

УДК 538.971:538.975

## ЭМИССИЯ ДИМЕРОВ С ПОДЛОЖКИ ПРИ ВАКУУМНОМ ОСАЖДЕНИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК

А. А. Бочкарев, В. И. Полякова

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск  
E-mail: anaboch@itp.nsc.ru

Вычислена эмиссия димеров с подложки в паровую среду в случае осаждения пара серебра на идеальную подложку. Показано, что димеры формируются на подложке вследствие случайных столкновений атомов при их поверхностной миграции, а эмиссия димеров обусловлена тепловыми флуктуациями кристаллической решетки подложки. В результате расчетов, выполненных на основе модифицированной модели сорбции Ленгмюра, установлено, что эмиссия имеет место преимущественно на стадии заполнения первого атомного слоя на подложке и в режимах “срыва конденсации”, когда даже при больших степени пересыщения и частоте нуклеации интенсивной конденсации не происходит, поскольку энергия связи атомов пара с подложкой мала. Обнаружена связь эмиссии димеров с интенсивностью конденсации и микрошероховатостью конденсата на подложке.

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

**Введение.** По-видимому, впервые возможность ухода частиц конденсата с подложки рассматривалась в работе [1]. Обнаружено, что при калориметрировании конденсации пара магния на твердую подложку в некоторых режимах тепловой датчик регистрирует конденсацию, несмотря на то что конденсат на подложке отсутствует. Этот эффект объяснялся выделением тепла в процессе конденсации и в реакции окисления, способствующим 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 негомогенное происхождение. Один из возможных гетерогенных механизмов формирования свободных кластеров околокритического размера описан в работе [6]. Показано, что формирующиеся путем гетерогенной нуклеации на твердой подложке кластеры могут покинуть подложку под действием флуктуаций тепловых колебаний кристаллической решетки подложки. Показана также возможность существования режима, в котором скорости гетерогенной нуклеации кластеров и их ухода с подложки равны. В этом режиме подложка является генератором кластеров малого размера, оставаясь при этом свободной от конденсата. Наконец, 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, могут уходить в паровую среду вследствие испарения их частей, прилегающих к подложке. Увеличение вершины кластера 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 не изучены. 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 данной работе проведено численное моделирование этого явления на примере генерации свободных димеров серебра в процессе конденсации пара серебра на идеальной подложке. При моделировании использовалась модифицированная модель сорбции Ленгмюра, ранее применявшаяся для описания процесса формирования нанодисперсных композитов [8], определения условий роста столбчатых структур конденсата [9], а также для установления связи между микрошероховатостью поверхности конденсата и скоростью массообмена [10].

**Модель сорбции, нуклеации, конденсации.** В работе [11] предложена однослойная модель сорбции и сделано предположение о ее применимости к описанию процессов конденсации. Эта модель развита в работе [12]. Согласно модели 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 энергией адсорбции  $\varepsilon_s$  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 свидетельствует о поверхностной диффузии, либо десорбировать обратно в паровую среду. Время жизни атома до десорбции определяется по формуле

$$\tau_s \approx \nu^{-1} \exp(\varepsilon_s/(kT)), \quad (1)$$

где  $\nu \approx 10^{13} \div 10^{14}$  — частота тепловых колебаний атома в адсорбированном состоянии;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T_s$  — температура подложки. Поскольку для перемещения атома в соседнюю вакансию требуются менее интенсивные флуктуации тепловых колебаний, чем для десорбции, выражение, определяющее время жизни атома до перемещения в соседнюю вакансию, можно представить в виде

$$\tau_d \approx \nu^{-1} \exp(U_d/(kT)), \quad (2)$$

где индекс  $d$  соответствует поверхностной диффузии;  $U_d = \beta\varepsilon_s$  — энергия активации поверхностной диффузии;  $\beta$  — доля энергии активации поверхностной диффузии в энергии адсорбции  $\varepsilon_s$ . Величина  $\beta$  определяется геометрией решетки вакансий. В работе [12] рекомендовано значение  $\beta = 0,3 \div 0,4$ . В задачах значение  $\beta$  уточняется путем расчетов стационарных процессов на подложке. Энергия адсорбции  $\varepsilon_s$  вычисляется по поверхностной энергии подложки либо в соответствии с гипотезой Юнга. Более подробно модель и алгоритм расчетов с помощью компьютерной программы изложены в работе [8].

В момент запуска программы на первоначально чистую поверхность подложки с числом вакансий адсорбции  $N_N = 70 \times 70$  из термического источника подается пар серебра. Атомы попадают в случайно выбранные вакансии адсорбции. Поток атомов пара на подложку вычисляется с использованием геометрических параметров источника и подложки в предположении сферического разлета атомов из сопла источника. При запуске компьютерной программы начинается моделирование динамики сорбции атомов серебра в вакансиях адсорбции. По мере заполнения первого атомного слоя на подложке вследствие поверхностной миграции атомов возникают кластеры серебра, периферия которых образует ступень роста. При появлении атомов в соседних вакансиях адсорбции вероятности событий десорбции или поверхностной миграции вычисляются с учетом дополнительной энергии

связи атомов с соседними атомами. На поверхности формирующихся “островков” конденсата серебра также начинаются адсорбция и нуклеация серебра 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. Результатом расчета заполнения 10 атомных слоев являются степень заполнения каждого атомного слоя атомами серебра  $N^j$ , суммарное число атомов серебра на подложке  $N^\Sigma = \sum_{j=1}^{10} N^j$  и число всех атомов, поступивших на

подложку  $N^{tot}$ . Вся текущая информация о структуре конденсата на подложке выводится на монитор. Интенсивность конденсации пара в данный момент времени вычисляется по формуле  $\eta_c = dN^\Sigma/dN^{tot}$ . Абсолютный поток атомов, десорбированных с подложки в данный момент времени, вычисляется по формуле  $e_1 = d(N^{tot} - N^\Sigma)/dt$ , а относительная скорость эмиссии одиночных атомов с подложки — по формуле  $E_1 = d(N^{tot} - N^\Sigma)/dN^{tot}$ .

Для расчета эмиссии кластеров с подложки и с поверхности конденсата изложенная модель существенно усложнена. На каждом временном шаге анализируется текущая ситуация на подложке. Если на подложке обнаруживается димер — два атома в соседних вакансиях адсорбции без других соседних атомов, то применяется такой же подход, как и в случае одиночного атома. С использованием формул, аналогичных (1), (2), вычисляются вероятности поверхностной миграции и десорбции димера в целом 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 которой 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. События десорбции димеров  $N_2$  за время эксперимента суммируются. Средняя относительная скорость эмиссии димеров за время эксперимента вычисляется по формуле  $E_2 = N_2/N^{tot}$ .

**Результаты расчетов.** Проведено три серии расчетов при значениях параметров, указанных в таблице. В расчетах варьировались температура подложки, температура источника пара либо энергия адсорбции; остальные параметры не менялись. Из таблицы следует, что все исследованные режимы соответствуют большим степеням пересыщения. Это обуславливает критические размеры гетерогенных зародышей порядка постоянной кристаллической решетки. В программе предусмотрен автоматический выбор временного шага по минимальному характерному времени событий на подложке — характерному времени поверхностной миграции атомов либо характерному времени поступления следующего атома на подложку. Расчет при каждом значении варьируемых параметров начинается с пустой подложки и продолжается до момента выхода процесса на подложке на установившийся режим.

На рис. 1 показаны зависимости относительной скорости эмиссии одиночных атомов  $E_1$  и димеров  $E_2$ , а также доли димеров в эмиссионном потоке  $C_2$  и степени заполнения первого атомного слоя  $n^1 = N^1/N_N$  от температуры подложки  $T_s$  ( $N^1$  — число атомов в первом атомном слое). Видно, что при  $T_s \geq 800$  К относительная скорость эмиссии одиночных атомов с подложки увеличивается и при  $T_s \approx 1000$  К  $E_1 \approx 1$ . Это означает, что при температуре подложки в диапазоне  $T_s = 800 \div 1000$  К конденсация серебра прекращается и все поступающие на подложку атомы десорбируются обратно в паровую среду. О прекращении конденсации свидетельствует также резкое уменьшение степени заполнения первого атомного слоя с ростом температуры подложки. Анализ выводимых на монитор компьютера изображений подложек с конденсатом, соответствующих точкам на рис. 1, по-

Параметры для трех серий расчета эмиссии кластеров с подложки

Параметры	Серия 1	Серия 2	Серия 3
Задаваемые:			
Температура источника пара, К	2500	2200 ÷ 2800	2500
Температура подложки, К	823 ÷ 1133	953	953
Энергия адсорбции, Дж	$0,68 \cdot 10^{-19}$	$0,68 \cdot 10^{-19}$	$(0,38 \div 0,98) \cdot 10^{-19}$
Постоянная решетки, м	$3,11 \cdot 10^{-10}$	$3,11 \cdot 10^{-10}$	$3,11 \cdot 10^{-10}$
Поверхностная энергия, Дж/м <sup>2</sup>	0,8	0,8	0,8
Энергия коадсорбции*, Дж	$1,88 \cdot 10^{-19}$	$1,88 \cdot 10^{-19}$	$1,88 \cdot 10^{-19}$
Размеры сетки вакансий адсорбции	70 × 70	70 × 70	70 × 70
Вычисляемые:			
Поток атомов на подложку, м <sup>-2</sup> · с <sup>-1</sup>	$1,76 \cdot 10^{26}$	$3,69 \cdot 10^{25} \div 5,78 \cdot 10^{26}$	$1,76 \cdot 10^{26}$
Степень насыщения	$8,69 \cdot 10^5 \div 4,66 \cdot 10^{10}$	$4,15 \cdot 10^7 \div 6,50 \cdot 10^8$	$1,98 \cdot 10^8$
Критический радиус, Å	0,98 ÷ 1,28	1,19 ÷ 1,30	$8,50 \cdot 10^{-2} \div 1,09$
Критическое число атомов	$9,310 \cdot 10^{-2} \div 0,207$	0,106 ÷ 1,650	0,162
Логарифм частоты нуклеации	25,9 ÷ 26,0	25,7 ÷ 26,1	25,7 ÷ 25,9
Временной шаг, с	$6,41 \cdot 10^{-13} \div 1,43 \cdot 10^{-12}$	$9,66 \cdot 10^{-13}$	$2,97 \cdot 10^{-13} \div 1,09 \cdot 10^{-6}$

\* Адсорбция на однородную поверхность.

казывает, что в диапазоне значений температуры подложки  $T_s = 823 \div 903$  К в конденсате присутствуют только отдельные пустые вакансии адсорбции, при  $T_s = 913$  К — двойные и тройные пустые вакансии, при  $T_s = 923 \div 963$  К видны “островки” пустых вакансий, при температуре  $T_s = 973$  К — “островки” конденсата, которые с ростом температуры уменьшаются и при  $T_s = 1083$  К исчезают. При этом скорость эмиссии димеров соответствует кривой с максимумом при  $T_s = 953$  К. Наиболее существенное уменьшение степени заполнения первого атомного слоя и увеличение скорости эмиссии одиночных атомов имеет место в диапазоне  $T_s = 963 \div 973$  К, когда степень заполнения первого атомного слоя  $n^1 \approx 0,5$  и структура конденсата в виде “островков” пустых вакансий адсорбции переходит в структуру в виде “островков” конденсата. Анализ кривых, представленных на рис. 1, позволяет сделать следующие выводы.

1. Несмотря на то что во всем исследованном диапазоне температур степень пересыщения велика, при  $T_s = 923 \div 1003$  К имеется верхняя граница области существования режима “срыва конденсации”, впервые описанная в работе [13]. При повышении температуры подложки сплошной конденсат сначала становится пористым, затем — дисперсным, после чего исчезает. Прекращение конденсации при большой степени пересыщения обусловлено низкой энергией адсорбции атомов серебра к подложке по сравнению с энергией связи атомов, при которой образуется однородный конденсат.

2. Эмиссия димеров имеет место на границе области существования режима “срыва конденсации”. По мере уменьшения температуры подложки и приближения к верхней границе области существования режима “срыва конденсации” число атомов адсорбата серебра на подложке, частота нуклеации (в том числе частота нуклеации димеров), а следовательно, и вероятность эмиссии димеров увеличиваются.

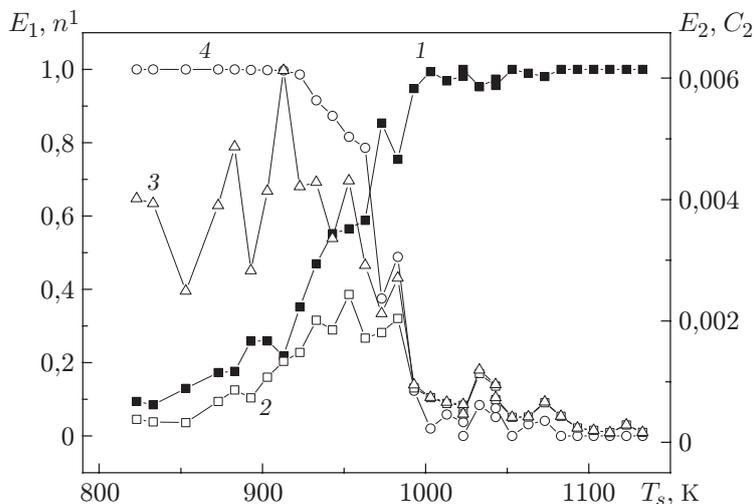


Рис. 1. Зависимости относительной скорости эмиссии мономеров (1) и димеров (2), доли димеров в эмиссионном потоке (3) и степени заполнения первого атомного слоя (4) от температуры подложки в случае конденсации серебра

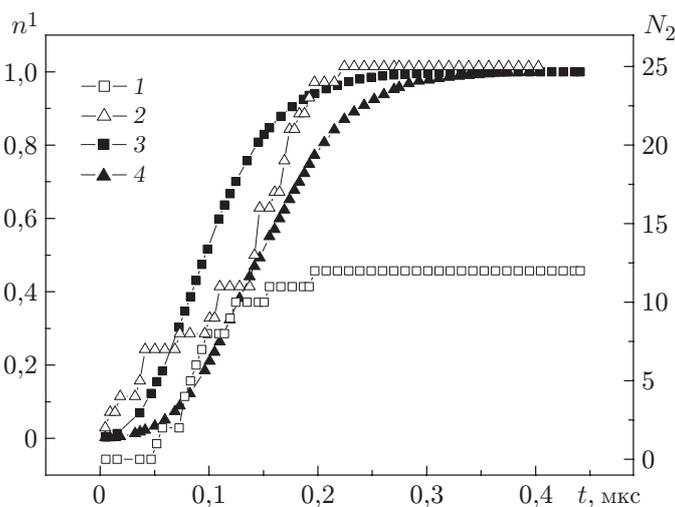


Рис. 2. Динамика эмиссии димеров (1, 2) и степени заполнения первого атомного слоя (3, 4) в случае конденсации серебра:  
1, 3 —  $T_s = 853$  К; 2, 4 —  $T_s = 893$  К

3. Источником эмиссии димеров являются свободные места на подложке, что подтверждается результатами сравнения динамики эмиссии димеров (рис. 2) при двух значениях температуры подложки с динамикой заполнения первого атомного слоя. Эмиссия димеров прекращается, когда подложка заполняется конденсатом.

4. При температуре подложки  $T_s < 973$  К для величин  $E_1, E_2, C_2$  имеет место случайный разброс значений (см. рис. 1), что обусловлено стохастичностью процесса нуклеации на подложке. При  $T_s > 973$  К разброс становится неслучайным. В диапазоне  $T_s = 973 \div 1133$  К коэффициенты корреляции с величиной  $n^1$  равны:  $E_1$  —  $-0,990$ ,  $E_2$  —  $0,935$ ,  $C_2$  —  $0,996$ . Из приведенных данных следует, что имеется корреляция  $E_1, E_2, C_2$  со степенью заполнения первого атомного слоя. Инверсная корреляция эмиссии одиночных атомов со степенью заполнения первого атомного слоя естественна: не прилипающие

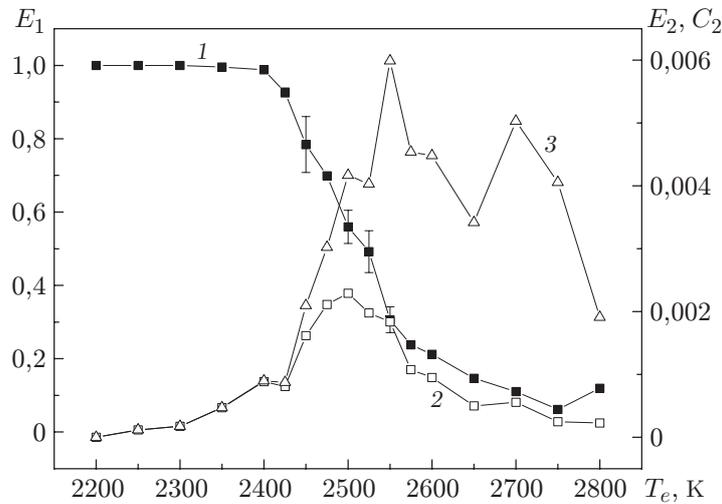


Рис. 3. Зависимости относительной скорости эмиссии мономеров (1), димеров (2) и доли димеров в эмиссионном потоке (3) от температуры источника пара в случае конденсации серебра

к подложке атомы участвуют в эмиссии. Прямая корреляция эмиссии и доли димеров со степенью заполнения на первый взгляд противоречит выводу 3. Однако эту корреляцию следует интерпретировать следующим образом. Как сказано выше, в диапазоне температур подложки  $T_s = 973 \div 1083$  К конденсат имеет “островковую” структуру, причем степень заполнения подложки определяется числом и размером “островков”, зависящими в первую очередь от частоты нуклеации. Формирование димеров также определяется частотой нуклеации, что обуславливает прямую корреляцию между эмиссией димеров и степенью заполнения подложки в этом диапазоне температур. Таким образом, эмиссия димеров с подложки зависит от двух важных факторов: малой степени заполнения подложки и высокой частоты нуклеации.

На рис. 3 приведены результаты расчетов при изменении температуры источника пара  $T_e$ . С увеличением температуры источника пара плотность потока пара на подложку растет, что соответствует увеличению степени пересыщения пара на подложке. На рис. 3 видно, что при  $T_e < 2350$  К конденсация отсутствует, все поступающие на подложку атомы десорбируются в паровую среду. С увеличением  $T_e$  начинается конденсация и усиливается эмиссия димеров. В диапазоне  $T_e = 2350 \div 2475$  К наблюдается режим “островковой” конденсации, при  $T_e = 2500 \div 2550$  К в конденсате имеются “островки” пустых вакансий адсорбции. Максимальная скорость эмиссии димеров наблюдается на границе областей существования этих двух режимов конденсации. При  $T_e = 2350 \div 2550$  К имеет место также описанная в [13] граница области существования режима “срыва конденсации”, регистрируемая при изменении потока пара на подложку.

На рис. 4 представлены результаты расчетов при изменении энергии адсорбции атомов серебра на подложке. В физическом эксперименте энергия адсорбции может варьироваться за счет использования подложек, изготовленных из различных материалов. Изменение материала подложки возможно также путем предварительной адсорбции или конденсации на подложку пленки материала, при использовании которого энергия адсорбции атомов металла уменьшается.

На рис. 4 область “островковой” конденсации находится в диапазоне  $\varepsilon_s = (0,58 \div 0,66) \times 10^{-19}$  Дж, область конденсации с “островками” пустых вакансий адсорбции — в диапазоне  $\varepsilon_s = (0,68 \div 0,73) \cdot 10^{-19}$  Дж. Максимум эмиссии димеров на рис. 4,а имеет место

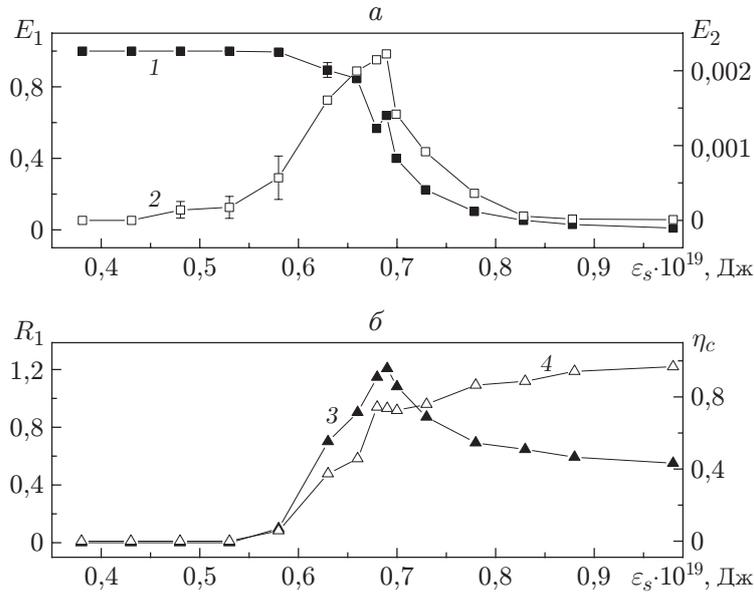


Рис. 4. Зависимости относительной скорости эмиссии мономеров и димеров (а), микрошероховатости поверхности конденсата и интенсивности конденсации (б) от энергии адсорбции в случае конденсации серебра: 1 —  $E_1$ ; 2 —  $E_2$ ; 3 —  $R_1$ ; 4 —  $\eta_c$

при  $\varepsilon_s = 0,69 \cdot 10^{-19}$  Дж, т. е. в окрестности границы между областями с различными режимами конденсации. На рис. 4,б показаны зависимости интенсивности конденсации и микрошероховатости конденсата на подложке от энергии адсорбции  $\varepsilon_s$ . Микрошероховатость конденсата  $R_1$  вычисляется как сумма атомов в атомных слоях, заполненных менее чем наполовину, и свободных вакансий адсорбции в атомных слоях, заполненных более чем наполовину, отнесенная к числу вакансий адсорбции на подложке:

$$R^\Sigma = R^- + R^+, \quad R^- = \sum_{j=1}^n \frac{N_N - N^j}{N_N}, \quad R^+ = \sum_{j=n+1}^{10} \frac{N^j}{N_N}. \quad (3)$$

Здесь  $R^-$  — безразмерная средняя степень незаполненности вакансий адсорбции атомами в слоях, где максимальная степень заполнения превышает половину числа вакансий;  $R^+$  — безразмерная средняя степень заполнения вакансий адсорбции атомами в слоях, где максимальная степень заполнения меньше половины числа вакансий. Для пустой подложки  $R^\Sigma = R^- = R^+ = 0$ . В случае если слой конденсата рыхлый, значения этих величин увеличиваются. Для идеально ровного слоя конденсата на подложке  $R^\Sigma = 0,5$ . Поскольку формула (3) содержит дискретные величины, при вычислении динамики шероховатости могут возникнуть флуктуации.

На рис. 4 видно, что микрошероховатость максимальна при  $\varepsilon_s = 0,69 \cdot 10^{-19}$  Дж, т. е. при той же энергии адсорбции, при которой скорость эмиссии максимальна. При том же значении  $\varepsilon_s$  зависимость интенсивности конденсации  $\eta_c$  от энергии адсорбции является локально-немонотонной. Эти факты свидетельствуют о том, что переход от режима “островковой” конденсации к режиму конденсации с “островками” пустых вакансий адсорбции является особым режимом, при котором шероховатость и скорость эмиссии димеров максимальны.

**Анализ результатов расчетов.** В диапазоне значений энергий адсорбции  $\varepsilon_s = (0,38 \div 0,69) \cdot 10^{-19}$  Дж коэффициенты корреляции эмиссии димеров  $E_2$ , интенсивности

конденсации  $\eta_c$  с микрошероховатостью конденсата  $R_1$ , вычисленные для участков соответствующих кривых на рис. 4, расположенных слева от максимумов, равны 0,987; 0,993; 1 соответственно. Значения коэффициентов корреляции близки к единице, что свидетельствует о почти линейной зависимости анализируемых параметров. Тем не менее между эмиссией димеров и шероховатостью конденсата на подложке не существует непосредственной связи. Наблюдаемая корреляция обусловлена тем, что шероховатость конденсата, так же как и эмиссия димеров, появляется вследствие высокой скорости образования “островков” конденсата за счет высокой частоты нуклеации. Иными словами, формирование шероховатости и эмиссия димеров определяются одним и тем же фактором.

Корреляция интенсивности конденсации с шероховатостью обусловлена двумя факторами. Во-первых, интенсивность конденсации на конденсате больше, чем на пустой подложке (см. рис. 4, б). Это означает, что рост числа “островков” конденсата приводит к увеличению интенсивности конденсации. Во-вторых, увеличение шероховатости конденсата обуславливает увеличение числа ступеней роста, что также способствует конденсации.

Приведенные выше результаты расчетов качественно подтверждаются экспериментальными данными. В описанных в работе [7] экспериментах с потоком пара цинка, направленным на стеклографитовую подложку, эмиссия с подложки частиц цинка, имеющих околокритические размеры, также наблюдалась в узком диапазоне значений температуры подложки. При этом зависимости  $E_1(T_s)$ ,  $E_2(T_s)$  представлялись в виде кривых с максимумом, что качественно соответствует результатам вычислений, показанным на рис. 1. В экспериментах [4] в струе пара магния в режиме свободномолекулярного разлета, когда гомогенная нуклеация невозможна, регистрировались димеры магния, образующиеся, по-видимому, на стенках сопла. В экспериментах [4] поток димеров наблюдался в виде зависимости с максимумом в узком диапазоне значений давления торможения пара, определяемого температурой источника пара, что качественно согласуется с результатами расчетов  $E_2(T_e)$  на рис. 3.

На рис. 2 наблюдается еще одна особенность процесса эмиссии димеров. Сравнение зависимостей степени заполнения первого атомного слоя и числа эмитированных димеров от времени показывает, что эмиссия прекращается раньше, чем подложка будет заполнена конденсатом. Этот факт объясняется тем, что вероятность образования зародыша конденсированной фазы — димера — на твердой поверхности зависит не только от частоты зародышеобразования, но и от площади поверхности. По мере заполнения подложки конденсатом, по-видимому, создаются условия, при которых на остающихся свободными участках подложки образование нового димера в течение промежутка времени до полного заполнения подложки становится невозможным. Кроме того, по мере заполнения подложки “островками” конденсата остающиеся свободными промежутки становятся соизмеримыми с длиной свободного диффузионного пробега адатомов по подложке или меньше ее, что приводит к увеличению вероятности их прилипания на периферии “островков” и уменьшению концентрации адсорбата и частоты нуклеации. Таким образом, для эмиссии димеров с подложки помимо высокой степени пересыщения и наличия режима “срыва конденсации” необходимо наличие достаточно больших участков поверхности подложки, свободных от конденсата.

На рис. 1, 3 при режимах, близких к режимам интенсивной конденсации, почти постоянная доля димеров в общем эмиссионном потоке увеличивается, несмотря на то что эмиссионные потоки одиночных атомов и димеров уменьшаются. Уменьшение величин средних эмиссионных потоков происходит вследствие увеличения характерных времен жизни атомов и димеров до миграции и десорбции, что приводит к увеличению интенсивности конденсации и уменьшению периода времени, затрачиваемого на заполнение первого атомного слоя. Скорость эмиссии атомов с подложки пропорциональна плотности атомов адсорбата.

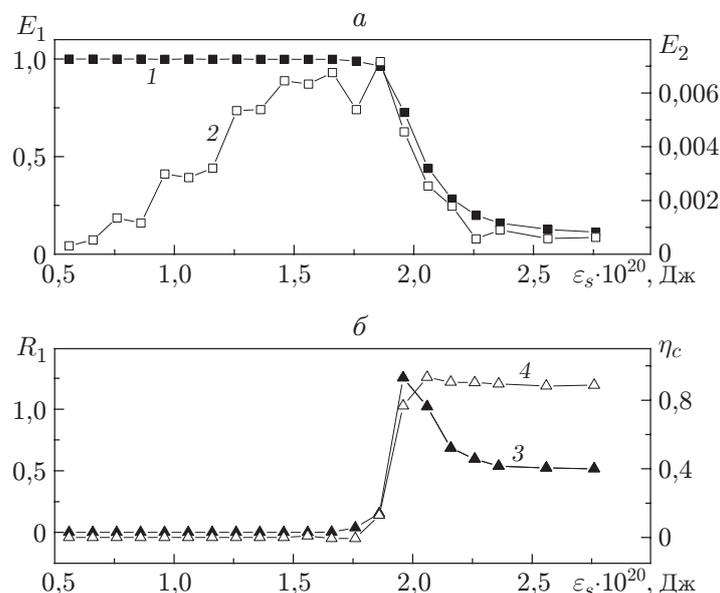


Рис. 5. Зависимости относительной скорости эмиссии мономеров и димеров (а), микрошероховатости поверхности конденсата и интенсивности конденсации (б) от энергии адсорбции в случае конденсации воды:  
 1 —  $E_1$ ; 2 —  $E_2$ ; 3 —  $R_1$ ; 4 —  $\eta_c$

Частота нуклеации димеров из адсорбированной фазы, а следовательно, плотность димеров на подложке также пропорциональны плотности атомов адсорбата [11]. Поскольку скорость эмиссии димеров пропорциональна их плотности на подложке, в области существования режимов интенсивной конденсации соотношение потоков эмиссии, а значит, и доля димеров в общем потоке сохраняются.

Возникает вопрос: возможна ли эмиссия димеров при конденсации неметаллов? Для получения ответа на этот вопрос проведены расчеты зависимости конденсации воды из заполненной водяным паром камеры на идеальную подложку от энергии адсорбции при следующих значениях параметров: температура камеры 300 К, давление пара 36 340 Па, температура подложки 273 К, энергия адсорбции  $(0,56 \div 2,76) \cdot 10^{-20}$  Дж, постоянная решетки  $3,11 \cdot 10^{-10}$  м, поверхностная энергия 0,074 Дж/м<sup>2</sup>, энергия коадсорбции  $2,9 \cdot 10^{-20}$  Дж, размеры сетки вакансий адсорбции  $70 \times 70$ . В результате расчетов получены следующие значения: поток атомов на подложку  $3,91 \cdot 10^8$  м<sup>-2</sup> · с<sup>-1</sup>, степень насыщения 55,2, временной шаг  $1,30 \cdot 10^{-13} \div 1,62 \cdot 10^{-12}$  с.

Результаты расчетов представлены на рис. 5. Анализ изображений подложки с конденсатом, соответствующих точкам, приведенным на рис. 5, позволяет сделать вывод, что при  $\epsilon_s = (0,56 \div 1,56) \cdot 10^{-20}$  Дж на подложке присутствуют преимущественно одиночные молекулы адсорбата, при  $\epsilon_s = (1,56 \div 1,86) \cdot 10^{-20}$  Дж видны димеры, при  $\epsilon_s = (1,86 \div 2,06) \cdot 10^{-20}$  Дж — “островки” конденсата, при  $\epsilon_s = (2,06 \div 2,16) \cdot 10^{-20}$  Дж — “островки” пустых вакансий адсорбции, при  $\epsilon_s > 2,16 \cdot 10^{-20}$  Дж на подложке находится сплошной конденсат. Сравнение рис. 4, 5 показывает, что зависимости, полученные для воды, качественно согласуются с зависимостями, полученными для серебра. Очевидны два количественных различия. Во-первых, в случае воды скорость эмиссии димеров значительно меньше, чем в случае серебра. Во-вторых, область эмиссии димеров воды распространяется в зону отсутствия конденсата на подложке. В этой области время жизни адатомов на подложке до миграции и десорбции и их концентрация малы, следовательно,

димеры образуются здесь в результате случайного попадания молекул воды в соседние ячейки и сразу уходят с подложки. В данном случае нуклеация не играет значительной роли в процессе эмиссии димеров.

Кривые зависимости скорости эмиссии димеров от температуры подложки, температуры источника пара и энергии связи имеют максимумы. Однако это не означает, что данные максимумы являются глобальными. Поскольку максимум эмиссии имеет место на границе области существования режима “срыва конденсации”, можно предположить, что эмиссия происходит на всех границах областей существования данного режима. Картина этих областей представлена в работах [13, 14] в координатах температура подложки — плотность потока пара. В указанных координатах при варьировании энергии адсорбции границы области существования режима “срыва конденсации” изменяются, поэтому целесообразно эти границы, или границы зоны эмиссии димеров, представлять в трехмерном пространстве температура подложки — плотность потока пара — энергия адсорбции.

**Заключение.** Исследуемое явление эмиссии кластеров малого размера (в частности, димеров) с твердой поверхности, граничащей с областью, занятой паром, имеет большое значение в технологии осаждения тонких пленок, применяемой в электронике. Даже при соблюдении вакуумной гигиены вместо атомов на подложку будут попадать кластеры, сформировавшиеся на любых деталях установки, что приведет к возникновению дефектов в пленках (см. [15]). Поэтому к схемам и оборудованию, используемым в технологии осаждения пленок, предъявляются особые требования. Во-первых, не следует использовать схемы установок для осаждения, в которых в поток осаждаемого пара попадают какие-либо элементы конструкций, за исключением элементов подложки. Во-вторых, если невозможно удалить посторонние элементы конструкции, попадающие в поток пара, то следует создать на них условия, при которых не возникает режим “срыва конденсации”.

Эмиссия димеров имеет большое значение при проектировании высоковакуумной техники. Любые нагретые элементы в вакуумной камере представляют собой источник кластеров околоскритических размеров, которые, являясь зародышами нано- и микрочастиц, становятся источником вакуумной пыли и ухудшают вакуумную гигиену. В то же время рассмотренные явления могут быть положены в основу технологии получения нанодисперсных материалов и определить перспективные направления исследований эмиссии димеров и кластеров околоскритического размера.

Анализ результатов расчетов, выполненных для воды, позволяет сделать предположение, что эмиссия димеров молекул с твердых поверхностей играет существенную роль в процессах формирования туманов вблизи земной поверхности.

## ЛИТЕРАТУРА

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. V. 62, N 3. P. 841–851.
3. **Hawley J. H., Ficalora P. J.** Heterogeneous formation of small aluminum clusters // J. Appl. Phys. 1987. V. 63, N 3. P. 2884–2885.
4. **Bochkarev A. A., Polyakova V. I., Avksentuk B. 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. Utrecht; Tokyo: VSP, 1989. P. 499–525.

5. **Saito Y., Noda T., Mihama K.** Production of metal atom clusters and characterization by mass spectrometer // Rarefied gas dynamics (Proc. of the 14th Intern. symp. on rarefied gas dynamics, Tsukuba Science City (Japan), July 16–20, 1984) / Ed. by Nakura Oguchi. Tokyo: Univ. of Tokyo Press, 1984. V. 2. P. 839–846.
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. **Bochkarev A. A., Polyakova V. I., Pukhovoy M. V.** Two mechanisms of formation of a dust in vacuum chambers // Vacuum. 1999. V. 53. P. 335–338.
8. **Бочкарев А. А., Полякова В. И.** Нестационарность режимов формирования нанодисперсных композитов при вакуумном осаждении двухкомпонентного пара // ПМТФ. 2009. Т. 50, № 5. С. 95–106.
9. **Бочкарев А. А., Полякова В. И.** Условия роста столбчатых и нитевидных кристаллов // Теплофизика и аэромеханика. 2009. № 1. С. 103–114.
10. **Бочкарев А. А., Полякова В. И.** Микрошероховатость поверхности жидкости // Докл. АН. Физика. 2009. Т. 425, № 5. С. 617–620.
11. **Langmuir I.** The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum // J. Amer. Chem. Soc. 1918. V. 40. P. 1361–1403.
12. **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.
13. **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.
14. **Бочкарев А. А., Полякова В. И., Шухов Ю. Г.** Влияние сорбционных процессов остаточной атмосферы на гетерогенную конденсацию паров металлов // Теплофизика кристаллизации и высокотемпературная обработка материалов: Сб. науч. тр. Новосибирск: Ин-т теплофизики СО АН СССР, 1991. С. 89–108.
15. **Бочкарев А. А., Полякова В. И., Бердникова В. В.** Подobie форм кристаллов вакуумного конденсата // Теплофизика кристаллизации веществ и материалов: Сб. науч. тр. Новосибирск: Ин-т теплофизики СО АН СССР, 1987. С. 122–132.

*Поступила в редакцию 15/III 2010 г.*

---