi r^2 = k_0 n^{2/3}, \quad (2.23)$$

где  $k_0$  определяется формулой (2.11). Константа скорости испарения связана с константой скорости прилипания атомов принципом детального равновесия для процессов (2.22). С учетом этого формула (2.23) дает для скорости испарения кластера  $v_{n+1}$ , т.е. для вероятности испарения атомов в единицу времени с поверхности кластера, содержащего  $n + 1$  атомов, [45, 46]

$$v_{n+1} = k_n N_{\text{sat}}(T) \exp\left(-\frac{\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_0}{T}\right). \quad (2.24)$$

Эти формулы могут быть использованы для анализа эволюции кластеров в газах, если она определяется процессами (2.22).

#### 2.4. Подвижность и диффузия кластеров в газах

Полученные выражения для сечений и констант скоростей процессов можно применить для анализа диффузии и подвижности кластеров в газах. Сначала подсчитаем силу трения, которая действует на большой кластер, движущийся в газе. Эта сила обусловлена отдельными столкновениями атомов газа с кластером, так что кластер получает импульс  $m\mathbf{v}(1 - \cos \vartheta)$  в результате упру-

гого рассеяния атома на кластере, где  $m$  — масса атома, которая мала по сравнению с массой кластера,  $\mathbf{v}$  — относительная скорость столкновения,  $\vartheta$  — угол рассеяния. Отсюда находим силу, действующую на кластер со стороны атомов газа,

$$\mathbf{F} = \int m\mathbf{v}(1 - \cos \vartheta) f(\mathbf{v}) v d\sigma d\mathbf{v},$$

где  $f(\mathbf{v})$  — функция распределения атомов по скоростям, которая нормирована на плотность атомов в газе  $N$  ( $\int f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = N$ ),  $d\sigma$  — дифференциальное сечение рассеяния атомов на кластере. Обозначим  $\mathbf{w}$  дрейфовую скорость кластера в газе, которая мала по сравнению с характерной скоростью атомов. Используя максвелловскую функцию распределения атомов по скоростям  $f(\mathbf{v}) \sim \exp[-m\mathbf{v}^2/(2T)]$  и переходя к системе координат, где кластер покоится, получим, используя  $\mathbf{v} = \mathbf{v}_a - \mathbf{w}$ , где  $\mathbf{v}_a$  — скорость атомов в этой системе координат,

$$\mathbf{F} = \int m\mathbf{v}(1 - \cos \vartheta) f(\mathbf{v}_a - \mathbf{w}) v d\sigma d\mathbf{v} = \int m\mathbf{v} \sigma^* f(\mathbf{v}_a - \mathbf{w}) v d\mathbf{v}.$$

Здесь  $\sigma^*$  — диффузионное сечение рассеяния атома на кластере, причем для рассматриваемой модели кластера оно дается формулой (2.6):  $\sigma^* = \pi r^2$ , где  $r$  — радиус кластера. Используем функцию распределения Максвелла для атомов  $f(\mathbf{v}_a - \mathbf{w}) = f(\mathbf{v}_a)(1 - m\mathbf{v}_a\mathbf{w}/T)$ . Ограничиваясь этими членами разложения по скорости кластера, получаем следующее выражение для силы сопротивления газа движущемуся кластеру [47]:

$$\mathbf{F} = -\mathbf{w} \frac{m^2 N \sigma^*}{3T} \langle v_a^3 \rangle = -8(2\pi m T)^{1/2} \frac{N r^2 \mathbf{w}}{3}, \quad (2.25)$$

где треугольные скобки означают усреднение по скоростям атомов на основе максвелловской функции распределения.

Отсюда можно найти подвижность заряженного кластера  $K$ , которая определяется на основе соотношения

$$\mathbf{w} = K\mathbf{E}, \quad (2.26)$$

где  $\mathbf{w}$  — дрейфовая скорость кластера,  $\mathbf{E}$  — напряженность электрического поля. Поскольку сила сопротивления  $\mathbf{F} = Ze\mathbf{E}$ , где  $Ze$  — заряд кластера, получаем для подвижности кластера

$$K = \frac{3eZ}{8Nr^2(2\pi m T)^{1/2}}. \quad (2.27)$$

Из соотношения Эйнштейна  $K = ZeD/T$ , которое связывает подвижность заряженной частицы в газе  $K$  и ее коэффициент диффузии  $D$ , имеем в рассматриваемом случае, когда радиус кластера  $r$  мал по сравнению с длиной свободного пробега атомов в газе  $\lambda$ ,

$$D = \frac{3T^{1/2}}{8Nr^2(2\pi m)^{1/2}}, \quad \lambda \gg r. \quad (2.28)$$

В частности, для частицы радиусом  $r$ , движущейся в атмосферном воздухе, эта формула принимает вид

$$D = D_0 \left(\frac{a}{r}\right)^2,$$

где для  $a = 1 \text{ \AA}$  имеем  $D_0 = 1,6 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ . Заметим, что большие кластеры являются малыми частицами, для которых  $\lambda \gg r$ . В частности, для атмосферного воздуха при нормальных условиях этот критерий означает, что кластер содержит менее  $10^7 - 10^8$  атомов.

### 3. Генерация кластеров

#### 3.1. Равновесие кластеров в собственном газе

Рассмотрим характер равновесия кластеров в собственном паре, если они принимают участие в процессах (2.22). Тогда эволюция кластера размера  $n$  определяется следующим уравнением баланса:

$$\frac{dn}{dt} = 4\pi r^2 (j_{\text{at}} - j_{\text{ev}}),$$

$r$  — радиус кластера,  $j_{\text{at}}$ ,  $j_{\text{ev}}$  — потоки прилипающих к кластеру и испаряющихся атомов соответственно. На основе формул (2.19), (2.21) преобразуем это уравнение к виду

$$\frac{dn}{dt} = 4\pi r^2 \frac{T^{1/2}}{(2\pi m)^{1/2}} \xi \left[ N - N_{\text{sat}}(T) \exp \left( -\frac{\varepsilon_n - \varepsilon_0}{T} \right) \right]. \quad (3.1)$$

Отсюда находим, что кластеры можно разделить на две группы, так что малые кластеры испаряются со временем, тогда как большие растут в результате прилипания к ним атомов. Граничный размер называется критическим размером кластера и определяется соотношением

$$\varepsilon_n - \varepsilon_0 = T \ln S, \quad (3.2)$$

где

$$S = \frac{N}{N_{\text{sat}}(T)} \quad (3.3)$$

— степень пересыщения пара. Так как  $\varepsilon_0 > \varepsilon_n$ , критический размер кластера, как и рассматриваемый режим конденсации, возможен только в пересыщенном паре при  $N > N_{\text{sat}}(T)$ .

Рассмотрим проблему с другой точки зрения, считая, что равновесие кластеров обусловлено процессами (2.22). Тогда функция распределения кластеров по размерам  $f_n$  удовлетворяет кинетическому уравнению

$$\frac{\partial f_n}{\partial t} = N k_{n-1} f_{n-1} - N k_n f_n - v_n f_n + v_{n+1} f_{n+1}, \quad (3.4)$$

где  $f_n$  — плотность кластеров, содержащих  $n$  атомов,  $N$  — плотность свободных атомов данного сорта,  $k_n$  — константа скорости прилипания атомов к кластеру, содержащему  $n$  атомов,  $v_n$  — частота испарения атомов из кластера, включающего  $n$  атомов. При условии равновесия в системе имеем

$$f_n v_n = f_{n-1} N k_{n-1}.$$

Отсюда следует соотношение между плотностями кластеров соседних размеров

$$\frac{f_{n-1} N}{f_n} = N_{\text{sat}} \exp \left( -\frac{\varepsilon_n - \varepsilon_0}{T} \right). \quad (3.5)$$

Как видно, эта формула имеет структуру распределения Саха. Используя (2.2) для энергии связи поверхностного

атома большого кластера, получим в пределе  $n \rightarrow \infty$

$$\varepsilon_n = \frac{dE_n}{dn} = \varepsilon_0 - \frac{\Delta\varepsilon}{n^{1/3}}, \quad (3.6)$$

где  $\Delta\varepsilon = 2A/3$ . Подставив (3.6) в формулу (3.5), получим

$$\frac{f_n}{f_{n-1}} = S \exp \left( -\frac{\Delta\varepsilon}{n^{1/3} T} \right). \quad (3.7)$$

Конденсация атомов в объеме имеет место при  $S \geq 1$ , если плотность атомов пара превышает плотность насыщенного пара при данной температуре. В этом случае из формулы (3.7) следует, что плотность кластеров как функция его размера имеет минимум при критическом размере, который в соответствии с формулой (3.7) равен

$$n_{\text{cr}} = \left( \frac{\Delta\varepsilon}{T \ln S} \right)^3. \quad (3.8)$$

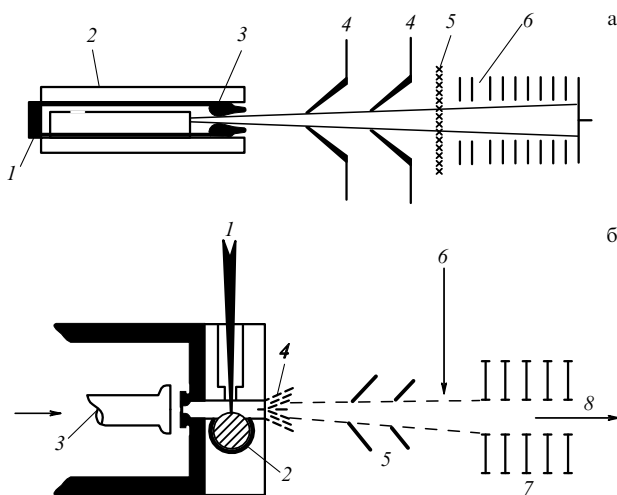
Концепция критического размера означает [4–7], что, если размер кластера превышает критический, вероятность роста кластера превышает вероятность его испарения и такой кластер растет, тогда как малые кластеры ( $n < n_{\text{cr}}$ ) испаряются. Согласно формуле (3.7) плотность кластеров как функция их размера имеет минимум при критическом размере кластера. Это ведет к важному заключению для кластеров как для промежуточной фазы между газом и конденсированной системой. Согласно формуле (3.7) большая часть атомов пересыщенного пара ( $S > 1$ ) при условии термодинамического равновесия находится либо в газовой, либо в конденсированной фазе. Это означает, что кластеры включают в себя малую часть атомов системы, находящейся в термодинамическом равновесии. Но переход от газовой к конденсированной фазе в объеме происходит через образование и рост кластеров. Отсюда можно заключить, что высокое содержание атомов в кластерах можно получить при неравновесных условиях, когда система переходит от газообразного к конденсированному состоянию. Поэтому методы генерации кластеров основаны на конденсации паров или газов на стадии нарушения термодинамического равновесия между ними и конденсированной фазой.

По этой причине в генераторах кластеров обычно используют их образование из пересыщенного пара в результате его расширения в область низкого давления. В процессе расширения температура пара падает и он становится пересыщенным, что ведет к образованию и росту кластеров. Но время процесса недостаточно для образования конденсированной фазы, поэтому в конце процесса все атомы могут входить в состав кластеров. Таким образом, генерация кластеров включает две стадии: на первой образуется атомный или молекулярный пар, на второй он превращается в газ кластеров или пучок кластеров в результате охлаждения.

#### 3.2. Методы генерации кластеров через образование атомного пара

В распространенном способе генерации кластеров используется расширение атомного пара, эволюция которого ведет к формированию пучка кластеров. Имеются различные возможности образования расширяющегося пара в зависимости от параметра используе-

мого материала и кластерного пучка. Пар легкоплавких металлов образуется в печи (рис. 6а) и расширяется в вакуум вместе с буферным газом. Охлаждение смеси в процессе расширения ведет к образованию кластеров. Этот метод позволяет получить интенсивные пучки кластеров и использовать их для напыления на подложку при изготовлении тонких пленок [48–71].

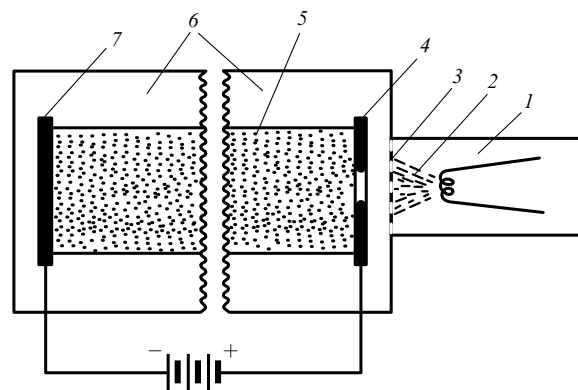


**Рис. 6.** Схемы генерации кластеров через образование атомного пара: (а) метод теплового создания атомного пара: 1 — камера, 2 — нагреватель и печь, 3 — сопло, 4 — скимеры, 5 — электронный пучок, 6 — ускоритель и ионная оптика; (б) метод лазерного испарения материала: 1 — лазерный пучок, 2 — проволока, 3 — поток буферного газа, 4 — пучок буферного газа и кластеров, 5 — скимеры, 6 — электронный пучок, 7 — ускоритель и ионная оптика, 8 — конечный пучок.

В случае жаропрочных металлов применяется лазерный луч для испарения и образования свободных атомов [72–76]. На рисунке 6б дана схема этого метода. Испаряемые атомы смешиваются с потоком буферного газа, и последующее расширение этой смеси ведет к образованию кластеров.

Еще один метод генерации кластеров основан на бомбардировке мишени ионами килоэлектронвольтных энергий [77–87]. Образующиеся при этом кластеры-фрагменты могут иметь заряд. Они разделяются и ускоряются. Этот метод позволяет получить пучки малых кластеров невысокой интенсивности и используется для генерации селективных пучков малых кластеров в исследовательских целях.

Образование кластеров из испаренного пара происходит в любой газовой системе с переменной температурой. Например, на рис. 7 приведена схема кластерной лампы, которая анализируется далее в разделе 6. В этом случае температура буферного газа в камере генерации значительно ниже соответствующей давлению насыщенного пара для испаренных атомов, так что имеет место образование кластеров из испаренного материала. Характерный размер кластера зависит от времени его нахождения в камере генерации, поэтому размер образуемых кластеров можно регулировать, изменяя давление буферного газа и геометрию камеры генерации. Тем самым все испаренные атомы превращаются в кластеры в камере генерации. Следовательно, энергетика процесса образования кластеров определяется энергетикой про-



**Рис. 7.** Схема кластерной лампы: 1 — камера генерации кластеров, 2 — поток кластеров, 3 — сетка, 4 — анод, 5 — плазма дугового разряда, 6 — разрядная трубка, 7 — катод.

цесса испарения атомов с поверхности металлической нити. Этот процесс мы проанализируем далее.

Для определенности рассмотрим вольфрам как материал мишени, поскольку он подходит для кластерной лампы. Эффективность образования свободных атомов при испарении будем характеризовать ценой атома  $\varepsilon$ , которая представляет собой отношение вложенной энергии к числу образованных атомов. Сначала рассмотрим нагревание нити проходящим через нее электрическим током. Нагретая нить излучает подобно лампе накаливания, так что цена атома в этом случае равна

$$\varepsilon = \frac{p}{j}, \quad (3.9)$$

где  $p$  — мощность излучения на единицу площади,  $j$  — поток испаряемых атомов. Взяв эти величины из [31], получим цену атома вольфрама:  $\varepsilon = 270$  кэВ при  $T = 3000$  К,  $\varepsilon = 28$  кэВ при  $T = 3300$  К и  $\varepsilon = 4,2$  кэВ при  $T = 3600$  К. При этом энергия связи, приходящаяся на один атом конденсированного вольфрама, составляет 8,9 эВ [31].

Как видно, испарение путем нагревания — неэффективный способ генерации атомов жаропрочных металлов. Резкая температурная зависимость цены атома связана с экспоненциальной зависимостью от температуры потока испаряющихся атомов. В случае лазерного испарения поверхностная температура выше, поэтому лазерное испарение более эффективно по сравнению с испарением электрическим током. В этом отношении еще более эффективны газоразрядные методы с использованием таких типов газовых разрядов, которые приводят к сильному распылению электродов. Если распыление происходит в вакууме, для этой цели эффективны вакуумные разряды с механизмом взрывной эмиссии на катоде [88, 89]. Тогда на основной стадии процесса ионный ток испаряет катод и тем самым создает среду, через которую распространяется электрический ток. Каждый испаренный атом далее ионизуется в плазме, т.е. генерирует один электрон и один ион. Это дает следующее соотношение между потоком испаряемых атомов  $j$  и плотностью разрядного тока  $i$ , если предположить, что ионы однократно заряжены:

$$i = 2ej. \quad (3.10)$$

Отсюда находим энергетическую цену атома

$$\varepsilon = 2eV, \quad (3.11)$$

где  $V$  — падение напряжения в разряде. Обычно  $V$  порядка потенциала ионизации атома, т.е.  $\varepsilon \sim 10$  эВ. Таким образом, этот метод эффективен для испарения атомов, если данный процесс происходит в вакууме.

Для генерации атомов в буферном газе путем распыления катода удобно использовать магнетронный разряд, который обеспечивает высокую эффективность распыления (рис. 8). На основе этого метода созданы интенсивные кластерные пучки Ag, Al, Co, Cu, Fe, Mg, Mo, Si, Ti и TiN со средним размером кластеров 500–1000 атомов. Эти заряженные кластеры ускоряются электрическим полем, которое позволяет реально изменять энергию кластеров в интервале 0,1–10 эВ на атом. Кластерные пучки используются при напылении на подложку для изготовления тонких пленок, контактов и отверстий [90–95]. Таким образом, этот тип газового разряда обеспечивает эффективное распыление электродов и генерацию интенсивных кластерных пучков с нешироким распределением кластеров по размерам. Для примера на рис. 9 приведено распределение заряженных кластеров меди на выходе магнетронного разряда [92].

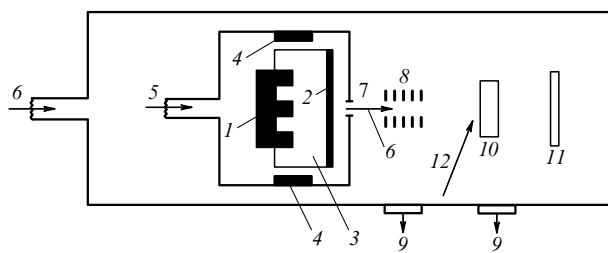


Рис. 8. Схема генератора кластеров на основе магнетронного разряда [90–92]: 1 — магнит, 2 — мишень, 3 — вода для охлаждения, 4 — электроды, 5 — поток аргона, 6 — поток гелия, 7 — диафрагма, 8 — ионная оптика, 9 — насосы, 10 — подложка, 11 — времяпролетный масс-спектрометр, 12 — пушка на основе ионов аргона для чистки подложки.

Заряд образуемых кластеров, которые проходят через слабо ионизованный газ, зависит от температуры электронов (или средней энергии электронов) и от их плотности. Если устанавливается ионизационное равновесие (2.14) между кластерами и плазмой, соотношение между плотностями кластеров разных размеров определяется формулой Саха (2.16). Из этой формулы следует, что при высокой температуре кластеры заряжены положительно, тогда как при низкой они несут отрицательный заряд. В частности, для понимания реальных условий определим параметры плазмы, при которых в соответствии с измерениями [92] 80 % кластеров  $\text{Cu}_{1000}$  несут однократный отрицательный заряд и 20 % кластеров нейтральны. Используя формулу Саха (2.16) и значения сродства кластеров к электрону, получим, что это имеет место при электронной температуре 2800 К, если плотность электронов равна  $N_e = 10^{13} \text{ см}^{-3}$ , при 2510 К, если  $N_e = 10^{12} \text{ см}^{-3}$ , и 2250 К, если  $N_e = 10^{11} \text{ см}^{-3}$ . Отметим, что температура кластеров может быть значительно ниже этих электронных температур.

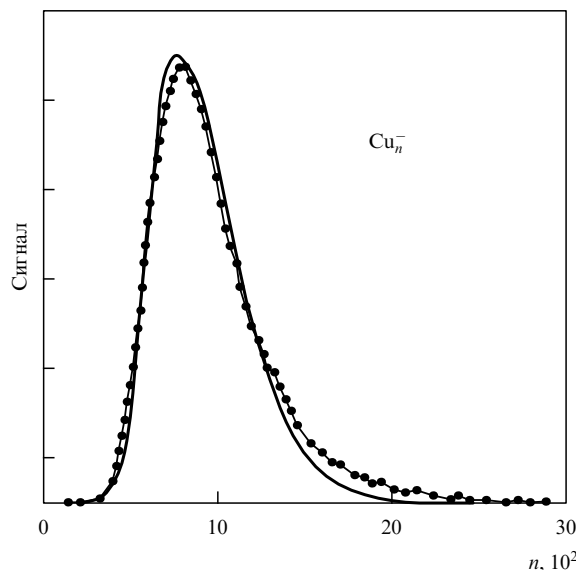
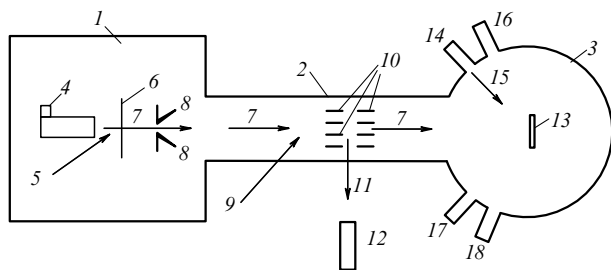


Рис. 9. Распределение по размерам отрицательно заряженных кластеров меди, генерируемых из магнетронного газового разряда [90–92]. Сплошная кривая соответствует нормальному логарифмическому распределению, которое аппроксимирует экспериментальные данные (точки).

Поскольку и другие типы разрядов могут быть использованы для распыления электродов, рассмотрим общие требования к газовому разряду в плане генерации кластеров. Первое требование относится к эффективному распылению электрода. В частности, оно выполняется в дуговых разрядах в режимах, когда образуются катодные пятна. По сути дела, процессы распыления в катодных пятнах аналогичны рассмотренной выше взрывной эмиссии, так что электрический ток разряда сконцентрирован в катодных пятнах, где плотность тока весьма велика. Испарение или распыление катода в катодных пятнах создает в этих областях проводящую материю и обеспечивает эффективное протекание электрического тока. Тем самым катодные пятна ведут к оптимальным электрическим параметрам газового разряда. Одновременно они вызывают эффективное разрушение материала катода с образованием атомов и атомных ионов. Это первая стадия генерации кластеров.

Особенность газоразрядного метода генерации кластеров состоит в том, что кластеры не образуются в самой плазме из-за столкновений с электронами и ионами. Поэтому область их генерации должна быть отделена от области газового разряда. По сути дела, кластеры образуются в плазме послесвечения, где большая часть электронов и ионов прорекомбинировала. Образование кластеров происходит при невысоких температурах и является результатом столкновений с участием испаренных атомов и атомов буферного газа. Этот процесс эффективен при высоких давлениях буферного газа, тогда как некоторые режимы газового разряда требуют невысоких давлений буферного газа. Тем самым возникает дополнительная проблема по согласованию параметров газового разряда и потока буферного газа. В частности, в описанной выше технике генерации кластеров на основе магнетронного разряда используется давление аргона — буферного газа 10–100 Па, в то время как давление газа в обычном разряде такого типа составляет порядка 1 Па.

На основе проведенного анализа можно сформулировать особенности генерации интенсивных кластерных пучков. Очевидно, генерацию выгодно осуществлять в импульсных системах, где атомный пар образуется в результате электрического пробоя с развитием на катоде процессов, сопровождаемых образованием катодных пятен. После прекращения электрического импульса образуется слабо ионизованный пар. Он захватывается импульсным потоком буферного газа, который согласуется с электрическим импульсом. В процессе распространения образуемой смеси кластеры растут, и их типичные размеры зависят от параметров смеси. По существу, такая схема генерации кластеров совпадает с представленной на рис. 10, если используемый там лазерный метод испарения мишени заменить импульсным газовым разрядом как более эффективным методом генерации атомного пара. Таким образом, современная экспериментальная техника генерации кластеров использует возможности процессов, обеспечивающих образование и рост кластеров.



**Рис. 10.** Схема оборудования для генерации пучка нейтральных твердых кластеров и их использования при напылении низкоэнергетическим кластерным пучком [13]: 1 — камера генерации кластеров, 2 — труба для транспорта кластеров, 3 — камера ультравысокого вакуума для напыления, 4 — клапан для импульсной инъекции гелия, 5 — пучок лазера на основе титана и самария, 6 — провод, 7 — поток, 8 — скимер, 9 — пучок эксимерного лазера, 10 — ускорительные сетки, 11 — поток детектируемых кластерных ионов, 12 — детектор кластерных ионов, 13 — подложка, 14 — испарительная камера, 15 — поток испаренного материала матрицы, 16 — оже-спектрометр, 17 — дифрактометр, 18 — ионная пушка для чистки подложки.

### 3.3. Применения кластеров

Кластеры характеризуются высокой реакционной способностью, поэтому контакт двух кластеров ведет к их объединению и образованию кластера с иными свойствами по сравнению с исходными. Отметим, что в отличие от кластеров молекулы фуллеренов сохраняются в системах связанных фуллеренов благодаря их замкнутой структуре. В силу высокой реакционной способности кластеры обычно используются в виде пучка, где они изолированы. Возможны различные применения кластерных пучков.

Преимущество метода кластерного пучка состоит в возможности заряжать и ускорять кластеры. Быстрые кластерные ионы могут быть использованы для проведения реакций термоядерного синтеза [96–100]. Кластерный пучок удобно использовать при пробивании дырок в фольге [92], при этом каждый кластер подобен пуле, и размер дырок зависит от размера и энергии кластеров. Тем самым плотность и размер дырок изготавливаемого

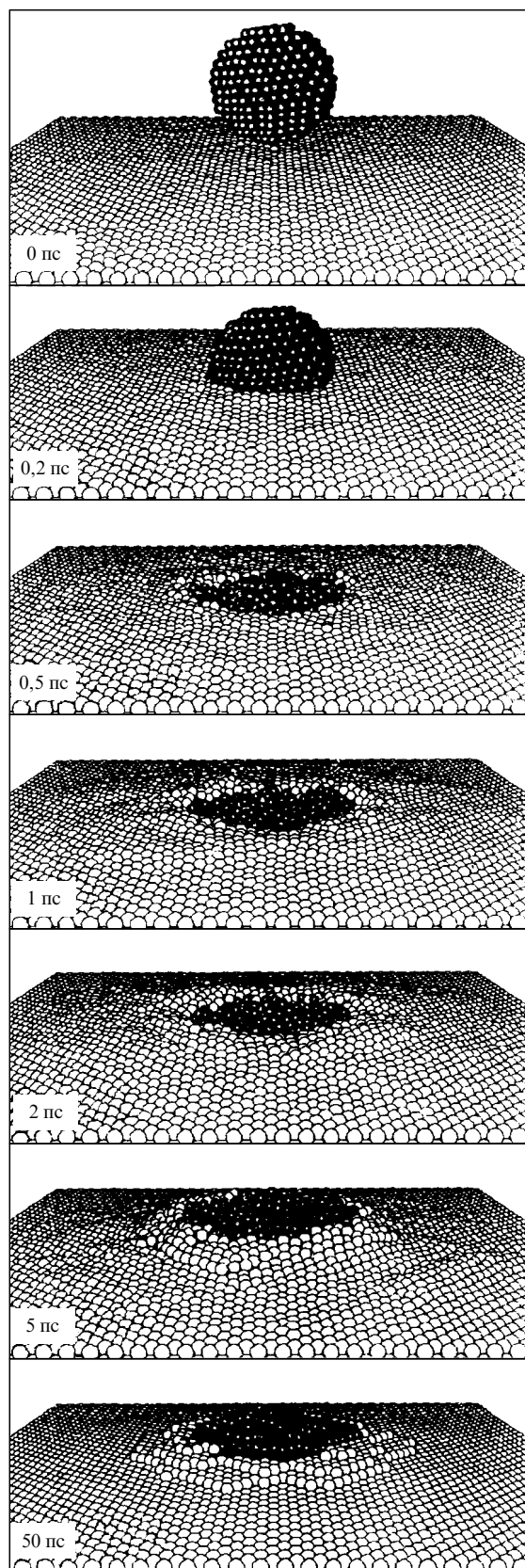
таким способом сита можно регулировать. Как носитель потока энергии, кластерный пучок применяется для чистки поверхности. В этом случае поверхностные атомы испаряются под действием быстрых кластеров [56, 57].

Главное применение кластерного пучка связано с получением материалов, собранных из кластеров, которые характеризуются специфическими свойствами и образуют один из двенадцати существующих типов наноструктур [101]. Имеется два способа получения таких материалов: первый — метод ионного кластерного пучка (ion cluster beam) [102–114], в котором используется заряженный кластерный пучок (схема этого метода до напыления на подложку представлена на рис. 6); второй — метод с использованием техники напыления низкоэнергетическим пучком (low-energy cluster beam deposition) [11–13] (см. рис. 10) нейтральных твердых кластеров. Отметим, что однородные тонкие пленки можно нанести и другим способом, тогда как тонкие пленки с внедренными твердыми кластерами, которые представляют собой "материалы, собранные из кластеров" [115–119], могут быть изготовлены только методом напыления низкоэнергетическим кластерным пучком. Ниже мы рассмотрим характер взаимодействия кластерного пучка с подложкой для каждого метода напыления кластерным пучком.

Взаимодействие кластерного пучка с подложкой, на которую он направлен, зависит от энергии и размера кластеров [53, 66]. Если энергия мала (обычно ниже 1 эВ на атом), кластер прилипает к поверхности и его атомы расплываются по ней. В этом случае кластер сталкивается с поверхностью подобно жидкой капле, так что на первой стадии процесса кластер прилипает к поверхности и образует с ней плоский контакт. Далее атомы наружной поверхности кластера расходятся по всей поверхности вследствие диффузионного движения. В результате атомы образуют тонкую пленку на поверхности подложки. Если энергия кластеров высока, их столкновение с поверхностью вызывает сильный сдвиг соседних поверхностных атомов. Движение этих атомов создает эрозию материала поверхности и его испарение, а также вызывает движение других атомов подобно ударной волне. На рисунке 11 дан пример развития во времени столкновения кластера с поверхностью при таких условиях.

По сути метод ионного кластерного пучка для напыления пленки подобен процессу с использованием атомного пучка. Максимальная скорость напыления методом ионного кластерного пучка, полученная для серебра, составляет  $74 \text{ нс}^{-1}$  [54, 55]. Эквивалентная удельная мощность, которая требуется для создания такого потока атомов серебра на поверхность, равна  $0,2 \text{ Вт см}^{-2}$ . Тем самым поток атомов, который обеспечивает указанную выше скорость напыления, может быть создан лазерным лучом низкой мощности. Это сравнение показывает, что напыление кластерными пучками происходит с относительно низкими скоростями. Отсюда также следует, что метод ионного кластерного пучка подходит для напыления тонких пленок.

Таким образом, возможно создание более интенсивных по сравнению с кластерными атомных пучков. Тем не менее кластерные пучки имеют свои преимущества. Во-первых, удельная энергия, выделяемая при превращении кластеров в пленку, значительно ниже, чем в случае собирания пленки из атомов. Действительно, при объе-



**Рис. 11.** Серия моментальных снимков для столкновения кластера  $\text{Cu}_{1000}$  с медной пленкой согласно компьютерному моделированию этого процесса с использованием метода молекулярной динамики [94, 95]. Энергия кластера составляет 10 эВ на атом, начальная температура кластера и пленки равна 300 К.

динении кластеров выделяется только часть их поверхностной энергии, тогда как при собирании пленки из атомов выделяется вся энергия связи атомов в системе. Типичное отношение удельных энергий для этих случаев составляет порядок величины. Следовательно, пленки, изготовленные из атомов, характеризуются более высокими тепловыми напряжениями и в конечном итоге содержат большее число вакансий и дислокаций, чем при использовании кластерного пучка.

Во-вторых, поскольку кластеры заряжены, можно управлять их энергией. Оптимальная энергия кластеров для напыления составляет несколько электронвольт на атом. Такая энергия не может быть достигнута в атомных пучках. В частности, при такой энергии столкновения атомы буферного газа не остаются в образуемой пленке. Тем самым метод ионного кластерного пучка обеспечивает более высокое качество изготавливаемых пленок в сравнении с атомным пучком. Этот метод используется для изготовления металлических, полупроводниковых, диэлектрических и органических пленок и получил распространение в технологиях микроэлектроники.

Метод напыления низкоэнергетическим кластерным пучком позволяет производить собранные из кластеров материалы, которые невозможно изготовить другими методами. Схема метода приведена на рис. 10. Конечный материал представляет собой тонкую пленку из напыленной подложки с внедренными в нее кластерами, которые могут быть изолированы в подложке или образовывать там поверхностные фрактальные агрегаты в зависимости от параметров процесса напыления и плотности кластеров на поверхности. Отметим, что химическое строение материалов из кластеров и макроскопических систем может различаться. Следовательно, химические свойства пленок с внедренными кластерами могут отличаться от химических свойств соответствующих макроскопических систем. Например [13], внедренные кластеры углерода и кремния определенных размеров могут образовывать фуллереноподобные структуры с пятичленными кольцами в отличие от макроскопических систем. Это различие в структурных и химических свойствах проявится и в спектрах поглощения данных систем.

Пленки с внедренными кластерами могут применяться как оптические фильтры, поскольку кластеры поглощают в определенной области спектра. Спектральные параметры таких фильтров зависят от сорта, размеров и плотности внедренных кластеров. Рассматриваемые пленки, состоящие из прозрачной матрицы и внедренных в нее кластеров, могут быть использованы как элементы оптоэлектроники. Кластер, будучи атомной системой, допускает насыщение определенных излучательных переходов, так что рассматриваемые системы могут работать как оптические затворы благодаря нелинейной прозрачности.

Пленки с внедренными кластерами магнитных материалов (Fe, Co, Ni) являются магнитными наноструктурами и подобны многодоменным магнитным системам. В то же время они имеют преимущества перед стандартными магнитными материалами. Во-первых, размер элементарных зерен, который для пленок с внедренными кластерами совпадает с размером кластеров, в несколько раз меньше, чем для обычных магнитных пленок. Это ведет к понижению магнитного поля насы-

щения при использовании такого магнитного материала. Во-вторых, близкие размеры внедренных кластеров, являющихся элементарными магнитными зернами, повышают точность и селективность приборов, основанных на этих материалах. В-третьих, возможность изменения параметров внедренных кластеров позволяет создавать магнитные материалы с заданными параметрами. Таким образом, пленки с внедренными кластерами как материалы, собранные из кластеров, являются новым перспективным материалом.

#### 4. Кинетика процесса кластеризации

**4.1. Кинетика роста кластеров в расширяющемся паре**  
Методы генерации кластеров основаны на испарении материала и его переходе в атомный пар. Далее этот пар превращается в кластеры в результате прохождения через сопло. Ниже мы проанализируем кинетику роста кластеров при расширении пара после прохождения сопла. Имеются разные теоретические подходы к анализу этой проблемы [119–124]. Мы будем основываться на моделях [119, 121, 124], которые достаточно прозрачны, реалистичны и выделяют главные процессы, ответственные за рост кластеров. Характер процессов, заложенных в эти модели, следующий. В процессе расширения и охлаждения пара его температура падает и достигает значений, при которых конденсация пара становится возможной. Конденсация пара происходит посредством процессов (2.22) прилипания атомов к кластерам и испарения кластеров, а также в результате коагуляции, протекающей по следующей схеме:



Конденсация заканчивается, когда плотности кластеров и атомов становятся малыми, так что прекращаются столкновения с их участием. Это учитывается в теории параметром  $\tau_{\text{ex}}$  — характерным временем расширения пара. С учетом этого процесса уравнение баланса для плотности атомов буферного газа  $N$  имеет вид

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -\frac{N}{\tau_{\text{ex}}}.$$

Подобный вид имеет уравнение баланса для полной плотности атомов пара, т.е. суммарной плотности свободных и связанных атомов пара.

Рассмотрим сначала предельный случай, когда рост кластеров определяется коагуляцией (4.1). Для простоты примем константу скорости этого процесса не зависящей от размеров кластеров. Тогда уравнение баланса для функции распределения кластеров по числу атомов в них  $f_n$  записывается как

$$\frac{\partial f_n}{\partial t} = -f_n \sum_{m=1}^{\infty} k_{\text{as}} f_m + \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{n-1} k_{\text{as}} f_{n-m} f_m,$$

где  $k_{\text{as}}$  — константа скорости ассоциации двух сталкивающихся кластеров, множитель  $1/2$  учитывает, что столкновение кластеров, содержащих  $m$  и  $n-m$  атомов, включено в сумму дважды. Для больших кластеров заменим суммирование интегрированием, так что кинетическое уравнение принимает вид

тесное уравнение принимает вид

$$\frac{\partial f_n}{\partial t} = -k_{\text{as}} f_n \int_0^{\infty} f_m dm + \frac{1}{2} k_{\text{as}} \int_0^n f_{n-m} f_m dm. \quad (4.2)$$

Будем считать, что буферный газ покоится. Тогда полная плотность атомов в кластерах  $N_0 = \sum_n n f_n$  сохраняется в процессе их эволюции, когда все атомы находятся в составе кластеров. Введем средний размер кластера

$$\bar{n} = \frac{\sum_n n^2 f_n}{\sum_n n f_n} = \frac{\sum_n n^2 f_n}{N_n}. \quad (4.3)$$

Кинетическое уравнение (4.2) имеет точное решение. Следовательно, моменты функции распределения  $\sum_n n^k f_n$  могут быть разделены. В частности, умножая уравнение (4.2) на  $n$  и интегрируя по  $dn$ , получаем

$$\begin{aligned} d \int_0^{\infty} n f_n \frac{dn}{dt} &= -k_{\text{as}} \int_0^{\infty} n f_n dn \int_0^{\infty} f_m dm + \\ &+ \frac{1}{2} k_{\text{as}} \int_0^{\infty} n dn \int_0^n f_{n-m} f_m dm = 0. \end{aligned}$$

Это означает, что полная плотность атомов в кластерах

$$N_0 = \int_0^{\infty} n f_n dn$$

сохраняется в процессе эволюции системы кластеров.

Умножим кинетическое уравнение на  $n^2$  и проинтегрируем по  $dn$ . Получим

$$d \int_0^{\infty} n^2 f_n \frac{dn}{dt} = \frac{d\bar{n}}{dt} = k_{\text{as}} N_0.$$

Отсюда следует, что средний размер кластеров изменяется по закону

$$\bar{n} = k_{\text{as}} N_0 t, \quad (4.4)$$

если в начале процесса он мал.

Решим уравнение (4.2). Введем концентрацию кластеров заданного размера  $c_n = f_n / N_0$ , где  $N_0$  — полная плотность атомов в кластерах. Условие нормировки для концентрации кластеров записывается как  $\sum_n n c_n = 1$ , и кинетическое уравнение (4.2) принимает вид

$$\frac{\partial c_n}{\partial \tau} = -c_n \int_0^{\infty} c_m dm + \frac{1}{2} \int_0^n c_{n-m} c_m dm, \quad (4.5)$$

где приведенное время дается формулой  $\tau = k_{\text{as}} N_0 t$ . Решение этого уравнения удобно представить в виде

$$c_n = 4\bar{n}^{-2} \exp\left(-\frac{2n}{\bar{n}}\right). \quad (4.6)$$

Такая форма решения для  $c_n$  удовлетворяет условию нормировки  $\int_0^{\infty} n c_n dn = 1$  и дает средний размер кластера  $\bar{n}$  в соответствии с формулой (4.4). Как видно, (4.6) является решением уравнения (4.5), если  $\bar{n} = \tau$  в соответствии с формулой (4.4), т.е.

$$c_n = \frac{4}{\tau^2} \exp\left(-\frac{2n}{\tau}\right). \quad (4.7)$$

Очевидно, решение (4.7) справедливо при больших значениях  $\tau$ , когда начальное распределение по размерам несущественно.

Проведенный анализ показывает нестационарность распределения газа кластеров, заключенного в некотором объеме, так что их средний размер растет со временем. Если кластеры находятся в расширяющемся газе, процесс конденсации прекращается через некоторое время, которое в формуле (4.4) должно быть заменено временем расширения газа. Подтвердим это заключение решением кинетического уравнения, которое в данном случае имеет вид

$$\frac{\partial c_n}{\partial \tau} = -\frac{c_n}{\tau_{\text{ex}}} - N_0 k_{\text{as}} c_n \int_0^\infty c_m dm + \frac{1}{2} N_0 k_{\text{as}} \int_0^\infty c_{n-m} c_m dm. \quad (4.8)$$

Первый член правой части уравнения ответствен за расширение газа, описываемое параметром  $\tau_{\text{ex}}$ .

Особенность рассматриваемого процесса состоит в следующем. В процессе расширения газа времена столкновения кластеров увеличиваются, так что в конце концов газ становится настолько разреженным, что столкновения прекращаются. Отсюда можно оценить средний размер кластеров в конце процесса как  $\bar{n} \sim k_{\text{as}} N_0 \tau_{\text{ex}}$ .

Для более точного определения среднего размера кластеров в конце процесса расширения газа умножим кинетическое уравнение (4.8) на  $n^2$  и проинтегрируем по  $dn$ . Используя условие нормировки для концентрации кластеров

$$\sum_n n c_n = \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{ex}}}\right),$$

получаем

$$\int_0^\infty n^2 c_n dn = \bar{n} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{ex}}}\right).$$

Тем самым стандартные операции приводят к уравнению

$$\frac{d\bar{n}}{dt} = N_0 k_{\text{as}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{ex}}}\right),$$

решение которого в пределе  $t \rightarrow \infty$  дает

$$\bar{n} = k_{\text{as}} N_0 \tau_{\text{ex}}. \quad (4.9)$$

Полученные зависимости характеризуют связь между начальными параметрами системы и размером кластеров в конце процесса. Теперь учтем зависимость константы скорости ассоциации от размера кластеров в соответствии с (2.6). При этом кинетическое уравнение принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_n}{\partial t} = & -N_0 c_n \int_0^\infty k(n, m) c_m dm + \\ & + \frac{1}{2} N_0 \int_0^\infty k(n - m, m) c_{n-m} c_m dm, \end{aligned}$$

где  $N_0$  — полная плотность атомов в кластерах. Умножая это уравнение на  $n$  и интегрируя по  $dn$ , получаем из него после симметризации подынтегрального выраже-

ния в случае покоящегося газа

$$\frac{d}{dt} \int_0^\infty n c_n dn = 0,$$

что дает  $\int_0^\infty n c_n dn = 1$ .

Умножение уравнения (4.8) на  $n$  и интегрирование по  $dn$  приводят к следующему интегральному соотношению, если мы примем  $n$  и  $m$  непрерывными переменными, симметризуем подынтегральное соотношение и используем зависимость (2.6) для константы скорости ассоциации кластеров:

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{n}}{dt} = & N_0 \int_0^\infty x dx \int_0^\infty y dy k(x, y) c_x c_y = \\ = & N_0 \int_0^\infty x dx \int_0^\infty y dy k(x, y) c_x c_y (x^{1/3} + y^{1/3})^2 \frac{(x + y)^{1/2}}{x^{1/2} y^{1/2}}. \end{aligned}$$

При этом мы использовали условие нормировки для покоящегося газа  $\int_0^\infty n c_n dn = 1$ . В силу слабой зависимости  $k(x, y)$  можно использовать в правой части соотношения выражение для  $c_n$ , полученное ранее в случае  $k = \text{const}$ . Тогда

$$\frac{d\bar{n}}{dt} = k_0 N_0 \bar{n}^{1/6} J,$$

где

$$\begin{aligned} J = & 16 \int_0^\infty x dx \int_0^\infty y dy \exp(-2x - 2y) \times \\ & \times (x^{1/3} + y^{1/3})^2 \frac{(x + y)^{1/2}}{x^{1/2} y^{1/2}} = 5,54. \end{aligned}$$

Отсюда следует закон роста кластеров при заданных условиях

$$\bar{n} = 6,3 (k_0 N_0 t)^{1,2}. \quad (4.10)$$

В случае расширяющегося газа кинетическое уравнение принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_n}{\partial t} = & -\frac{c_n}{\tau_{\text{ex}}} - N_0 c_n \int_0^\infty k(n, m) c_m dm + \\ & + \frac{1}{2} N_0 \int_0^\infty k(n - m, m) c_{n-m} c_m dm. \end{aligned}$$

Повторим ранее проделанные операции для покоящегося газа и приведем это уравнение к интегральной форме. Используя в правой части уравнения решение для концентрации в случае  $k = \text{const}$ , запишем это уравнение в виде

$$\frac{d\bar{n}}{dt} = k_0 N_0 \bar{n}^{1/6} J \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{ex}}}\right),$$

где  $J = 5,54$ . Отсюда получим выражение для среднего размера кластера в конце процесса расширения газа:

$$\bar{n} = 6,3 (k_0 N_0 \tau_{\text{ex}})^{1,2}. \quad (4.11)$$

Формула (4.11) относится к случаю высокой начальной плотности атомов в кластерах. Тогда в конце процесса все атомы пара входят в состав кластеров, и в силу критерия

$$k_0 N_0 \tau_{\text{ex}} \gg 1 \quad (4.12)$$

кластеры после завершения процесса являются большими.

В этом режиме роста кластеров основное время эволюция кластеров осуществляется в соответствии с парными процессами (4.1). Однако на первой стадии процесса образование молекул пара из атомов происходит в результате трехчастичного процесса



где  $A$  — атом конденсируемого пара,  $M$  — атом буферного газа. Соответственно плотность образующихся молекул на первой стадии процесса определяется уравнением баланса

$$\frac{dN_2}{dt} = KN_b N^2,$$

где  $K$  — константа скорости процесса (4.13),  $N_b$  — плотность атомов буферного газа,  $N$  — плотность атомов конденсируемого пара. Положим, что, начиная с двухатомных молекул, рост кластеров происходит благодаря парным процессам (2.22), (4.1), так что образующиеся двухатомные молекулы являются ядрами конденсации для кластеров. Далее, рассмотрим режим, когда процесс (4.13) существен для конденсации пара, что имеет место при

$$KN_b N_{ex} \ll 1. \quad (4.14)$$

Тогда в процессе расширения пара согласно критерию (4.14) конденсация задерживается из-за малого числа ядер конденсации. Однако образование молекул ведет к их быстрому последующему росту в соответствии с критерием (4.12). Далее мы рассмотрим режим роста кластеров, когда в силу критерия (4.14) малая часть атомов пара преобразуется в кластеры, однако согласно критерию (4.12) средний размер кластеров велик. Если пренебречь распадом молекул, уравнение баланса для плотности молекул принимает вид

$$\frac{dN_2}{dt} = KN_b N^2 - \frac{N_2}{\tau_{ex}}. \quad (4.15)$$

В данном режиме расширения плотности атомов пара и атомов буферного газа изменяются по закону  $N, N_b \sim \exp(-t/\tau_{ex})$ . Соответственно решение уравнения (4.15) имеет вид

$$N_2(t) = \left[ 1 - \exp\left(-\frac{3t}{\tau_{ex}}\right) \right] \frac{KN_b N^2 \tau_{ex}}{3}.$$

Здесь  $N_b, N$  — начальные плотности атомов буферного газа и пара. Число атомов в кластере определяется уравнением баланса

$$\frac{dn}{dt} = k_0 n^{2/3} N.$$

Мы использовали формулу (2.23) для константы скорости прилипания атомов, пренебрегли процессами испарения кластеров и положили  $\xi = 1$ . Поскольку  $N \sim \exp(-t/\tau_{ex})$ , размер кластера в конце процесса зависит от момента образования двухатомной молекулы, которая является ядром конденсации для кластера. Максимальный размер кластера отвечает образованию

двухатомной молекулы при  $t = 0$  и равен

$$n_{\max} = \left( \frac{k_0 N \tau_{ex}}{3} \right)^3, \quad (4.16)$$

где плотность атомов  $N$  соответствует началу процесса. В силу критерия (4.12) имеем  $n_{\max} \gg 1$ .

Таким образом, в рассматриваемом режиме роста кластеров критерий (4.14) предотвращает от полной кластеризации пара, а критерий (4.12) приводит к большому размеру образующихся кластеров. Эти критерии могут быть совмещены при условии

$$N_b \ll \frac{k_0}{K}.$$

Приведем характерные значения констант скоростей данных процессов:  $k_0 \sim 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ ,  $K \sim 10^{-33} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$ , так что условия (4.12) и (4.14) совместимы при  $N_b \ll 10^{22} \text{ см}^{-3}$ .

Используем связь между размером кластера в конце процесса  $n$  и моментом времени  $t$  образования двухатомной молекулы:

$$n = \left( \frac{k_0 N \tau_{ex}}{3} \right)^3 \exp\left(-\frac{3t}{\tau_{ex}}\right) = n_{\max} \exp\left(-\frac{3t}{\tau_{ex}}\right),$$

где  $N$  — плотность атомов в начале процесса. Плотность центров конденсации, образуемых в момент времени  $t$ , равна

$$\frac{dN_2}{dt} = KN_b N^2 \exp\left(-\frac{3t}{\tau_{ex}}\right).$$

Поскольку размер кластера однозначно связан с моментом образования составляющей его двухатомной молекулы, из полученных уравнений имеем для плотности  $f_n$  кластеров, включающих  $n$  атомов:

$$\frac{df_n}{dn} = \frac{N_{\text{tot}}}{n_{\max}}, \quad (4.17)$$

где  $N_{\text{tot}} = KN_b N^2 \tau_{ex}/3$  — полная плотность кластеров, т.е. центров конденсации в конце процесса. Отсюда следует, что величина  $df_n/dn$  не зависит от размера кластеров  $n$ . Кроме того, полная плотность атомов в кластерах в конце процесса равна  $N_{\text{tot}} n_{\max}/2$ . Поскольку использовано условие, что большинство атомов в конце процесса остаются свободными, полученные выражения справедливы при следующем соотношении ( $N_{\text{tot}} n_{\max} \ll N$ ) вместо (4.14):

$$KN_b N \tau_{ex} (k_0 N \tau_{ex})^3 \ll 1. \quad (4.18)$$

При этом условии функция распределения кластеров

$$f_n = \frac{n N_{\text{tot}}}{n_{\max}},$$

так что  $n f_n$  есть плотность атомов, сосредоточенных в кластерах размером  $n$ . Соответственно средний размер кластеров  $\bar{n}$  и полная плотность атомов в кластерах равны:

$$\bar{n} = \frac{2n_{\max}}{3} = \frac{2}{3} \left( \frac{k_0 N \tau_{ex}}{3} \right)^3, \quad \sum_n n f_n = \frac{1}{2} N_{\text{tot}} n_{\max} \ll N.$$

Проведенное рассмотрение двух предельных случаев конденсации расширяющегося пара позволяет заключить, что критерий (4.12) ответствен за большой размер кластеров в конце процесса. Рост кластеров происходит по схеме (2.22), пока атомы пара, в основном, свободные и, согласно (4.1), когда свободных атомов становится мало. Сравним скорости роста кластеров в соответствии с процессами (2.22) и (4.1).

В режиме, когда процессы (2.22) ответственны за рост кластеров, средний размер кластеров определяется формулой (4.17) и равен

$$\bar{n} = \frac{2}{3} \left( \frac{k_0 N \tau_{\text{ex}}}{3} \right)^3.$$

Здесь  $N$  — начальная плотность конденсируемых атомов. Последняя формула справедлива при условии  $N \gg N_0$ , где  $N_0$  — полная плотность связанных атомов в кластерах.

В другом предельном случае, когда рост кластеров определяется процессами их коагуляции (4.1), средний размер кластера дается формулой (4.11):

$$\bar{n} = 6,3(k_0 N_0 \tau_{\text{ex}})^{1,2}.$$

Здесь  $N_0$  — плотность связанных атомов в начале процесса. Эта формула справедлива, если полная плотность связанных атомов не меняется в процессе развития системы, т.е. при  $N_0 \gg N$ . Хотя полученные для  $\bar{n}$  формулы относятся к разным режимам процесса, из них можно заключить, что слабая конденсация имеет место, если время расширения  $\tau_{\text{ex}}$  мало по сравнению с характерным временем конденсации, т.е. временем, в течение которого неподвижный пар преобразуется в кластеры. Формула (4.11) соответствует обратному соотношению между этими временами.

#### 4.2. Особенности процесса роста кластеров при расширении пара

Проанализируем другие аспекты процесса конденсации при расширении пара. В результате роста кластеров выделяется энергия, которая тратится на испарение атомов кластера. Рассмотрим этот процесс для больших кластеров. Используя формулу (2.1) для энергии связи атомов в больших кластерах, получим для выделяемой энергии в процессе (4.1)

$$\Delta E = A[m^{2/3} + (m - n)^{2/3} - n^{2/3}], \quad (4.19)$$

где  $m, n$  — числа атомов в ассоциируемых кластерах. В частности, для  $m = n/2$ , когда эта функция имеет максимум для заданного значения  $n$ , формула (4.19) дает

$$\Delta E_{\text{max}} = 0,25 A n^{2/3}.$$

Как видно, выделяемая энергия создается поверхностной энергией кластеров. Поэтому она мала по сравнению с полной энергией кластера, но для большого кластера превышает энергию связи поверхностного атома.

Выделение этой энергии при ассоциации кластеров ведет к увеличению температуры образуемого кластера по сравнению с температурами объединяемых. Это может вызвать испарение поверхностных атомов. Отметим, что процесс распада возбужденного кластера сопро-

вождается освобождением отдельных атомов, поскольку образование молекул и фрагментов при распаде кластеров обычно маловероятно. Следовательно, возбужденный кластер может испустить последовательно несколько атомов, и процесс роста кластеров вместо (4.1) принимает вид



Допустим, что в конце процесса (4.20) температура образовавшегося кластера равна температуре сталкивающихся кластеров. Это означает, что избыток энергии тратится на освобождение атомов, число которых в конце процесса равно

$$q = \Delta E \left( \frac{dE}{dn} \right)^{-1},$$

где  $dE/dn$  — энергия связи поверхностных атомов. В частности, для большого кластера имеем

$$\frac{dE}{dn} = \varepsilon_0 - \frac{2a}{3n^{1/3}} \cong \varepsilon_0,$$

так что максимальное число освобождающихся атомов как результат парного образования кластера, содержащего  $n$  атомов, равно

$$q_{\text{max}} = 0,25 \frac{A n^{2/3}}{\varepsilon_0}. \quad (4.21)$$

В частности, для большого кластера с кубической гранцентрированной структурой и короткодействующим взаимодействием атомов имеем  $q_{\text{max}} = 0,32n^{2/3}$ , для большого кластера со структурой икосаэдра и короткодействующим взаимодействием атомов получим  $q_{\text{max}} = 0,28n^{2/3}$ , для большого кластера со структурой икосаэдра и взаимодействием Леннарда–Джонса между атомами имеем  $q_{\text{max}} = 0,40n^{2/3}$ . Отсюда следует, что рассматриваемый эффект может быть ответствен за образование свободных атомов в конденсирующемся паре, однако он мало влияет на размер образующегося кластера.

Другая особенность роста кластеров в расширяющемся паре связана с функцией распределения образующихся кластеров по размерам. Выше мы рассмотрели предельные случаи роста кластеров в расширяющемся паре, и в каждом из них функция распределения кластеров по размерам была плавной. В эксперименте наблюдается селективность в распределении кластеров по размерам. Ниже мы проанализируем причины этой селективности.

Она может определяться совокупностью процессов образования кластеров в системе. Как пример этого, на рис. 9 приведено распределение отрицательно заряженных кластеров меди, образуемых на выходе магнетронного разряда [92]. В этом случае отрицательные ионы кластеров образуются в результате прилипания электронов к нейтральным кластерам. Константа скорости этого процесса растет с размерами кластера, так что в распределении заряженных кластеров по размерам малые кластеры вырезаются, что и демонстрирует рис. 9.

Функция распределения образуемых кластеров зависит от агрегатного состояния растущих кластеров. В представленной выше схеме мы рассматривали жидкие кластеры с плавной зависимостью энергии связи атомов

от размера кластера. Для твердых кластеров зависимость энергии связи атомов от их числа более сильная и является нерегулярной функцией. Пример такой зависимости дан на рис. 4, причем скачки энергии связи при присоединении новых атомов значительно превышают температуру плавления кластера, выраженную в энергетических единицах.

В процессе роста кластеров в результате их испарения и прилипания к ним атомов устанавливается равновесие для кластеров с соседним числом атомов. Соотношение между плотностями кластеров данных размеров согласно формуле (3.7) имеет вид

$$\frac{f_n}{f_{n-1}} = S \exp \left[ -\frac{\varepsilon_n - \varepsilon_{n-1}}{T} \right], \quad (4.22)$$

где  $\varepsilon_n$ ,  $\varepsilon_{n-1}$  — энергии связи атомов в кластерах, содержащих соответственно  $n$  и  $n-1$  атомов. Для твердых кластеров число под знаком экспоненты достаточно велико, так что функция распределения с магическим числом атомов значительно превышает соответствующую величину для кластеров с соседним числом атомов. Это обеспечивает селективность в распределении кластеров по размерам.

Таким образом, если процесс роста кластеров заканчивается, когда они твердые, в основном образуются кластеры с магическими числами атомов. Следовательно, метод напыления низкоэнергетичным пучком кластеров [13], в принципе, позволяет генерировать пучки кластеров с магическими числами атомов.

#### 4.3. Тепловые процессы при конденсации в расширяющемся паре

Тепловой режим расширения пара влияет на его конденсацию. Действительно, конденсация начинается при высоких температурах, когда диссоциация молекул и испарение кластеров не позволяют образоваться связанным атомным системам. С падением температуры вследствие расширения газа константы скоростей этих процессов уменьшаются довольно резко, так что при определенных температурах начинается конденсация. Это означает, что проведенный анализ кинетики процесса конденсации относится к невысоким температурам системы, когда испарение кластеров и диссоциация молекул несущественны. Однако конденсация сопровождается выделением энергии, которое ведет к нагреванию расширяющегося пара и предотвращает его конденсацию. Поэтому присутствие буферного газа имеет принципиальное значение: атомы буферного газа ускоряют процесс образования молекул из атомов пара и забирают избыток энергии, выделяемой при конденсации. Ниже мы рассмотрим особенности тепловых процессов в расширяющемся и конденсирующемся паре.

Расширение газа при прохождении сопла — адиабатический процесс, который сопровождается переносом энергии между разными степенями свободы расширяющегося газа. Для анализа этого процесса выделим из газа некоторый объем  $V$ , который содержит  $n$  атомов буферного газа и  $n_b$  атомов пара, которые являются свободными в начале процесса. Изменение энергии этих атомов равно

$$dE = dQ + p dV,$$

где  $Q$  — тепловая энергия рассматриваемых атомов,  $p$  — давление газа. Считая концентрацию атомов конденса-

руемого пара в буферном газе малой, пренебрежем их тепловой энергией. Тогда изменение тепловой энергии рассматриваемой смеси равно

$$dQ = \frac{3}{2} n_b dT - \sum_k E_k dn_k,$$

где  $dT$  — изменение температуры,  $n_k$  — число кластеров, содержащих  $k$  атомов,  $E_k$  — полная энергия связи в кластере, содержащем  $k$  атомов. Вводя плотность атомов буферного газа  $N_b$  и используя соотношение  $N_b = n_b/V$ , с учетом уравнения состояния газа  $p = N_b T$  получим

$$p dV = -n_b T \frac{dN_b}{N_b}.$$

Поскольку рассматривается адиабатический тепловой процесс ( $dE = 0$ ), из приведенных соотношений следует

$$dE = dQ + p dV = \frac{3}{2} n_b dT - n_b T \frac{dN_b}{N_b} - \sum_k E_k dn_k = 0. \quad (4.23)$$

Сначала пренебрежем процессом конденсации. Тогда закон адиабатического расширения одноатомного газа можно представить в виде

$$N_b \sim T^{3/2}.$$

Допустим, что расширяющийся газ сохраняет цилиндрическую симметрию при прохождении через сопло. Обозначим текущий радиус пучка  $R$  и учтем, что поток газа  $J = \pi R^2 N_b u$  сохраняется при истечении газа, причем среднюю скорость его движения  $u$  считаем не зависящей от температуры. Тогда получим  $N_b/N_0 = R_0^2/R^2$ , где  $N_0$ ,  $R_0$  — начальные значения этих параметров. После подстановки этого соотношения в уравнение (4.22) имеем

$$\frac{3}{2} n_b dT - 2n_b T \frac{dR}{R} - \sum_k E_k dn_k = 0.$$

Допустим, что сначала атомы пара являются свободными и процесс конденсации происходит в узкой области температур вблизи  $T_*$ . Тогда решение последнего уравнения примет вид

$$T = T_* \left( \frac{R_0}{R} \right)^{4/3} \exp \frac{2\varepsilon c}{3T_*}, \quad (4.24)$$

где  $c = n_v/n_b$  — концентрация атомов пара,  $\varepsilon$  — средняя энергия связи атомов кластера, приходящаяся на один атом.

Отсюда следует, что процесс конденсации не влияет на тепловой баланс истечения газа через сопло при выполнении критерия

$$c \ll \frac{T_*}{\varepsilon}.$$

В обратном случае тепловой эффект процесса конденсации останавливает его, так что только часть атомов образует кластеры. По этой причине буферный газ необходим для полной конденсации расширяющегося пара.

Определим максимальную концентрацию связанных атомов в чистом расширяющемся паре. В этом случае энергия, выделяемая при образовании кластеров, поднимает их температуру, что останавливает дальнейшую конденсацию. При этом уравнение (4.23) принимает вид

$$\frac{3}{2} n dT - nT \frac{dN}{N} - \sum_k E_k dn_k = 0,$$

где  $n$  — число атомов в рассматриваемом объеме,  $N$ ,  $T$  — их плотность и температура. Пусть начальные значения этих параметров равны соответственно  $N_0$ ,  $T_0$ , а в начале конденсации они равны  $N_*$ ,  $T_*$ . На первой стадии процесса, когда конденсация отсутствует, состояние расширяющегося пара описывается уравнением

$$\frac{3}{2} dT - T \frac{dN}{N} = 0,$$

так что  $N \sim T^{3/2}$ , и в начале конденсации параметры пара связаны соотношением

$$N_* = N_0 \left( \frac{T_*}{T_0} \right)^{3/2}.$$

На следующей стадии процесса  $dT = 0$ , что дает

$$T \frac{dN}{N} - \sum_k E_k \frac{dn_k}{n} = 0.$$

Конденсация начинается при температуре  $T_*$ , когда возможно образование двухатомных молекул — ядер конденсации. Поэтому эта температура может быть оценена из соотношения  $N_2(T_*) \sim N_*$ , где  $N_2(T_*)$  — плотность молекул при условии термодинамического равновесия. Считая, что при конденсации образуются большие кластеры, можно принять, что средняя энергия связи атомов кластера, приходящаяся на один атом, соответствует этой величине для макроскопической системы  $\varepsilon_0$ . Тогда уравнение теплового баланса имеет вид

$$\frac{3}{2} n dT - nT \frac{dN}{N} - \varepsilon_0 n dc = 0,$$

где  $c$  — концентрация связанных атомов, т.е. отношение числа связанных атомов к полному числу атомов в заданном объеме.

Допустим справедливость критерия (4.14) и представим его в виде

$$KN^2 \tau_{\text{ex}} \ll 1.$$

Здесь  $K$  — константа скорости процесса  $3A \rightarrow A_2 + A$  и  $\tau_{\text{ex}}$  — время расширения газа. Если конденсация ограничена тепловыми процессами, она происходит при постоянной температуре и ведет к максимальной концентрации связанных атомов в конце процесса, которая следует из рассмотренного уравнения теплового баланса и равна

$$c_{\text{max}} = \left( \frac{T_*}{\varepsilon_0} \right) \ln \frac{N_*}{N_f}, \quad (4.25)$$

где  $N_f$  — плотность атомов в конце процесса, которая может быть найдена из соотношения

$$KN_f \tau_{\text{ex}} \sim K_0 N_f \tau_{\text{ex}} n_{\text{max}}^{2/3} \sim n_{\text{max}} \frac{N_f}{N_*} \sim 1,$$

где  $n_{\text{max}}$  — максимальное число атомов в кластере в конце процесса, которое оценивается на основе формулы (4.16):

$$n_{\text{max}} \sim (K_0 N_* \tau_{\text{ex}})^3 \sim (K_0 N_0 \tau_{\text{ex}})^3 \left( \frac{T_*}{T_0} \right)^{9/2}.$$

Таким образом, максимальная концентрация связанных атомов в конце процесса расширения чистого атомного пара с точностью до численного множителя под знаком логарифма равна

$$c_{\text{max}} \sim \frac{T_*}{\varepsilon_0} \ln n_{\text{max}}. \quad (4.26)$$

В реальных условиях  $T_*/\varepsilon_0 \sim 0,1$ , так что реальная степень кластеризации чистого атомного пара не превышает 10%.

#### 4.4. Газодинамика пара при свободном истечении из сопла

Проведенный анализ позволяет понять характер роста кластеров в расширяющемся газе. При этом мы использовали параметр  $\tau_{\text{ex}}$  как характеристику расширения пара. Для образования больших кластеров необходимо, чтобы это время было мало по сравнению с  $(K_0 N_0)^{-1}$  — характерным временем прилипания атомов к кластеру, что соответствует критерию (4.12). Если к тому же число ядер конденсации достаточно велико, весь атомный пар превращается в газ или пучок кластеров при условии, что это не противоречит тепловому балансу в системе. При этом параметр  $\tau_{\text{ex}}$  зависит в общем случае от координат в области расширения, где находится газ. В рамках рассмотренных моделей мы допускали область температур конденсации достаточно узкой, что позволяло считать этот параметр константой. Далее мы проанализируем справедливость такого предположения, чтобы понять возможности рассмотренных моделей.

Заметим, что характер расширения газа в вакуум зависит от профиля сопла [60, 64]. Выберем гиперболическую форму сопла, которая используется чаще других. Кроме того, проведенный анализ относится к одноатомному газу и пару. После прохождения сопла газ распространяется как пучок со скоростью  $u$ , которая определяется выражением

$$u = \frac{v_0}{1 + 3/M^2}. \quad (4.27)$$

Здесь  $v_0 = (5T/m)^{1/2}$ , где  $m$  — масса атома,  $M$  — число Маха, которое увеличивается по мере удаления от сопла и является большой величиной ( $M \gg 1$ ) вдали от сопла. Согласно Виллю [119] зависимость числа Маха от расстояния до сопла  $x$  дается формулой

$$M = 1 + 2,82\delta \tan \alpha, \quad (4.28)$$

где  $\delta = x/d$ ,  $d$  — диаметр сопла,  $2\alpha$  — угол раствора сопла. Эта формула справедлива до  $\delta = 15$ . При больших расстояниях от сопла можно использовать асимптотиче-

скую формулу Хагены [59]

$$M = 2,72\delta^{2/3}. \quad (4.29)$$

Зависимость параметров расширяющегося газа от расстояния до сопла может быть выражена через число Маха. В частности, в отсутствии конденсации температура пара равна [125]

$$T = \frac{T_0}{1 + M^2/3}. \quad (4.30)$$

Подставляя (4.30) в уравнение (4.23), можно получить значения параметра  $\tau_{ex}$  в широкой области расстояний от сопла.

Еще одна особенность процесса расширения газа состоит в нарушении асимптотической формулы (4.29) при очень больших  $\delta$ , поскольку число Маха и температура газа стремятся к конечным значениям вдали от сопла [125]. Это обстоятельство может быть существенным для конденсации, поскольку оно меняет характер процесса.

Параметры атомного пара при свободном истечении из сопла допускают скейлинг, который заключается в том, что из трех параметров газа можно составить приведенные параметры и с их помощью описать эволюцию газа при расширении. Хагена при анализе скейлинга [61] в качестве таких параметров выбрал энергию связи в макроскопической системе  $\varepsilon$ , приходящуюся на один атом, плотность макроскопической системы  $\rho$  и массу атома  $m$ . Далее, основываясь на экспериментальных данных, Хагена [61] составил комбинации параметров, через которые выражаются параметры конденсации для разных газов и паров. В частности, один из таковых

$$\psi_* = \frac{\psi}{\psi_{ch}}, \quad \psi_{ch} = N_0 d T_0^{-1,25}. \quad (4.31)$$

Здесь  $N_0$  — начальная плотность атомов,  $T_0$  — начальная температура,  $d$  — диаметр сопла. Параметр  $\psi_{ch}$  конструируется из указанных параметров газа и равен  $1,7 \times 10^{11} \text{ см}^{-2} \text{ К}^{-1,25}$  для аргона и  $3,3 \times 10^9 \text{ см}^{-2} \text{ К}^{-1,25}$  для меди. Параметр  $\psi$  определяет конечную температуру газа после сопла  $T_\infty$ , которая равна [61]

$$T_\infty = 0,6 T_{ch}(\psi_*)^{-0,8}, \quad (4.32)$$

где  $T_{ch}$  характеризует энергию связи больших кластеров. Эта величина равна 930 К для аргона и  $4,06 \times 10^4$  К для меди. Эти соотношения полезны для анализа процесса конденсации.

Для демонстрации использования приведенных соотношений проанализируем на их основе характер конденсации в условиях эксперимента [126], где было исследовано расширение паров меди с образованием димеров. Начальная температура пара составляла  $T_0 = 2500$  К, начальное давление пара  $p_0 = 100$  Торр и диаметр сопла  $d = 0,625$  мм. Эти параметры соответствуют конечной температуре пара без конденсации  $T_\infty = 330$  К. При этом температура, при которой начинается конденсация, практически совпадает с колебательной  $T_{vib}$  и вращательной  $T_{rot}$  температурами образующихся димеров, равными при условиях эксперимента [126]  $950 \pm 100$  К и  $800 \pm 50$  К соответственно. Из формулы (4.24) следует, что благодаря конденсации конечная температура пара увеличивается до  $T_{min}$ , которая определяется выраже-

нием

$$T_{min} = T_\infty \exp \frac{2\varepsilon c}{3T_*}. \quad (4.33)$$

Отсюда следует, что максимальная концентрация димеров в конце процесса при  $T_* = T_{min}$  удовлетворяет соотношению

$$c < \frac{3T_*}{2\varepsilon} \ln \frac{T_*}{T_\infty}. \quad (4.34)$$

В этом случае  $\varepsilon$  — энергия диссоциации двухатомной молекулы. На основании данных формул получаем для максимальной концентрации молекул в конце процесса  $c = 5 - 7\%$ .

Использованная выше модель с параметром  $\tau_{ex}$ , который характеризует расширение газа, справедлива, если конденсация протекает в узкой области пространства. Согласно проведенным исследованиям это не выполняется для расширяющихся атомных газов и паров. Тем самым газодинамика процесса должна быть учтена более точно при численном анализе конденсации. Но поскольку конденсация влияет на температуру потока, она может изменить газодинамику процесса расширения газа. Поэтому при корректной постановке проблемы необходим самосогласованный учет газодинамики, процессов конденсации и теплового баланса в расширяющемся газе или паре. Используемые выше модели позволяют понять качественный характер процесса, а также зависимость функции распределения образуемых кластеров по размеру от начальных параметров системы.

## 5. Излучательные процессы с участием кластеров

### 5.1. Сечение поглощения макроскопической частицей

Кластеры являются эффективными излучателями, и их присутствие в горячем или ионизованном газе может изменить излучательные параметры этих систем. Возьмем для примера атом щелочного металла, который имеет сильные резонансные спектральные линии поглощения. Если объединить атомы щелочного металла в кластер, эти спектральные линии превращаются в спектральные полосы в видимой и прилегающей к ней инфракрасной и ультрафиолетовой областях спектра. Горячий кластер излучает в этих областях спектра подобно горячей поверхности, но с большей эффективностью. Кроме того, такой кластер прозрачен для теплового инфракрасного излучения, так что он является эффективным излучателем света. Отметим, что рекомбинационное излучение газоразрядной плазмы, которое определяет излучательные параметры газоразрядного источника света, обусловлено столкновениями электронов и ионов, т.е. является вторичным процессом. Система с горячими кластерами — эффективный источник света, поскольку излучение горячих кластеров — первичный процесс. Поэтому излучательные свойства металлических кластеров требуют специального анализа.

Получим выражение для сечения поглощения частицы, размер которой  $r$  мал по сравнению с длиной волны излучения  $\lambda$ :

$$\lambda \gg r. \quad (5.1)$$

В этом случае потенциал взаимодействия электромагнитной волны с частицей равен  $-\mathbf{E}\mathbf{D}$ , где  $\mathbf{E}$  — напряженность электрического поля волны,  $\mathbf{D}$  — дипольный момент частицы, наведенный электромагнитной волной. Поглощаемая частицей мощность равна

$$P = -\left\langle \mathbf{E} \frac{d\mathbf{D}}{dt} \right\rangle.$$

Здесь скобки означают усреднение по времени. Представим электрическое поле электромагнитной волны в виде

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(i\omega t) + \mathbf{E}_0^* \exp(-i\omega t),$$

где  $\omega$  — частота электромагнитной волны. Для дипольного момента частицы, наведенного электромагнитной волной, имеем

$$\mathbf{D} = \alpha(\omega)\mathbf{E}_0 \exp(i\omega t) + \alpha^*(\omega)\mathbf{E}_0^* \exp(-i\omega t),$$

где  $\alpha(\omega)$  — поляризуемость частицы. Отсюда следует, что поглощаемая мощность

$$P = i\omega |\mathbf{E}_0|^2 (\alpha^* - \alpha).$$

Поток энергии электромагнитной волны равен  $J = c|\mathbf{E}_0|^2/(2\pi)$ . Тогда находим сечение поглощения частицей как отношение поглощаемой мощности к потоку энергии электромагнитной волны:

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{P}{J} = 4\pi \frac{\omega}{c} \text{Im} \alpha(\omega). \quad (5.2)$$

Мы проделали вывод этой формулы, чтобы выяснить критерии ее применимости. Как видно, она основана на критерии (5.1). Если дополнительно используем выражение для поляризуемости малой макроскопической частицы [127], то получим сечение поглощения излучения сферической макроскопической частицей в виде

$$\sigma_{\text{abs}}(\omega) = \frac{12\pi\omega}{c} \frac{\varepsilon''}{(\varepsilon' + 2)^2 + (\varepsilon'')^2} r^3 = \frac{12\pi\omega}{c} r^3 g(\omega), \quad (5.3)$$

где  $r$  — радиус частицы, диэлектрическая проницаемость материала частицы берется в виде  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$ , и функция

$$g(\omega) = \frac{\varepsilon''}{(\varepsilon' + 2)^2 + (\varepsilon'')^2}.$$

Как видно, сечение поглощения частицы  $\sigma_{\text{abs}} \sim (r/\lambda)r^2$ , т.е. мало по сравнению с поперечником частицы  $\pi r^2$ .

Отметим, что формула (5.2) не связана с теорией Ми [128] для рассеяния электромагнитной волны на макроскопической частице. Эта теория справедлива в случае макроскопического характера преломления электромагнитной волны, когда она проходит через поверхность макроскопической системы, что может не выполняться для малых частиц. Формулы (5.2), (5.3) основаны на других критериях. Это следует из вывода данных формул.

Используем модель Друде–Зоммерфельда [129, 130], согласно которой электроны металла ведут себя подобно свободным электронам. Диэлектрическая проницае-

мость газа свободных электронов равна

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (5.4)$$

Здесь  $\omega_p = (4\pi N_e e^2/m_e)^{1/2}$  — плазменная или ленгмюровская частота, так что  $N_e$  — плотность электронов,  $e$ ,  $m_e$  — заряд и масса электрона соответственно. Поглощение с участием плазменных волн определяется мнимой частью диэлектрической проницаемости  $\varepsilon''$ . Считая  $\varepsilon'' \ll 1$ , преобразуем формулу (5.3) с учетом (5.4) вблизи резонансной частоты к виду

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{abs}}(\omega) &= 2\pi \frac{\hbar\omega^2}{c} r^3 \frac{\Gamma}{\hbar^2(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2} = \\ &= \sigma_{\text{max}} \frac{\Gamma^2}{\hbar^2(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2}, \end{aligned} \quad (5.5)$$

где  $\omega_0 = \omega_p/\sqrt{3}$  — резонансная частота,  $\Gamma = \hbar\omega_0\varepsilon''/6$  — ширина резонанса,  $\sigma_{\text{max}}$  — максимальное сечение поглощения:

$$\sigma_{\text{max}} = \frac{2\pi\hbar\omega_0^2 r^3}{\Gamma c}. \quad (5.6)$$

Из формулы (5.6) следует интегральное соотношение

$$\int \sigma_{\text{abs}}(\omega) d\omega = \pi\sigma_{\text{max}} \frac{\Gamma}{2\hbar}, \quad (5.7)$$

причем ширина резонанса полагается относительно малой. В рамках модели жидкой капли для радиуса  $r$  малой частицы имеем  $r^3 = r_W^3 n$ , где  $r_W$  — радиус Вигнера–Зейтса,  $n$  — число атомов частицы. Отсюда следует, что сечение поглощения для малой макроскопической частицы пропорционально числу атомов, содержащихся в этой частице.

## 5.2. Поглощение кластерами

Хотя модель макроскопической частицы является грубой для кластеров, она раскрывает механизм поглощения через взаимодействие электромагнитной волны с валентными электронами, который ведет к резонансному виду сечения поглощения как функции частоты фотонов. Реально спектр поглощения для металлических кластеров имеет более сложную структуру и может включать в себя несколько максимумов. В таблице 4 приведены параметры сечения поглощения металличе-

**Таблица 4.** Параметры сечения поглощения для металлических кластеров

Кластер	$\hbar\omega_0$ , эВ	$\Gamma$ , эВ	$\sigma_{\text{max}}$ , Å <sup>2</sup>	$\xi$	$\beta$	$f$
Li <sub>139</sub> <sup>+</sup>	2,92	0,90	62	2,8	0,24	0,58
Li <sub>270</sub> <sup>+</sup>	3,06	1,15	120	3,2	0,30	0,73
Li <sub>440</sub> <sup>+</sup>	3,17	1,32	280	4,9	0,50	1,20
Li <sub>820</sub> <sup>+</sup>	3,21	1,10	440	3,3	0,52	0,85
Li <sub>1500</sub> <sup>+</sup>	3,25	1,15	830	3,5	0,66	0,91
K <sub>9</sub> <sup>+</sup>	1,93	0,22	26	2,9	0,27	0,91
K <sub>21</sub> <sup>+</sup>	1,98	0,16	88	2,9	0,52	0,96
K <sub>500</sub> <sup>+</sup>	2,03	0,28	1750	4,0	1,3	1,40
K <sub>900</sub> <sup>+</sup>	2,05	0,40	2500	4,5	1,2	1,59
Ag <sub>9</sub> <sup>+</sup>	4,02	0,62	8,84	2,6	0,24	0,87
Ag <sub>21</sub> <sup>+</sup>	3,82	0,56	16,8	2,1	0,26	0,64

ских кластеров, сечение поглощения которых можно аппроксимировать простой резонансной формой. Эти сечения были измерены в [131] для серебра, в [132, 133] — для калия и в [134] — для лития. В основу измерения сечений поглощения металлических кластеров положена концепция фотоиндуцированного испарения [135], согласно которой поглощение фотонов ведет к распаду кластера. Поэтому измерение функции распределения кластеров по размерам как функции интенсивности падающего лазерного пучка при заданной геометрии эксперимента позволяет определить сечение поглощения кластера. Далее мы используем данные табл. 4 как модельные для определения параметров излучения кластеров, находящихся в горячем газе или плазме. Отметим, что в ряде случаев сечение поглощения кластерами не имеет плазмонной формы. На рисунке 12 приведены сечения поглощения для кластеров серебра [131], когда оно может иметь более сложный вид. Другой пример такого рода относится к кластерам натрия [136].

Из данных табл. 4 следует, что параметры сечения поглощения кластером, представленного формулой (5.5), слабо зависят от размера кластера. Статистическая обработка данных для кластерных ионов  $\text{Ag}_9^+$  и  $\text{Ag}_{21}^+$  [131] дает  $\hbar\omega_0 = 3,9 \pm 0,1$  эВ,  $\Gamma = 0,59 \pm 0,03$  эВ,  $\sigma_{\max}/n = (9 \pm 1) \times 10^{-16}$  см<sup>2</sup>, для кластерных ионов  $\text{K}_9^+$  —  $\text{K}_{900}^+$  [132, 133] имеем  $\hbar\omega_0 = 2,00 \pm 0,05$  эВ,  $\Gamma = 0,26 \pm 0,10$  эВ,  $\sigma_{\max}/n = (34 \pm 6) \times 10^{-16}$  см<sup>2</sup>, для кластерных ионов  $\text{Li}_{139}^+$  —  $\text{Li}_{1500}^+$  [134] получаем  $\hbar\omega_0 = 3,1 \pm 0,1$  эВ,  $\Gamma = 1,12 \pm 0,15$  эВ,  $\sigma_{\max}/n = (52 \pm 8) \times 10^{-16}$  см<sup>2</sup>. Сравним максимальные сечения поглощения с поперечником кластера  $\pi r^2 = \pi r_W^2 n^{2/3}$ , где  $r$  — радиус кластера,  $r_W$  — радиус Вигнера – Зейтса. Отношение этих величин равно

$$\beta = \frac{\sigma_{\max}}{\pi r_W^2 n^{2/3}}. \quad (5.8)$$

Значения  $\beta$  даны в табл. 4. Поскольку  $\sigma_{\max} \sim n$ , это отношение растет с увеличением размера кластера.

Плазмонный механизм поглощения фотона ведет к формуле (5.6) для сечения поглощения. Проверим справедливость этой формулы, используя параметры измеренных сечений поглощения. Введем параметр

$$\xi = \sigma_{\max} \frac{\Gamma c}{2\pi \hbar \omega_0^2 r^3},$$

который равен единице, если формула (5.6) справедлива. Как видно, для сечений поглощения, имеющих плазмонную форму, нарушение формулы (5.6) гораздо сильнее, чем могла бы дать неточность используемых параметров. Это означает нарушение макроскопического характера поглощения, которое ведет к формуле (5.3), а также возможности моделировать валентные электроны кластера свободными электронами, что дает формулу (5.5) для сечения поглощения. Таким образом, концепция поглощения электромагнитной волны кластером, основанная на взаимодействии электромагнитной волны со свободным плазмоном, не выполняется даже для кластеров, у которых сечение поглощения имеет плазмонную форму.

Еще одно сравнение подтверждает это заключение. Резонансная частота для металлических кластеров с одним валентным электроном на атом, к которым

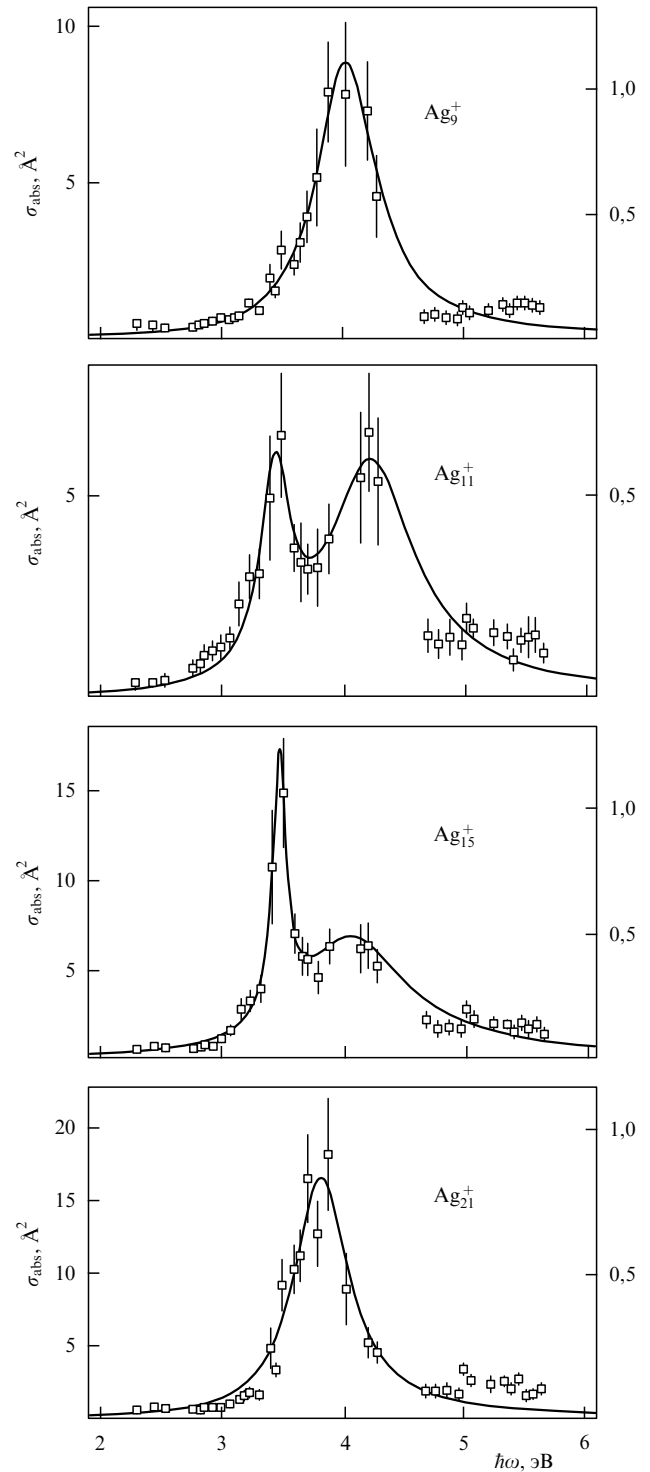


Рис. 12. Сечение поглощения кластерными ионами серебра [131].

относятся кластеры в табл. 4, равна

$$\omega_0 = \omega_p \sqrt{3} = \frac{3e}{m_e^{1/2} r_W^{3/2}},$$

поскольку плотность валентных электронов равна в данном случае  $N_e = 3/(4\pi r_W^3)$ , где  $e$ ,  $m_e$  — заряд и масса электрона,  $r_W$  — радиус Вигнера – Зейтса. Из этой формулы следует  $\hbar\omega_0 = 13,5$  эВ для больших кластеров лития,  $\hbar\omega_0 = 7,1$  эВ для больших кластеров калия и

$\hbar\omega_0 = 14,7$  эВ для больших кластеров серебра. Сильное расхождение этих данных с измеренными значениями из табл. 4 убеждает нас, что плазменная модель поглощения, использующая макроскопический характер взаимодействия валентных электронов с электромагнитной волной в предположении, что валентные электроны ведут себя подобно свободным, несправедлива для металлических кластеров.

Рассмотрим правило сумм для металлического кластера. При фиксированных ядрах спектр поглощения кластера состоит из конечного числа спектральных линий, сравнимого с числом валентных электронов в кластере. Этот спектр в пределе одного атома превращается в одну или несколько резонансных спектральных линий. Введем эффективную силу осциллятора на один валентный электрон  $f$ , тогда полная сумма сил осцилляторов кластера равна  $nf$ , где  $n$  — число валентных электронов кластера. В результате движения ядер спектр поглощения кластера из линейчатого превращается в сплошной, однако сумма сил осцилляторов при этом не изменяется. К тому же можно ожидать, что эффективная сила осциллятора на один атом  $f$  слабо зависит от изменения размера кластера и соответствует атомной величине. Далее мы проверим этот факт, анализируя кластеры с плазменной формой сечения поглощения, которые вошли в табл. 4.

Используем общую формулу для сечения поглощения фотона атомной системой [137]:

$$\sigma_{\text{abs}}(0 \rightarrow k) = \frac{\pi^2 c^2}{\omega^2} \frac{a_\omega}{\tau_{0k}} \frac{g_k}{g_0} = \frac{2\pi^2 c^2}{m_e e} f_{0k} g_k a_\omega. \quad (5.9)$$

Здесь  $\omega$  — частота рассматриваемого перехода электрона между состояниями 0 (нижнее состояние) и  $k$  (верхнее состояние),  $g_0, g_k$  — статистические веса состояний перехода,  $\tau_{0k}$  — излучательное время жизни по отношению к рассматриваемому переходу,  $a_\omega$  — функция распределения излучаемых фотонов по частоте, так что  $\int a_\omega d\omega = 1$ ,  $f_{0k}$  — сила осциллятора для данного перехода, причем для дипольных излучательных переходов валентных электронов в области спектра, включающей резонансные переходы, выполняется правило сумм

$$\sum_k f_{0k} = nf.$$

Для определенности возьмем кластеры, состоящие из атомов с одним валентным электроном, как представленные в табл. 4. Тогда, считая, что рассматриваемая область спектра включает все резонансные переходы, возникшие из атомных после объединения атомов в кластер, получим следующее интегральное соотношение для сечения поглощения фотона кластером:

$$\int \sigma_{\text{abs}}(\omega) d\omega = \frac{2\pi^2 e^2}{m_e c} nf. \quad (5.10)$$

Если сечение поглощения имеет резонансную форму, как в случае кластеров из табл. 4, для него выполняется также интегральное соотношение (5.7). Тогда из формул (5.7) и (5.10) следует

$$f = \frac{\sigma_{\text{max}} \Gamma m_e c}{4\pi e^2 n \hbar}. \quad (5.11)$$

В таблице 4 приведены значения эффективной силы осциллятора металлических кластеров с резонансной структурой сечения поглощения. Разброс значений для каждого элемента, видимо, связан с ограниченной точностью использованных данных. Средние значения сил осциллятора для каждого элемента соответствуют силам осцилляторов для нижних переходов  $^2S_{1/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ ,  $^2P_{3/2}$  соответствующих атомов. Суммарные силы осцилляторов для этих атомных переходов равны 0,74 для лития, 1,05 — для калия и 0,77 — для серебра [138]. Совпадение эффективных сил осцилляторов кластеров с соответствующими атомными величинами подтверждает тот факт, что спектр поглощения кластеров есть результат преобразования резонансных линий атомов вследствие взаимодействия атомов и движения ядер.

Из проведенного анализа можно заключить, что имеется только частичная аналогия в поглощении металлических кластеров и плазмы свободных электронов, которая состоит в том, что электроны ответственны за взаимодействие системы с электромагнитной волной в обоих случаях. Рассмотрим характер взаимодействия металлических кластеров с электромагнитной волной. Пусть атом находится в резонансно возбужденном состоянии, которое связано с основным состоянием дипольным излучательным переходом. Обычно ему соответствует сравнимая с единицей сила осциллятора, как это имеет место в рассмотренных примерах. Теперь составим кластер из  $n$  атомов. Если координаты ядер фиксированы, резонансная спектральная линия расщепится на  $n$  линий. Движение ядер и дополнительные взаимодействия внутри кластера приведут к уширению и перекрытию отдельных спектральных линий. Суммарный спектр поглощения кластера становится сплошным, и его можно аппроксимировать кривой с одним или несколькими максимумами. Такая форма спектра поглощения металлических кластеров следует и из численных расчетов сечений поглощения кластеров (например, [139–146]). Добавим к этому, что согласно формуле (5.10) сечение поглощения для кластеров пропорционально числу атомов в них. Этот же результат следует и из формулы (5.3) для сечения поглощения макроскопической частицы, хотя эта модель не подходит для поглощения металлических кластеров.

В качестве примера такого поведения металлических кластеров приведем данные для кластеров ртути [147, 148]. Рисунок 13 показывает характер перехода от атомного спектра поглощения к спектру поглощения макроскопических частиц через кластеры. Валентные электроны атомов ртути находятся на оболочках  $6s^2$  и  $5d^{10}$ , так что имеется основной резонансный переход атома  $6s \rightarrow 6p$  и дополнительный  $5d \rightarrow 6p$ . Когда атомы ртути объединяются в кластер, эти линии уширяются и превращаются в две спектральные полосы кластера. Рисунок 14 подтверждает, что спектр малых кластеров ртути состоит из двух полос.

Поскольку уширение спектра кластеров определяется движением ядер, спектр поглощения может зависеть от температуры кластеров, причем для твердого состояния кластера он должен иметь более сложную структуру, чем для жидкого. Этот факт демонстрируется рис. 15, где представлены сечения поглощения кластера  $\text{Na}_{11}^+$  при разных температурах [149]. Как следует из этого рисунка, спектр поглощения

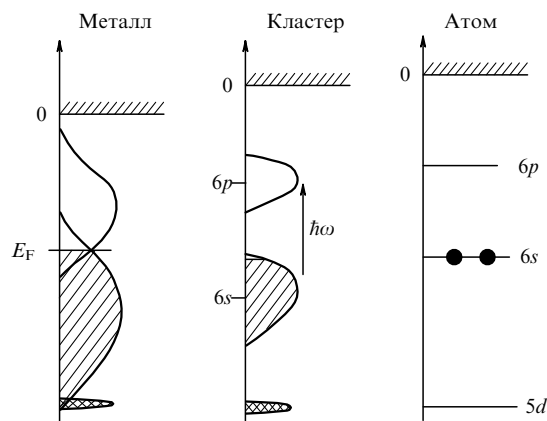


Рис. 13. Излучательные переходы для атома ртути, кластера ртути и макроскопической ртути [147, 148].

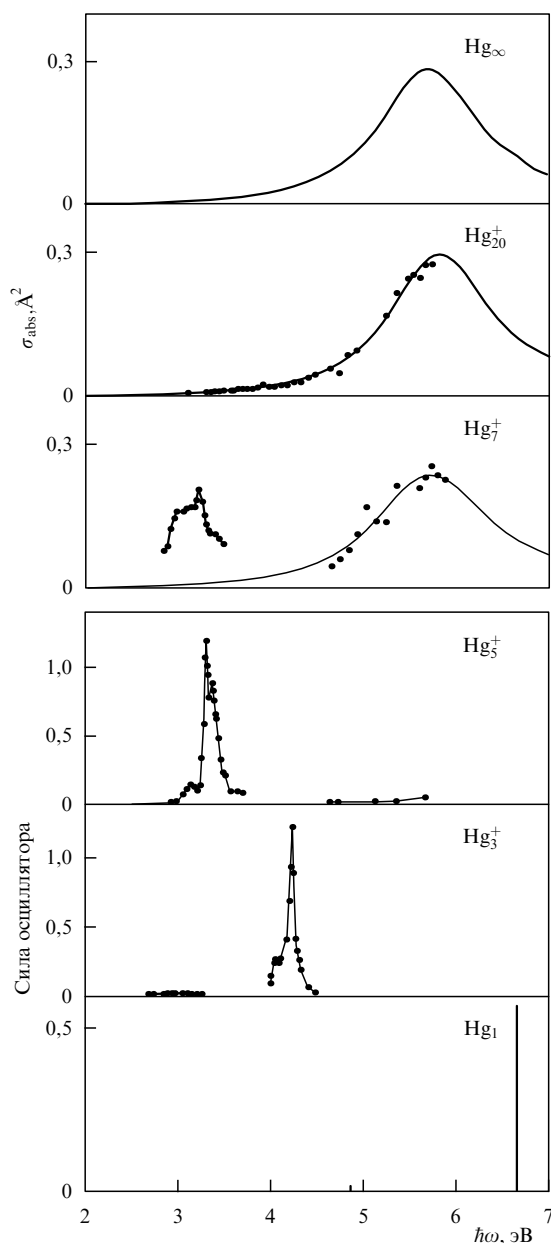


Рис. 14. Сечение поглощения ионами кластеров ртути [147, 148].

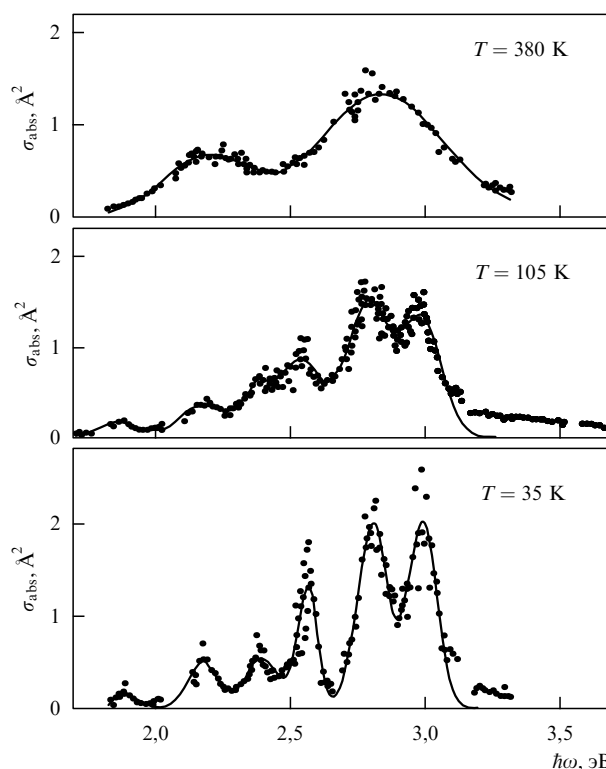


Рис. 15. Сечение поглощения кластерными ионами  $\text{Na}_{11}^-$  [149] при разных температурах  $T$ .

кластера расширяется и упрощается с повышением температуры.

Этот эффект, отражающий влияние движения ядер на параметры кластера, проявляется и в других свойствах кластера. Тогда повышение температуры кластера сглаживает зависимость его параметров от числа атомов в нем. Для демонстрации этого утверждения на рис. 16 приведены зависимости потенциала ионизации кластеров серебра от числа атомов в них при разных температурах [150]. Эта зависимость становится более плавной при высоких температурах.

Как система связанных атомов, кластер проявляет свойства атомных систем при поглощении интенсивных монохроматических потоков фотонов, такие как насыщение сигнала, нелинейное поглощение и т.д. Это имеет место, если характерное время релаксации образованного возбужденного состояния системы значительно превышает время ее возбуждения [152]. Поэтому в спектре кластера под действием монохроматического потока фотонов может прожигаться дырка, а если эти фотоны поляризованы, может стать существенной релаксация выстраивания. Такие явления наблюдались в экспериментах [153] с кластерами  $\text{Hg}_7^{++}$  и  $\text{Hg}_9^{++}$ , которые облучались поляризованным монохроматическим светом. Тем самым металлические кластеры могут быть использованы как нелинейные оптические элементы и оптические затворы при взаимодействии с монохроматическим излучением.

Таким образом, проведенный анализ показывает, что металлические кластеры по характеру взаимодействия с электромагнитной волной ближе к атомным системам, чем к макроскопическим металлическим и плазменным.

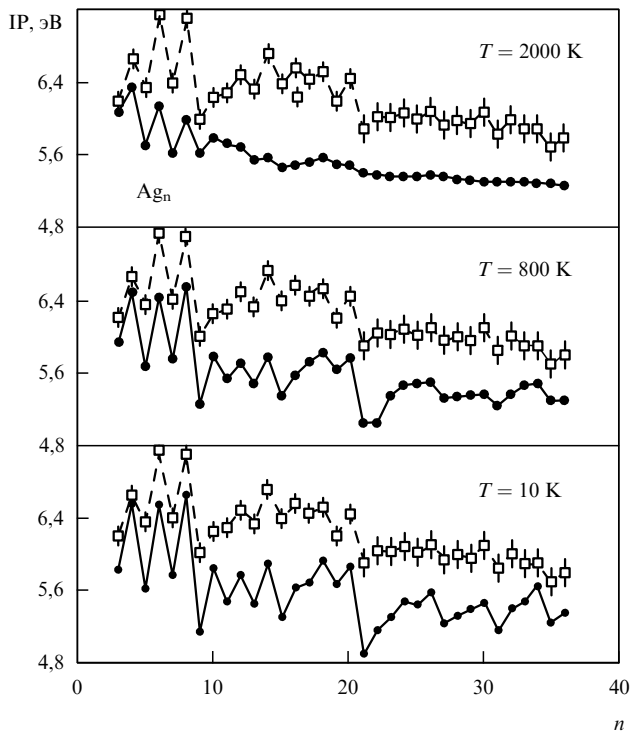


Рис. 16. Зависимость потенциала ионизации (IP) кластеров серебра от числа атомов в них при разных температурах согласно расчетам [150] (заполненные кружки). Светлые квадраты соответствуют измерениям [151], где температура кластеров неизвестна.

### 5.3. Поглощение тонкими пленками с внедренными кластерами

Рассмотрим поглощение пленками прозрачного материала с внедренными в него поглощающими кластерами, т.е. материала, собранного из кластеров, который может быть приготовлен методом напыления низкоэнергетическим пучком кластеров [13]. Допустим выполнение критерия

$$N\sigma_{\text{abs}}r \ll 1, \quad (5.12)$$

где  $N$  — плотность кластеров в пленке,  $\sigma_{\text{abs}}$  — сечение поглощения кластеров,  $r$  — радиус кластера. Считая, что кластеры распределены случайным образом в пленке и взаимодействуют с электромагнитной волной независимо, получим для коэффициента поглощения  $k$  пленки

$$k = N\sigma_{\text{abs}}. \quad (5.13)$$

В этом случае мы рассматриваем кластеры как независимые центры поглощения.

Согласно данным рис. 17, где приведена зависимость коэффициента поглощения от энергии фотона для кластеров золота и индия, внедренных в прозрачную матрицу, формула (5.13) справедлива в грубом приближении, так что коэффициент поглощения пропорционален плотности атомов. Однако небольшое искажение этой формулы в силу одновременного взаимодействия электромагнитной волны с несколькими кластерами, которое зависит от частоты волны, может влиять на вид спектра поглощения пленки по мере изменения в ней плотности внедренных кластеров.

Одновременное взаимодействие электромагнитной волны с несколькими кластерами наблюдается в случае, когда кластеры образуют фрактальные структуры, как

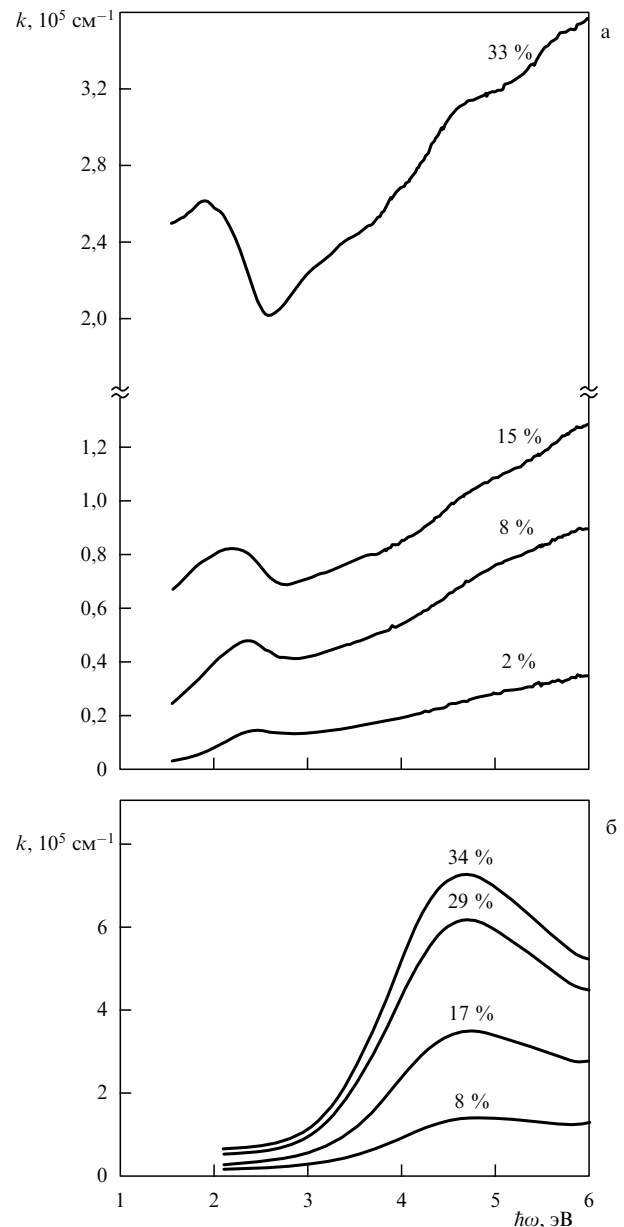


Рис. 17. Зависимость коэффициента поглощения пленки толщиной 50 нм с внедренными в нее кластерами от энергии фотона [13]: (а) пленка LiF с внедренными кластерами Au<sub>250</sub>, (б) пленка MgF<sub>2</sub> с внедренными кластерами In<sub>1500</sub>. Цифры у кривых — объемные концентрации кластеров в пленке.

это имеет место для примера, представленного на рис. 18 [13]. Тогда сильная корреляция в положениях соседних кластеров на пленке увеличивает поглощение электромагнитной волны по сравнению со случаем беспорядочного распределения кластеров на пленке при той же их плотности. Сечение поглощения фрактального агрегата, радиус которого  $R$  мал по сравнению с длиной волны излучения  $\lambda$ , оценивается через сечение поглощения отдельного кластера по формуле [155, 156]

$$\sigma = \sigma_{\text{abs}} \left( \frac{R}{r} \right)^3, \quad (5.14)$$

где  $r$  — радиус кластера. Вводя фрактальную размерность агрегата  $D$ , получим для числа кластеров  $m$ ,

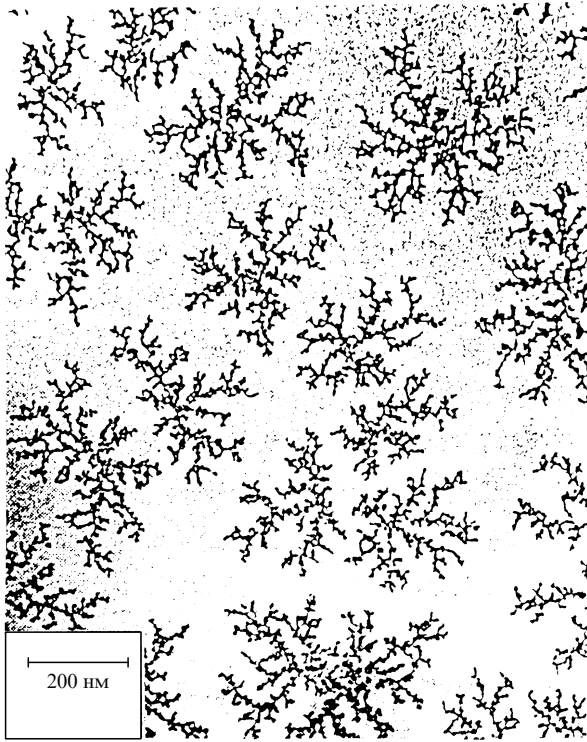


Рис. 18. Фотография на электронном микроскопе для структур в пленке графита толщиной 0,5 нм с внедренными кластерами Sb<sub>2300</sub> (диаметр 5 нм) [13].

входящих в состав фрактального агрегата [156],

$$m = \left(\frac{R}{r}\right)^D. \quad (5.15)$$

Если фрактальные агрегаты распределены в пленке беспорядочно и взаимодействуют с электромагнитной волной независимо, для коэффициента поглощения в случае, когда кластеры образуют фрактальные агрегаты с указанными параметрами, имеем

$$k = k_0 m^{3/D-1}, \quad (5.16)$$

где  $k_0$  — коэффициент поглощения пленки, в которой кластеры имеют ту же плотность, но распределены беспорядочно и взаимодействуют с электромагнитной волной независимо.

Образование фрактальных агрегатов в режиме напыления низкоэнергетическим пучком кластеров [13] описывается моделью диффузионной агрегации при напылении (deposition-diffusion aggregation) [157]. Согласно этой модели, попадая на поверхность, кластеры катятся по ней, пока не соединятся с другим кластером или агрегатом. Тогда они останавливаются, образуя на поверхности островки, к которым далее присоединяются другие кластеры. Сам характер роста отдельных островков — фрактальных агрегатов — отвечает механизму агрегации, ограниченной диффузией [158]. Фрактальная размерность образующихся фрактальных агрегатов в рассматриваемом двумерном случае близка к 1,7 [158–164], так что формула (5.16) принимает вид

$$k = k_0 m^{0,77}. \quad (5.17)$$

Следовательно, образование фрактальных агрегатов при внедрении твердых кластеров в прозрачную пленку ведет к сильному возрастанию поглощения возникающей пленки.

#### 5.4. Излучение горячих кластеров

Если кластеры находятся в горячем или ионизованном газе, они являются эффективными излучателями и могут определять излучение системы в некоторой области спектра. Выразим спектральную мощность излучения отдельного кластера при заданной температуре  $p(\omega)$  через сечение поглощения на основе принципа детального равновесия. Это отвечает закону Кирхгоффа, согласно которому

$$p(\omega) = \hbar \omega i(\omega) \sigma_{\text{abs}}(\omega), \quad (5.18)$$

где

$$i(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^2} \left( \exp \frac{\hbar \omega}{T} - 1 \right)^{-1}. \quad (5.19)$$

Здесь  $i(\omega)$  — изотропный поток черного излучения для данной частоты и температуры, так что  $i(\omega)/4$  — поток излучения с поверхности абсолютно черного тела,  $\sigma_{\text{abs}}$  — сечение поглощения для данного кластера или частицы. Тем самым для спектральной мощности излучения малой частицы или кластера имеем

$$p(\omega) = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^2} \sigma_{\text{abs}}(\omega) \left( \exp \frac{\hbar \omega}{T} - 1 \right)^{-1}. \quad (5.20)$$

В частности, полная мощность излучения малой макроскопической частицы радиусом  $r$  равна

$$P = \int_0^\infty p(\omega) d\omega = \frac{12\pi}{\hbar c} r^3 g \sigma T^5 \kappa = \frac{46\pi r^3 g \sigma T^5}{\hbar c}, \quad \frac{Tr}{\hbar c} \ll 1, \quad (5.21)$$

где величина  $g(\omega) = \varepsilon''[(\varepsilon' + 2)^2 + (\varepsilon'')^2]^{-1}$  принята не зависящей от частоты,  $\sigma$  — постоянная Стефана–Больцмана и численный коэффициент  $\kappa = 3,83$ . Как видно, мощность излучения малой макроскопической частицы  $\sim T^5$ , что отличается от температурной зависимости для большой системы ( $\sim T^4$ ) с абсолютно черной поверхностью.

Согласно формулам (5.3), (5.10) сечение поглощения для кластера или малой макроскопической частицы пропорционально числу атомов в этой системе. Отсюда следует, что удельное сечение поглощения, т.е. сечение поглощения, приходящееся на один атом, не зависит от размера кластера. Поэтому мощность излучения частиц на единицу объема пропорциональна полному числу связанных атомов в единице объема. Это не зависит от функции распределения частиц или кластеров по размерам. Таким образом, полная мощность излучения заданного объема газа или плазмы определяется полным числом находящихся в нем связанных атомов и не зависит от размера образованных ими кластеров или частиц. Это общее заключение [154, 165, 166] основано на пропорциональности сечения поглощения числу связанных атомов и справедливо как для кластеров, так и для макроскопических частиц.

Для численного анализа излучения плазмы, содержащей кластеры, возьмем параметры сечения поглощения

для кластеров лития, калия и серебра [131–134], приведенные в табл. 4, в качестве модельных. Таблица 5 содержит удельные мощности излучения кластеров, определенные согласно формуле

$$P_{\text{rad}} = \int \frac{p(\omega) d\omega}{M}, \quad (5.22)$$

где  $M$  — масса кластеров. При этом учитывается пропорциональность мощности излучения полной массе излучающих атомов в кластерах. Наряду с этим, в табл. 5 приведены (в скобках) световые выходы излучения кластеров, для которых использованы сечения поглощения указанных кластеров в качестве модельных. Световой выход излучения характеризует эффективность восприятия излучения глазом и дается формулой

$$\eta = \frac{\int p(\omega) V(\omega) d\omega}{\int p(\omega) d\omega}, \quad (5.23)$$

где спектральная мощность излучения  $p(\omega)$  определяется формулой (5.20), функция видности  $V(\omega)$  характеризует восприятие излучения глазом и имеет максимум 683 лм Вт<sup>-1</sup> при длине электромагнитной волны  $\lambda = 555$  нм. Для сравнения в табл. 5 приведен световой выход для абсолютно черного тела. Как видно, кластеры являются более выгодными излучателями, чем черное тело, благодаря более благоприятному спектру излучения (тепловое инфракрасное излучение вырезается из спектра излучения кластеров). Из данных табл. 5 следует, что средняя мощность излучения кластеров составляет  $1 \times 10^8$  Вт г<sup>-1</sup> при температуре  $T = 3600$  К. Это значение удобно использовать для оценок.

**Таблица 5.** Удельная мощность излучения  $P_{\text{rad}}$ ,  $10^7$  Вт г<sup>-1</sup>, и световой выход  $\eta$ , лм Вт<sup>-1</sup>, больших кластеров.

Кластер	$P_{\text{rad}} (\eta)$ при температуре		
	3000 К	3500 К	4000 К
Ag	0,71 (51)	1,6 (75)	3,5 (88)
K	4,0 (108)	8,6 (141)	17 (165)
Li	2,0 (51)	4,9 (80)	10 (102)
Черное тело	(22)	(39)	(57)

Таким образом, кластеры или малые частицы, введенные в горячий или ионизованный газ, могут быть ответственны за излучение этих систем. Например, это происходит в пламенах, где излучение создается малыми частицами сажи [165–167]. Таким же образом создается излучение в продуктах сгорания твердого топлива. Далее мы рассмотрим еще один пример такого рода, когда кластеры используются как излучатели в кластерных источниках света.

## 6. Кластерная плазма источника света

### 6.1. Процессы в кластерной плазме

По определению кластерная плазма представляет собой ионизованный газ, содержащий кластеры, присутствие которых влияет на некоторые ее свойства. Далее мы рассмотрим газоразрядную плазму с кластерами, которые не влияют на ионизационное равновесие плазмы, но определяют ее излучательные параметры. Такая плазма

является источником света. Как следует из анализа в разделе 3.1, заметная концентрация кластеров возможна только в неравновесной системе. Поэтому свойства кластерной плазмы определяются процессами внутри нее. В таблице 6 приведены процессы, протекающие в кластерной плазме.

**Таблица 6.** Процессы в кластерной плазме источника света

Тип процесса	Процесс
Процессы в плазме дугового разряда	Подвижность электронов Ионизация атома электроном Трехчастичная рекомбинация Дрейф ионов и электронов к стенкам
Кинетика эволюции кластеров	Испарение кластеров Прилипание атомов к кластерам Столкновения кластеров с атомами и электронами
Процессы в атомном паре	Ионизация атомов пара
Процессы с кластерными ионами	Ионизация кластеров электронами Дрейф кластерных ионов
Химические процессы	Равновесие кластеров и молекул

Эффективное взаимодействие металлических кластеров с электромагнитной волной и их выгодный спектр излучения делают металлические кластеры эффективными излучателями для источника света. Поэтому, начиная с работы Вебера и Шолла в 1992 г. [168], несколько типов кластерных источников света на основе плазмы были проанализированы экспериментально и теоретически [168–171, 37, 44]. В первой схеме кластерного источника света Вебера и Шолла [168] были использованы кластеры вольфрама и рения в микро-волновом разряде мощностью 100 Вт. Важный элемент этой схемы — регенеративный химический цикл, позволяющий превращать материал кластеров в газ при низкой температуре. Так, в случае вольфрама использовалось соединение  $\text{WO}_2\text{Br}_2$  при давлении примерно 1 атм. При низкой температуре оно является газом. Разложение  $\text{WO}_2\text{Br}_2$  при температурах 2000–3000 К ведет к образованию  $\text{WO}_2$  и W, которые образуют кластеры. В рамках этой схемы был получен световой выход 52 лм Вт<sup>-1</sup> в случае вольфрама и 62 лм Вт<sup>-1</sup> — в случае рения. Эти параметры свидетельствуют о перспективности рассматриваемых источников света.

Далее мы рассмотрим кластерный источник света на основе дугового разряда. Его схема представлена на рис. 7. Особенности кластерной плазмы позволяют упростить схему кластерного источника света. Во-первых, отметим, что для оптимальных условий излучения требуется высокая температура, тогда как при оптимальных условиях генерации кластеров она должна быть низкой. Поэтому следует разделить область генерации кластеров и область, где они являются излучателями. Во-вторых, поскольку кластеры несут положительный заряд в дуговом разряде, они движутся под действием электрического поля разряда по направлению к катоду (явление электрофореза). Поэтому, если область генерации кластеров находится вблизи анода, введенные в разряд кластеры распространяются по всему объему разряда.

В качестве материала кластеров удобно выбрать жаропрочный материал, чтобы поднять температуру

излучающих кластеров, а в качестве основного газа разряда следует использовать газ с низким потенциалом ионизации, чтобы атомный пар, образовавшийся в результате испарения кластеров, не был ионизован. Поэтому далее мы будем использовать ксенон как газ и вольфрам в качестве материала кластеров, так что оптимальная температура кластеров находится в интервале 3000–3600 К. Отметим, что рассматриваемая кластерная плазма является своеобразным физическим объектом, свойства которого определяются процессами, представленными в табл. 6.

Генерация кластеров протекает в специальной области в результате преобразования атомного пара в газ кластеров. Этот процесс обсуждается в разделе 3. Оптимальный способ образования атомного пара для превращения его в кластеры — распыление электрода в газовом разряде, подобном магнетронному разряду [90–92] (см. раздел 3). Ориентируясь на генерацию кластеров в магнетронном разряде [90–92], возьмем размер генерируемых кластеров  $n \sim 1000$ .

Введенные в плазму кластеры находятся в ионизационном равновесии с электронами плазмы и поэтому приобретают положительный заряд. Это равновесие обусловлено процессами



и заряд кластеров определяется температурой или средней энергией электронов, а не температурой кластеров. Для заряда кластера  $Z$  введем вероятность  $P_Z(n)$  того, что кластер, содержащий  $n$  атомов, имеет заряд  $Z$ . Для этой величины используем формулу Саха

$$\frac{P_Z(n)N_e}{P_{Z+1}} = 2 \left( \frac{m_e T_e}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{I_Z(n)}{T_e} \right], \quad (6.2)$$

где  $m_e$ ,  $T_e$  — масса и температура электронов,  $I_Z(n)$  — потенциал ионизации для кластерного иона, который имеет заряд  $Z$  и содержит  $n$  атомов. Для больших металлических кластеров имеем

$$I_Z(n) = I_0(n) + \frac{Z^2 e^2}{2r},$$

где  $r$  — радиус кластера.

Представим потенциал ионизации нейтрального кластера в виде

$$I_0(n) = W_0 + \frac{C}{n^{1/3}},$$

где  $W_0$  — работа выхода для материала кластера. В частности, в случае вольфрама имеем  $W_0 = 4,4$  эВ. Потребовав, чтобы данная формула соответствовала потенциалу ионизации атома при  $n = 1$ , определим константу  $C$ . В случае вольфрама  $C = 3,44$  эВ. Таким образом, потенциал ионизации большого кластерного иона зарядом  $Z$  равен

$$I_Z(n) = W_0 + \frac{C}{n^{1/3}} + \frac{Z^2 \gamma}{n^{1/3}}, \quad (6.3)$$

где  $\gamma = e^2/(2r_W)$ ,  $r_W$  — радиус Вигнера–Зейтса. В случае вольфрама  $\gamma = 5,3$  эВ.

Определим средний заряд кластера на основе соотношения  $P_{Z-1/2}(n) = P_{Z+1/2}(n)$ . Тогда в соответствии с

формулами (6.2), (6.3) он равен

$$Z^2 = \frac{T_e}{\gamma} \ln \left[ \frac{2}{N_e} \left( \frac{m_e T_e}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] - \frac{W_0}{\gamma} - \frac{C}{\gamma}. \quad (6.4)$$

На рисунке 19 приведены температурные зависимости для определенного таким способом заряда кластеров вольфрама и рения, содержащих  $n = 1000$  атомов, при разных плотностях электронов. Из этих данных можно заключить, что введенные в дуговой разряд кластеры являются заряженными.

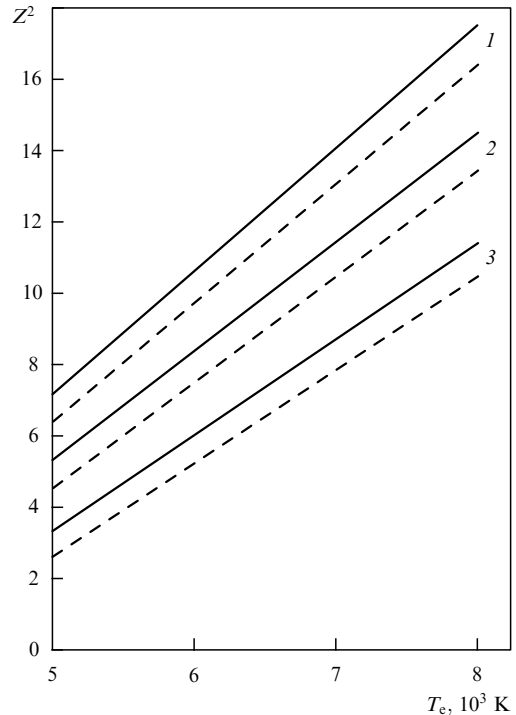


Рис. 19. Средний заряд кластеров вольфрама (сплошные кривые) и рения (пунктирные кривые) как функция электронной температуры при разных значениях плотности электронов  $N_e$ : 1 —  $N_e = 10^{13} \text{ см}^{-3}$ , 2 —  $N_e = 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , 3 —  $N_e = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

Заряд кластеров влияет на процессы в кластерной плазме с их участием. Если кластеры введены в дуговой разряд через анод, они движутся по направлению к катоду под действием электрического поля разряда (явление электрофореза). Наряду с этим, поперечное электрическое поле разряда заставляет кластеры двигаться по направлению к стенкам, где они гибнут. Таким образом, дрейф кластеров под действием электрических полей разряда определяет их время жизни в плазме. Оценим это время. Подвижность кластерных ионов может быть найдена на основе приближения Чепмена–Энскога [172, 173], которое описывается формулой (2.27). В этом случае для дрейфовой скорости кластерных ионов в ксеноне имеем

$$v_{dr} = 1680 \frac{E}{N} Z \left( \frac{T}{1000} \right)^{1/2} \frac{1}{r_W^2 n^{2/3}}, \quad (6.5)$$

где приведенная напряженность электрического поля  $E/N$  выражена в таунсендах ( $1 \text{ Тд} = 10^{-17} \text{ В см}^2$ ), радиус Вигнера–Зейтса  $r_W$  дан в ангстремах, плотность атомов

ксенона выражена в  $\text{см}^{-3}$ . Поскольку заряд кластера изменяется с его размером как  $Z \sim n^{1/6}$ , дрейфовая скорость больших кластеров в плазме изменяется с их размером как  $v_{\text{др}} \sim n^{-1/6}$ . В случае кластерных ионов вольфрама ( $r_w = 1,36 \text{ \AA}$ ), движущихся в ксеноне при давлении 1–3 атм, дрейфовая скорость ионов вдоль оси разрядной трубки близка к  $5 \text{ см с}^{-1}$ .

## 6.2. Эволюция функции распределения кластеров по размерам в дуговой плазме

В рассматриваемой кластерной плазме кластеры образуются в зоне генерации и затем вводятся в плазму, где они участвуют в процессах, приводящих к их росту и распаду. Поскольку они несут положительный заряд, контакт двух кластеров в результате их столкновения исключается, так что процессы коагуляции (4.1) в кластерной плазме отсутствуют. Ниже мы обсудим эволюцию функции распределения кластеров по размерам в кластерной плазме, которая определяется процессами (2.22).

Процессы роста и распада кластеров обусловлены их взаимодействием с собственным паром, который образуется в результате испарения кластеров. Эти процессы протекают по схеме (2.22):



Для описания кинетики кластеров введем функцию распределения кластеров по размерам  $f_n$  — плотность кластеров с числом атомов  $n$ , которая удовлетворяет кинетическому уравнению

$$\frac{\partial f_n}{\partial t} = I_{\text{col}}(f_n), \quad (6.7)$$

где  $I_{\text{col}}(f_n)$  — интеграл столкновений. Далее мы получим выражение для интеграла столкновений с учетом процессов (6.6) в рамках модели жидкой капли для кластера, когда энергия связи атомов дается формулой (2.1). На основе процессов (6.6) имеем для интеграла столкновений в рассматриваемом случае

$$I_{\text{col}}(f_n) = Nk_{n-1}f_{n-1} - Nk_nf_n - v_nf_n + v_{n+1}f_{n+1}. \quad (6.8)$$

Здесь  $N$  — плотность атомов пара,  $v_n$  — частота испарения атомов с поверхности кластера. Она связана с константой скорости прилипания атомов к кластеру принципом детального равновесия [45, 46]. Использование формул (2.3) и (2.24) ведет к соотношению (2.24):

$$v_{n+1} = k_n(T_{\text{cl}})N_{\text{sat}}(T_{\text{cl}}) \exp \frac{\Delta \varepsilon}{T_{\text{cl}}n^{1/3}}. \quad (6.9)$$

Здесь  $T_{\text{cl}}$  — температура кластеров,  $N_{\text{sat}}(T_{\text{cl}})$  — плотность атомов пара при давлении насыщенных паров, соответствующем температуре  $T_{\text{cl}}$ . Заметим, что проводимый анализ допускает разные газовую  $T$  и кластерную  $T_{\text{cl}}$  температуры, хотя это непринципиально с точки зрения характера процесса. Интеграл столкновений (6.8) с учетом (6.9) принимает вид

$$I_{\text{col}}(f_n) = -\frac{\partial}{\partial n} \left\{ k_0(T) \xi n^{2/3} \left[ Nf_n - N_{\text{sat}}(T_{\text{cl}}) \left( \frac{T_{\text{cl}}}{T} \right)^{1/2} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \exp \left( \frac{\Delta \varepsilon}{T_{\text{cl}}n^{1/3}} \right) f_{n+1} \right] \right\}. \quad (6.10)$$

Мы использовали формулу (2.10) для константы скорости прилипания атомов к кластеру. Далее для простоты

примем равенство газовой и кластерной температур. В этом случае интеграл столкновений дается следующим выражением:

$$I_{\text{col}}(f_n) = -\frac{\partial}{\partial n} \left\{ k_0(T) \xi n^{2/3} \times \right. \\ \left. \times \left[ Nf_n - N_{\text{sat}}(T) \exp \left( \frac{\Delta \varepsilon}{Tn^{1/3}} \right) f_{n+1} \right] \right\}. \quad (6.11)$$

Интеграл столкновений (6.11) имеет вид потока в пространстве чисел атомов в кластере  $n$  и для больших  $n$  представляет собой уравнение Фоккера–Планка. В рассматриваемом случае ( $n \gg 1$ ) используем соотношение  $f_{n+1} = f_n + \partial f_n / \partial n$  для функции распределения кластеров по размерам. Тогда интеграл столкновений представится в виде суммы двух потоков. Первый из них, содержащий первую производную по  $n$ , — гидродинамический поток, второй, содержащий вторую производную по  $n$ , — диффузионный поток. При больших  $n$  диффузионный поток меньше гидродинамического и им можно пренебречь, если не интересоваться характером уширения функции распределения. Тогда выражение (6.11) принимает вид

$$I_{\text{col}}(f_n) = -\frac{\partial}{\partial n} \left\{ k_0(T) \xi n^{2/3} f_n \left[ N - N_{\text{sat}}(T) \exp \left( \frac{\Delta \varepsilon}{Tn^{1/3}} \right) \right] \right\}. \quad (6.12)$$

Далее мы используем это выражение для интеграла столкновений при анализе характера эволюции функции распределения кластеров по размерам.

Считая ионизованный газ, в котором находятся кластеры, достаточно плотным, можно пренебречь процессами переноса и рассматривать эволюцию функции распределения кластеров в однородной среде. Поскольку кинетика определяется процессами (6.6), в которых не участвуют атомы буферного газа, развитие системы происходит только в результате взаимодействия кластеров с собственным паром. Удобно ввести полную плотность связанных атомов

$$N_{\text{tot}} = \sum_n n f_n, \quad (6.13)$$

так что средний размер кластеров равен

$$\bar{n} = \sum_n \frac{n^2 f_n}{N_{\text{tot}}}. \quad (6.14)$$

При рассматриваемых условиях полная плотность связанных и свободных атомов сохраняется:

$$N + N_{\text{tot}} = \text{const}. \quad (6.15)$$

Тогда из кинетического уравнения (6.7) и выражения для интеграла столкновений (6.12) вытекает следующее уравнение для плотности свободных атомов:

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{d}{dt} \sum_n n f_n = \int_0^\infty dn k_0(T) \xi n^{2/3} f_n \times \\ \times \left[ N - N_{\text{sat}}(T) \exp \left( \frac{\Delta \varepsilon}{Tn^{1/3}} \right) \right]. \quad (6.16)$$

Первое слагаемое в выражениях (6.12), (6.16) соответствует прилипанию атомов к кластерам, второе относится к испарению кластеров. Отсюда можно получить

выражение для критического размера  $n_c$  кластеров из условия, что скорости этих потоков совпадают:

$$N = N_{\text{sat}}(T) \exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{Tn_c^{1/3}}\right). \quad (6.17)$$

Заметим, что концепция критического размера занимает центральное место в классической теории конденсации [4–7], когда плотность свободных атомов не изменяется в процессе конденсации. Хотя в рассматриваемом случае это условие не выполняется, общие выводы классической теории конденсации сохраняются. В частности, кластеры малых размеров испаряются в силу  $I_{\text{col}} < 0$ , тогда как кластеры больших размеров растут. В стационарном случае кинетическое уравнение для функции распределения кластеров по размерам принимает вид

$$\frac{\partial f_n}{\partial t} = 0 = I_{\text{col}}(f_n) + M_n - \frac{f_n}{\tau}. \quad (6.18)$$

Здесь  $M_n$  — скорость генерации кластеров,  $\tau$  — время их жизни, которое принимаем не зависящим от размера кластера. Далее мы проанализируем это кинетическое уравнение с выражением (6.12) для интеграла столкновений.

Представим общую картину процесса. Поскольку часть кластеров испаряется, а другая часть растет, генерируемые кластеры должны иметь размеры, большие и меньшие критического. Поэтому плотность свободных атомов зависит от вида функции  $M_n$ . Далее мы рассмотрим такой режим эволюции кластеров, когда их средний размер велик по сравнению с критическим, что соответствует большому значению параметра

$$\beta = k_0 N \tau \xi \gg 1. \quad (6.19)$$

Этот параметр велик, поскольку величина  $1/\tau$ , отвечающая скорости процесса переноса, мала по сравнению со скоростью кинетического процесса  $k_0 N \xi$ . Далее мы найдем асимптотическое решение кинетического уравнения (6.18) в пределе  $n \gg n_c$ , если испарение больших кластеров несущественно, т.е.  $N \gg N_{\text{sat}}(T)$  и  $\Delta\varepsilon \gg Tn_c^{1/3}$ . Тогда кинетическое уравнение принимает вид

$$\frac{d(n^{2/3}f_n)}{dn} + \frac{f_n}{\beta} = 0 \quad (6.20)$$

и имеет следующее асимптотическое решение:

$$f_n = C \frac{\exp(-3n^{1/3}/\beta)}{n^{2/3}}, \quad n \gg n_c. \quad (6.21)$$

Определим средний размер кластера, считая, что основной вклад в него вносят большие кластеры. На основе формул (6.14) и (6.21) имеем

$$\bar{n} = \frac{80}{81} \frac{C\beta^7}{N_{\text{tot}}}, \quad n_c \ll \beta^3.$$

Допуская, что большие кластеры определяют условие нормировки (6.13) для функции распределения, получим

$$N_{\text{tot}} = \frac{2}{9} C\beta^4, \quad \bar{n} = \frac{40}{9} \beta^3. \quad (6.22)$$

Эта зависимость может быть получена из уравнения для числа атомов в кластере, если пренебречь испарением

кластеров:

$$\frac{dn}{dt} = k_0 N \xi n^{2/3},$$

которое имеет решение

$$n = \left(\frac{k_0 N \xi t}{3}\right)^3,$$

и замена текущего времени  $t$  на время жизни кластера  $\tau$  ведет к зависимости  $n \sim \beta^3$ , согласующейся с формулой (6.22).

Сконструируем функцию распределения кластеров в рассматриваемом случае  $n_c^{1/3} \ll \Delta\varepsilon/T$ , воспользовавшись асимптотическим выражением (6.21) для функции распределения. Равенство потоков испаряющихся и прилипающих атомов приводит к следующему соотношению:

$$\int_0^\infty n^{2/3} f_n dn \exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{Tn^{1/3}}\right) = \frac{2}{9} C\beta^3 S. \quad (6.23)$$

Здесь  $S = N/N_{\text{sat}}(T)$  — степень пересыщения пара, и в рассматриваемом режиме  $S \gg 1$ . Отметим, что малые кластеры  $n \sim n_c$ ,  $n \ll \beta^3$ , дают основной вклад в левой части соотношения.

Удобно представить функцию распределения в виде

$$f_n = C \exp\left(-\frac{a}{n} - \frac{3n^{1/3}}{\beta}\right) \frac{1}{n^{2/3}}. \quad (6.24)$$

При таком виде функции распределения справедливо асимптотическое выражение (6.21), и интеграл (6.23) сходится при малых размерах кластеров. Согласно уравнению (6.23) параметр  $a$  равен

$$a = 0,34(\beta^2 S)^{4/7} \left(\frac{\Delta\varepsilon}{T}\right)^{9/7}. \quad (6.25)$$

Отсюда следует  $a \gg 1$ , и этот параметр связан с критическим размером кластера. При такой форме функции распределения кластеры больших размеров вносят основной вклад в нормировку, так что в соответствии с (6.22) получаем  $N_{\text{tot}} = 2C\beta^4/9$ , что дает для функции распределения (6.24)

$$f_n = \frac{9N_{\text{tot}}}{2\beta^4 n^{2/3}} \exp\left(-\frac{a}{n} - \frac{3n^{1/3}}{\beta}\right). \quad (6.26)$$

Формулы (6.25), (6.26) справедливы при условии  $S \gg 1$  или  $n_c \ll (\Delta\varepsilon/T)^3$ . Полученные выражения для функции распределения кластеров по размерам удобны для оценки.

Проанализируем законы сохранения, которые следуют из кинетического уравнения (6.18). Интегрирование кинетического уравнения ведет к следующему интегральному соотношению:

$$\int_0^\infty M_n dn = \int_0^\infty f_n \frac{dn}{\tau}. \quad (6.27a)$$

Далее, в силу стационарности процесса полное число атомов в кластерах сохраняется, т.е.

$$\int_0^\infty n I_{\text{col}}(f_n) dn = 0.$$

Отсюда следует

$$\int_0^{\infty} M_n n \, dn = \frac{N_{\text{tot}}}{\tau}. \quad (6.27)$$

Разделим кластеры на две подсистемы:  $n < n_c$  и  $n > n_c$  так, что кластеры из одной подсистемы не могут переходить в другую. На математическом языке это означает, что поток равен нулю при критическом размере кластеров и соотношение (6.27а) выполняется отдельно для каждой подсистемы, т.е.

$$\int_0^{n_c} M_n \, dn = \int_0^{n_c} f_n \frac{dn}{\tau}, \quad \int_{n_c}^{\infty} M_n \, dn = \int_{n_c}^{\infty} f_n \frac{dn}{\tau}. \quad (6.28)$$

Соотношения (6.28) дают связь между критическим размером кластера  $n_c$  и спектром генерируемых кластеров  $M_n$ . Соотношения (6.27), (6.28) следуют из кинетического уравнения и отражают характер эволюции кластеров.

Таким образом, проведенный анализ позволил получить асимптотическое выражение для функции распределения кластеров в интересном режиме. Численные решения кинетического уравнения (6.18) для конкретного спектра генерируемых кластеров могут быть проделаны с использованием интеграла столкновений в форме (6.12), а также соотношений (6.27), (6.28), которые учитывают законы сохранения при эволюции кластеров.

### 6.3. Типичные параметры кластерной плазмы

Оценим типичные параметры кластерной плазмы, используемой для кластерного источника света. В рассматриваемом режиме плотность связанных атомов значительно превышает плотность свободных атомов, которая, в свою очередь, в несколько раз больше плотности атомов, отвечающей давлению насыщенных паров при температуре кластера. Отсюда следует, что температура кластеров ограничена. В случае кластеров вольфрама ее верхний предел составляет 3600–3800 К.

Электронная температура в случае вольфрама не превышает примерно 6000 К. При больших температурах в силу ионизационного равновесия для атомного пара



заметная часть атомов ионизируется, так что материал кластеров используется дополнительно на образование газа атомных ионов. При электронных температурах до 6000 К степень ионизации атомного пара вольфрама не превышает 10 %. Выбирая оптимальную температуру кластеров в интервале 3000–3600 К, можно определить газовую температуру на основании формулы (2.18). Она лежит в диапазоне 1000–2500 К.

Параметры дугового разряда высокого давления в ксеноне [174, 175], который составляет основу рассматриваемого источника света, должны соответствовать указанным температурам. Типичная удельная напряженность электрического поля  $E/N$  около 0,02 Тд при давлении ксенона 1–3 атм, и удельная мощность газового разряда составляет 20–40 Вт см<sup>-1</sup>. Принципиальное значение имеет контракция газового разряда [176, 177]. При рассматриваемых условиях сечение области, занятой током газового разряда, в несколько раз меньше сечения газоразрядной трубки.

Чтобы проанализировать характер роста кластеров в кластерной плазме, возьмем типичные параметры плазмы дугового разряда. Пусть электронная температура  $T_e = 5600$  К, газовая температура  $T = 2000$  К при давлении ксенона  $p = 3$  атм. Тогда радиус тока равен 0,4 см, удельная мощность газового разряда — 30 Вт см<sup>-1</sup> при мощности тепловыделения на оси разрядной трубки 200 Вт см<sup>-3</sup>. Для температуры кластеров получим  $T_{cl} = 3200$  К.

В зоне генерации кластеров (см. рис. 7) их температура совпадает с газовой и составляет  $T = 2000$  К. Плотность атомов вольфрама при этой температуре равна  $N_{\text{sat}} = 5 \times 10^4$  см<sup>-3</sup> при давлении насыщенных паров и  $N = 5 \times 10^6$  см<sup>-3</sup> для кластеров с критическим размером  $n = 10^3$ . В области дугового разряда температура кластеров  $T_{cl} = 3200$  К и для указанного критического размера кластеров плотность свободных атомов составляет  $N = 2,4 \times 10^{13}$  см<sup>-3</sup>. Эта плотность свободных атомов поддерживается в области разряда за счет испарения кластеров. Плотность связанных атомов значительно превышает эту величину. Поэтому рассматриваемая кластерная плазма требует высокой скорости образования атомного пара, превращаемого далее в кластеры.

Время дрейфа кластеров от оси разрядной трубки к стенкам через занятую плазмой область при данных условиях составляет  $\tau \sim 0,4$  с, что соизмеримо со временем жизни кластеров в плазме. Заметим, что характерное время прилипания атома к кластерам (порядка 2 мкс) значительно меньше времени жизни кластера. Константа скорости прилипания атомов к кластеру вольфрама при указанной температуре равна  $k_0 = 3,7 \times 10^{-11}$  см<sup>3</sup> с<sup>-1</sup>. Согласно формуле (6.19) это дает  $\beta \sim 400$ , и средний размер кластера равен согласно (6.22)  $\bar{n} \sim 2 \times 10^8$ , что соответствует радиусу кластера 0,2 мкм. Для столь большого размера кластеров требуется дополнительный анализ точности проводимых операций.

Анализируемая кластерная плазма характеризуется световым выходом примерно 50 лм Вт<sup>-1</sup>, как это следует из эксперимента [168] и теории [172]. Хотя это значение ниже, чем для газоразрядных ламп (100 лм Вт<sup>-1</sup>), кластерные источники света имеют свои преимущества благодаря относительно низким тепловым напряжениям, что делает их перспективными в качестве мощных источников света.

Рассматриваемая схема превращения вольфрама состоит из распыления массивного образца с образованием атомного газа и последующего превращения атомного пара в кластеры, которые направляются в плазму и используются в ней как излучатели. В конце процесса кластеры и атомы вольфрама прилипают к стенкам, т.е. гибнут. Тем самым данная схема процессов отвечает расходованию вольфрама. Для параметров приведенного выше примера эта величина составляет 1 мкг (см с)<sup>-1</sup> при световой интенсивности примерно 1000 лм Вт<sup>-1</sup>.

Имеется более выгодный способ использования вольфрама [44, 168–171]. Когда он находится в составе соединения WO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, которое при низкой температуре является газом, а при высокой разлагается, и молекулы оксидов вольфрама объединяются в кластеры, пока температура не очень велика. Этот способ использования вольфрама хорошо сочетается с газовым разрядом, тем более контрагированным, когда разрядный ток

занимает небольшую часть газоразрядной трубки. Тогда в пристеночной области вольфрам находится в составе газообразного химического соединения, а в области протекания тока входит в состав кластеров. Несмотря на привлекательность такой схемы, мы ограничились выше случаем чистого вольфрама, поскольку только в этом случае имеется возможность провести надежные оценки.

Таким образом, рассматриваемая кластерная плазма, составляющая основу кластерного источника света, является своеобразным физическим объектом. Ее свойства определяются процессами, в которых принимают участие заряженные частицы плазмы и кластеры. Кластеры не влияют на электрические параметры этой плазмы, тогда как ее излучение целиком создается кластерами. При этом мощность, затрачиваемая на излучение кластерной плазмой, сравнима с мощностью, вкладываемой в газовый разряд. Поэтому в рассматриваемом режиме газового разряда могут развиваться неустойчивости, которые требуют специального анализа.

Особенность данной кластерной плазмы состоит в высокой интенсивности генерации кластеров, необходимой для поддержания плазмы. Поэтому ее существование носит пороговый характер. Далее, своеобразный характер имеет равновесие, обеспечивающее существование кластеров в плазме. Попадая в плазму, кластеры создают атомный пар и поддерживают с ним равновесие в результате процессов испарения и прилипания к ним свободных атомов. Таким образом, рассмотренная кластерная плазма является специфическим физическим объектом, имеющим фундаментальное и прикладное значение.

## 7. Заключение

Исследования кластерных пучков, материалов, собранных из кластеров, и кластерной плазмы находятся в развитии. Эти направления могут стать основой новых тонких технологий. Существенно, что кластерные пучки и кластерная плазма — неравновесные системы, свойства которых определяются протекающими в них процессами. Это ведет к разнообразию объектов такого рода и делает их сложными. Перспективы кластерной технологии требуют детального изучения этих объектов.

## Список литературы

- Echt O, Sattler K, Recknagel E *Phys. Rev. Lett.* **47** 1121 (1981)
- Harris I A, Kidwell R S, Northby J A *Phys. Rev. Lett.* **53** 2390 (1984)
- Knight W D et al. *Phys. Rev. Lett.* **52** 2141 (1984)
- Зельдович Я Б *ЖЭТФ* **12** 525 (1942)
- Френкель Я И *Кинетическая теория жидкостей* (М.: Наука, 1975)
- Abraham F F *Homogeneous Nucleation Theory* (New York: Academic Press, 1974)
- Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика Ч. 1* (М.: Наука, 1976)
- Becker E W, Bier K, Henkes W Z. *Phys.* **146** 333 (1956)
- Henkes W *Naturforsch. A* **16** 842 (1961)
- Henkes W *Naturforsch. A* **17** 786 (1962)
- Fuchs G et al. *Phys. Rev. B* **14** 3926 (1991)
- Melinon P et al. *Int. J. Mod. Phys. B* **9** 339 (1995)
- Peres A et al. *J. Phys. D* **30** 709 (1997)
- Морохов И Д, Трусов Л И, Лаповок В Н *Физические явления в ультрадисперсных смесях* (М.: Энергоатомиздат, 1984)
- Miehle W et al. *J. Chem. Phys.* **91** 5940 (1989)
- Martin T P et al. *Chem. Phys. Lett.* **176** 343 (1991)
- Näher U, Zimmermann U, Martin T P *J. Chem. Phys.* **99** 2256 (1993)
- Martin T P et al. *Chem. Phys. Lett.* **172** 209 (1990)
- Hoare M R, Pal P *Adv. Phys.* **20** 161 (1971); **24** 645 (1975)
- Hoare M R *Adv. Chem. Phys.* **40** 49 (1979)
- Hoare M R, McInnes M *Adv. Phys.* **32** 791 (1983)
- Farges J et al. *Surf. Sci.* **106** 95 (1981)
- Lee J W, Stein G D *J. Phys. Chem.* **91** 2450 (1987)
- Raoult B et al. *Philosop. Mag.* **B 60** 881 (1989)
- Van de Waal B W *J. Chem. Phys.* **90** 3407 (1989)
- Northby J A et al. *Z. Phys. D* **12** 69 (1989)
- Raoult B et al. *Z. Phys. D* **20** 25 (1989)
- Xie J et al. *J. Chem. Phys.* **91** 612 (1989)
- Poye J P K, Berry R S *J. Chem. Phys.* **103** 4234 (1995)
- Ino S *J. Phys. Soc. Japan* **27** 941 (1969)
- Handbook of Chemistry and Physics*, 74 edition (Ed. D R Lide) (London: CRC Press, 1993–1994)
- Смирнов Б М, Яценко А С *УФН* **166** 225 (1996)
- Смирнов Б М *УФН* **162** (1) 177 (1992)
- Смирнов Б М *УФН* **163** (10) 29 (1993)
- Smirnov B M *Phys. Scripta* **52** 710 (1995)
- Northby J A *J. Chem. Phys.* **87** 6166 (1987)
- Smirnov B M *Phys. Scripta* **53** 613 (1996)
- Von Helden G et al. *J. Chem. Phys.* **95** 3895 (1991)
- Jarrold M F, Constant V A *Phys. Rev. Lett.* **67** 2994 (1991)
- Jarrold M F, Bowers J E *J. Chem. Phys.* **96** 9180 (1992)
- Jarrold M F, Bowers J E *J. Chem. Phys.* **98** 2399 (1993)
- Landau L D, Lifshiz E M *Mechanics* (Oxford: Pergamon Press, 1980)
- Landau L D, Lifshiz E M *Statistical Physics Vol. 1* (Oxford: Pergamon Press, 1980)
- Smirnov B M *Phys. Scripta* **51** 380 (1995)
- Smirnov B M *Plasma Chem. Plasma Proces.* **13** 673 (1993)
- Смирнов Б М *УФН* **164** 665 (1994)
- Лифшиц Е М, Питаевский Л П *Физическая кинетика* (М.: Наука, 1979)
- Hagena O F, in *Molecular Beams and Low Density Gas Dynamics* (Ed. P P Wegener) (New York: Dekker, 1974) p. 93
- Takagi T *Pure Appl. Chem.* **60** 781 (1988)
- Becker E W *Laser Part. Beams* **7** 743 (1989)
- Hagena O F *Rev. Sci. Instrum.* **3** 2374 (1992)
- Takagi T *J. Vac. Sci. Technol. A* **2** 382 (1984)
- Gspann J, in *Physics and Chemistry of Finite Systems: From Clusters to Crystals Vol. 2* (Eds P Jena, R K Rao, S N Khanna) (Dordrecht, Amsterdam: Kluwer Acad. Publ., 1992) p. 1115
- Hagena O F, Knop G, Ries R *KfK Nachr.* **23** 136 (1991)
- Hagena O F, Knop G, Linker G *Physics and Chemistry of Finite Systems: From Clusters to Crystals Vol. 2* (Eds P Jena, R K Rao, S N Khanna) (Dordrecht, Amsterdam: Kluwer Acad. Publ., 1992)
- Henkes P R W, Klingelhfer R J. *Physique* **50** 159 (1989)
- Henkes P R W, Klingelhfer R *Vacuum* **39** 541 (1989)
- Gspann J *Z. Phys. D* **26** S174 (1993)
- Hagena O F *Surf. Sci.* **106** 101 (1981)
- Hagena O F, Knop G *Proc. 18 GRD Symposium* (Canada: Vancouver, 1992)
- Hagena O F *Z. Phys. D* **4** 291 (1987)
- Hagena O F *Z. Phys. D* **17** 157 (1990)
- Hagena O F *Z. Phys. D* **20** 425 (1991)
- Hagena O F, Obert W *J. Chem. Phys.* **56** 1793 (1972)
- Gspann J *Z. Phys. D* **3** 143 (1986)
- Gspann J *Z. Phys. D* **20** 421 (1991)
- Sattler K, Muhlbach J, Recknagel E *Phys. Rev. Lett.* **45** 821 (1980)
- Kappes M M, Kunz R W, Schumacher E *Chem. Phys. Lett.* **91** 413 (1982)
- Takagi T *Pure and Appl. Chem.* **60** 781 (1988)
- Martin T P *J. Chem. Phys.* **81** 4426 (1984)
- Castlemann A W, Keese R G *Z. Phys. D* **3** 167 (1986)
- Smalley R E *Laser Chem.* **2** 167 (1983)
- Hopkins J P et al. *J. Chem. Phys.* **78** 1627 (1984)
- Liu Y et al. *J. Chem. Phys.* **85** 7434 (1986)
- Milani P, de Heer W A *Rev. Sci. Instr.* **61** 1835 (1990)
- Cheshnovsky O et al. *Chem. Phys. Lett.* **139** 233 (1987); *Rev. Sci. Instrum.* **58** 2131 (1987)
- Begemann W et al. *Phys. D* **3** 183 (1986)
- Gantefur G et al. *Z. Phys. D* **9** 253 (1988)
- Gantefur G et al. *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* **86** 2483 (1990)

80. Lutz H O, Melwes-Broer K H *Nucl Instr. Meth. Phys. Res. B* **59** 395 (1991)
81. Barlak T M et al. *J. Chem. Phys.* **85** 3840 (1981)
82. Barlak T M et al. *J. Am. Phys. Soc.* **104** 1212 (1982)
83. Ens W, Beavis R, Standing K G *Phys. Rev. Lett.* **50** 27 (1983)
84. Martin T P *Phys. Rep.* **95** 169 (1983)
85. Martin T P *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* **88** 300 (1984)
86. Fayet P, Woste J Z. *Phys. D* **3** 177 (1986)
87. Begemann W et al. *Z. Phys. D* **12** 229 (1989)
88. Месяц Г А *Эктоны Ч. 1* (Екатеринбург: Наука, 1993)
89. Месяц Г А *УФН* **166** (6) 601 (1995)
90. Haberland H et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** 3266 (1992)
91. Haberland H et al. *Mater. Sci. Engin. B* **19** 31 (1993)
92. Haberland H et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **12** 2925 (1994)
93. Haberland H et al. *Surf. Rev. Lett.* **9** 887 (1993)
94. Haberland H, Insepov Z, Moseler M Z. *Phys. D* **26** 229 (1993)
95. Haberland H, Insepov Z, Moseler M *Phys. Rev. B* **51** 11061 (1995)
96. Beuler R J, Friedlander G, Friedman L *Phys. Rev. Lett.* **63** 1289 (1989)
97. Leonas V B *Sov. Phys. Usp.* **33** 956 (1990)
98. Beuler R J et al. *Phys. Rev. Lett.* **67** 473 (1991)
99. Beuler R, Friedman L *Chem. Rev.* **86** 521 (1986)
100. Matthew M W et al. *Phys. Chem.* **90** 3152 (1986)
101. Gleiter H *Nanostruct. Mater.* **6** 3 (1995)
102. Takagi T *Cluster Beam Deposition and Epitaxy* (New York: Parker Ridge, Noyes Publications, 1988)
103. Takagi T, Yamada I, Sabaki A *J. Vac. Sci. Technol.* **12** 1228 (1979)
104. Yamada I, Usui H, Takagi T *J. Phys. Chem.* **91** 2463 (1980)
105. Yamada I, Inokawa H, Takagi T *J. Appl. Phys.* **56** 2746 (1984)
106. Takaoka G H, Yamada I, Takagi T *J. Vac. Sci. Technol. A* **3** 2665 (1985)
107. Takagi T et al. *Thin Solid Films* **126** 149 (1985)
108. Usui H, Yamada I, Takagi T *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** 52 (1986)
109. Yamada I et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** 722 (1986); Sosnowski M, Yamada I *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **46** 397 (1990)
110. Takagi T *Vacuum* **36** 27 (1986)
111. Hug S E, McMahon R A, Ahmed H *Semicond. Sci. Technol.* **5** 771 (1990)
112. Takaoka G H, Inshikawa J, Takagi T *J. Vac. Sci. Technol. A* **8** 840 (1990)
113. Sosnowski M, Usui H, Yamada I *J. Vac. Sci. Technol. A* **8** 1470 (1990)
114. McEachern R L et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **9** 3105 (1991)
115. Jena P et al. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **206** 3 (1991)
116. Khanna S N, Jena P *Phys. Rev. Lett.* **69** 1664 (1992)
117. De Heer W A, Milani P, Chatelain A *Phys. Rev. Lett.* **65** 488 (1990)
118. Khanna S N, Linderroth S *Phys. Rev. Lett.* **67** 742 (1991)
119. Wiel R Z. *Phys. D* **27** 89 (1993)
120. Smirnov B M, Strizhev A Yu *Physica Scripta* **49** 615 (1994)
121. Smirnov B M *Phys. Scripta* **50** 364 (1994)
122. Valkealahti S, Manninen M *Phys. Rev. B* **50** 17564 (1994)
123. Khatoun J et al. *Z. Phys. D* **34** 47 (1995)
124. Rao B K, Smirnov B M *Phys. Scripta* **56** 439 (1997)
125. Haberland H, Buck U, Tolle M *Rev. Sci. Instrum.* **56** 1793 (1985)
126. Preuss D R, Pace S A, Tolle J L *J. Chem. Phys.* **71** 3553 (1979)
127. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Электродинамика сплошных сред* (М.: Наука, 1982)
128. Mle G *Ann. Phys.* **25** 377 (1908)
129. Kittel Ch *Introduction to Solid State Physics* 6 Ed. (New York: John Wiley, 1986)
130. Ashcroft N W, Mermin N D *Solid State Physics* (New York: Holt, Rinehart and Winston, 1976)
131. Tiggesbümker J et al. *Chem. Phys. Lett.* **190** 42 (1992)
132. Brechignac C et al. *Chem. Phys. Lett.* **164** 433 (1989)
133. Brechignac C et al. *Phys. Rev. Lett.* **68** 3916 (1992)
134. Brechignac C et al. *Phys. Rev. Lett.* **70** 2036 (1993)
135. Alexander M L et al. *Phys. Rev. Lett.* **57** 976 (1986)
136. Brechignac C et al. *Chem. Phys. Lett.* **189** 28 (1992)
137. Krainov V P, Reiss H B, Smirnov B M *Radiative Transitions in Atomic Physics* (New York: Wiley, 1987)
138. Radzig A A, Smirnov B M *Reference Data on Atoms, Molecules and Ions* (Berlin: Springer-Verlag, 1985)
139. Ekardt W *Phys. Rev. B* **31** 6360 (1985)
140. Kresin V *Phys. Rev. B* **39** 3042 (1989); **40** 12508 (1989); **42** 3247 (1990)
141. Yannouleas C et al. *Phys. Rev. Lett.* **63** 255 (1989)
142. Serra L et al. *Phys. Rev. B* **39** 8247 (1989)
143. Bonacic-Koutecky, Fantucci P, Koutecky J J. *Chem. Phys.* **93** 3802 (1990)
144. Ekardt W, Penzar Z *Phys. Rev. B* **43** 1322 (1991)
145. Selby K et al. *Z. Phys. D* **19** 41 (1991)
146. Blundell S A, Guet C Z. *Phys. D* **28** 81 (1993)
147. Haberland H et al. *Phys. Rev. Lett.* **69** 3212 (1992)
148. Haberland H et al. *Z. Phys. D* **26** 8 (1993)
149. Haberland H, von Issendorff B *Phys. Rev. Lett.* **76** 1445 (1996)
150. Yannouleas C, Landman U *Phys. Rev. Lett.* **78** 1424 (1997)
151. Jackschath C et al. *Z. Phys. D* **22** 517 (1992)
152. Demtröder W *Laser Spectroscopy. Basic Concepts and Instrumentation* (Berlin: Springer Verlag, 1982)
153. Schmidt M et al. *Phys. Rev. Lett.* (in press)
154. Смирнов Б М *УФН* **163** (7) 51 (1993)
155. Smirnov B M *Int. J. Theor. Phys.* **32** 1453 (1993)
156. Mandelbrot B *The Fractal Geometry of Nature* (San Francisco: Freeman, 1982)
157. Jensen P et al. *Phys. Rev. B* **50** 15316 (1994)
158. Witten T A, Sander L M *Phys. Rev. Lett.* **47** 1400 (1981)
159. Meakin P *Phys. Rev. A* **27** 604 1495 (1983); **27** 604 (1983)
160. Meakin P J. *Chem. Phys.* **79** 2426 (1983)
161. Racz Z, Pliechke M *Phys. Rev. A* **31** 985 (1985)
162. Sahimi M et al. *Phys. Rev. A* **32** 590 (1985)
163. Ball R C *Physica A* **104** 62 (1986)
164. Meakin P et al. *Phys. Rev. A* **35** 5233 (1987)
165. Луизова Л А, Смирнов Б М, Хахаев А Д *ДАН СССР* **309** 1359 (1989)
166. Луизова Л А и др. *ТБТ* **28** 897 (1990)
167. Faraday M *The Chemical History of a Candie* (New York: Crowell, 1957)
168. Weber B, Scholl R J. *Illum. Eng. Soc.*, Summer 1992, p. 93
169. Scholl R, Weber B, in *Physics and Chemistry of Finite Systems: from Clusters to Crystals* Vol. 2 (Ed. P Jena, S N Khana, B K Rao) (Dordrecht: Kluwer Academic Publ., 1992) p. 1275
170. Weber B, Scholl R J. *Appl. Phys.* **74** 607 (1993)
171. Scholl R, Natour G, in *Phenomena in Ionized Gases* (Eds K H Becker, W E Carr, E E Kunhardt) (Woodbury: AIP Press, 1996) p. 373
172. Чепмен С, Каулинг Т *Математическая теория неоднородных газов* (М.: ИЛ, 1960)
173. Ферцигер Дж, Капер Г *Математическая теория процессов переноса в газах* (М.: Мир, 1976)
174. Елецкий А В, Смирнов Б М *УФН* **166** 1197 (1996)
175. Smirnov B M, Smirnov M B *Physica Scripta* **56** 302 (1997)

### Cluster-involving processes in plasmas and gases

**B.M. Smirnov**

Institute of High Temperatures, Russian Academy of Sciences,  
ul. Izhorskaya 13/19, 127412 Moscow, Russia  
Tel./Fax (7-095) 190-42 22  
E-mail: smirnov@termo.msk.su

Properties of clusters are considered and processes with their participation discussed. Generation methods and applications in material fabrication are described. The kinetics of cluster growth in expanding vapour is analysed. The absorption and emission properties of clusters as systems of coupled atoms are examined. The properties of a cluster plasma, i.e., a cluster- containing ionized gas, are discussed in relation to cluster light emission.

PACS numbers: 36.40.Vz, 36.40.Wa, **61.46. + w**, **85.42. + m**  
Bibliography — 175 references

Received 30 June 1997