

01;03

# Прямое статистическое моделирование процессов образования и роста кластеров при расширении пара от внезапно включенного сферического источника.

## II. Истечение в газ

© Г.А. Лукьянов, О.И. Симакова, Н.Ю. Быков

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: luk@spbcas.ru

(Поступило в Редакцию 6 марта 2007 г.)

Рассмотрены процессы образования кластеров кремния при расширении пара в окружающий инертный газ от внезапно включенного сферического источника. Для описания разлета пара и процесса конденсации используется метод прямого статистического моделирования. Модель кластеризации включает описание процессов роста и распада кластеров, а также процессов энергообмена, сопровождающих указанные процессы. Рассмотрены основные закономерности образования и роста кластеров при разлете пара в газ. Данная модель и полученные результаты представляют существенный интерес для решения задач, связанных с испарением быстро нагретых малых частиц.

PACS: 51.10.+y

### Введение

Синтез нанокластеров в процессе интенсивного расширения пара в вакуум или газ низкого давления является одним из наиболее эффективных методов получения кластеров и кластерных материалов [1,2]. Среди различных вариантов этого метода заметное место занимает метод импульсной лазерной абляции малых твердых частиц в газовой среде [3]. Данная работа является продолжением исследований, представленных в статье [4], где были рассмотрены процессы образования и роста кластеров кремния при расширении пара в вакуум от внезапно включенного источника (ВВИ). Модель ВВИ можно рассматривать как приближенную модель разлета пара от быстро нагретой до высокой температуры твердой частицы на начальной стадии ее испарения, когда можно пренебречь изменением радиуса частицы. Такие условия реализуются, например, при лазерной абляции частиц с размером  $0.1-10 \mu\text{m}$  импульсами наносекундной длительности и меньше [3]. Модель ВВИ представляет также значительный интерес для анализа процессов разлета пара и образования кластеров при импульсной лазерной абляции (ИЛА) плоских твердых мишеней на стадии интенсивного испарения [5,6].

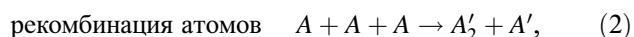
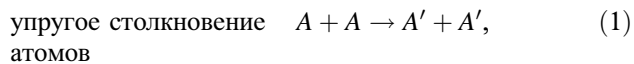
В настоящей работе рассмотрена задача разлета конденсирующегося пара кремния в газовую среду (аргон) от внезапно включенного сферического источника в диапазоне условий, характерном для импульсной лазерной абляции малых частиц.

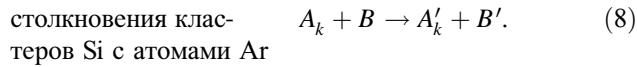
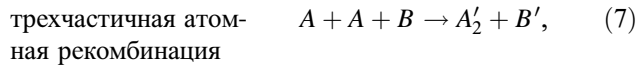
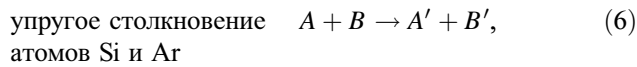
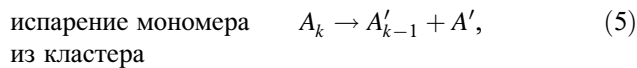
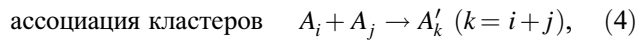
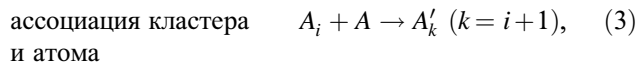
### Математическая модель и постановка задачи

Для моделирования течения конденсирующегося пара использован метод ПСМ в версии Берда [7]. В программе расчета реализована схема столкновений без временного счетчика (NTC-схема). Область моделирования представляет собой пространство между испаряющейся поверхностью и внешней границей, отстоящей на достаточно большом расстоянии  $L$  от поверхности сферы ( $L = R_\infty - R_w$ ,  $R_w$  — радиус сферы,  $R_\infty$  — радиус внешней границы).

Начальные и граничные условия формулируются следующим образом. В начальный момент времени ( $t = 0$ ) область моделирования ( $r > R_w$ ) заполнена фоновым газом с концентрацией  $n_{20}$  и температурой  $T_{20}$ , частицы пара в ней отсутствуют. При  $t = 0$  с испаряющейся поверхности ( $r = R_w$ ) начинается истечение газа. Для описания испарения используется закон Герца–Кнудсена. Для определения давления  $p_s(T_w)$  используется уравнение Клапейрона–Клаузиуса. Предполагается, что функция распределения по скоростям для испаряющихся с поверхности частиц при  $t > 0$  постоянна во времени и является полумаксвелловской [4].

Модель кластеризации предполагает, что все частицы являются нейтральными. Кластеры образуются в результате столкновений частиц. В модели учитываются следующие процессы:





Здесь индекс ' относится к частицам после столкновения,  $A$  — частица Si,  $B$  — атом Ar.

Для описания столкновений частиц используется модель твердых шаров. Кластер  $A_k$  характеризуется числом атомов  $k$ , массой  $m_k$ , радиусом  $r_k$ , поступательной скоростью  $v_k$ , внутренней энергией  $E_{int,k}$  и энергией связи  $E_b(k)$ . Радиус кластера определяется в соответствии с моделью жидкой сферической капли [4].

В рассматриваемой модели кластеры обладают полностью возбужденными вращательными и колебательными степенями свободы. Внутренняя энергия кластера  $A_k$  представляется в виде

$$E_{int,k} = E_{r,k} + E_{v,k}, \quad (9)$$

$$E_{r,k} = \frac{\xi_r}{2} k_B T_{r,k}, \quad E_{v,k} = \xi_v k_B T_{v,k}. \quad (10)$$

Здесь  $E_{r,k}$  и  $E_{v,k}$  — энергии вращательных и колебательных степеней свободы,  $\xi_r$  и  $\xi_v$  — числа вращательных и колебательных степеней свободы,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T_{r,k}$  и  $T_{v,k}$  — вращательная и колебательная температуры кластера. Для димера  $\xi_r = 2$  и  $\xi_v = 1$ , для других кластеров  $\xi_r = 3$  и  $\xi_v = 3k - 6$ . Предполагается, что  $T_{r,k} = T_{v,k} = T_{int,k}$ ,  $T_{int,k}$  — внутренняя температура кластера  $A_k$ . Описание моделей процессов (1)–(8) и сопровождающего их энергообмена дано в работе [4].

Для определения энергии связи  $E_b(k)$  были использованы данные [8], аппроксимированные формулой

$$E_b(k)/k = 4.5 - 12.384 \exp(-k^{2/3}) \text{ eV}. \quad (11)$$

Для анализа и представления результатов моделирования использованы безразмерные параметры

$$\frac{n}{n_s}, \quad \frac{u}{(2R T_w)^{1/2}} = \beta u, \quad \frac{T}{T_w}, \quad c_k = \frac{n_k}{\sum_{k=1}^{\infty} k n_k}, \quad \tau = \frac{t}{t_0}. \quad (12)$$

Здесь  $n_s$  — концентрация равновесного пара кремния при  $T = T_w$ ,  $u$  — средняя скорость потока,  $R$  — газовая постоянная,  $\beta$  — величина, обратно пропорциональная наиболее вероятной скорости частиц пара,  $c_k$  — объемная доля кластера  $k$ ,  $t_0 = R_w / \sqrt{2R T_w} = \beta R_w$  — характерное „газодинамическое“ время.

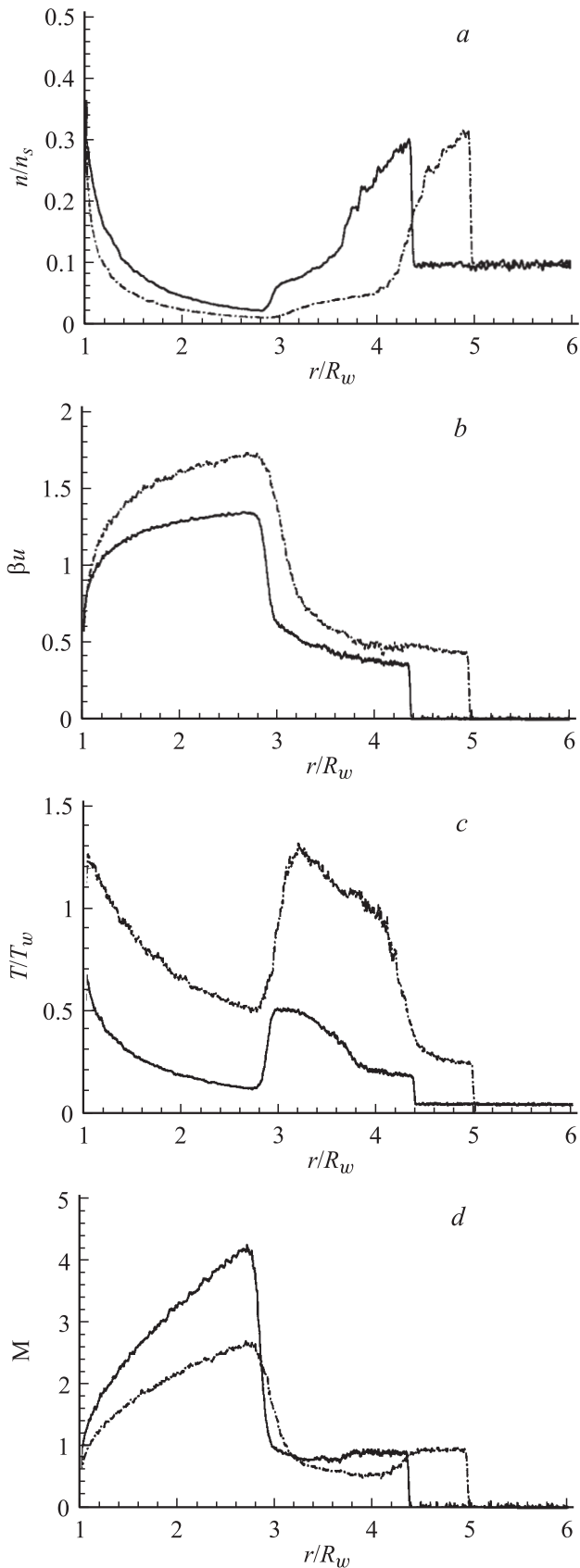
Для конкретных веществ (в данном случае Si и Ar) исследуемое течение (поле относительных параметров) при заданной начальной функции распределения по скоростям и заданных скоростях реакций образования и распада кластеров однозначно определяется следующими параметрами: числом Кнудсена  $Kn = \frac{\lambda_s}{R_w}$  ( $\lambda_s$  — длина свободного пробега атомов кремния, определенная по равновесной концентрации пара  $n_s$ ); безразмерным временем  $\tau = t / (\beta R_w)$ ; отношением концентраций пара и фонового газа  $n_s / n_{20}$ ; отношением температур  $T_w / T_{20}$ .

## Результаты моделирования и их анализ

Рассмотрим сначала газодинамическую структуру и параметры течения. На рис. 1 представлены профили концентрации  $n/n_s$  (a), скорости  $\beta u$  (b), температуры  $T/T_w$  (c) и числа Маха  $M$  (d) смеси Si и Ar при  $Kn = 0.001$ ,  $n_{20}/n_s = 0.1$  и  $\tau = 5$  для вариантов расчета с учетом конденсации (штрихпунктир) и без конденсации (сплошные линии). На рис. 2 приведены профили концентраций пара Si, Ar и смеси для тех же условий.

Основные закономерности истечения газа в затопленное пространство от ВВИ известны достаточно хорошо [9,10]. Газодинамическая структура течения в каждый момент времени определяется мгновенными положениями трех характерных газодинамических разрывов (рис. 3): первичной (головной) ударной волны  $C_1$ , распространяющейся во внешнем газе; контактной поверхности  $K$ , разделяющей пар и внешний газ, и вторичной ударной волны  $C_2$ , формирующейся в процессе истечения пара. Истекающий пар играет роль сферического поршня. В рамках нашей модели контактная поверхность  $K$  представляет собой слой смешения пара и внешнего газа. В качестве условного ее положения примем значение радиуса  $r_k$ , где концентрации кремния и аргона равны (рис. 2). Указанные три разрыва разделяют четыре области течения: область сверхзвукового свободного расширения пара I, сжатый слой пара II, сжатый слой аргона III и область невозмущенного внешнего газа IV (рис. 2). С течением времени радиус контактной поверхности  $r_k$  увеличивается. При этом масса аргона, вытесняемого паром и приводимого им в движение, возрастает. Поток импульса от источника остается постоянным. Поэтому с течением времени движение внешнего газа в области III замедляется, а ударная волна  $C_1$  становится более слабой. В области I газодинамические параметры изменяются, как при истечении пара в вакуум от сферического источника [10]. Здесь плотность, температура и давление падают, а скорость растет. Область I ограничена скачком уплотнения  $C_2$ , на котором сверхзвуковой поток пара превращается в дозвуковой. При переходе через скачок  $C_2$  плотность, температура и давление возрастают, а скорость уменьшается.

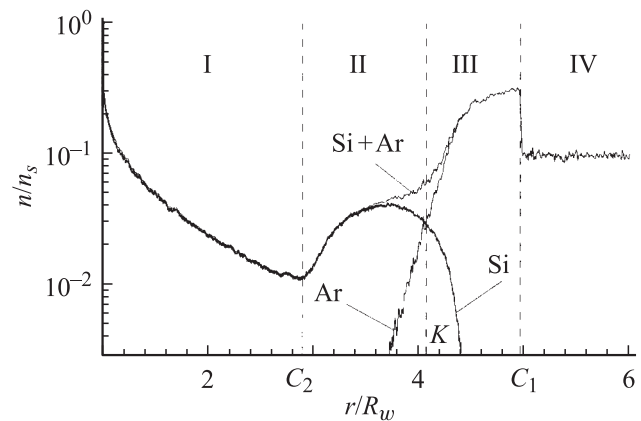
На рис. 3 представлены траектории движения ударных волн  $C_1$ ,  $C_2$  и контактной поверхности  $K$  при  $Kn = 0.001$ ,



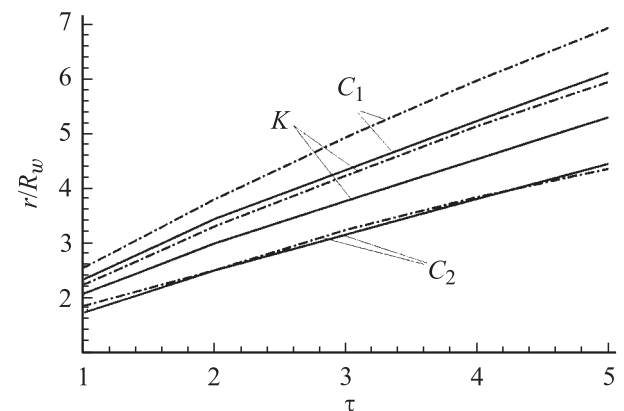
**Рис. 1.** Профили концентрации  $n/n_s$  (a), скорости  $\beta u$  (b) и температуры  $T/T_w$  (c) смеси Si и Ar для  $\text{Kn} = 0.001$ ,  $n_{20}/n_s = 0.1$  при  $\tau = 5$ : при наличии конденсации в потоке (штрихпунктир) и без конденсации (сплошные линии).

$n_{20}/n_s = 0.01$  для вариантов расчета с учетом (штрихпунктир) и без учета (сплошные линии) конденсации. С течением времени разрывы  $C_1$  и  $K$  монотонно удаляются от источника с уменьшающейся скоростью, а ударная волна  $C_2$  через некоторое время достигает своего стационарного положения. Это положение зависит от величины  $n_{20}/n_s$ . Уменьшение  $n_{20}/n_s$  приводит к росту предельного (стационарного) расстояния вторичной ударной волны  $C_2$  от источника.

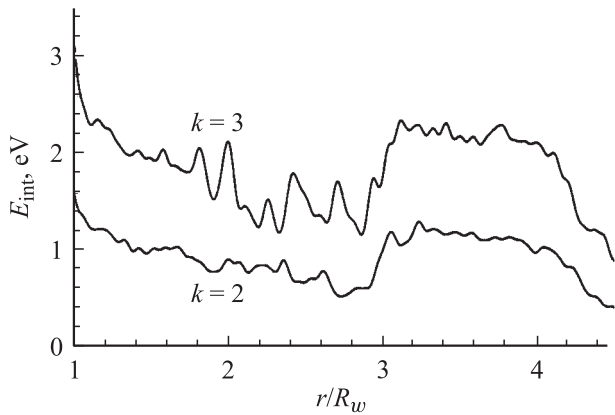
Данные, представленные на рис. 1 и 3, показывают, что конденсация пара при  $\text{Kn} = 0.001$  оказывает в целом сильное влияние на структуру и параметры течения. Конденсация относительно слабо влияет на размер области свободного расширения I, но заметно увеличивает размер сжатого слоя II. В результате общий размер течения возрастает. В области I конденсация и сопровождающее ее тепловыделение приводят к повышению температуры (рис. 1, c) и уменьшению концентрации



**Рис. 2.** Профили концентраций  $n/n_s$  смеси и отдельных компонент для  $\text{Kn} = 0.001$ ,  $n_{20}/n_s = 0.1$ ,  $\tau = 5$  при наличии конденсации в потоке.



**Рис. 3.** Траектории движения характерных поверхностей (первичной волны  $C_1$ , контактной поверхности  $K$  и вторичной волны  $C_2$ ) для  $\text{Kn} = 0.001$ ,  $n_{20}/n_s = 0.01$  при наличии конденсации в потоке (штрихпунктир), без конденсации (сплошные линии).



**Рис. 4.** Внутренние энергии кластеров  $k = 2$  и  $3$  для  $\text{Kn} = 0.001$ ,  $n_{20}/n_s = 0.1$  при  $\tau = 5$ .

смеси (рис. 1, *a*). Давление смеси при этом увеличивается, поэтому скорость разлета пара возрастает (рис. 1, *b*). Конденсация пара с образованием малых кластеров начинается непосредственно у поверхности источника, где плотность пара максимальна. При  $\text{Kn} = 0.001$  максимум температуры при  $\tau$  больше единицы достигается в точке  $r/R_w \cong 1.1$  и равен  $T \cong 1.25T_w$  (на рис. 1, *c* этот рост  $T$  неразличим ввиду крупности масштаба графика).

Сильный нагрев пара при конденсации приводит к значительному уменьшению чисел Маха в области I. Перед ударной волной  $C_2$  число Маха равно примерно 2.5 (в случае отсутствия конденсации число  $M \cong 4.2$ ). Такое сильное уменьшение числа  $M$  перед ударной волной  $C_2$  приводит к соответствующему снижению значения сжатия и нагрева пара на этой волне. Суммарное влияние конденсации на параметры в области II сводится к значительному уменьшению концентрации и росту температуры.

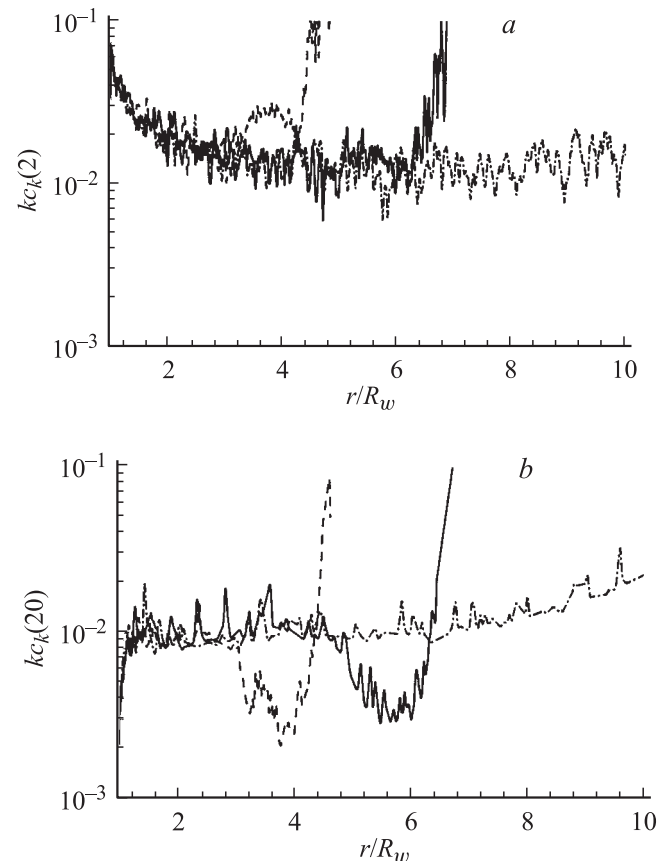
Рассмотрим теперь особенности изменения параметров отдельных компонент смеси (атомов и кластеров). На рис. 4 показано изменение внутренней энергии кластеров  $k = 2$  и  $3$  в потоке при  $\tau = 5$ ,  $\text{Kn} = 0.001$  и  $n_{20}/n_s = 0.1$ . В прилегающей к поверхности источника области свободного расширения I ( $r \leq 3R_w$ )  $E_{\text{int}}$  уменьшается, влияние окружающего газа на величину  $E_{\text{int}}$  отсутствует. Внутренняя энергия кластеров резко возрастает во вторичной ударной волне ( $r/R_w \cong 3$ ), а затем медленно убывает в сжатом слое пара ( $r/R_w \cong 3-4$ ). Далее вниз по потоку расположен сжатый слой внешнего газа III; температура в нем выше, чем в невозмущенном аргоне, но значительно ниже, чем в облаке кремния. Столкновения с относительно холодными частицами внешнего газа приводят к быстрому падению внутренней энергии кластеров.

Сравнение распределений  $kc_k(r/R_w)$  ( $k = 2$  и  $20$ ) для различных значений плотности внешнего газа (рис. 5) показывает, что в области свободного расширения облака кремния распределения массовых долей всех кластеров, как и иные параметры пара, не зависят от

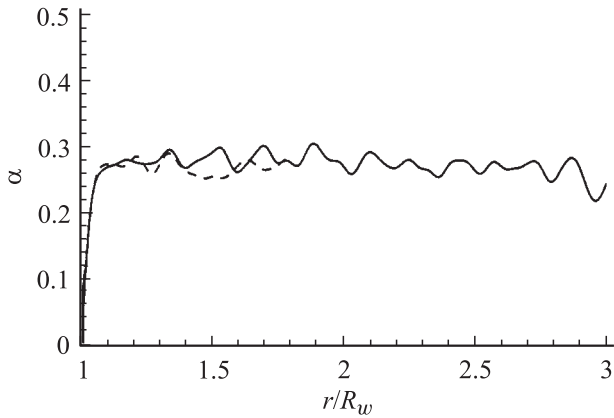
параметра  $n_{20}/n_s$  и аналогичны случаю истечения в вакуум. Качественно вид зависимостей  $kc_k(r/R_w)$  для всех кластеров одинаков. Как малые ( $k = 2, 3$ ), так и более крупные кластеры образуются вблизи поверхности источника в плотной части области свободного расширения. После достижения максимума (на рис. 5 его не видно ввиду крупного масштаба) значения  $kc_k$  в области свободного расширения монотонно уменьшаются для кластеров  $k = 2-10$ .

В области II, содержащей основную массу испаряемого вещества, происходит сжатие и нагрев пара, а также изменение внутренней энергии кластеров. Это оказывает заметное влияние на поведение массовых долей кластеров, причем характер изменения  $kc_k$  для мелких и крупных кластеров существенно различен. Здесь происходит конкуренция процессов слипания, интенсивность которых возрастает в связи с увеличением плотности кремния, и испарения кластеров (скорость испарения существенно возрастает из-за скачкообразного роста внутренней температуры кластеров в области II (рис. 4)). В результате массовая доля для более крупных кластеров уменьшается (рис. 5, *b*), а для малых — увеличивается (рис. 5, *a*).

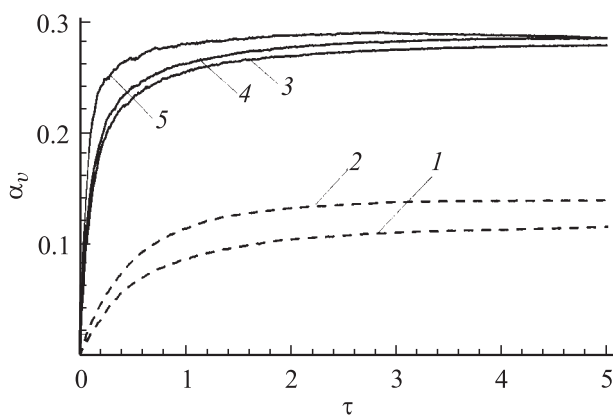
В области III находится, главным образом, аргон в сжатом состоянии, температура его значительно мень-



**Рис. 5.** Профили массовой доли  $kc_k(r/R_w)$  для кластеров  $k = 2$  (*a*) и  $20$  (*b*) для  $\text{Kn} = 0.001$ ,  $\tau = 5$ ;  $n_{20}/n_s = 0.1$  (пунктир);  $0.01$  (сплошные линии);  $0$  (штрихпунктир).



**Рис. 6.** Зависимости  $\alpha = \alpha(r/R_w)$  для  $Kn = 0.001$ ,  $n_{20}/n_s = 0.1$  при  $\tau = 1$  (пунктир) и 5 (сплошные линии).



**Рис. 7.** Зависимости от времени  $\tau$  суммарной массовой доли кластеров  $\alpha_v$ : 1 —  $Kn = 0.01$ ,  $n_{20}/n_s = 0$ ; 2 — 0.01, 0.1; 3 — 0.001, 0; 4 — 0.001, 0.01; 5 — 0.001, 0.1.

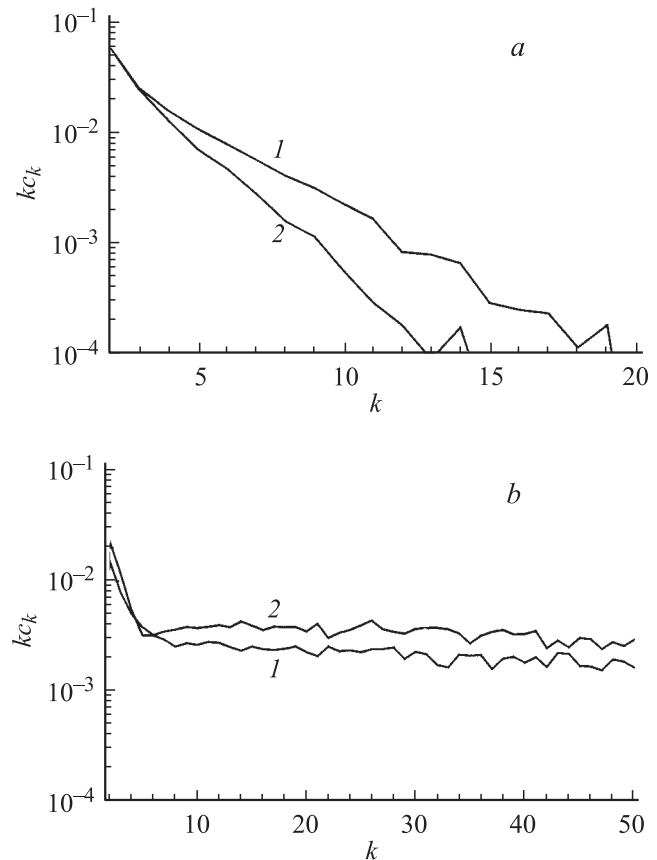
ше, а концентрация значительно выше температуры и концентрации пара кремния в области II. В область III проникает лишь малая доля атомов и кластеров кремния. При этом с удалением от контактного разрыва  $K$  вниз по течению состав пара кремния быстро изменяется: доля атомов уменьшается, а доля кластеров увеличивается. В результате наблюдается увеличение массовой доли кластеров (рис. 5). Оно не является следствием конденсации, столкновения частиц кремния здесь отсутствуют ввиду малой концентрации пара кремния в этой зоне течения.

Пространственно-временная эволюция процесса конденсации в целом иллюстрируется данными, представленными на рис. 6 и 7. На рис. 6 представлено изменение массовой доли кластеров (или степени конденсации)  $\alpha = \sum_{k=2} kc_k$  для  $Kn = 0.001$  вдоль радиуса источника при  $\tau = 1$  и 5. Процесс конденсации протекает в достаточно узкой области течения, прилегающей к поверхности источника, где плотность пара наибольшая. При  $\tau > 1$

увеличение размеров облака пара не приводит к существенному увеличению  $\alpha$ .

На рис. 7 представлено изменение во времени суммарной (по всему объему облака пара) массовой доли кластеров  $\alpha_v$  при  $Kn = 0.01$  и 0.001 и различных плотностях внешнего газа. В рассмотренных условиях присутствие внешнего газа оказывает незначительное влияние на суммарную степень конденсации пара, поскольку процесс конденсации протекает в основном в пределах области свободного расширения пара и завершается к моменту времени  $\tau = 1-2$  в результате установления стационарного режима течения в плотной зоне потока, прилегающей к источнику. Величина суммарной степени конденсации после „замораживания“ состава пара при  $Kn = 0.001$  примерно в два раза превышает значение  $\alpha_v$  при  $Kn = 0.01$ .

Распределение массовой доли кластеров по размерам  $kc_k(k)$ , осредненное по объему облака, для момента времени  $\tau = 5$  при  $Kn = 0.01$  и 0.001 приведено на рис. 8 для двух значений отношения  $n_{20}/n_s = 0$  и 0.1. При  $Kn = 0.01$  (рис. 8, а) размер получаемых кластеров достаточно мал, массовая доля кластеров быстро убывает с ростом  $k$ . Величину  $kc_k$ , превышающую 0.001, имеют кластеры с  $k$ , меньшим 10–12. Наличие окружающего газа практически не влияет на массовую долю димеров и тримеров, но приводит к увеличению значения  $kc_k$



**Рис. 8.** Распределения  $kc_k(k)$  при  $\tau = 5$  для  $Kn = 0.01$  (а) и 0.001 (б): 1 —  $n_{20}/n_s = 0.1$ ; 2 — 0.

для кластеров с  $k \geq 4$ . Для случая  $\text{Kn} = 0.001$  вид распределения  $kc_k(k)$  существенно иной. Массовая доля димеров и тримеров остается наибольшей, для кластеров с  $k > 4$  распределение в диапазоне  $k = 4-50$  близко к равномерному. Влияние параметра  $n_{20}/n_s$  на распределение  $kc_k(k)$  незначительно. При меньших значениях числа  $\text{Kn}$  следует ожидать эволюции распределения  $kc_k(k)$  к зависимости с максимумом при некотором значении  $k_m \gg 1$ .

Число  $\text{Kn}$ , являющееся в рассматриваемых условиях основным критерием подобия, характеризующим ход конденсации пара, можно представить в виде

$$\text{Kn} = \frac{\lambda_s}{R_w} = \frac{1}{\sqrt{2}n_s\sigma_1 R_w} = \frac{k_B T_w}{\sqrt{2}\sigma_1} \frac{1}{p_s R_w}, \quad (13)$$

где  $p_s$  — давление равновесного пара кремния на поверхности источника при  $T = T_w$ ,  $\sigma_1$  — сечение столкновения атом-атом. Соотношение (13) показывает, что число  $\text{Kn}$  при  $T_w = \text{const}$  определяется значением  $p_s R_w$ . Расчеты (рис. 7) свидетельствуют о том, что суммарная массовая доля кластеров  $\alpha$  пропорциональна  $\text{Kn}^{-s}$ , где  $s < 1$  ( $s \cong 0.3$  в диапазоне чисел  $\text{Kn} = 0.01-0.001$ ).

Рассмотрим теперь значение полученных результатов для анализа, оценок и моделирования процесса образования кластеров при ИЛА частиц аэрозоля ( $R_w = 10^{-7}-10^{-5}$  м). Представленные результаты расчетов дают общее представление об основных закономерностях эволюции структуры и параметров течения около малой частицы при ее испарении под действием лазерного излучения, а также об основных закономерностях процессов образования кластеров в таком течении. Исследованная модель внезапно включенного сферического источника приближенно моделирует разлет пара в вакуум или газ от испаряющейся частицы только на начальной стадии интенсивного испарения. Разлет образовавшегося облака пара от одиночной частицы после завершения ее испарения описывается иной моделью, учитывающей конечную длительность лазерного импульса. В более детальной постановке необходимо учитывать изменение размеров частицы, эволюцию ее теплового состояния и временной профиль интенсивности лазерного излучения. В рассмотренной здесь модели разлета конденсирующегося пара в окружающий газ влияние внешнего газа на ход процесса конденсации, как показали расчеты, является малым. Это, однако, не означает, что внешний газ не влияет на ход конденсации при быстром испарении малых частиц. Существенное влияние окружающего газа на процесс конденсации возможно (и проявляется при достаточно высокой плотности внешнего газа) на последующей изобарической (диффузионной) стадии расширения пара в газ [3].

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

## Список литературы

- [1] *Смирнов Б.М.* // УФН. 1997. Т. 167. № 11. С. 1169–1200.
- [2] *Смирнов Б.М.* // УФН. 2003. Т. 173. № 6. С. 609–648.
- [3] *Lukyanov G.A., Khang Y., Leshchev D.V. et al.* // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. 2006. Vol. 14. N 2/3. P. 507–512.
- [4] *Лукьянов Г.А., Симакова О.И., Быков Н.Ю.* // ЖТФ. (часть I этой статьи).
- [5] *Быков Н.Ю., Лукьянов Г.А.* // Теплофизика и аэромеханика. 2003. Т. 10. № 3. С. 401–410.
- [6] *Bulgakov A.V., Bulgakova N.M.* // J. Phys. D. Appl. Phys. 1998. Vol. 31. P. 693–703.
- [7] *Bird G.A.* Molecular gas dynamic and direct simulation of gas flows. Oxford: Clarendon Press, 1994. 456 p.
- [8] *Bei Liu, Zhong-Yi Lu, Bicaï Pan et al.* // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 109. N 21. P. 9401–9409.
- [9] *Чекмарев С.Ф.* Импульсные течения газа в сверхзвуковых соплах и струях. Новосибирск: ИТФ СО РАН, 1989. 342 с.
- [10] *Дулов В.Г., Лукьянов Г.А.* Газодинамика процессов истечения. Новосибирск: Наука, 1984. 234 с.