

УДК 533.6.011

ПРЯМОЕ СТАТИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ МЕТАЛЛОВ С ПРОЦЕССАМИ КЛАСТЕРИЗАЦИИ В ИСПАРЕННОМ ОБЛАКЕ*

Н.Ю. БЫКОВ, Г.А. ЛУКЬЯНОВ

С.-Петербургский государственный политехнический университет

Предложена математическая модель для описания лазерной абляции металлов в вакууме под действием наносекундных импульсов лазерного излучения умеренной интенсивности с учетом процессов образования и распада кластеров в испаренном облаке пара. Для описания поглощения лазерного излучения и нагрева металла используется тепловая модель на базе нестационарного одномерного уравнения теплопроводности с объемным тепловым источником, а для моделирования разлета пара и процессов образования кластеров — метод статистического моделирования. Эффективность применения предложенной комплексной модели рассмотрена на примере моделирования импульсной лазерной абляции ниобиевой мишени.

ВВЕДЕНИЕ

Импульсная лазерная абляция (ИЛА) материалов находит широкое применение в современных технологиях микрообработки, нанесения тонких пленок, синтезе наноматериалов и ряде других важных областей науки и техники [1, 2]. В общем случае ИЛА включает процессы абсорбции лазерного излучения (ЛИ) облучаемой мишенью, ее нагрева, испарения и выброса вещества с поверхности с последующим разлетом эжектированного облака в вакуум или окружающий газ.

Практически всегда процессы ИЛА и разлета продуктов абляции сопровождаются образованием кластеров. В зависимости от параметров излучения и материала мишени кластеры могут как эжектироваться с поверхности облучаемого материала с последующей эволюцией в поле течения, так и формироваться в расширяющемся облаке. В таких приложениях, как получение покрытий с заданными свойствами, процессы кластеризации играют важную или даже решающую роль, определяя часто пригодность и эффективность технологии. В лазерных технологиях получения нанокластеров процессы образования кластеров в импульсной струе являются базовыми процессами, определяющими в основном параметры получаемого продукта [3].

В настоящее время, несмотря на значительное число экспериментальных и теоретических исследований (см., например, обзоры [4–6]), достигнутый уровень понимания процессов образования кластеров при ИЛА явно недостаточен не только для формирования надежной теории, но и для решения большинства прикладных задач. Авторы настоящей статьи попытались разработать достаточно полную общую модель ИЛА твердого материала и разлета пара с учетом процессов

* Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS (грант № 03-51-5208).

кластеризации. Рассматривается ИЛА наносекундного диапазона при умеренных плотностях поглощаемой материалом энергии, когда реализуется классический механизм испарения и можно пренебречь плазменными эффектами [7, 8]. В этих условиях разлет пара в вакуум или газ в общем случае носит неравновесный характер, что ограничивает применение газодинамических подходов. Физически наиболее адекватное описание динамики разлета пара при ИЛА может быть сделано в рамках метода прямого статистического моделирования (ПСМ). Такой подход успешно использован для моделирования разлета продуктов ИЛА в целом ряде работ (см., например, [7–11]). Однако в большинстве подобных исследований процессы кластеризации не учитываются, газ моделируется обычно совокупностью твердых шаров.

Длительное время теоретические исследования процессов конденсации пара при его расширении базировались почти исключительно на классической теории нуклеации (КТН) [12]. Этот подход использовался и при моделировании процессов образования кластеров при ИЛА [6]. В КТН предполагается, что процесс конденсации имеет две четко выраженные стадии: образования критических кластеров (зародышей) и роста сверхкритических кластеров. Детальное рассмотрение процесса образования критических кластеров (на уровне элементарных процессов) в КТН отсутствует. Другое важное предположение КТН — наличие термического равновесия между паром и образующимися кластерами.

Достаточно многочисленные экспериментальные исследования ИЛА металлов и других твердых материалов в наносекундном диапазоне при умеренной интенсивности излучения (см., например, обзор [13]) показывают, что процесс конденсации заканчивается образованием относительно мелких (с числом атомов в кластере менее десяти или нескольких десятков) кластеров. Во многих случаях это докритические, с точки зрения КТН, кластеры. Весьма важно, что процессы образования кластеров при ИЛА протекают в условиях, радикально отличающихся от равновесных. Достаточно напомнить, что типичные скорости охлаждения пара при его разлете достигают 10^{10} – 10^{11} К/с. При этом энергообмен между атомарным паром и кластерами протекает в условиях сильного нарушения термического равновесия между поступательными и внутренними степенями свободы частиц (см. ниже). Таким образом, КТН не позволяет описать процесс ИЛА материалов с образованием малых кластеров. Физически адекватная модель ИЛА с разлетом конденсирующегося пара в вакуум может быть сформулирована в рамках метода ПСМ.

Разработка ПСМ модели образования кластеров оказалась достаточно трудной задачей. Наиболее сложной частью этой работы является описание энергообмена между различными частицами. Первой попыткой описать процесс кластеризации в рамках метода ПСМ стала работа [14], в которой на примере нульмерной задачи при постоянной температуре моделировался процесс роста кластеров. В работе, однако, не учитывалось наличие внутренних степеней свободы кластеров. Процессы энергообмена, сопровождающие столкновения и ассоциацию частиц, описывались приближенно. В работе [15] выполнено прямое статистическое моделирование разлета пара в вакуум и окружающий газ при ИЛА германиевой мишени с учетом процессов трехчастичной атомной рекомбинации и диссоциации. Значительный шаг вперед в описании процессов образования кластеров был сделан в работе [16], где с помощью метода ПСМ рассматривались процессы роста и распада кластеров меди в пространственном источнике при смешении паров меди и холодного аргона. В этой работе наряду с упругими столкновениями моделировались процессы образования и распада димеров, слипания кластеров и их распада с испарением атома. Приближенно учитывался энергообмен между атомами

аргона и внутренними степенями свободы кластеров. Работы [17, 18] посвящены изучению влияния технологических параметров оборудования (размеров камеры, давления буферного газа и пр.) на процесс кластеризации в объеме при создании материалов с уникальными магнитными свойствами. Процессы формирования и распада малых кластеров моделировались без учета кинетики трехчастичных столкновений и с упрощенным описанием энергообмена. В работе [19] предложена комбинированная модель для описания пикосекундной лазерной абляции органических материалов, в которой использованы методы молекулярной динамики при моделировании взаимодействия лазерного излучения с веществом, и выброса атомов и кластеров с поверхности, и метод ПСМ для описания расширения эжектированного облака с учетом процессов слипания и развала кластеров при парных столкновениях, а также процесса испарения атомов горячими кластерами. Следует отметить, что во всех вышеуказанных работах предполагалось, что пар состоит из нейтральных частиц.

Настоящая работа посвящена созданию комплексной модели абляции металлов под действием наносекундных импульсов лазерного излучения умеренной интенсивности с учетом эффекта кластеризации атомов в испаренном облаке и исследованию процесса ИЛА на примере испарения ниобиевой мишени. Модель включает решение тепловой задачи прогрева и испарения мишени, описание движения пара с учетом процессов формирования и роста кластеров в объеме. Центральное место при этом занимает метод ПСМ, используемый для описания динамики лазерной струи и процесса конденсации пара.

МОДЕЛИ И МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Данная модель является развитием модели ИЛА твердого материала [8], в которой процессы конденсации пара не учитывались. Модель описывает три группы пространственно разделенных (но взаимосвязанных) процессов, происходящих в объеме твердого тела (поглощение ЛИ и нагрев), на поверхности (испарение и конденсация на ней) и в пространстве над поверхностью твердого тела (движение пара, образование кластеров в поле течения). Общая математическая модель ИЛА соответственно включает в себя тепловую модель, описывающую поглощение ЛИ и нагрев тела, и газодинамическую модель движения пара с учетом процессов кластеризации. Условия на поверхности образуют согласующие граничные условия для обеих моделей.

Для описания поглощения излучения твердым материалом используется закон Ламберта–Бэра

$$I(x, t) = I_0(t)(1 - R_f) \exp(-\alpha x). \quad (1)$$

Здесь $I_0(t)$, $I(x, t)$ — интенсивность излучения на поверхности и в теле на расстоянии x от поверхности в момент времени t , R_f — коэффициент отражения поверхности материала, α — коэффициент поглощения. В общем случае R_f и α зависят от температуры тела. Предполагается, что изменение интенсивности лазерного излучения во времени соответствует гауссовскому закону

$$I_0(t) = \frac{2E_0 \sqrt{\ln 2}}{\tau_L \sqrt{\pi}} \exp\left(-4 \ln 2 \left(\frac{t - \tau_S}{\tau_L}\right)^2\right), \quad (2)$$

где E_0 — полная энергия импульса, τ_L — ширина импульса на полувысоте FWHM (Full Width Half Maximum), τ_S — интервал времени с момента начала расчета до момента достижения максимума $I_0(t)$ (в расчетах $\tau_S = 1,5\tau_L$).

Для описания теплового состояния материала используется одномерное нестационарное уравнение теплопроводности с объемным источником тепла, записанное в системе координат, связанной с движущимся фронтом испарения [6, 8],

$$c\rho\left(\frac{\partial T}{\partial t}-\omega(t)\frac{\partial T}{\partial x}\right)=\frac{\partial}{\partial x}\lambda\frac{\partial T}{\partial x}+\alpha I(x,t) \quad (3)$$

с начальным условием $T(x, 0) = T_0$ и граничными условиями $\lambda\frac{\partial T}{\partial x}\Big|_{x=0} = \rho\omega(t)L$, $T(\infty, t) = T_0$. Здесь ρ , $c(T)$, $\lambda(T)$ — плотность, теплоемкость и коэффициент теплопроводности материала соответственно, L — теплота испарения, T_0 — начальная температура. Скорость фронта испарения $\omega(t)$ определяется соотношением

$$\omega(t) = mF/\rho, \quad (4)$$

где F — полный поток частиц через поверхность, совпадающую с фронтом испарения, m — масса частицы. В рассматриваемой модели предполагается, что с поверхности испаряются только атомы.

Для описания испарения используется закон Герца–Кнудсена, в соответствии с которым поток испаряющихся атомов равен

$$F^+ = \frac{1}{4}n_s u = \frac{p_s(T_w)}{(2\pi mk_B T_w)^{1/2}}. \quad (5)$$

Здесь n_s и p_s — концентрация и давление насыщенного пара при температуре поверхности T_w , $u = (8k_B T_w / \pi m)^{1/2}$ — средняя тепловая скорость испаряющихся частиц, k_B — постоянная Больцмана. Для определения давления $p_s(T_w)$ используется уравнение Клайперона–Клаузиуса [8].

Предполагается, что функция распределения для атомов, улетающих с поверхности, является полумаксвелловской

$$f_{w+} = \frac{F^+}{2\pi} \left(\frac{1}{RT_w}\right)^2 \exp\left(-\frac{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}{2RT_w}\right), \quad v_x > 0. \quad (6)$$

Здесь v_x , v_y , v_z — компоненты скорости частиц, R — газовая постоянная.

В начальный момент времени частицы в начальной области отсутствовали. В момент времени $t/\tau_L = 0$ включался импульс ЛИ. Для каждого временного шага процессы нагрева мишени и разлета частиц были разделены и моделировались последовательно. Вначале решалось уравнение (3) с переменными теплофизическими параметрами c и λ , описывающее процесс прогрета материала. Затем моделировался разлет пара.

Для моделирования разлета испаренного с поверхности материала использован метод ПСМ [20]. В программе расчета реализована NTC-схема (No Time Counter) столкновений без временного счетчика. Механика столкновений соответствовала модели твердых сфер HS (Hard Sphere). Сечение упругого столкновения кластеров i и j для HS модели определяется как

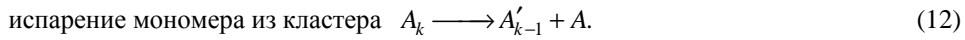
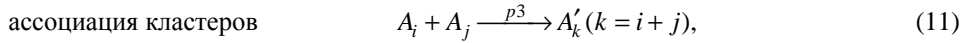
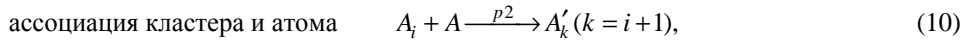
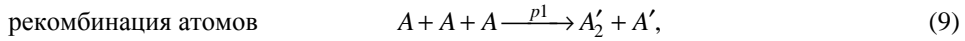
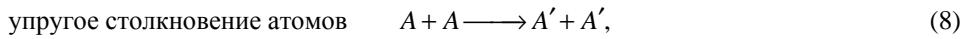
$$\sigma = \pi(r_i + r_j)^2, \quad (7)$$

где r_i , r_j — радиусы кластеров i и j соответственно.

Рассмотрена осесимметричная задача для облучаемого пятна с радиусом r на поверхности материала. Использовалась цилиндрическая система координат (x — продольная, y — радиальная координаты). Область моделирования представляла собой цилиндр с радиусом $3r$ и длиной $5r$. Поверхность материала являлась левой границей области, центр облучаемого пятна совпадал с началом координат. Предполагалось полное поглощение материалом частиц, возвращающихся на поверхность. Частицы, достигающие верхней и правой границ области, исключались далее из расчета. Последнее основано на гиперзвуковом характере течения газа вблизи этих границ. Для переиндексации частиц и выбора макропараметров использовалась прямоугольная зонная сетка, параметры которой изменялись на протяжении расчета. В расчетах число ячеек составляло 10^4 , а число моделируемых частиц 10^7 .

Согласование тепловой и газодинамической задач осуществлялось с помощью граничных условий на поверхности. Моделирующие атомы вбрасывались в область согласно соотношению (5) с функцией распределения по скоростям (6). Температура поверхности определялась на этапе решения уравнения теплопроводности. В процессе прямого моделирования определялся для данного временного шага обратный на поверхность поток частиц F^- . Найденное значение использовалось на следующем временном шаге для определения полного потока F и скорости движения фронта испарения ω .

Модель кластеризации испаренного материала в лазерной струе предполагает, что все частицы являются нейтральными. Кластеры образуются в результате столкновений частиц. При этом учитываются следующие процессы:



Здесь индекс $'$ относится к частицам после столкновения, p — вероятность процесса.

Кластер A_k характеризуется числом атомов k , массой m_k , радиусом r_k , поступательной скоростью \bar{v}_k , внутренней энергией $E_{\text{int},k}$ и энергией связи $E_b(k)$. Радиус кластера определяется в соответствии с моделью жидкой сферической капли [4]

$$r_k = r_w k^{1/3}, \quad r_w = (3m_k / 4\pi\rho)^{1/3}, \quad (13)$$

где r_w — радиус Вигнера–Зейтса. В рассматриваемой модели кластеры обладают полностью возбужденными вращательными и колебательными степенями свободы. Внутренняя энергия кластера A_k представляется в виде

$$E_{\text{int},k} = E_{r,k} + E_{v,k}, \quad (14)$$

$$E_{r,k} = \frac{\zeta_r}{2} k_B T_{r,k}, \quad E_{v,k} = \frac{\zeta_v}{2} k_B T_{v,k}. \quad (15)$$

Здесь $E_{r,k}$ и $E_{v,k}$ — энергии вращательных и колебательных степеней свободы, ζ_r и ζ_v — числа вращательных и колебательных степеней свободы (предполагается,

что на одну колебательную моду приходится две степени свободы, связанные с кинетической и потенциальной энергиями колебательного движения соответственно), $T_{r,k}$ и $T_{v,k}$ — вращательная и колебательная температуры кластера. Для димера $\zeta_r = 2$ и $\zeta_v = 2$, для других кластеров $\zeta_r = 3$ и $\zeta_v = 6k - 12$ [20]. Предполагается, что $T_{r,k} = T_{v,k} = T_{\text{int},k}$, $T_{\text{int},k}$ — внутренняя температура кластера A_k .

Энергия связи кластера A_k может быть представлена в виде [4, 21]

$$E_b(k) = a_v k - a_s k^{2/3}, \quad (16)$$

где a_v и a_s — константы, зависящие от материала мишени.

В случае реализации тройного столкновения (9) или парных столкновений (10, 11) ассоциация частиц происходит с вероятностью p , зависящей от кинетической энергии относительного движения частиц, величины внутренней энергии частиц (если хотя бы одной из сталкивающихся частиц является кластер), их конфигурации и геометрии столкновения. В настоящей работе вероятности ассоциации при соответствующих столкновениях полагались равными единице $p_1 = p_2 = p_3 = 1$.

При описании энергообмена в случае тройного столкновения с последующим образованием димера рассматривались две стадии процесса [20, 22]. На первой стадии в результате парного столкновения атомов образуется орбитирующий комплекс. Время жизни комплексов и их числовая плотность определяются согласно [22]. На второй стадии происходит столкновение орбитирующего комплекса с третьим телом (мономером), забирающим избыточную энергию. Результатом второй стадии процесса является образование димера. Колебательно–вращательно–поступательный VRT (Vibration-Rotation-Translational (exchange)) обмен на второй стадии описывается моделью Ларсена–Боргнакке [20] с учетом выделения энергии связи при стабилизации димера. При этом полная энергия, подлежащая распределению между кинетической энергией относительного поступательного движения димера и третьего тела и внутренней энергией димера, равна

$$E = E_{t1} + E_{t2} + E_b(2), \quad (17)$$

где E_{t1} — энергия относительного движения орбитирующего комплекса и третьего атома, E_{t2} — энергия относительного движения атомов на первой стадии процесса (парное столкновение с образованием орбитирующего комплекса).

При ассоциации частиц в результате столкновений атом-кластер (10) или кластер-кластер (11) полагалось, что поступательная скорость нового кластера есть скорость центра масс сталкивающейся пары, а его внутренняя энергия равна

$$E_{\text{int},k} = E_{t,1-2} + E_{\text{int},1} + E_{\text{int},2} + \Delta E_b, \quad (18)$$

$$\Delta E_b = E_b(k_1 + k_2) - E_b(k_1) - E_b(k_2). \quad (19)$$

Здесь индексы 1 и 2 относятся к первой и второй сталкивающимся частицам, $E_{t,1-2}$ — энергия относительного движения частиц.

Для определения частоты испарения атома из кластера (12) использованы формулы

$$v = v_0 k_s \exp\left[-\zeta_v \Delta E_b / 2E_{v,k}\right], \quad (20)$$

$$\Delta E_b = E_b(k) - E_b(k-1), \quad (21)$$

где v_0 — характерная частота колебаний, k_s — число поверхностных атомов. В наших расчетах $k_s = k$ (ввиду малого размера получаемых кластеров), $v_0 = 10^{13} \text{ с}^{-1}$.

Соотношение (20) представляет собой вариант приближенной (оценочной) формулы теории РПК (Райса–Рамспергера–Касселя), определяющей скорость распада многоатомных молекул в процессе (12) [23]. В практике применения соотношения (20) для расчета скоростей распада многоатомных молекул значения v_0 и ΔE_b определяются по экспериментальным данным о скоростях процесса. Для процесса испарения кластеров (12) при изменении k в широком диапазоне отсутствуют как теоретические, так и экспериментальные данные, которые можно было бы считать надежными.

Энергообмен при испарении атома из кластера (12) также описывается с помощью модели Ларсена–Боргнакке с учетом энергии, поглощающейся при распаде. При этом полная энергия, подлежащая распределению между соответствующими модами нового кластера и атома, равна

$$E = E_{\text{int}, k} - \Delta E_b. \quad (22)$$

Энергия ΔE_b определяется по формуле (21). Скорость центра масс пары кластер A_{k-1} и атом A равна поступательной скорости начального кластера A_k .

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ АНАЛИЗ

Моделирование выполнено для ИЛА в вакууме плоской ниобиевой мишени. Плотность энергии лазерного импульса полагалась равной $E_0 = 5$ Дж/см². Импульс имел временной профиль гауссовой формы (2) с характерным временем ширины импульса на полувысоте FWHM $\tau_L = 13$ нс. Радиус облучаемого пятна составлял $r = 0,3$ мм. Коэффициент отражения R_f считался постоянным и равным 0,77 [24]. Теплофизические параметры мишени и их зависимости от температуры взяты из [25]. Константы в выражении (16) для случая формирования малых кластеров ниобия полагались $a_v = 9,5$ эВ и $a_s = 8,3$ эВ [21].

Для характеристики рассматриваемого нами режима ИЛА введем некоторые характерные параметры. Следуя [24], среднюю температуру поверхности определим как $T_{av} = \sum T_{wi} N_{i,1} / \sum N_{i,1}$, где T_{wi} — значение температуры поверхности, соответствующее временному шагу i , а $N_{i,1}$ — число атомов, испаренных поверхностью на этом шаге. Среднюю плотность определим как $n_{av} = 4N_{1,T} / (u_T \tau_L \pi r^2)$, где $N_{1,T}$ — общее число испаренных атомов, а u_T — средняя тепловая скорость частиц, $u_T = (8k_B T_{av} / \pi m)^{1/2}$. Степень разреженности рассматриваемого течения, как известно [7, 9], характеризуется числами Кнудсена $\text{Kn}_1 = \lambda / r$ и $\text{Kn}_2 = \lambda / (u_T \tau_L)$, где λ — средняя длина свободного пробега, определенная по n_{av} . Ниже приведены значения T_{av} , n_{av} , Kn_1 , Kn_2 и число монослоев θ , унесенное с мишени в процессе ИЛА. Числа Кнудсена для рассматриваемого течения указывают на его переходный характер в области, прилегающей к поверхности мишени, в период времени, когда плотность потока испаряющихся атомов близка к максимальной. С удалением от мишени и с течением времени после окончания лазерного импульса степень разреженности потока быстро увеличивается, режим течения становится

Характерные параметры ИЛА

E_0 , Дж/см ²	T_{av} , К	n_{av} , м ⁻³	Kn_1	Kn_2	θ
5	5871	$9,26 \cdot 10^{24}$	$0,97 \cdot 10^{-3}$	0,019	2

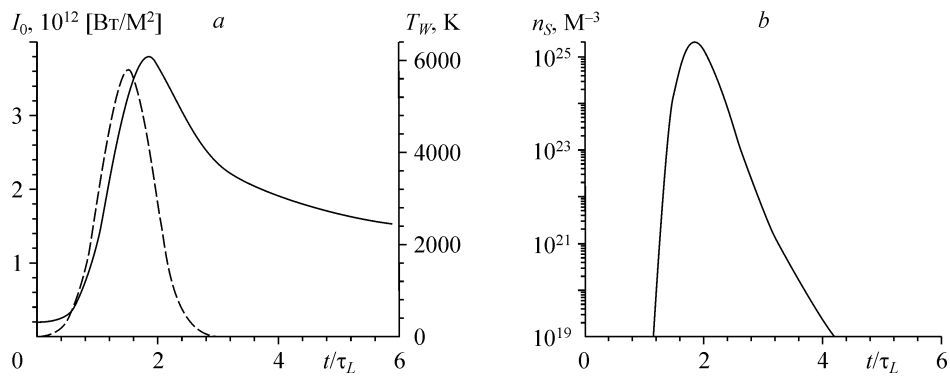


Рис. 1. Зависимости от времени: (а) интенсивности падающего на поверхность мишени излучения I_0 (штриховая линия), температуры поверхности T_w (сплошная линия), (б) равновесной концентрации пара на поверхности n_s .

бесстолкновительным. К моменту времени $t/\tau_L = 6$ число парных упругих столкновений атомов в расчете на один атом равно 8,1, число столкновений кластер–атом в расчете на один атом составляло $6,25 \cdot 10^{-2}$, число тройных столкновений атомов в расчете на один атом — $4,43 \cdot 10^{-3}$, число столкновений кластер–кластер, приходящихся на один кластер, — $2,78 \cdot 10^{-2}$.

На рис. 1 приведены графики $I_0(t)$, $T_w(t)$ и $n_s(t)$. Максимум I_0 соответствует $t/\tau_L \cong 1,5$. Максимальная температура поверхности T_w и равновесная концентрация пара n_s возле нее достигаются при $t/\tau_L \cong 1,9$. К концу лазерного импульса ($t/\tau_L \cong 2,8$) значение T_w уменьшается примерно до 4000 К, а n_s падает на три порядка. Основная масса материала мишени испаряется в промежуток времени $t/\tau_L \cong 1,5$ – $2,5$ (т. е. примерно в течение 10 нс).

Наше исследование имеет два основных аспекта: анализ влияния процесса образования кластеров на газодинамические параметры течения и изучение развития процесса образования кластеров в условиях, характерных для данного течения. Для ответа на вопрос о влиянии кластеризации на процесс расширения пара в вакуум были выполнены два варианта расчетов: 1 — процессы образования кластеров отсутствуют, 2 — имеют место процессы образования, роста и распада кластеров (9)–(12).

На рис. 2, а представлено изменение во времени в расчетной области суммарного числа атомов (кривые 1 и 2 для вариантов 1 и 2 соответственно), кластеров

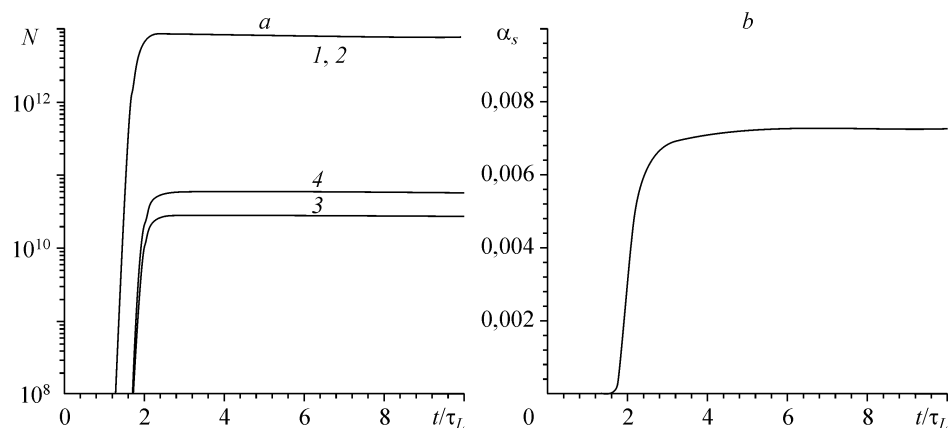


Рис. 2. Зависимости от времени: числа атомов (1, 2 — варианты 1, 2 соответственно), кластеров (3), кластеризовавшихся атомов (4) — а; степень кластеризации α_s — б.

Рис. 3. Распределение кластеров по числу атомов в кластере k для моментов времени $t/\tau_L = 2$ (1), 4 (2) и 6 (3).

(кривая 3) и общего числа атомов, объединенных в кластеры (кривая 4). На рис. 2, *b* приведено изменение во времени степени кластеризации $\alpha_s = \sum_{k=2} kN_k / N_1$ (N_k, N_1 — число кластеров A_k и атомов в поле течения соответственно). Данные расчетов показывают, что имеются две достаточно хорошо выраженные стадии кластеризации: образования кластеров и их разлета с “замороженным” составом пара. Стадия образования кластеров занимает промежуток времени $t/\tau_L \cong 1,8-3$. Здесь величина α_s достигает значения 0,007 и далее остается практически постоянной.

На рис. 3 приведено распределение кластеров по размерам (для всей области моделирования) для моментов времени $t/\tau_L = 2, 4$ и 6. В данных условиях образуются лишь малые кластеры Nb. Основными кластерами являются димеры, их массовая доля в смеси при $t/\tau_L \geq 4$ порядка 0,006. Доля тримеров на порядок ниже. Распределение кластеров по k при $t/\tau_L > 2$ изменяется незначительно. При $t/\tau_L > 4$ распределение кластеров по k практически стабилизируется.

При такой малой степени кластеризации можно ожидать, что влияние процесса конденсации на газодинамические параметры пара будет слабым. Результаты расчетов подтверждают это. На рис. 4 приведены поля концентрации мономеров (*a*), димеров (*b*) и тримеров (*c*) при $t/\tau_L = 4$ для варианта 2. В случае расчета течения без учета кластеризации (вариант 1) изолинии плотности практически совпадают с данными рис. 4, *a*. Разлет пара носит квазиодномерный характер. Основная масса пара движется вдоль оси x . Исключение составляет периферийная

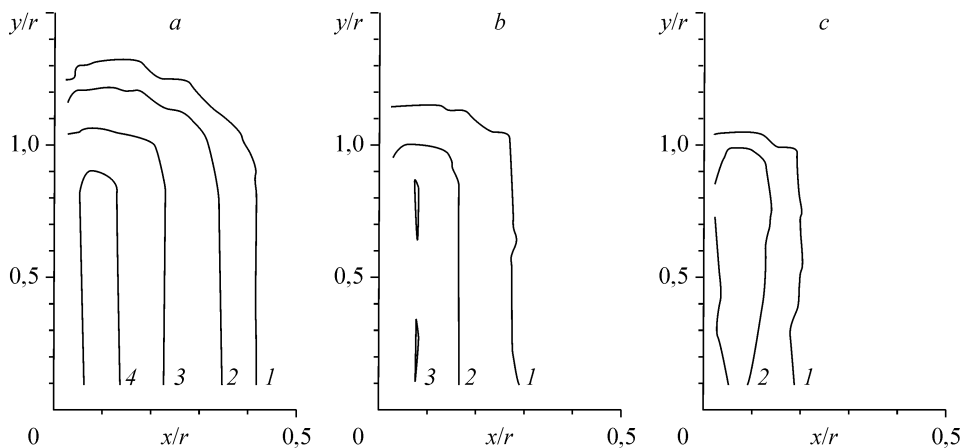
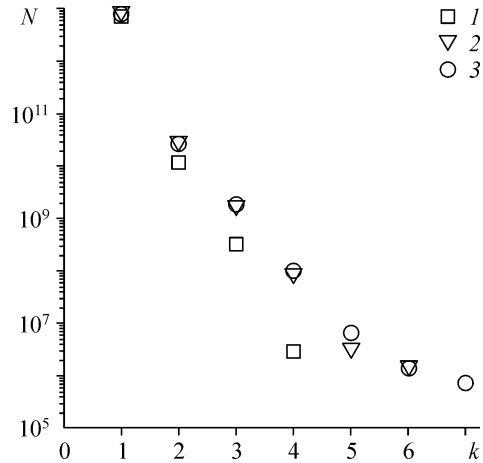


Рис. 4. Поля концентрации n атомов (*a*), димеров (*b*) и тримеров (*c*) для момента времени $t/\tau_L = 4$.

(*a*) $n = 10^{19}$ (1), 10^{21} (2), 10^{23} (3), $-5 \cdot 10^{23}$ (4) м^{-3} ; (*b*) $n = 10^{19}$ (1), 10^{21} (2), $2,5 \cdot 10^{21}$ (3) м^{-3} ; (*c*) $n = 10^{19}$ (1), 10^{20} (2) м^{-3} .

область потока ($y/r > 1$), где течение является двумерным. Общие закономерности эволюции газодинамических параметров в таком течении были подробно рассмотрены в работе [7]. К моменту времени $t/\tau_L = 4$ процесс испарения практически заканчивается. У поверхности мишени формируется облако пара, в котором максимум плотности находится на некотором расстоянии от мишени и с течением времени удаляется от нее. Положения максимумов плотности мономеров и кластеров примерно совпадают друг с другом. Массовые доли кластеров в облаке пара на стадии разлета с “замороженным” составом имеют наибольшие значения у поверхности мишени и падают с удалением от нее. В области течения, прилегающей к границе с вакуумом, движется практически атомарный пар.

На рис. 5 приведены осевые распределения концентрации, скорости и поступательной температуры атомов, димеров и тримеров в момент времени $t/\tau_L = 4$. Хорошо видно, что в рассматриваемых условиях процессы образования кластеров не оказывают заметного влияния на газодинамику разлета. Средние скорости атомов и малых кластеров одинаковы. Поступательные температуры атомов, димеров и тримеров различны. Температура димеров выше, чем атомов, а температура тримеров выше, чем димеров. Характер изменения поступательной температуры вдоль оси x связан с особенностями разлета пара в вакуум [7, 26]. Область у поверхности мишени, где T уменьшается с ростом x , соответствует зоне переходного режима, а область, где значение T растет с удалением от мишени соответствует свободномолекулярному режиму. Разреженность течения и недостаточная частота взаимных столкновений атомов и малых кластеров (как это уже отмечалось выше) является причиной различия поступательных температур различных компонентов пара.

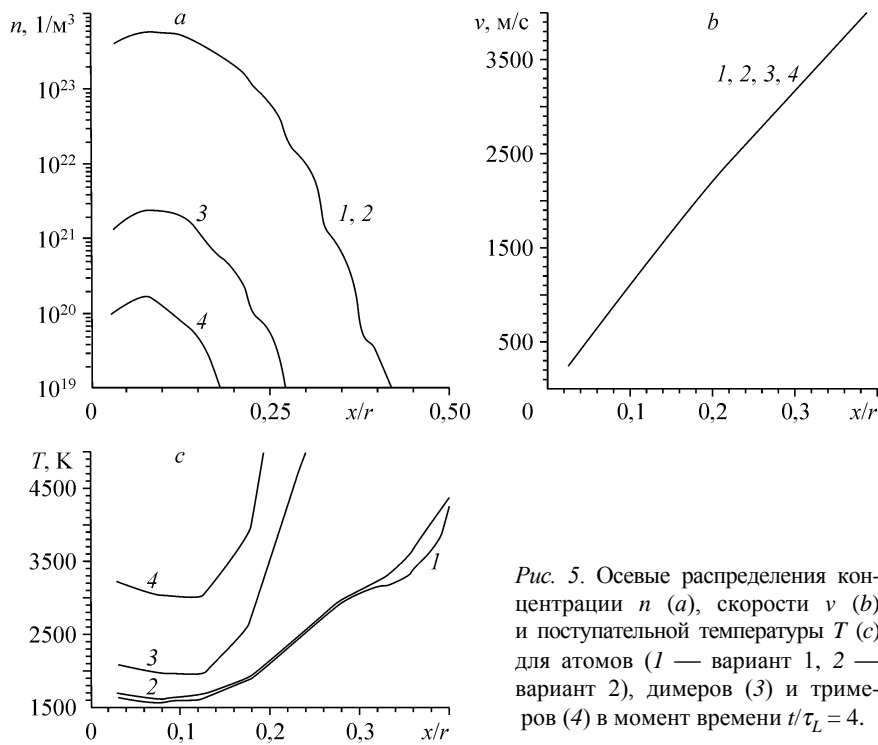


Рис. 5. Осевые распределения концентрации n (а), скорости v (б) и поступательной температуры T (с) для атомов (1 — вариант 1, 2 — вариант 2), димеров (3) и тримеров (4) в момент времени $t/\tau_L = 4$.

Метод ПСМ позволяет получить детальную информацию о полях газодинамических параметров смеси в целом и компонентов смеси, включая данные о функциях распределения частиц по скоростям и внутренней энергии. Размер статьи, однако, не позволяет представить эту информацию в достаточно полном объеме. Поэтому ограничимся далее представлением расчетных данных об эволюции во времени средних по объему облака пара внутренней температуры и внутренней энергии кластеров, которые качественно верно описывают физическую ситуацию в более плотной части облака.

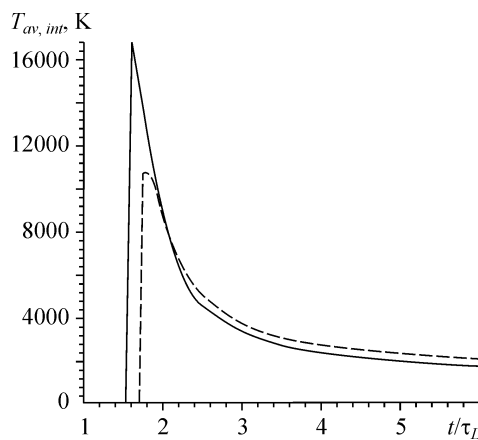
Данные на рис. 6 иллюстрируют временную эволюцию средней по объему внутренней температуры кластеров (димеров и тримеров) $T_{av,int,k}$. На стадии образования кластеров $T_{av,int,k}$ достигает больших значений: для димеров $T_{av,int,k} \cong 17 \cdot 10^3$ К, для тримеров около $10,5 \cdot 10^3$ К. Большие значения внутренней температуры кластеров объясняются аккумулярованием внутренними степенями свободы энергии связи, выделяемой при кластеризации. В случае тримера, энергия, приходящаяся на одну внутреннюю степень свободы, меньше, так как число внутренних степеней свободы тримера ($\zeta = \zeta_r + \zeta_v = 9$) много больше, чем у димера ($\zeta = 4$). Максимумы $T_{av,int,k}$ для димеров и тримеров достигаются в моменты времени, примерно соответствующие моментам времени, в которых реализуются наибольшие скорости образования этих кластеров (см. рис. 8). После достижения максимальных значений температуры $T_{av,int,k}$ падают квазиэкспоненциальным образом. При $t/\tau_L \cong 5$ для димеров и тримеров $T_{av,int,k}$ равны примерно 2000 К.

Результаты, приведенные на рис. 7, демонстрируют характер эволюции во времени средней по объему функции распределения по внутренней энергии для димеров (а) и тримеров (б) для трех моментов времени $t/\tau_L = 2, 4$ и 6. На стадии образования кластеров функция распределения охватывает диапазон энергий от долей до 6–7 эВ. На стадии разлета большинство кластеров имеют внутреннюю энергию в диапазоне от 0 до 2–3 эВ. На этом же рисунке приведены равновесные функции распределения кластеров по внутренней энергии [20]

$$f(E_{int,k}) \propto E_{int,k}^{\zeta/2-1} \exp[-E_{int,k}/k_B T_{int,k}], \quad (23)$$

с температурой $T_{int,k}$, соответствующей данным рис. 6. Расчетные функции распределения приближенно совпадают с равновесными. Механизм охлаждения кластеров (уменьшения их внутренней энергии) определяется совокупностью рассматриваемых процессов, но главную роль здесь играет процесс (12) развала кластеров с испусканием атома.

Рис. 6. Изменение во времени средней по объему внутренней температуры димеров (сплошная линия) и тримеров (штриховая линия).



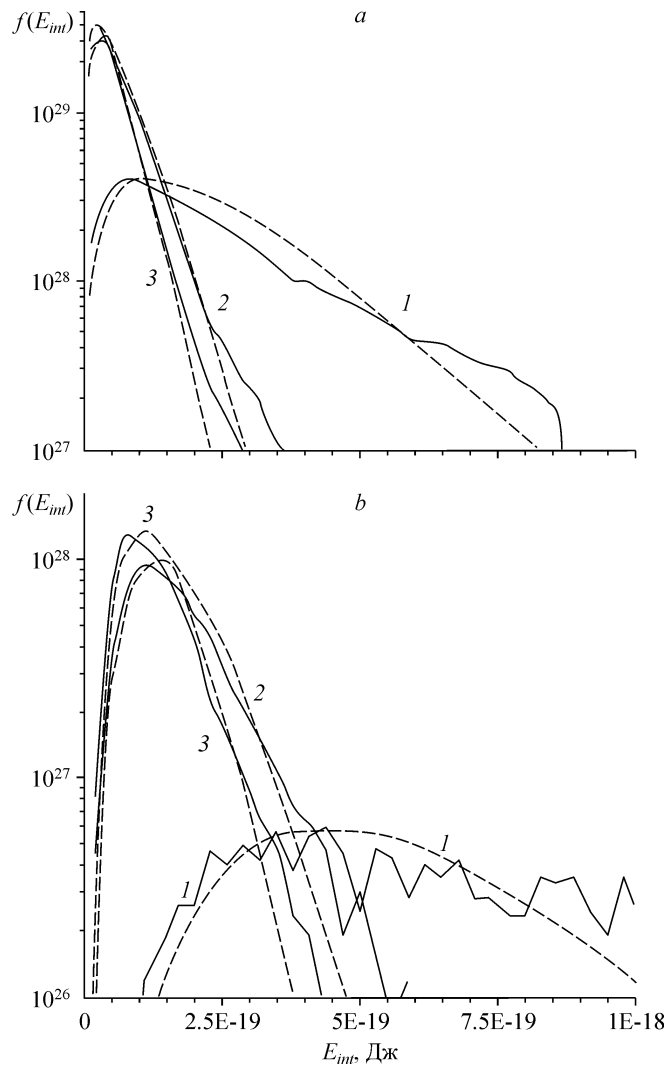


Рис. 7. Средняя по объему функция распределения по внутренней энергии димеров (а) и тримеров (б).

$t/\tau_L = 2$ (1), 4 (2), 6 (3), сплошная линия — результаты расчетов, штриховая — расчет по формуле (23).

Представленные выше данные позволяют понять ход процессов образования и распада кластеров, в том числе относительную роль процессов (9)–(12). На рис. 8 приведены зависимости от времени суммарных по объему скоростей образования и распада димеров и тримеров. На стадии интенсивного образования кластеров рост массовой доли димеров вначале (при $t/\tau_L \leq 1,9$) протекает при равенстве скоростей образования димеров в процессе трехчастичной рекомбинации (9) и их исчезновения в ходе процесса (10). При $t/\tau_L > 1,9$ этот баланс нарушается из-за уменьшения плотности пара и числа тройных столкновений. Доля димеров растет медленнее, чем доля тримеров (см. рис. 3), роль процесса испарения димеров (12) мала. Тримеры образуются в ходе процесса (10). В рассматриваемых условиях имеет место приближенное равенство скоростей процесса образования тримеров из димеров (10) и процесса их распада при испарении (12). Роль процесса трансформации тримеров в кластер A_4 незначительна. Скорости процессов (11) применительно к кластерам любого размера в рассматриваемом случае малы.

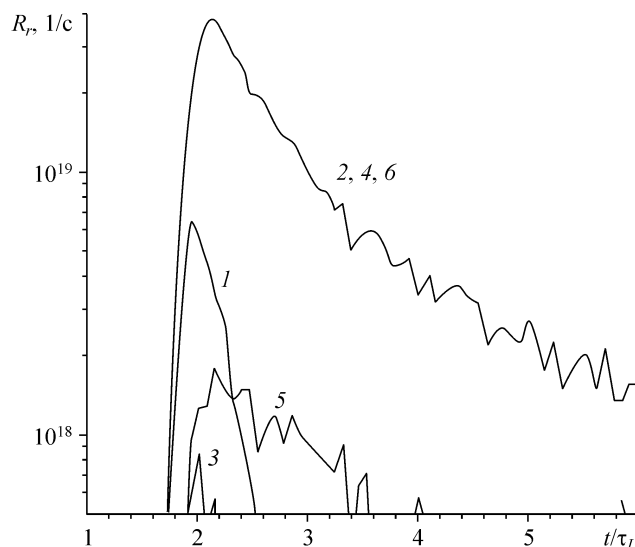


Рис. 8. Изменения во времени интегральных скоростей образования димеров (1), трансформации димеров в тримеры (2), распада димеров (3), образования тримеров (4), трансформации тримеров в тетрамеры (5) и распада тримеров (6).

Авторы благодарны Д.В. Лещеву (С.-Петербургский государственный политехнический университет) за полезные обсуждения и О.И. Вакуловой (С.-Петербургский государственный политехнический университет) за помощь в подготовке статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дьюли У. Лазерная технология и анализ материалов. — М.: Мир, 1986. — 504 с.
2. Büeler D. Laser processing and Chemistry. — Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2000. — 564 p.
3. Гусев А.И. Наноматериалы, структуры, технологии. — М.: Физматлит, 2005. — 411 с.
4. Смирнов Б.М. Процессы в плазме и газах с участием кластеров // УФН. — 1997. — Т. 167, № 11. — С. 1169–1200.
5. Смирнов Б.М. Генерация кластерных пучков // УФН. — 2003. — Т. 173, № 6. — С. 609–648.
6. Анисимов С.И., Лукьянчук Б.С. Избранные задачи теории лазерной абляции // УФН. — 2002. — Т. 172, № 3. — С. 301–333.
7. Быков Н.Ю., Лукьянов Г.А. Истечение пара в вакуум от источника умеренной интенсивности в режиме короткого импульса // Теплофизика и аэромеханика. — 2002. — Т. 9, № 2. — С. 247–257.
8. Быков Н.Ю., Лукьянов Г.А. Моделирование импульсной лазерной абляции твердого материала на базе тепловой модели мишени и прямого статистического моделирования разлета пара // Теплофизика и аэромеханика. — 2003. — Т. 10, № 3. — С. 401–410.
9. Sibold D., Urbassek H.M. Effect of gas phase collisions in pulsed laser desorption: a three dimension Monte Carlo simulation study // J.Appl.Phys. — 1993. — Vol. 73, No. 12. — P. 8544–8551.
10. Sibold D., Urbassek H.M. Monte Carlo study of Knudsen layers in evaporation from elemental and binary media // Phys. Fluids A. — 1993. — Vol. 5, No. 1. — P. 243–255.
11. Булгакова Н.М., Плотников М.Ю., Ребров А.К. Исследование разлета продуктов лазерного испарения методом прямого статистического моделирования // Теплофизика и аэромеханика. — 1998. — Т. 5, № 3. — С. 421–429.
12. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. — М.: ГИФМЛ, 1963. — 632 с.
13. Baletto F., Ferrando R. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects // Rev. Mod. Phys. — 2005. — Vol. 77, No. 1. — P. 371–423.
14. Hettena H., McFeaters J.S. The direct Monte Carlo method applied to the homogeneous nucleation problem // J. of Chem. Phys. — 1996. — Vol. 105. — P. 2816–2827.
15. Itina T.E., Patrone L., Marine W., Autric M. Numerical analysis of TOF measurements in pulsed laser ablation // Appl. Phys. A. — 1999. — Vol. 69. — P. 59–65.

16. **Briehl B., Urbassek H.M.** Monte Carlo simulation of growth and decay processes in a cluster aggregation source // *J. Vac. Sci. Technol. A.* — 1999. — Vol. 17, No. 1. — P. 256–265.
17. **Mizuseki H., Jin Y., Kawazoe Y., Wille L.T.** Cluster growth processes by direct simulation Monte Carlo method // *Appl. Phys. A.* — 2001. — Vol. 73. — P. 731–735.
18. **Mizuseki H., Hongo K., Kawazoe Y., Wille L.T.** Multiscale simulation of cluster growth and deposition processes by hybrid model based on direct simulation Monte Carlo method // *Comp. Mat. Sci.* — 2002. — Vol. 24. — P. 88–92.
19. **Zeifman M.I., Garrison B.J., Zhigilei L.V.** Combined molecular dynamics – direct simulation Monte Carlo computation study of laser ablation plume evolution // *J. Appl. Phys.* — 2002. — Vol. 92, No. 4. — P. 2181–2193.
20. **Bird G.A.** *Molecular gas dynamics and the direct simulation of gas flows.* — Oxford.: Clarenton Press, 1994. — 456 p.
21. **Gronbeck H., Rosen A.** Investigation of niobium clusters: Bare and co-adsorption // *Phys. Rev. B.* — 1996. — Vol. 54, No. 3. — P. 1549–1552.
22. **Берд Г.** Молекулярная газовая динамика. — М.: Мир, 1981. — 320 с.
23. **Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е.** Кинетика и механизм газозфазных реакций. — М.: Наука, 1974. — 558 с.
24. **Вуков N.Y., Bulgakova N.M., A.V. Bulgakov, Loukianov G.A.** Pulsed laser ablation of metals in vacuum: DSMC study versus experiment // *Appl. Phys. A.* — 2004. — Vol. 79. — P. 1097–1100.
25. **Bulgakova N.M., Bulgakov A.V.** Pulsed laser ablation of solids: transition from normal vaporization to phase explosion // *Appl. Phys. A.* — 2001. — Vol. 73. — P. 199–208.
26. **Лукьянов Г.А.** Нестационарное расширение пара в вакуум от плоской поверхности // *Теплофизика и аэромеханика.* — 2004. — Т. 11, № 1. — С. 61–74.

Статья поступила в редакцию 18 апреля 2006 г.