

ИСПАРИТЕЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМ ГЕНЕРАЦИИ КЛАСТЕРОВ ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ, ГРАНИЧАЩЕЙ С ПАРОМ

В эксперименте по вакуумному осаждению паров цинка на графитовую поверхность обнаружено явление генерации свободных микрочастиц. Математическим моделированием процесса развития зародышей конденсата на поверхности показано, что существует область пересыщений, в которой наряду с ростом зародышей происходит испарение их оснований, что может привести к потере связи зародыша с подложкой. Исследованы некоторые закономерности обнаруженного явления. Испарительная генерация кластеров может быть важной составляющей механизма дымообразования.

Специалистам, имеющим дело с вакуумными термическими установками, хорошо известно, что в процессах, связанных с температурами, при которых заметно испарение каких-либо составляющих установки, наблюдается запыление вакуумной системы. В большинстве случаев это усложняет эксплуатацию вакуумной системы, требует ее периодической чистки и введения защиты вакуумных насосов. Из общих соображений понятно, что причина запыления — процессы конденсации паров, генерируемых высокотемпературными элементами установки. Однако механизм и закономерности такого явления в настоящее время не изучены.

Впервые генерация свободных кластеров околоскритического размера твердой поверхностью, граничащей с паром, была обнаружена в [1]. При этом наблюдалось следующее. На поверхности конденсации непрерывно выделялась теплота конденсации, но образования закрепленного на подложке конденсата не происходило. Предварительно запыленная дискретными зародышами конденсата подложка после перекрытия потока пара самопроизвольно очищалась в течение нескольких секунд. При этом на сеточках для электронно-микроскопических исследований с угольными пленками, обращенных к подложке и закрытых от парового потока, осаждались кластеры конденсированной фазы (магния) размером ~ 1 нм. Генерация кластеров алюминия, содержащих до 20 атомов, поверхностью перегретого сопла испарителя была зафиксирована в [2, 3]. В [4] дан флуктуационный механизм отрыва ультрамалых частиц от поверхности конденсации. Определены условия стопроцентного ухода зародышей конденсата с поверхности в паровую фазу в зависимости от их размера и энергии связи с подложкой.

Флуктуационный механизм отрыва микрочастиц, содержащих единицы атомов, не вызывает особых сомнений. Это означает, что явление генерации свободных частиц твердой поверхностью надежно зафиксировано и обосновано для высоких пересыщений пара относительно подложки. Вопрос о диапазоне пересыщений, в котором существует генерация, и возможном ее механизме при малых пересыщениях ставится в настоящей работе.

1. Эксперимент.

Схема эксперимента изображена на рис. 1. Пары цинка из испарителя 1 [1] с температурой испарения T_0 через протяженное графитовое сопло 2 радиусом $R = 9 \cdot 10^{-3}$ м с температурой T_0 попадают в вакуумную камеру с давлением остаточной атмосферы $5 \cdot 10^{-5}$ Па. На расстоянии 0,28 м от среза сопла расположен стеклографитовый стакан 3 с температурой T_s . Между соплом и стаканом находятся подвижная заслонка 5, перекрывающая поток пара, и диафрагма 4. На расстоянии 0,1 м от стакана под углом 40° к оси сопло-стакан расположено коллимирующее устройство 6 с латунной полированной диафрагмой-датчиком 7 и кристаллом кварцевых весов 8. Сигнал с диафрагмы-датчика от попадающих на нее частиц подается на селективный нановольтметр через фильтр, отсекающий гармоники, кратные 50 Гц.

Появление сигнала от попадания микро-частиц на датчики фиксировалось по одновременному изменению скорости прироста массы на кварцевых весах и возникновению пиковых сигналов на нановольтметре, разрешимых относительно уровня шумов (отношение сигнал/шум больше двух). Появление пикового сигнала на нановольтметре при попадании на датчик-диафрагму частиц может обуславливаться несколькими причинами: например, разностью электрического потенциала на датчике и потенциала свободной частицы или перестройкой двойного электрического слоя на границе контакта частицы и поверхности датчика в момент возникновения контакта. Наиболее надежные воспроизводимые данные были получены при подаче электрического потенциала на мишень и при ограничении чувствительности нановольтметра частотной полосой пропускания.

Эксперименты проводились при постоянных температурах испарителя $T_v = 687\text{—}691\text{ K}$ и сопла $T_0 = 737\text{—}741\text{ K}$ и изменении температуры стеклографитового стакана-мишени T_s . Это соответствует изменению пересыщения мишени относительно падающего на нее потока паров цинка. Измерения сигнала, поступающего на датчик-диафрагму, производились как при открытой, так и при закрытой заслонке, перекрывающей поток.

Измерения при температуре мишени $288\text{—}303\text{ K}$ показали отсутствие осаждения цинка на мишень. При этом нановольтметр не регистрирует разрешимого на уровне шумов сигнала. Отсутствие конденсации на мишени свидетельствует о том, что имеет место явление «срыва» конденсации, обнаруженное в [5, 6]. Наличие низкотемпературной зоны «срыва» конденсации связано с адсорбцией примесей паров (вакуумного масла), что приводит здесь к существенному снижению доли свободных вакансий адсорбции и поверхностной концентрации атомов цинка. Последнее ведет к уменьшению эффективного пересыщения, снижению темпа конденсации и ее «срыву» [7]. Устойчивая конденсация цинка на мишени происходит только в диапазоне ее температуры $303\text{—}523\text{ K}$.

Измерения при температуре мишени $> 525\text{ K}$ показали появление на датчиках сигналов, надежно выделяемых из шумов, даже когда на мишени отсутствует электрический потенциал. Импульсные сигналы, регистрируемые нановольтметром, сопровождаются необратимым приростом массы на датчике кварцевых весов. В табл. 1 приведены характеристики режимов, при которых наблюдался приход микрочастиц конденсированной фазы на датчики. Светлопольная фотография частиц, попавших на диафрагму-датчик, представлена на рис. 2 (увеличение $\times 3000$). Видно, что пойманные частицы

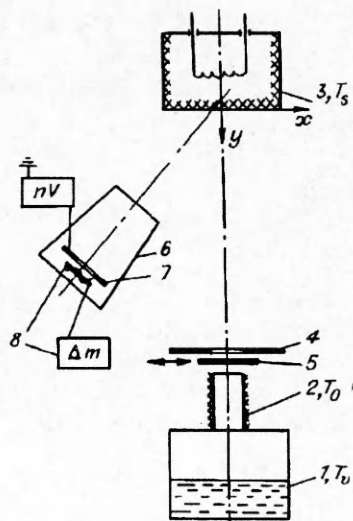
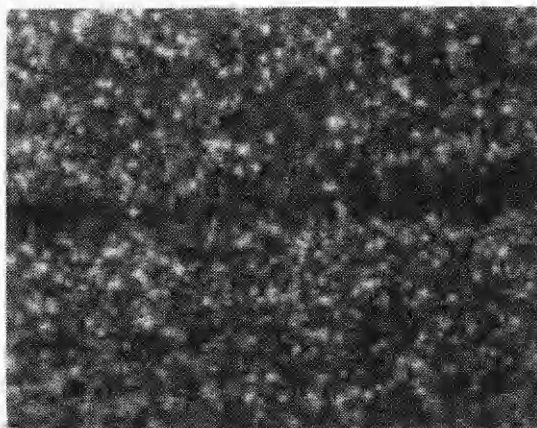


Рис. 1

Таблица 1

Серия экспериментов	Положение заслонки	T_v	T_0	T_s	I , отн. ед.	Состояние мишени до измерений	Тип конденсата на мишени после измерений
		К					
1	Открыта	690	735	525	6,1		Столбчатые структуры, характерный размер, 0,1 мкм
		690	735	539	12,4		
		690	735	559	10,8		
		687	758	567	13,8		
2	Открыта	687	758	623	4,7	Запылена при $T_s \leq 453\text{ K}$	Очистка поверхности
	Закрыта	687	758	623	11,7		



Р и с. 2

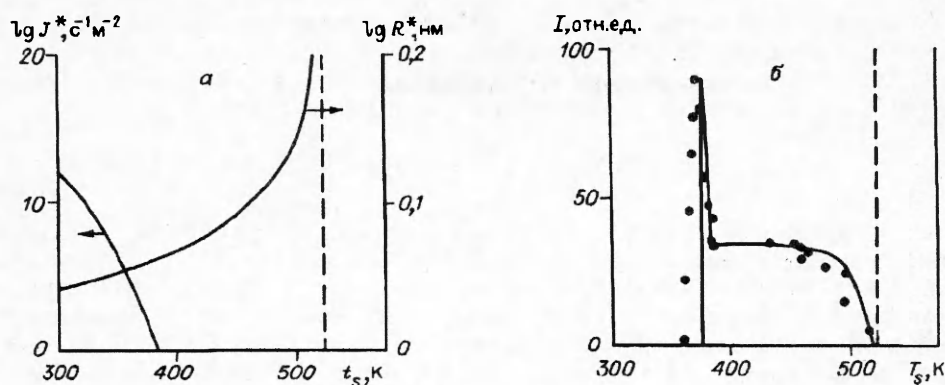
при потенциале на мишени 30 В и частотной полосе пропускания 70—90 Гц приведены на рис. 3, б в относительных единицах точками в зависимости от температуры мишени. Эти измерения проводились при открытой заслонке с сохранением режима источника паров и с периодической термической очисткой мишени.

Итак, результаты экспериментов показали, что конденсация паров цинка на поверхности стеклоглеродной подложки с образованием дисперсных столбчатых структур сопровождается эмиссией микрочастиц с характерным размером, коррелирующим с характерными размерами структур конденсата. Установленного факта достаточно для определения направления и уровня моделирования исследуемого явления — моделирования возможности отрыва микрочастиц конденсата от поверхности в процессе локальной испарения.

2. Математическое моделирование эволюции зародышей. Эволюция формы зародышей конденсата происходит вследствие ряда различных факторов: конвективного и радиационного теплообмена, падающего и испаряющегося потока пара, поверхностной миграции адатомов. При конденсации в вакууме с образованием дисперсных конденсатов с размерами кристаллитов много меньше длины свободного пробега атомов в паровой фазе расчет теплообмена не вызывает принципиальных трудностей. Доля конвективного тепла, поступающего на фронт конденсации, определяется избытком тепловой энергии пара, рассчитываемым по разнице температур пара и подложки. Расчет радиационного теплообмена может быть осуществлен при знании распределения температуры и оптических свойств по системе фронт конденсации — окружающее пространство. При расчете температуры фронта конденсации следует учитывать тепловое состояние подложки и кондуктивные свойства конденсата. Падающий на фронт конденсации поток пара необходимо рассчитывать по исходным параметрам парового потока, которые определяются параметрами источника пара и условиями в среде, окружающей подложку. Испарение поверхности конденсата зависит от локальной температуры и кривизны поверхности конденсата. Расчет поверхностной миграции возможен при знании локальной температуры на фронте конденсации и задании каких-либо граничных условий. Каждый из названных процессов в отдельности хорошо изучен, имеются известные алгоритмы постановки и решения задач. Трудности применения этих алгоритмов к описанию эволюции зародышей на фронте конденсации заключаются, во-первых, в том, что все эти процессы здесь взаимозависимы и требуется одновременный их расчет с переменными граничными условиями, во-вторых, в том, что трудноопределимы локальные физические свойства поверхностей — коэффициенты аккомодации, прилипания, черноты и испускания. Поэтому в настоящее время могут быть поставлены только задачи численного

имеют размеры 0,3—0,5 мкм и соизмеримы с характерным размером столбчатых структур, образующихся при конденсации на поверхности мишени. Появление сигнала от прихода кластеров на датчики во второй серии экспериментов (см. табл. 1) наблюдалось только в случае, когда на поверхности стеклогрфита предварительно были сформированы столбчатые структуры конденсата. При этом поток пара мог быть перекрыт заслонкой.

Результаты измерений сигнала на датчике-диафрагме



Р и с. 3

моделирования эволюции фронта конденсации при нескольких допущениях. В данной работе использованы следующие допущения:

а) все коэффициенты (прилипания, аккомодации, черноты и испускания) равны единице;

б) пренебрегается поверхностной миграцией в связи с тем, что изучается эволюция кристаллитов, разделенных промежутками подложки, конденсация на которых не происходит;

в) кондуктивная теплопередача от фронта конденсации к подложке вычисляется в квазиодномерном приближении без учета градиентов температуры вдоль подложки.

При этих допущениях для локального удельного теплового потока на элементе поверхности конденсации можно записать уравнение

$$(2.1) \quad \delta q = \sigma \epsilon_k \int_c \epsilon_c (T_c^4 - T_k^4) dC + \\ + \sigma \epsilon_k \int_s \epsilon_0 (T_0^4 - T_k^4) dS + (\alpha_k L + c_v (T_0 - T_k)) \int_s j_0 dS + \\ + (\alpha_k L + c_v (T_k - T_k)) \int_k j_a dK + c_m (T_m - T_k) \int_c j_m dC - L J_v,$$

где ϵ_k , ϵ_c , ϵ_0 — степени черноты кристаллита, вакуумной камеры и источника паров соответственно; T_k , T_c , T_0 — их температуры; σ — константа Стефана—Больцмана; L , c_v — удельные скрытая теплота конденсации и теплоемкость пара; c_m , T_m , j_m — теплоемкость, температура и удельный поток примесных паров из элемента пространства; J_v — удельный поток испарения; α_k — локальный коэффициент конденсации. Первый и второй члены уравнения учитывают радиационный поток тепла от стенок камеры и от источника паров, третий — теплоту конденсации и конвективный тепловой поток от падающего на подложку пара, поступающего от источника пара, четвертый — от соседних кристаллитов, пятый — конвективный теплообмен с примесными паровыми компонентами, а шестой описывает теплопотери на локальное испарение кристаллита. В квазиодномерном квазистационарном приближении интеграл удельных потоков тепла на кристаллит от вершины до заданного сечения определяет градиент температуры по высоте кристаллита:

$$(2.2) \quad \int_{F_e} \delta q dF_e = \lambda_k F_k(y) (dT_k / dy).$$

Здесь λ_k — коэффициент теплопроводности кристаллита; F_k — площадь сечения кристаллита в плоскости, перпендикулярной оси y ; F_e — площадь боковой поверхности от данного сечения до вершины кристаллита.

Замена левой части (2.2) на (2.1) дает интегродифференциальное уравнение для локальной температуры поверхности кристаллита.

Для локальной нормальной скорости приращения поверхности кристаллита можно записать уравнение локального массообмена

$$(2.3) \quad dr/dt = \omega_a \left(\alpha_{\kappa} \int_S j_{\kappa} dS + \alpha_{\kappa} \int_K j_{\kappa} dK - J_0 \right).$$

Система уравнений (2.2), (2.3) связывает эволюцию и термическое состояние кристаллита, развивающегося конденсацией из пара.

Ввиду отсутствия надежды на аналитическое решение приведенных уравнений можно рекомендовать порядок численного их решения. Начальное приближение задается на основе решения системы кинетики сорбционных процессов и выбора структуры образовавшихся на подложке системы зародышей, как описано в [8]. Для этой конфигурации зародышей вычисляются локальные удельные потоки пара при искусственно заданных коэффициентах конденсации. Проводится расчет распределения температуры по поверхности кристаллитов. Решается система кинетических уравнений сорбции с определением коэффициентов конденсации и уточнением потоков реиспарения. Если вычисленные коэффициенты конденсации не соответствуют заданным, требуется итерационное уточнение расчетов. После достижения удовлетворительной точности рассчитываются локальные приращения поверхности кристаллитов за заданный интервал времени. Понятно, что предлагаемый алгоритм расчетов сопряжен с большим объемом вычислений, что является, по-видимому, причиной того, что попыток решения таких задач в настоящее время крайне мало. Для целей настоящей работы, где требуется проследить лишь характерные особенности эволюции зародышей конденсата при малых пересыщениях в условиях глубокого вакуума, достаточно провести расчеты в изотермическом случае при заданном коэффициенте конденсации, равном единице.

Принимается, что источник пара представляет собой сферический сегмент диаметром D с центром в точке, в которой следует рассчитать удельный поток пара. Удобство такого представления источника пара — возможность варьировать угол сегмента, моделируя тем самым различные источники от точечного до полупространства, не меняя вида формул. Схема для расчета характерных углов представлена на рис. 4.

На участке поверхности конденсации, где вся поверхность источника полностью видима, затенения нет, удельный поток пара на участок, нормальный к оси источника, можно определить по формуле

$$J = J_0(1 - \sin^2(\pi/2 - \omega))$$

(J_0 — удельный поток пара, испускаемый поверхностью источника, ω — полуугол шарового сектора видимости источника). Если нормаль участка поверхности конденсации составляет угол φ с осью источника, то удельный поток пара на участок

$$(2.4) \quad J_{\kappa} = J_0(1 - \sin^2(\pi/2 - \omega))\cos\varphi.$$

При моделировании коллектива кристаллитов может возникнуть ситуация, когда часть потока пара от источника затеняется соседними кристаллитами. Поскольку точный расчет этого затенения требует знания положения и формы соседних кристаллитов и такой пространственный расчет чрезвычайно громоздок, принимается, что окружающие соседи той же формы, что и анализируемый кристаллит и что расположены они в среднем на одном расстоянии. В этом случае для расчета затенения соседями удобно принять, что контуры соседних кристаллитов создают круговое затенение исследуемой точки от источника по телесному полууглу β . Тогда удельный поток на площадку кристаллита можно рассчитать по формуле

$$(2.5) \quad J_{\kappa} = J_0(1 - \sin^2(\pi/2 - \beta))\cos\varphi.$$

Смысл формулы (2.5) в том, что затенение соседями уменьшает видимый из анализируемой точки диаметр источника. Заметим, что расчет по (2.5) дает некоторую ошибку при близком расположении соседей, даже если соседи расположены симметрично относительно рассчитываемого кристаллита, но анализируется точка не на оси кристаллита.

В случае затенения источника телом анализируемого кристаллита принимается, что из точки наблюдения видна часть источника, ограниченного сечением большого диаметра, касательным к телу кристаллита. Для выпуклых кристаллитов это плоскость, касательная к поверхности кристаллита в точке наблюдения и составляющая с осью источника угол α .

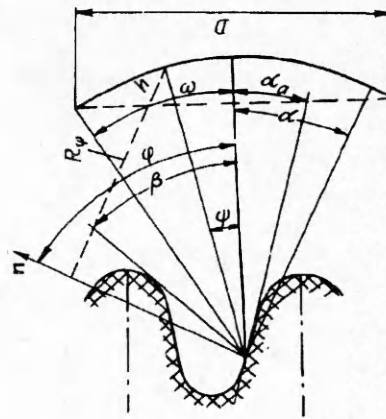


Рис. 4

Интегрирование потока пара на анализируемый участок поверхности кристаллита удобно проводить по сечениям видимой поверхности источника плоскостями, параллельными плоскости, касательной к телу кристаллита в точке наблюдения. Если ψ, θ — азимутальный и меридианный углы точек испарителя, видимых из точки наблюдения, то можно вычислить: $dF = R d\psi R_\psi d\theta$ — элемент поверхности источника, $R_\psi = R \cos \psi$ — радиус вращения интегрируемого элемента поверхности источника, $dJ_\Sigma = J_0 R^2 d\theta \cos \psi$ — элементарный поток пара от источника, $dJ_{\Sigma_k} = J_0 R^2 d\theta \sin \psi \cos \psi d\psi$ — элемент нормальной проекции потока пара на участок поверхности кристаллита. Поскольку интегрирование по θ ведется вращением вокруг нормали к касательной поверхности при постоянном ψ , то

$$dJ_{\Sigma_k} = J_0 R^2 \int_{\psi_1}^{\psi_2} \theta_a \sin \psi \cos \psi d\psi$$

(нормальный поток пара),

$$(2.6) \quad J_k = (J_0/\pi) \int_{\psi_1}^{\psi_2} \theta_a \sin \psi \cos \psi d\psi$$

(удельный нормальный поток пара на локальный участок поверхности кристаллита). Здесь $\theta_a = 4 \operatorname{arctg}(2h/a)$ — длина дуги в радианах, описываемой элементом интегрируемой поверхности при вращении вокруг нормали, вычисляемая с помощью уравнений

$$(2.7) \quad h = R(\cos(\psi + \alpha) - \cos \beta_1) / \cos \alpha, \quad a = 2(2hR \cos \psi - h^2)^{1/2}$$

(h — высота, a — хорда сегмента источника пара в плоскости интегрирования).

Пределы интегрирования в (2.6) для выпуклых форм кристаллитов для различных случаев затенения вычисляются по-разному:

если $\beta > \omega$ и $\omega - \alpha < \pi/2$, то $\psi_1 = 0$, $\psi_2 = \omega - \alpha$, а в (2.7) $\beta_1 = \omega$;

если $\beta < \omega$ и $\beta - \alpha < \pi/2$, то $\psi_1 = 0$, $\psi_2 = \beta - \alpha$, а в (2.7) $\beta_1 = \beta$.

При $\omega > \pi/4$ возможны два других случая, когда часть интеграла (2.6) может быть взята в квадратурах

$$(2.8) \quad J_k = J_0(1 - \sin^2 \psi_2) + (J_0/\pi) \int_{\psi_1}^{\psi_2} \theta_a \sin \psi \cos \psi d\psi,$$

Т а б л и ц а 2

Характер затенения	Условия	Формула	Параметры
Без затенения	$\alpha_1 < \alpha, \alpha < -\omega, \beta > \omega$	(2.4)	
Затенение соседом	$\alpha_1 < \alpha, \alpha < -\omega, \beta < \omega$	(2.5)	
Затенение собой	$\alpha_1 < \alpha, \alpha > -\omega, \beta > \omega, \omega - \alpha < \pi/2$	(2.6)	$\psi_1 = 0, \beta_1 = \omega,$ $\psi_2 = \omega - \alpha$
	$\alpha_1 < \alpha, \alpha > -\omega, \beta > \omega, \omega - \alpha > \pi/2$	(2.8)	$\psi_1 = 0, \beta_1 = \omega,$ $\psi_2 = \pi - \omega + \alpha$
Затенение собой и соседом	$\alpha_1 < \alpha, \alpha > -\omega, \beta < \omega, \beta - \alpha < \pi/2$	(2.6)	$\psi_1 = 0, \beta_1 = \beta,$ $\psi_2 = \beta - \alpha$
	$\alpha_1 < \alpha, \alpha > -\omega, \beta < \omega, \beta - \alpha > \pi/2$	(2.8)	$\psi_1 = 0, \beta_1 = \beta,$ $\psi_2 = \pi - \beta + \alpha$
Без затенения	$\alpha_1 > \alpha, \alpha_1 < -\omega, \beta > \omega$	(2.4)	
Затенение соседом	$\alpha_1 > \alpha, \alpha_1 < -\omega, \beta < \omega$	(2.5)	
Затенение своей вершиной	$\alpha_1 > \alpha, \alpha_1 > -\omega, \beta > \omega, \omega - \alpha < \pi/2$	(2.6)	$\psi_1 = \alpha_1 - \alpha,$ $\beta_1 = \omega,$ $\psi_2 = \omega - \alpha$
	$\alpha_1 > \alpha, \alpha_1 > -\omega, \beta > \omega, \omega - \alpha > \pi/2$	(2.8)	$\psi_1 = \alpha_1 - \alpha,$ $\beta_1 = \omega,$ $\psi_2 = \pi - \omega + \alpha$
Затенение своей вершиной и соседом	$\alpha_1 > \alpha, \alpha_1 > -\omega, \beta < \omega, \beta - \alpha < \pi/2$	(2.6)	$\psi_1 = \alpha_1 - \alpha,$ $\beta_1 = \beta,$ $\psi_2 = \beta - \alpha$
	$\alpha_1 > \alpha, \alpha_1 > -\omega, \beta < \omega, \beta - \alpha > \pi/2$	(2.8)	$\psi_1 = \alpha_1 - \alpha,$ $\beta_1 = \beta,$ $\psi_2 = \pi - \beta + \alpha$

где

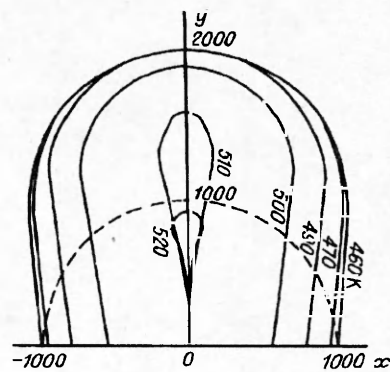
если $\beta > \omega$ и $\omega - \alpha > \pi/2$, то $\psi_i = 0$, $\psi_2 = \pi - \omega - \alpha$, а в (2.7) $\beta_1 = \omega$;

если $\beta < \omega$ и $\beta - \alpha > \pi/2$, то $\psi_1 = 0$, $\psi_2 = \pi - \beta - \alpha$, а в (2.7) $\beta_1 = \beta$.

Для вогнуто-выпуклых форм кристаллитов, когда затенение происходит вершиной анализируемого кристаллита, меняется нижний предел в интегралах (2.6) и (2.8) $\psi_1 = \alpha_1 - \alpha$ (α_1 — угол между осью источника и плоскостью, проходящей через анализируемую точку и касающейся поверхности вершины кристаллита). В табл. 2 сведены формулы и параметры для расчета удельного потока пара на поверхность кристаллитов. Заметим, что принятое затенение вершиной как плоскостью несколько завышено, но это сильно упрощает расчеты.

На рис. 5 представлены результаты расчета профилей кристаллов, образовавшихся конденсацией пара из полупространства на зародышах, расположенных на подложке на расстоянии 50 нм друг от друга. Для сравнения приведены профили приблизительно одинаковой высоты, полученные при различных температурах подложки. При расчетах не учитывались потоки пара, отраженные от подложки. Эти условия соответствуют эволюции зародышей, образовавшихся на выступах, если подложка имеет микрошероховатость. Из рис. 5 видно, что с увеличением температуры подложки процесс реиспарения приводит к уменьшению размеров основания кристаллов. При температуре подложки 508 К основание кристалла испарилось полностью и кристалл потерял связь с подложкой.

Из этих результатов следуют два важных вывода. Во-первых, пересыщение, рассчитываемое по параметрам парового потока, по температуре подложки и кривизне зародыша, не является достаточным основанием для развития зародыша. Участки поверхности зародыша, затеняемые от потока пара его вершиной, могут оказаться в ненасыщенных условиях. Это означает, что в расчетах процессов нуклеации при определении насыщения надо более точно учитывать свойства подложки. Во-вторых, приведенные результаты прямо указывают на возможность существования генерации свободных микрочастиц, образующихся нуклеацией на твердой поверхности и теряющих с ней связь вследствие испарения основания. Заметим, что механизм этого явления принципиально отличается от обнаруженной ранее флуктуационной генерации свободных кластеров [4].



Р и с. 5

3. Интерпретация экспериментальных данных. Для сравнения с экспериментальными данными можно построить приближенную расчетную модель эмиссии микрочастиц с твердой поверхности по испарительному механизму. Из равенства поступающего на зародыш

$$J_f = (1 - \sin^2(\pi/2 - \omega)) p_{ns} / (2\pi m_a k T_s)^{1/2}$$

и испаряющегося с зародыша

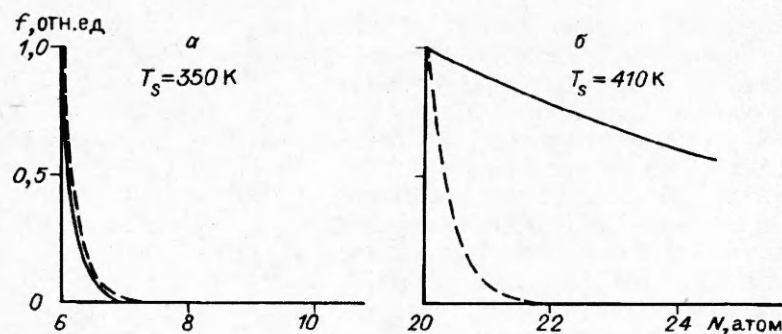
$$J_o = (p_{ns} / (2\pi m_a k T_s)^{1/2}) \exp(2\gamma\omega_a / k T_s R^*)$$

паровых потоков определяется радиус кривизны критического зародыша:

$$R^* = 2\gamma\omega_a / k / T_s \ln(J_f / J_o).$$

Критический зародыш с кривизной $2/R^*$ и углом смачивания подложки φ имеет объем $V = \pi R^{*3} (2/3 - \cos\varphi + \cos^3\varphi/3)$ и состоит из $N = V/\omega_a$ атомов. Энергетический барьер образования зародыша $\delta\Phi(N) = 4\pi\omega_a^2\gamma^3(1 - \cos\varphi)^2(2 + \cos\varphi)/3(kT_s)^2 \ln^2(J_f/J_o)$ [8]. Концентрация предкритических агрегатов на подложке определяется как [9] $n(N) = n_a \exp(\delta\Phi(N)/kT_s)$ (n_a — плотность вакансий адсорбции). Частота гетерогенной нуклеации находится по формуле [10] $J^* = (\zeta\xi\nu n(N)/n_a) \exp(-U_D/kT_s)$, где ζ — доля периферийных вакансий адсорбции, участвующих в питании зародыша адатомами; $\xi = (J_f/\nu) \exp(\epsilon_s/kT_s)$ — поверхностная концентрация адатомов на подложке по изотерме адсорбции Ленгмюра; ν — частота термических колебаний адатомов; ϵ_s — энергия связи адатомов с подложкой; $U_D \cong 0,3\epsilon_s$ — энергия активации поверхностной диффузии. Для расчета энергии связи адатомов цинка с графитовой подложкой использовалась формула Юнга $\epsilon_s/\epsilon_1 = (1 + \cos\varphi)/2$ (ϵ_1 — энергия связи адатомов цинка на цинковой поверхности, равная приблизительно $1/6$ атомной скрытой теплоты испарения: $\epsilon_1 = 9,54 \cdot 10^{-20}$ Дж).

Результаты расчета частоты нуклеации и радиуса кривизны критических зародышей цинка на графитовой подложке с углом смачивания $\varphi = \pi/2$ при условиях эксперимента представлены на рис. 3, а. Видно, что появление сигнала от попадания микрочастиц на датчик нановольтметра приблизительно совпадает с падением частоты нуклеации до величин порядка $10^2 \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Учитывая, что измерения производились с полосой пропускания 70—90 Гц, можно сделать вывод, что всплеск зарегистрированного в экспериментах сигнала образуется в области температур подложки, при которых эмиттируемые подложкой микрочастицы создают сигнал на датчике с частотой пропускания. Отсутствие сигнала при температурах, лежащих левее



Р и с. 6

всплеска, не означает отсутствия там эмиссии. Характер сигнала при температурах правее всплеска, где нуклеации практически нет, указывает на его происхождение, прямо не связанное с нуклеацией.

В области температуры подложки 370—520 К, где частота нуклеации $J^* < 1 \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$, конденсация цинка определяется капиллярными эффектами. Зародыши конденсата цинка могут возникать в углублениях микрошероховатости графитовой подложки с вогнутыми менисками без преодоления энергетического барьера нуклеации. По мере заполнения углубления угол смачивания цинка по графиту $\cong \pi/2$ обуславливает появление выпуклости у этих зародышей, образовавшихся капиллярной конденсацией. Предельная возможная кривизна таких зародышей отвечает кривизне критического зародыша при соответствующей температуре. С приближением кривизны капиллярных зародышей к критической также появляется возможность их ухода с подложки вследствие испарения их боковой, не обращенной к источнику паров, стороны. Если предположить, что поверхностная концентрация таких зародышей пропорциональна поверхностной концентрации капиллярных дефектов подложки, т.е. постоянной для данной подложки величине, и пропорциональна скорости роста зародышей, а время жизни их на подложке пропорционально поперечному размеру, деленному на скорость испарения, то поток микрочастиц, эмиттируемых в этой области температур подложки, определяется формулой

$$J_k \cong J_v(J_f - J_v) / R^*.$$

В предположении, что каждая микрочастица переносит с подложки на датчик заряд, пропорциональный ее емкости, т.е. размеру, для описания сигнала на датчике в области температуры подложки, где нуклеация отсутствует, имеем

$$I \cong J_v(J_f - J_v).$$

Подобная логика, примененная к критическим зародышам в области температур подложки, где нуклеация существенна, позволяет получить выражение для описания сигнала в этой области. Здесь вывод формулы упрощается известной частотой нуклеации. Общая формула для описания сигнала во всем исследованном диапазоне температур получается в виде $I \cong J^* J_v + \eta J_v(J_f - J_v)$, где коэффициент пропорциональности η , включающий электрические константы и поверхностную плотность капиллярных дефектов подложки, можно подобрать сравнением с экспериментом. Результат расчета I при условии ограничения частоты принимаемых приборами электрических сигналов 100 Гц представлен на рис. 3, б сплошной линией.

Обнадеживающее соответствие оценочных расчетов сигнала и результатов его измерения создает смысл расчета функции распределения эмиттируемых поверхностью частиц. Это можно сделать, если в формуле для энергетического барьера зародышеобразования ввести пересыщение для зародышей надкритического размера. Результаты расчетов функций распределения f частиц, образующихся нуклеацией (штриховая линия) и эмит-

тируемых в паровую фазу (сплошная) с поверхности, представлены на рис. 6, а, б для температур, характерных для областей температуры развитой нуклеации и капиллярного рождения конденсата соответственно. Видно, что в области нуклеации спектр размеров эмиттируемых частиц близок к спектру рождающихся, а в области, где нуклеация несущественна, набор размеров эмиттируемых частиц более широк. Понятно, что при температуре мишени $> 520\text{K}$, где пересыщения не достигается, спектр размеров эмиттируемых частиц определяется характерным размером частиц конденсата, вместе с которым мишень была нагрета до этих температур. Размер эмиттируемых здесь частиц $\sim 0,1$ мкм.

4. Обсуждение результатов. Обнаруженное явление испарительного ухода микрочастиц с твердой поверхности представляет интерес для исследователей процессов нуклеации и начальной стадии конденсации. Поскольку вероятность ухода с поверхности наибольшая для зародышей конденсата околокритического размера, это оказывает существенное влияние на их поверхностную концентрацию, замедляет процесс заполнения подложки конденсатом. В реальном процессе уменьшение поверхностной концентрации зародышей приводит к повышенному пересыщению, требующемуся для начала конденсации, и несоответствию экспериментов расчетам по классическим теориям нуклеации. Поэтому продолжением настоящей работы может стать попытка формулирования некоторых поправок к теориям нуклеации.

Генерация свободных микрочастиц по описанному механизму может быть заметной составляющей процесса дымообразования; причем действие этого механизма заключается как в дополнительном к гомогенному источнике частиц дыма, так и в источнике центров конденсации для образования частиц дыма. Исследования в этом направлении должны быть, по-видимому, сориентированы на поиск условий, ослабляющих обнаруженное явление.

Работа выполнена при финансовой поддержке фондом Сороса по проектам «Коллективный рост кристаллитов из паровой фазы и структуры конденсатов» и «Совместная конденсация паров взаимно нерастворимых веществ».

ЛИТЕРАТУРА

1. Бочкарев А.А., Золкин А.С., Шухов Ю.Г. Дифференциальный термоанализ струй паров металлов // Кипение и конденсация (гидродинамика и теплообмен). — Новосибирск: Наука, 1986.
2. Knauer W. Formation of large metal clusters by surface nucleation // J. Appl. Phys. — 1987. — V. 63(3).
3. Hawley J.H., Ficalora P.J. Heterogeneous formation of small aluminium clusters // J. Appl. Phys. — 1988. — V. 63(8).
4. Бочкарев А.А., Полищук А.Н.; Полякова В.И. Генерация свободных ультрамалых частиц твердой поверхностью, граничащей с паром // Изв. СО РАН. Физ.-техн. журн. — 1993. — Вып. 2.
5. Палатник Л.С., Комник Ю.Ф. О критической температуре конденсации Вi, Рb и Sn // Физика металлов и металловедение. — 1960. — Т. 60, вып. 4.
6. Палатник Л.С., Гладких Н.Т. Об условиях конденсации Zn и Cd во второй граничной области температур // ФТТ. — 1962. — Т. 4, № 2.
7. 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. — Новосибирск: ИТ СО АН СССР, 1991.
8. Бочкарев А.А., Полякова В.И. Генетика и эволюция структур вакуумных конденсатов. — Новосибирск, 1993. — (Препр./РАН, Сиб. отд-ние, Ин-т теплофизики).
9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. — М.: Наука, 1976. — Ч. 1.
10. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Богдасаров Х.С. и др. Современная кристаллография. — М.: Наука, 1980. — Т. 3.

г. Новосибирск

Поступила 2/VII 1993 г.,
в окончательном варианте — 20/VII 1993 г.