

УДК 538.971:538.975

Эмиссия димеров Ag_2 с подложки при вакуумном осаждении смеси паров серебра и воды

А.А. Бочкарев, В.И. Полякова

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

E-mail: anaboch@itp.nsc.ru

Вычислена эмиссия димеров Ag_2 с подложки в паровую среду в случае совместного осаждения паров серебра и воды на идеальную подложку, формально моделирующую кристалл водяного льда по энергетическим аспектам. Предполагается, что димеры формируются на поверхности конденсации вследствие случайных столкновений атомов при их поверхностной миграции, а эмиссия димеров обусловлена тепловыми флуктуациями кристаллической решетки водяного льда. В результате расчетов, выполненных на основе модифицированной модели сорбции Ленгмюра, установлено, что эмиссия димеров серебра и воды имеет место во всем исследованном диапазоне давления водяного пара, энергии связи серебро–вода, температуры кристалла. Исследованы динамика эмиссии от начала осаждения, зависимость эмиссии димеров от микрошероховатости поверхности конденсата. Статистическая обработка результатов показала, что вероятность эмиссии димеров с поверхности конденсата определяется не только величиной энергии связи димера с конденсатом, но и конфигурацией ближайшего окружения димера на поверхности конденсации. Найдено, что имеется определенная величина микрошероховатости поверхности конденсации, обеспечивающая максимум интенсивности эмиссии димеров. Эмиссия димеров с поверхностей, граничащих с потоками смесей паров, загрязняет потоки неучтенными примесями. В этом состоит важность изучения этого явления для аэромеханики смесей паров и газов.

Ключевые слова: сорбция, нуклеация, димеры, флуктуация, эмиссия димеров.

Введение

Впервые возможность ухода частиц конденсата с подложки рассматривалась в работе [1]. При калориметрировании конденсации пара магния на твердую подложку было обнаружено, что в некоторых режимах тепловой датчик регистрирует конденсацию, несмотря на то, что конденсат на подложке отсутствует. Этот эффект объяснялся выделением тепла в процессе конденсации и вследствие реакции окисления, что способствует разрыву связей частиц конденсата с подложкой. В экспериментах [2, 3] в струях паров металлов в режимах, когда гомогенная нуклеация невозможна, обнаружены металлические кластеры гетерогенного происхождения. В работе [4] в результате расчетов условий гомогенной нуклеации показано, что регистрируемые свободные кластеры (см., например, [5]) также имеют негетерогенное происхождение. Один из возможных гетерогенных механизмов формирования свободных кластеров околоскритического размера описан в работе [6]. Показано, что формирующиеся путем гетерогенной нуклеации на твердой подложке кластеры могут покинуть подложку под действием флуктуаций тепло-

вых колебаний кристаллической решетки подложки. Показана также возможность существования режима, в котором скорости гетерогенной нуклеации кластеров и их ухода с подложки равны. В этом режиме поверхность подложки является генератором кластеров малого размера, оставаясь при этом свободной от конденсата. В работе [7] экспериментально показано существование двух принципиально различающихся гетерогенных механизмов генерации свободных кластеров. Флуктуации тепловых колебаний кристаллической решетки подложки способствуют уходу с подложки кластеров преимущественно минимального околокритического размера. Кластеры большего размера, растущие на подложке, также могут уходить в паровую среду вследствие испарения их частей, прилегающих к подложке. Рост вершины кластера вследствие конденсации с одновременным испарением крепления кластера к подложке происходит вследствие неравномерности насыщения на поверхности кластера, вызванной затенением потока пара, поступающего на подложку.

Несмотря на то, что проведено большое количество исследований свободных кластеров гетерогенного происхождения, в настоящее время детали процесса их формирования изучены недостаточно. В экспериментах трудно даже различить кластеры гомогенного и гетерогенного происхождения. Подробному изучению рассматриваемого процесса препятствует узкий диапазон значений параметров, при которых возможен уход кластеров с подложки. Поэтому, с целью получения более детальной информации о генерации свободных кластеров подложкой, в работе [8] было проведено численное моделирование этого явления на примере генерации свободных димеров серебра в процессе конденсации чистого пара серебра на идеальной подложке. При моделировании использовалась модифицированная модель сорбции Ленгмюра, ранее применявшаяся для описания процесса формирования нанодисперсных композитов [9], определения условий роста столбчатых структур конденсата [10], установления связи между микрошероховатостью поверхности конденсата и скоростью массообмена [11]. Во всех случаях применения модель качественно правильно описывала молекулярные поверхностные явления, обусловленные статистическими факторами. С использованием такого подхода в работе [8] было установлено, что эмиссия димеров серебра при конденсации чистого пара серебра имеет место на границах зоны срыва конденсации, описанных, например, в работе [12]. Результаты расчетов эмиссии димеров работы [8] качественно соответствуют экспериментам [7]. Цель настоящей работы — установить, возможна ли эмиссия димеров с твердой поверхности, граничащей со смесью паров, на примере совместной конденсации паров серебра и воды.

Модель сорбции, нуклеации, конденсации

В работе [13] предложена модель однослойной сорбции и сделано предположение о ее применимости к описанию процессов конденсации. Эта модель развита в работе [14]. Согласно ей, поверхность подложки представляет собой однородную решетку из вакансий адсорбции с характерным расстоянием между ними, соответствующим параметрам кристаллической решетки конденсата. Атом пара, попадающий на поверхность подложки, закрепляется в одной из вакансий адсорбции с некоторой энергией адсорбции и мгновенно аккомодируется с поверхностью кристалла по температуре. В результате тепловых колебаний и флуктуаций колебаний решетки вакансий этот атом может либо переместиться в соседнюю вакансию адсорбции, что соответствует поверхностной диффузии, либо десорбировать обратно в паровую среду. Время жизни атома до десорбции определяется по формуле Гиббса для случайных событий. Более подробно модель и алгоритм расчетов с помощью разработанной ранее компьютерной программы изложены в работах [9, 15].

Идеальная подложка с числом вакансий адсорбции 70×70 формально моделирует поверхность кристалла водяного льда при заданной температуре. Формализм моделирования состоит в том, что поверхность не соответствует ни кристаллической структуре водяного льда, ни серебра, ни совместного конденсата воды с серебром. Кубическая кристаллическая решетка с постоянной $2,76 \text{ \AA}$ используется в расчетах для того, чтобы зафиксировать определенное координационное число, необходимое для вычислений индивидуальных энергий связи частиц адсорбата на поверхности подложки и конденсата воды с серебром. Величины энергий связи вычисляются по макроскопическим свойствам компонентов и уточняются тестами программы в условиях равновесия пар–конденсат [9].

В момент запуска программы на подложку, находящуюся в среде водяного пара с заданными температурой и парциальным давлением, подается поток пара серебра. Атомы серебра и молекулы воды попадают на подложку в случайно выбранные вакансии адсорбции. В ходе заполнения первого атомного слоя на подложке, вследствие поверхностной миграции атомов, возникают кластеры серебра и воды, периферия которых образует ступень роста. Ступени роста являются благоприятными местами для последующего закрепления адсорбата атомов и молекул.

При появлении атомов в соседних вакансиях адсорбции вероятности событий десорбции или поверхностной миграции вычисляются с учетом дополнительной энергии связи атомов и молекул с соседними атомами или молекулами. На поверхности формирующихся островков конденсата также начинаются адсорбция и нуклеация с образованием островков конденсата на втором атомном слое. Еще до завершения заполнения предыдущих атомных слоев эти процессы повторяются на следующих слоях. Таким образом формируется микрошероховатость поверхности конденсата. Текущим результатом расчета являются числа атомов серебра N_{Ag}^j и молекул воды $N_{\text{H}_2\text{O}}^j$ в каждом атомном слое, суммарное число атомов серебра $N_{\text{Ag}} = \sum_{j=1}^{19} N_{\text{Ag}}^j$ и молекул воды $N_{\text{H}_2\text{O}} = \sum_{j=1}^{19} N_{\text{H}_2\text{O}}^j$ на подложке в 19-ти атомных слоях, числа всех атомов и молекул, поступивших на подложку $N_{\text{Ag}}^T, N_{\text{H}_2\text{O}}^T$ и десорбированных в ходе счета $N_{\text{Ag}}^D, N_{\text{H}_2\text{O}}^D$, числа поверхностных атомов и молекул $N_{\text{Ag}}^S, N_{\text{H}_2\text{O}}^S$. Кроме того, вычисляется текущая микрошероховатость поверхности конденсата R как сумма атомов и молекул в l атомных слоях, заполненных менее чем наполовину R^+ , и свободных вакансий адсорбции в $19-l$ атомных слоях, заполненных более чем наполовину R^- . Обезразмеривание выполнено по числу вакансий адсорбции на подложке:

$$R = R^- + R^+, \quad R^- = \sum_{j=1}^l N^j / N_n, \quad R^+ = \sum_{j=l+1}^{19} (N_n - N^j) / N_n. \quad (1)$$

Для идеально ровной поверхности конденсата $R = R^- = R^+ = 0$. В случае если слой конденсата рыхлый, значения этих величин увеличиваются. Поскольку формула (1) содержит дискретные величины, при вычислении динамики шероховатости могут возникнуть флуктуации. Например, в случае последовательного заполнения атомных слоев колебания будут в пределах $R = 0 \div 0,5$.

Для расчета эмиссии кластеров с подложки и с поверхности конденсата алгоритм расчетов, изложенный в работе [9], существенно усложнен. На каждом временном шаге анализируется текущая ситуация на подложке. Если на подложке

обнаруживается димер — два атома в соседних вакансиях адсорбции без боковых соседних атомов, то применяется такой же подход, как и в случае одиночного атома. Вычисляются вероятности поверхностной миграции и десорбции димера, как целое, в паровую среду под действием флуктуаций тепловых колебаний кристаллической решетки подложки. При этом в расчетах используется суммарная энергия связи атомов димера с подложкой или с поверхностью конденсата, на которых расположен димер. Реализация одного из трех событий: десорбции, поверхностной миграции или состояния покоя димера определяется случайным образом с учетом соответствующих вероятностей. Каждое событие миграции или десорбции димера регистрируется программой: момент времени десорбции, конфигурация ближайших соседей, ориентация димера на конденсате, суммарная энергия связи димера до эмиссии, текущая шероховатость поверхности конденсата. События десорбции димеров Ag_2 и $(H_2O)_2$ за время эксперимента суммируются в N_{Ag_2} и $N_{(H_2O)_2}$ соответственно. Вся текущая информация о структуре конденсата на подложке выводится на монитор и по желанию оператора записывается в файлах.

Проведено три серии расчетов при задаваемых значениях параметров, указанных в табл. 1. В расчетах варьировались температура подложки T , давление водяного пара p_{H_2O} , энергия связи $Ag-H_2O$ — ϵ_m . Остальные параметры не менялись. Для каждого режима вычислялись дополнительные параметры: степени насыщения адсорбата Ag и H_2O , критический радиус и размер зародышей конденсата для спонтанной нуклеации серебра на подложке. Степени насыщения вычислялись как отношения падающего на подложку удельного потока пара компонента к удельному потоку испарения этого компонента в равновесных условиях при температуре подложки. Критический радиус и размер критического зародыша вычислялись по классической теории гетерогенной нуклеации [14]. По вычисленным параметрам, приведенным в табл. 1, следует, что все исследованные режимы соответствуют большим степеням пересыщения обоих компонентов. Это обуславливает критические размеры гетерогенных зародышей порядка постоянной кристаллической решетки, что означает, что каждый атом и димер Ag_2 являются зародышами конденсата и не следует ожидать их заметной поверхностной миграции. В табл. 1 показан также временной шаг для расчетов, автоматически выбираемый программой по минимальному характерному времени событий на подложке — времени поверхностной миграции атомов либо времени поступления следующего

Таблица 1

Параметры для трех серий расчета эмиссии кластеров с подложки

Задаваемые параметры	Серия 1	Серия 2	Серия 3
Давление водяного пара, Па	12500	363÷35000	12500
Температура подложки, К	203÷273	263	263
Энергия связи $Ag-H_2O$, Дж	$2 \cdot 10^{-20}$	210^{-20}	$(1 \div 2,8) \cdot 10^{-20}$
Энергия связи $Ag-Ag$, Дж	$1,88 \cdot 10^{-19}$		
Энергия связи H_2O-H_2O , Дж	$2 \cdot 10^{-20}$		
Температура водяного пара, К	300		
Поток Ag на подложку, $m^{-2} c^{-1}$	$1,76 \cdot 10^{26}$		
Вычисляемые параметры			
Степень насыщения Ag	$5,5 \cdot 10^{38} \div 6,38 \cdot 10^{38}$	$6,26 \cdot 10^{38}$	$6,26 \cdot 10^{38}$
Критический радиус Ag , Å	$0,815 \div 1,099$	0,847	0,847
Критическое число атомов Ag	1		
Степень насыщения H_2O	$18,981 \div 5,7 \cdot 10^{38}$	$1,284 \div 123,9$	44,24
Временной шаг, с	$1,09 \cdot 10^{-12} \div 2,61 \cdot 10^{-12}$	$1,200 \cdot 10^{-12}$	$2,90 \cdot 10^{-13} \div 1,200 \cdot 10^{-12}$

атома на подложку. Расчет при каждом значении варьируемых параметров начинается с идеальной поверхности кристалла льда и продолжается 1 мкс.

Результаты расчетов

На рис. 1 показана динамика эмиссии димеров серебра и воды при трех различных давлениях пара воды. Видно, что динамика эмиссии принципиально меняется при изменении давления пара воды. При давлении 1000 Па эмиссия димеров Ag_2

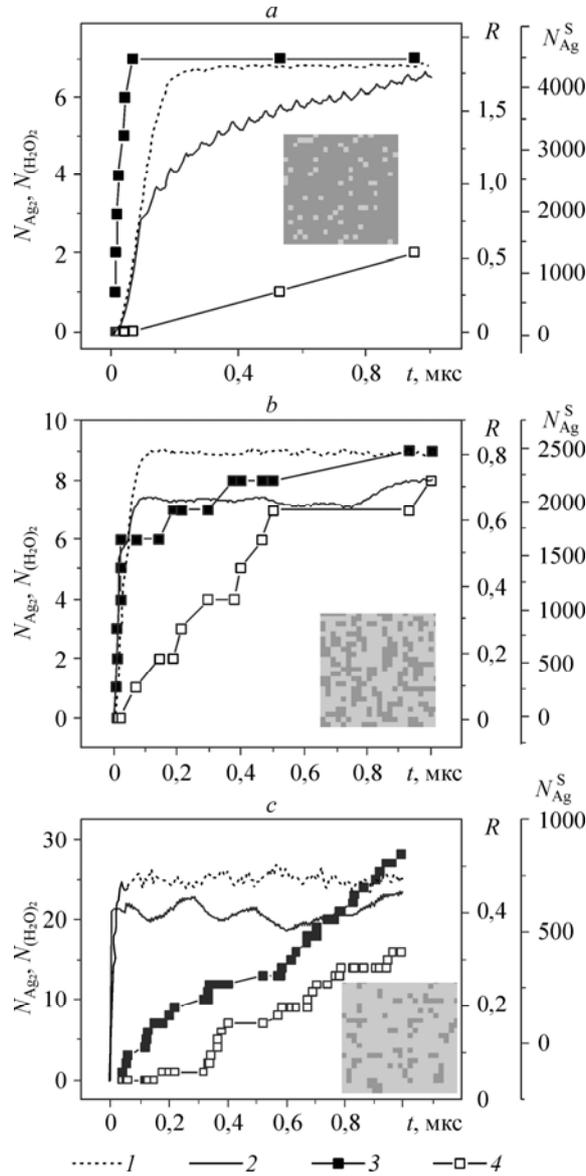
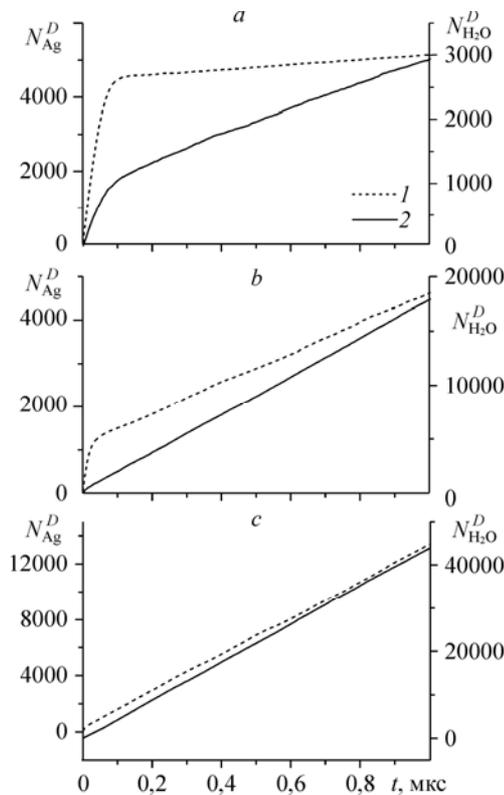


Рис. 1. Динамика чисел эмитированных димеров N_{Ag_2} , $N_{(\text{H}_2\text{O})_2}$, поверхностных атомов N_{Ag}^S , шероховатости R и фрагменты изображений поверхности конденсата при давлении водяного пара $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1000$ (a), 7500 (b), 30000 (c) Па. Поверхностные молекулы воды — светлые пиксели, поверхностные атомы серебра — темные пиксели.

1 — $N_{\text{Ag}_2}^S$, 2 — R , 3 — N_{Ag_2} , 4 — $N_{(\text{H}_2\text{O})_2}$.

имеет место только на начальном участке конденсации. При давлении 7500 Па интенсивная эмиссия происходит на начальном участке, затем интенсивность эмиссии резко снижается. При давлении 30000 Па эмиссия димеров Ag_2 происходит примерно с постоянной скоростью. На графиках рис. 1 показаны также динамические кривые для микрошероховатости R и для числа поверхностных атомов Ag на подложке. На рис. 2 показаны соответствующие динамические кривые для эмиссии одиночных атомов и молекул $N_{\text{Ag}}^D, N_{\text{H}_2\text{O}}^D$. Эти данные помогают объяснить динамику эмиссии димеров серебра. Тотчас после подачи пара серебра на идеальную ледяную подложку число поверхностных атомов серебра N_{Ag}^S начинает расти вследствие адсорбции. Это хорошо видно на рис. 1, *a*. С ростом концентрации адатомов начинается их десорбция, что видно на рис. 2, *a* (кривая 1). Появление адатомов в соседних вакансиях адсорбции формирует димеры, часть которых десорбируется (кривая 3 на рис. 1, *a*). Наиболее интенсивная эмиссия димеров серебра происходит на этой стадии, поскольку поверхностная концентрация димеров серебра в этот период максимальна. Одновременно на подложке появляются одиночные молекулы адсорбата воды, часть которых также десорбируется (кривая 2 на рис. 2, *a*). По мере роста концентрации адатомов на подложке начинается формирование кластеров серебра. Формирование более крупных, чем димер, кластеров ведет к уменьшению поверхностной концентрации и эмиссии димеров, заполнению подложки конденсатом серебра, появлению и росту микрошероховатости на подложке. Установившееся заполнение подложки формируется приблизительно в течение 0,2 мкс. Число поверхностных атомов Ag стабилизируется, эмиссия димеров прекращается, скорость десорбции одиночных адатомов и молекул воды снижается. Начинается совместная конденсация паров серебра и воды.



Фрагмент поверхности конденсата на подложке показан на рис. 1, *a*. Видно, что конденсат на подложке представляет собой серебряную матрицу с вкраплениями молекул и кластеров воды.

Последующие стадии конденсации пара серебра различны при различных давлениях пара воды. При давлении 1000 Па число поверхностных атомов серебра стабилизировалось примерно на уровне 4365 ± 34 , что составляет 89 % от общего числа вакансий адсорбции на подложке. При такой плотности поверхностных атомов Ag вероятность существования димеров Ag_2

Рис. 2. Динамика чисел эмитированных атомов и молекул $N_{\text{Ag}}^D, N_{\text{H}_2\text{O}}^D$ при давлении водяного пара $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1000$ (а), 7500 (b), 30000 (c) Па.
1 — N_{Ag}^D , 2 — $N_{\text{H}_2\text{O}}^D$.

на подложке мала, и мала вероятность их эмиссии с подложки. При этом микрошероховатость конденсата продолжает расти вследствие развития серебряного конденсата на подложке в условиях слабой поверхностной диффузии атомов Ag по собственному конденсату.

При давлении пара воды 7500 Па интенсивные эмиссия димеров Ag₂ (кривая 3 на рис. 1, *b*) и десорбция адатомов (кривая 1 на рис. 2, *b*) имеют место также на начальной стадии конденсации, когда шероховатость конденсата еще не достигла установившегося уровня (кривая 2 на рис. 1, *b*). В течение менее чем 0,1 мкс шероховатость конденсата и поверхностная плотность атомов Ag стабилизируются, эмиссия и десорбция продолжают, но с меньшей интенсивностью. Число поверхностных атомов Ag стабилизируется на уровне 2463 ± 20 , что составляет примерно 50 % от числа вакансий адсорбции. Шероховатость стабилизируется на уровне 0,67. Развития матричной структуры серебряного конденсата здесь не происходит, поскольку в ходе конденсации конденсат серебра непрерывно частично покрывается конденсатом воды. Конденсат на подложке выглядит как переплетенные сетки связанных с соседями кластеров серебра и воды.

При давлении пара воды 30000 Па (рис. 1, *c* и 2, *c*) стабилизация шероховатости и числа поверхностных атомов Ag происходит примерно при 0,01 мкс. За это время вероятность эмиссии димеров Ag₂ мала. На этом режиме конденсации эмиссия малой интенсивности происходит в течение всего времени конденсации. Конденсат выглядит как матрица водяного льда с вкраплениями атомов и кластеров серебра. Десорбция адатомов серебра и молекул воды (рис. 2, *c*) не показывает особенностей на стадии стабилизации вследствие ее быстротечности.

При всех давлениях водяного пара эмиссия димеров воды имеет место преимущественно после стадии стабилизации, ее скорость постоянна во времени.

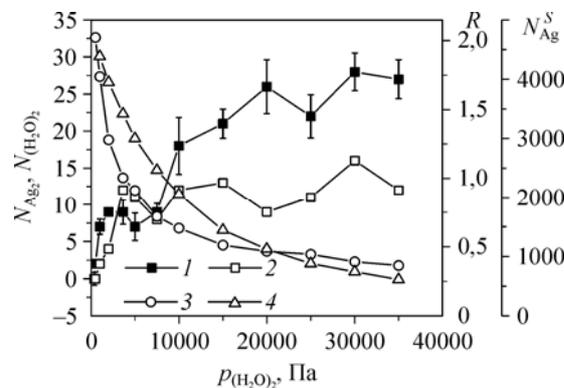
На рис. 3 показана зависимость эмиссии димеров Ag₂ и (H₂O)₂, микрошероховатости и числа поверхностных атомов Ag от давления пара воды. Видно, что шероховатость и число поверхностных атомов N_{Ag}^S монотонно уменьшаются с увеличением давления пара воды. Шероховатость уменьшается вследствие поверхностной миграции молекул воды и заполнения углублений шероховатости водяным льдом. Число поверхностных атомов уменьшается вследствие покрытия их водяным конденсатом. Вместе с уменьшением шероховатости имеет место повышение эмиссии димеров обоих компонентов, особенно серебра.

В данных для эмиссии димеров при давлении около 7500 Па имеется особенность. Как уже было указано выше, при этом давлении пара воды приблизительно равные числа поверхностных атомов серебра и молекул воды создают в конденсате переплетенные сетки компонентов. В такой структуре конденсата вероятность формирования димеров без ближайших соседей минимальна. Поэтому в данных для $N_{Ag_2}(p_{H_2O})$ и $N_{(H_2O)_2}(p_{H_2O})$

имеется локальное уменьшение эмиссии димеров вблизи $p_{H_2O} = 5000 \div 7500$ Па.

Рис. 3. Зависимость эмиссии димеров Ag₂ и (H₂O)₂, микрошероховатости и числа поверхностных атомов Ag от давления пара воды.

1— N_{Ag_2} , 2— $N_{(H_2O)_2}$, 3— R , 4— N_{Ag}^S .



На рис. 3 видно, что числа эмитированных димеров вычислены с большим разбросом. Это естественно, поскольку эмиссия димеров является стохастическим процессом. Поэтому для получения более надежных данных расчеты зависимости эмиссии от давления водяного пара повторялись 5 раз для каждого значения давления и усреднялись. Полученные результаты были использованы для вычисления корреляции эмиссии с различными параметрами. Коэффициенты корреляции показаны в табл. 2. По коэффициентам корреляции можно сделать несколько общих комментариев, полезных для лучшего понимания явления эмиссии. Близость модуля коэффициента корреляции к единице означает связь между параметрами, близкую к линейной. Знак коэффициента корреляции указывает на прямую или инверсную зависимость.

1. Микрошероховатость R поверхности конденсата инверсно зависит от давления водяного пара $p_{\text{H}_2\text{O}}$ вблизи подложки. С увеличением давления шероховатость уменьшается вследствие заполнения углублений шероховатости конденсатом воды.

2. Число десорбированных молекул $N_{\text{H}_2\text{O}}^D$ прямо коррелирует с давлением водяного пара $p_{\text{H}_2\text{O}}$, что обусловлено повышением числа поверхностных молекул воды при увеличении давления. Число десорбированных атомов серебра N_{Ag}^D также прямо коррелирует с давлением водяного пара $p_{\text{H}_2\text{O}}$, т. е. с ростом числа поверхностных молекул воды вероятность десорбции атомов Ag увеличивается. Это вызвано пониженной энергией связи Ag–H₂O в сравнении с энергией связи Ag–Ag.

3. Число эмитированных димеров серебра N_{Ag_2} прямо коррелирует с давлением водяного пара. Это естественно, т. к. улучшение условий десорбции атомов серебра облегчает десорбцию и серебряных димеров.

4. Десорбция атомов серебра N_{Ag}^D , молекул воды $N_{\text{H}_2\text{O}}^D$, а также димеров обоих компонентов — N_{Ag_2} , $N_{(\text{H}_2\text{O})_2}$ — инверсно коррелируют с микрошероховатостью поверхности конденсата R . Это объясняется тем, что более шероховатые поверхности обеспечивают большее число связей для поверхностных атомов, молекул и димеров, что препятствует десорбции.

5. В третьей строчке табл. 2 показана прямая корреляция десорбции молекул воды $N_{\text{H}_2\text{O}}^D$ с десорбцией атомов серебра N_{Ag}^D и с эмиссией димеров серебра N_{Ag_2} .

Таблица 2

Коэффициенты корреляции

	$p_{\text{H}_2\text{O}}$	R	N_{Ag}^D	$N_{\text{H}_2\text{O}}^D$	N_{Ag_2}	$N_{(\text{H}_2\text{O})_2}$	s_{Ag_2} , %	$s_{(\text{H}_2\text{O})_2}$, %	C_{Ag_2} , %
$p_{\text{H}_2\text{O}}$	1	-0,818	0,900	0,881	0,886	0,556	0,199	0,034	-0,285
R		1	-0,829	-0,925	-0,903	-0,800	-0,646	-0,360	0,630
N_{Ag}^D			1	0,965	0,982	0,411	0,176	-0,091	-0,172
$N_{\text{H}_2\text{O}}^D$				1	0,983	0,589	0,369	0,075	-0,376
N_{Ag_2}					1	0,536	0,337	0,037	-0,300
$N_{(\text{H}_2\text{O})_2}$						1	0,875	0,776	-0,931

Объяснение, данное в п. 2, может быть дополнено. Поскольку десорбция — это то, что не конденсируется из стационарных потоков атомов и молекул, поступающих из паровой фазы, то должна существовать и корреляция между соответствующими скоростями конденсации. А корреляция между скоростями конденсации компонентов исследована в работе [16], в которой изучались взаимно стимулированные сорбция и конденсация смеси паров серебра и воды.

6. В четвертой строчке табл. 2 показана сильная корреляция эмиссии серебряных димеров N_{Ag_2} с десорбцией молекул воды $N_{H_2O}^D$. Эта корреляция не означает, что между этими параметрами существует сильная прямая связь. Оба этих параметра зависят от числа поверхностных молекул воды, что обуславливает их взаимную корреляцию.

7. Числа атомов серебра и молекул воды, содержащихся в эмитированных димерах серебра и воды, отнесенные к общим числам десорбированных с подложки атомов и молекул — $s_{Ag_2} = 2N_{Ag_2} / (2N_{Ag_2} + N_{Ag}^D)$, $s_{(H_2O)_2} = 2N_{(H_2O)_2} / (2N_{(H_2O)_2} + N_{H_2O}^D)$, и доля димеров серебра в общем числе эмитированных димеров — $C_{Ag_2} = N_{Ag_2} / (N_{Ag_2} + N_{(H_2O)_2})$ не показывают сильных корреляций с другими параметрами. Исключение составляет корреляция указанных величин с числом эмитированных димеров воды (табл. 1, строка 6). Очевидной причины этой корреляции не найдено. Однако ясно, что число эмитированных димеров воды может служить признаком, характеризующим состав потоков димеров, эмитируемых с конденсата.

На рис. 4. показаны результаты расчета эмиссии димеров и десорбции атомов и молекул компонентов, долей атомов и молекул, десорбированных в димерах, доли димеров серебра в общем числе эмитированных димеров в зависимости от энергии связи атомов серебра и молекул воды. По результатам расчетов можно сделать ряд важных выводов.

1. Имеется определенная энергия связи атомов серебра с молекулами воды, приблизительно $\varepsilon_m = 1,6 \cdot 10^{-20}$ Дж, при которой наблюдается максимальное число эмитированных

Рис. 4. Числа эмитированных димеров N_{Ag_2} , $N_{(H_2O)_2}$, доли атомов и молекул компонентов десорбированных в димерах s_{Ag_2} , $s_{(H_2O)_2}$, доля димеров серебра C_{Ag_2} в общем потоке эмитированных димеров в зависимости от энергии связи и фрагменты изображений поверхности конденсата при энергиях связи ε_m : $1,2 \cdot 10^{-20}$ (a), $1,6 \cdot 10^{-20}$ (b), $2 \cdot 10^{-20}$ (c) Дж.

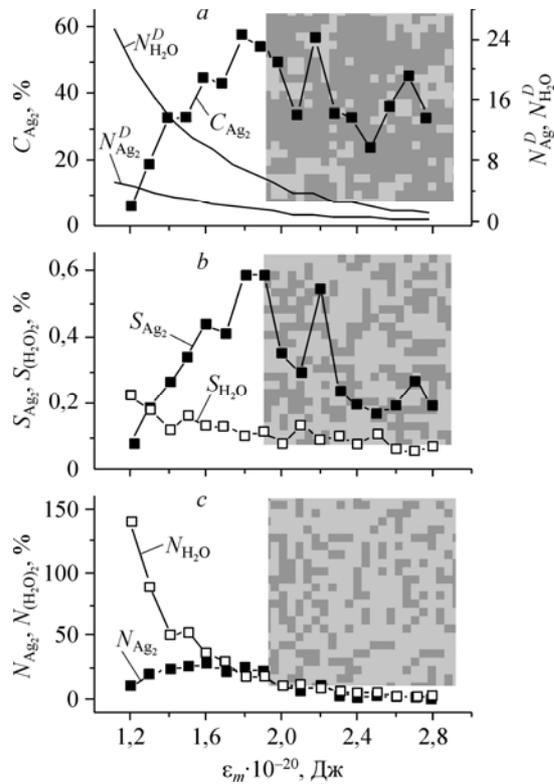
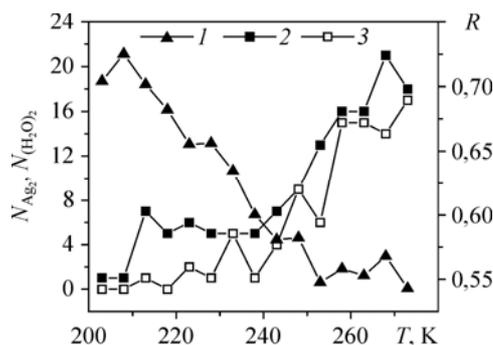


Рис. 5. Зависимость эмиссии димеров N_{Ag_2} , $N_{(H_2O)_2}$ и шероховатости поверхности конденсата R от температуры подложки.

1 — R , 2 — N_{Ag_2} , 3 — N_{H_2O} .



димеров N_{Ag_2} . Изображения подложки с конденсатом помогают объяснить причины формирования максимума. При больших энергиях взаимной связи атомов и молекул

компонентов ϵ_m , соизмеримых с энергией связи молекул воды, в конденсате воды видны отдельные кластеры серебра, изображение на рис. 4, *с*. Число этих кластеров и их размер лимитированы тем, что конденсация пара воды непрерывно покрывает часть возникающих и растущих кластеров серебра водяным льдом. При снижении ϵ_m конденсация молекул воды вблизи кластеров серебра затрудняется, кластеры оголяются (рис. 4, *б*). Их число и размеры увеличиваются, что приводит к увеличению вероятности эмиссии димеров серебра. Значительное снижение ϵ_m приводит к объединению кластеров серебра в конденсате, к формированию и укрупнению островков конденсата серебра на подложке (рис. 4, *а*). Это приводит к уменьшению вероятности эмиссии димеров серебра.

2. Эмиссия димеров воды монотонно увеличивается со снижением взаимной энергии связи компонентов. Прямое влияние ϵ_m на эмиссию димеров воды дополняется ростом доли поверхности конденсата, покрытой атомами серебра, что также способствует эмиссии воды.

3. Поведение десорбированных с подложки атомов N_{Ag}^D и особенно молекул $N_{H_2O}^D$ качественно соответствует поведению эмиссии соответствующих димеров при снижении ϵ_m . Однако максимум на кривой $N_{Ag}^D(\epsilon_m)$ отсутствует.

4. Доля серебра в потоках эмиссии димеров компонентов C_{Ag_2} в функции от ϵ_m имеет максимум.

На рис. 5 показана зависимость чисел эмитированных димеров компонентов от температуры подложки. Несмотря на большой разброс вычисленных точек, видна тенденция уменьшения эмиссии с понижением температуры. Там же показана зависимость шероховатости конденсата от температуры. Видно, что с понижением температуры шероховатость растет. Такое поведение эмиссии и шероховатости соответствует показанным в табл. 2 инверсным коэффициентам корреляции между эмиссией и шероховатостью.

Анализ результатов

Проведены исследования деталей механизма эмиссии димеров. На рис. 6 показаны гистограммы эмитированных димеров обоих компонентов по суммарной энергии связи ϵ_t и по микрошероховатости поверхности. Следовало бы ожидать, что максимальное число эмитированных димеров до отрыва от конденсата имеет минимальную энергию связи. Однако это ожидание неверно. Видно, что гистограммы по энергии связи дискретны. Дискретность возникает потому, что суммарная энергия связи составляется как сумма энергий связи димера с ближайшими соседними атомами и молекулами, расположенными в слое, на котором сформировался

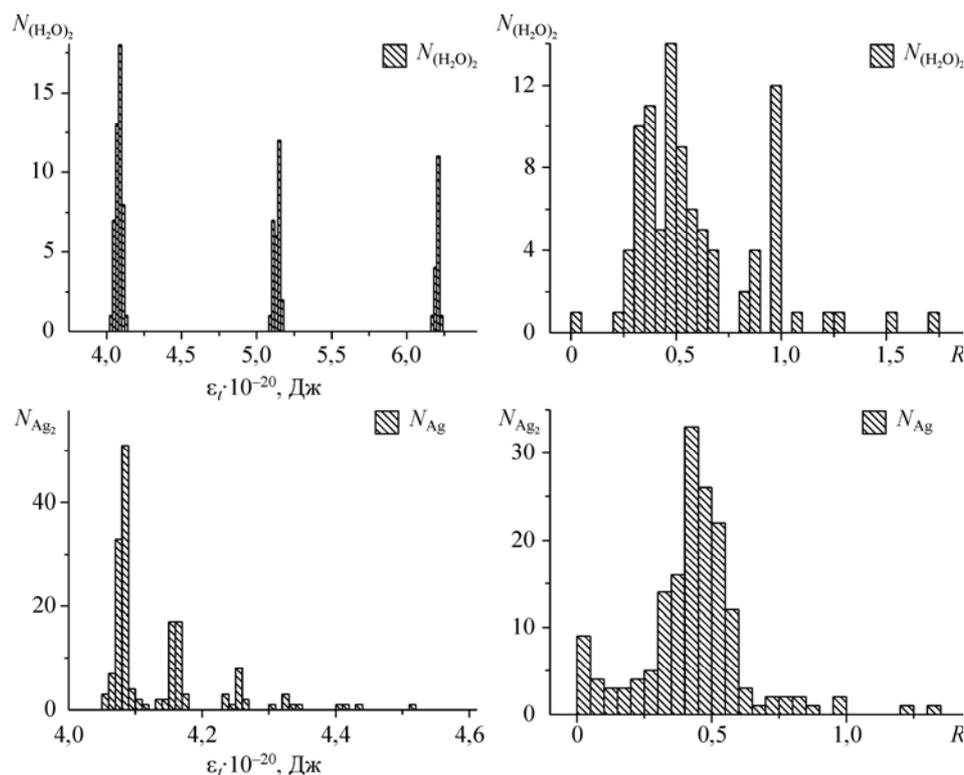


Рис. 6. Гистограммы эмитированных димеров Ag_2 и $(H_2O)_2$ по энергиям связи и по шероховатости.

димер. Величина энергии связи зависит от конкретной конфигурации ближайших соседей. Однако вероятности возникновения различных конфигураций не равны. Следовательно, вероятность эмиссии димера определяется не только вероятностью преодоления энергии связи вследствие флуктуаций тепловых колебаний кристаллической решетки конденсата, но и вероятностью образования конкретной конфигурации. В табл. 3 показан фрагмент результатов анализа конфигураций соседей эмитированных димеров Ag_2 .

В табл. 3 первые 4 строки показывают, что с увеличением числа боковых соседей, расположенных в нижележащем атомном слое, вероятность эмиссии димеров растет, несмотря на рост суммарной энергии связи димера с конденсатом. Максимальное число эмитированных димеров — 51, оно соответствует конфигурации, когда димер расположен на двух инородных молекулах, окруженных шестью тоже инородными димеру молекулами. Такой островок конденсата воды является наиболее благоприятным для эмиссии расположенного на нем димера серебра. Строчки 5–6 показывают, что с увеличением числа боковых соседей более 6 вероятность эмиссии димеров резко уменьшается, несмотря на незначительное увеличение суммарной энергии связи димера с конденсатом.

В строчках 7–12 показано, что при наличии одного однородного атома в боковых соседях максимальное число эмитированных димеров также имеет место, когда общее число боковых соседей равно 6. Таким образом, анализ табл. 3 выявил причины дискретности гистограмм эмитированных димеров по энергиям: предпочтительные конфигурации ближайших соседей вокруг димеров.

Таблица 3

Конфигурации соседей, суммарная энергия и число эмитированных димеров Ag

№	Боковые атомы Ag	Боковые молекулы H ₂ O	Нижние атомы Ag	Нижние молекулы H ₂ O	ϵ_t	N_{Ag_2}
1	0	3	0	2	4,051	3
2	0	4	0	2	4,061	7
3	0	5	0	2	4,071	33
4	0	6	0	2	4,081	51
5	0	7	0	2	4,091	4
6	0	8	0	2	4,101	2
7	1	0	0	2	4,115	1
8	1	2	0	2	4,135	2
9	1	3	0	2	4,145	2
10	1	4	0	2	4,156	17
11	1	5	0	2	4,166	17
12	1	6	0	2	4,176	3

Гистограммы эмитированных димеров по шероховатости поверхности конденсата показывают несколько максимумов. Наибольшие максимумы вероятности эмиссии димеров воды и серебра соответствуют значениям 0,48 и 0,43 соответственно. Эти величины близки друг к другу, по-видимому, существует определенная шероховатость, при которой формирование димеров на поверхности конденсата наиболее вероятно. Для эмиссии димеров воды имеется еще один максимум при $R = 0,97$. Объяснить существование этого максимума не удалось. Для эмиссии димеров серебра имеется максимум при шероховатости $R = 0,02$. Этот максимум соответствует интенсивной эмиссии димеров серебра вскоре после начала конденсации при умеренных давлениях водяного пара (рис. 1, *a, b*).

Заключение

Было выявлено, что при конденсации смеси паров серебра и воды эмиссия димеров с поверхности конденсата имеет место при всех соотношениях потоков паров компонентов, при всех возможных энергиях взаимной связи атомов и молекул компонентов в широком диапазоне температуры конденсата. Эмиссия усиливается с повышением температуры и давления водяного пара. В зависимости эмиссии от взаимной энергии связи эмиссия димеров серебра показывает максимум, эмиссия димеров воды растет с уменьшением энергии.

Расчеты динамики эмиссии димеров показали, что существуют две характерные стадии эмиссии. Интенсивная эмиссия имеет место, когда на поверхности конденсата воды начинается формирование кластеров серебра, менее интенсивная — когда на конденсате сформирована шероховатая структура атомов и молекул компонентов. Только в первой стадии эмиссия происходит при минимальных давлениях водяного пара. Во второй стадии она происходит при больших давлениях водяного пара. Переход между этими стадиями происходит при таких давлениях водяного пара, при которых поверхность конденсата занята наполовину атомами серебра.

Анализ полученных результатов показал, что число эмитированных в течение 1 мкс димеров серебра прямо коррелирует с давлением водяного пара, это указывает, что присутствие водяного пара является главной причиной эмиссии. Наблюдается также инверсная корреляция эмиссии димеров серебра с шероховатостью поверхности. Шероховатость поверхности увеличивает связь димеров с конденсатом и уменьшает вероятность эмиссии.

В зависимости эмиссии димеров серебра от энергии связи водяного пара имеется максимум. Появление максимума связано с радикальной перестройкой структуры конденсата. При больших энергиях связи происходит измельчение

кластеров серебра, однако большие значения энергии связи препятствуют эмиссии. При малых энергиях связи формируются более крупные кластеры серебра, что также препятствует эмиссии димеров несмотря на понижение энергии связи. В зависимости содержания серебра в потоке эмитированных димеров от энергии связи также имеется максимум.

При понижении температуры интенсивность эмиссии димеров снижается вследствие температурной зависимости энергии связи, снижения интенсивности тепловых флуктуаций, уменьшения подвижности атомов и молекул по поверхности конденсата, что ведет к повышению шероховатости поверхности конденсата.

Статистический анализ результатов показал дискретные гистограммы эмитированных димеров по их энергиям связи на поверхности конденсата. Оказалось, что вероятность эмиссии определяется не только величиной энергии связи, но и вероятностью формирования конфигурации ближайших диагональных соседей атомов и молекул в кристаллической решетке. Максимальную вероятность эмиссии показывают димеры, расположенные на инородных атомах или молекулах и окруженные 6-ю инородными диагональными соседями.

Гистограмма эмитированных димеров по шероховатости показывает максимум вблизи шероховатости 0,5. Меньшая шероховатость снижает вероятность формирования димеров на поверхности конденсата, что снижает и вероятность их эмиссии, большая шероховатость создает большую величину энергии связи, что также снижает эмиссию.

Полученные результаты вычислений являются базой для экспериментальной проверки и для планирования нанотехнологий, основанных на эмиссии димеров. Возможная эмиссия димеров с твердых поверхностей может играть существенную роль в аэродинамических процессах. Важность дальнейшего изучения эмиссии нанокластеров с поверхности конденсации связана также с проблемами окружающей среды. Процессы в окружающей среде происходят преимущественно с участием смесей различных паров, это является предпосылкой к тому, что формирование различных нанодисперсных аэрозолей с наибольшей физической и химической активностью обязано наночастицам гетерогенного происхождения.

Список обозначений

C_{Ag_2} — доля димеров Ag_2 во всем эмиссионном потоке димеров,	$N_{Ag_2}, N_{(H_2O)_2}$ — числа димеров серебра и воды,
N_i^j — число атомов или молекул i -го компонента в j -ом атомном слое,	p_{H_2O} — давление водяного пара, Па,
$N_i = \sum_{j=1}^l N_i^j$ — число атомов или молекул i -го компонента в l слоях конденсата,	R — микрошероховатость в поверхностном слое конденсата,
N_i^T — число всех атомов или молекул i -го компонента, побывавших на подложке,	R^-, R^+ — микрошероховатость в отрицательной и положительной частях поверхностного слоя конденсата,
N_i^D — число всех атомов или молекул i -го компонента, десорбированных с подложки,	T — температура подложки или конденсата, К,
N_i^S — число поверхностных атомов или молекул i -го компонента на подложке,	t — время конденсации пленки, мкс,
N_n — число вакансий адсорбции на подложке,	$s_{Ag_2}, s_{(H_2O)_2}$ — доля атомов и молекул, десорбированных в димерах, во всех десорбированных атомах и молекулах, %,
	ϵ_m — энергия связи $Ag-H_2O$, Дж,
	ϵ_i — энергия связи конкретного димера Ag_2 или $(H_2O)_2$ с подложкой или с поверхностью конденсата, Дж.

Список литературы

1. Бочкарев А.А., Золкин А.С., Шухов Ю.Г. Дифференциальный термоанализ струй паров металлов // Кипение и конденсация: Сб. науч. тр. Новосибирск: Ин-т теплофизики СО АН СССР, 1986. С. 102–110.
2. Knauer W. Formation of large metal clusters by surface nucleation // J. Appl. Phys. 1987. Vol. 62, No. 3. P. 841–851.
3. Hawley J.H., Ficalora P.J. Heterogeneous formation of small aluminum clusters // J. Appl. Phys. 1987. Vol. 63, No. 3. P. 2884–2885.
4. Bockkarev A.A., Polyakova V.I., Avksentuk V.P. Formation of aerosol disperse systems and peculiarities of their interaction with solid surface // High temperature dust-laden jets in plasma technology: Proc. of the Intern. workshop, Novosibirsk, 6-8 Sept. 1988 / Ed. by O.P. Solonenko, A.I. Fedorchenko. 1989, Utrecht, Netherlands. VSP. P. 499–525.
5. Saito Y., Mihama K., Noda T. Formation of lead clusters in supersonic nozzle expansion: Effect of nozzle geometry // Jpn. J. Appl. Phys. 1983. Vol. 22. P. L715–L717.
6. Бочкарев А.А., Полищук А.И., Полякова В.И. Генерация свободных ультрамалых частиц твердой поверхностью, граничащей с паром // Сиб. физ.-техн. журн. 1993. Вып. 2. С. 7–12.
7. Bockkarev A.A., Polyakova V.I., Pukhovoy M.V. Two mechanisms of formation of a dust in vacuum chambers // Vacuum. 1999. Vol. 53. P. 335–338.
8. Бочкарев А.А., Полякова В.И. Эмиссия димеров с подложки при вакуумном осаждении тонких пленок // ПМТФ. 2011. Т. 52, № 2. С. 103–113.
9. Бочкарев А.А., Полякова В.И. Нестационарность режимов формирования нанодисперсных композитов при вакуумном осаждении двухкомпонентного пара // ПМТФ. 2009. Т. 50, № 5. С. 95–106.
10. Бочкарев А.А., Полякова В.И. Условия роста столбчатых и нитевидных кристаллов // Теплофизика и аэромеханика. 2009. Т. 16, № 1. С. 103–114.
11. Бочкарев А.А., Полякова В.И. Микрошероховатость поверхности жидкости // Докл. АН. 2009. Т. 425, № 5. С. 617–620.
12. Палатник Л.С., Комник Ю.Ф. О критической температуре конденсации Bi, Pb и Sn // Физика металлов и металловедение. 1960. Т. 10, № 4. С. 632–633.
13. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum // J. Amer. Chem. Soc. 1918. Vol. 40. P. 1361–1403.
14. Чернов А.А. Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов / А.А. Чернов, Е.И. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров, Л.Н. Демьянец, В.А. Кузнецов, А.Н. Лобачев. М.: Наука, 1980, 408 с.
15. Бочкарев А.А., Полякова В.И. Процессы формирования микро- и нанодисперсных систем: монография. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2010. 467 с.
16. Бочкарев А.А., Полякова В.И. Стимулированная адсорбция и капиллярная конденсация // ПМТФ. 2011. Т. 52, № 1. С. 132–142.

*Статья поступила в редакцию 17 июня 2011 г.,
после доработки 6 октября 2011 г.*