

# Formation of Nanoscale Clusters in a Rarefied Jet of a Mixture of Inert Gas and Metal Vapor

Nikolay Yu. Bykov<sup>1</sup>, Stanislav A. Fyodorov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 195251, Saint-Petersburg, Russia

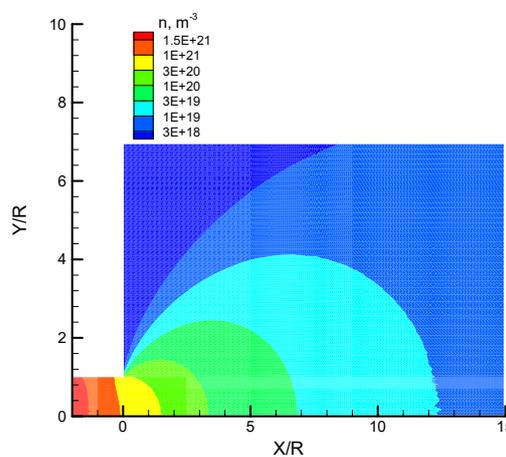
<sup>2</sup> Novosibirsk State University, 630090, Novosibirsk, Russia

Stanislav.Fyodorov@ya.ru

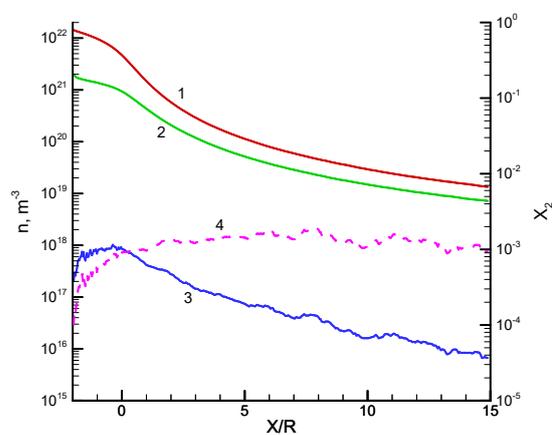
## Abstract

A direct simulation Monte Carlo method was used to study the outflow of a mixture of helium and silver atoms into a vacuum. The applied aspect of the study is related to the development of technologies for vacuum gas-jet deposition of nanostructured metal films. A simplified geometry of the problem is considered, taking into account the outlet crucible channel and the expansion region of the jet. A model of cluster formation in the mixture of silver vapor and inert gas is developed. The obtained results demonstrate the possibility of the formation of dimers and trimers of silver in a rarefied mixture jet outflowing in transient in terms of the Knudsen number regime. It is shown that the velocities and temperatures of small clusters are close to the velocities and temperatures of silver atoms.

Keywords: silver clusters, cluster formation in gas, gas mixture dynamics, outflow into vacuum, the direct simulation Monte Carlo.



Density of silver atoms



Axial variation of density (1–3), fraction of silver dimers (4). (1) helium, (2) silver atoms, (3) silver dimers

УДК 519.633:533.5

# Формирование субнаноразмерных кластеров в разреженной струе смеси инертного газа и паров металла

Н. Ю. Быков<sup>1</sup>, С. А. Фёдоров<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-петербургский политехнический университет Петра Великого, Россия, Санкт-Петербург, 195251

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, Россия, Новосибирск, 630090  
stanislav.fyodorov@ya.ru

## Аннотация

Методом прямого статистического моделирования выполнено исследование истечения в вакуум смеси гелия и паров серебра. Прикладной аспект исследования связан с разработкой технологий вакуумного газоструйного осаждения наноструктурных пленок благородных металлов. Рассмотрена упрощенная геометрия задачи, учитывающая движение смеси в выходном канале тигля и области вакуумной камеры. Развита модель формирования малых кластеров в парах серебра, истекающих совместно с инертным газом. Полученные результаты демонстрируют возможность формирования димеров и тримеров серебра в разреженной струе, режим истечения которой является переходным по числу Кнудсена. Показано, что скорости и температуры малых кластеров близки к скоростям и температурам атомов серебра.

Ключевые слова: кластеры серебра, формирование кластеров в газовой фазе, газовая смесь, истечение в вакуум, прямое статистическое моделирование Монте-Карло.

## 1. Введение

В настоящее время наночастицы и наноструктурные пленки металлов играют ключевую роль в развитии современной электроники, фотоники и биомедицины. Металлические кластеры востребованы для нанокатализа, производства сенсорных покрытий, лечения рака и диабета, в качестве антибактериальных присадок и пр. [1, 2].

Перспективным методом синтеза наноструктурных пленок является вакуумное газоструйное осаждение (ВГСО) [3, 4]. Метод предполагает нагрев и испарение металла внутри тигля, смешение атомов металла с инертным газом-носителем в объеме тигля, расширение горячей парогазовой смеси в виде сверхзвуковой струи в вакуум или разреженную газовую среду, осаждение частиц металла на поверхности подложки и последующий рост кластеров на подложке. Режим истечения смеси из тигля обычно является переходным по числу Кнудсена. В объеме струи формируются субнаноразмерные кластеры (димеры, тримеры), сборка кластеров наноразмерного диапазона происходит уже на поверхности подложки.

Для развития метода ВГСО необходимо изучение влияния расхода несущего газа, температуры расплава металла в источнике, геометрии источника на параметры сверхзвуковой струи газовой смеси. Важным представляется и определение параметров малых кластеров, которые образуются непосредственно в струе. Их наличие существенно образом влияет на скорость роста наноструктурной пленки на подложке [3, 4]. Таким образом, требуется разработка адекватного инструмента исследования разреженных течений газовой смеси с учетом процессов образования и роста кластеров.

Оценка среднего размера наблюдаемых в струе кластеров возможна базе полуэмпирической теории Хагены [5]. Однако для малых давлений торможения в источнике теория предсказывает отсутствие кластеров в струе. Построение математической модели процессов конденсации в соплах и струях возможно с использованием уравнений Эйлера или Навье-Стокса, дополненных моментными уравнениями для описания фазового перехода [6, 7]. Предполагается, что процесс конденсации состоит из этапа формирования критических зародышей (этап нуклеации) и этапа их дальнейшего роста. Скорость процесса нуклеации определяется согласно классической теории нуклеации (КТН). КТН имеет ряд известных недостатков, в том числе является стационарной, предсказывает размер критического зародыша меньше единицы для больших степеней пересыщения и пр. Поэтому на этапе расчета процесса нуклеации возможно использование более развитых моделей, основанных на квазихимическом подходе [8–11]. При моделировании процесса нуклеации, как правило, используется предположение о механическом и термодинамическом равновесии между кластерами и паром.

В настоящей работе рассматриваются разреженные неравновесные течения, для которых с одной стороны необходимо применение специальных методов расчета, основанных на решении уравнения Больцмана, например, таких как метод прямого статистического моделирования (ПСМ) Монте-Карло [12, 13]. С другой стороны, использование КТН, для описания процессов формирования и роста кластеров в разреженных течениях не является корректным [14]. Кинетический подход, описывающий процесс кластерообразования в рамках ПСМ, в общем случае, должен оперировать не с макроскопическими температурозависимыми константами скоростей реакций, а с микроскопическими вероятностями протекания реакции при столкновении/распаде индивидуальных частиц. Простейшие кинетические модели кластерообразования для метода ПСМ разработаны в [15, 16]. Более развитая модель, описывающая всю цепочку прямых и обратных реакций формирования/распада кластеров, микроскопические вероятности которых определяются с использованием модели полной энергии столкновения Берда (total collision energy model), представлена в [17, 18]. Результаты расчетов течений однокомпонентных газов (пары воды и меди) на базе данной модели показали хорошее совпадение с имеющимися экспериментальными данными [17, 19]. В настоящей работе продолжено развитие указанной кинетической модели формирования кластеров для случая газовой смеси – паров серебра и инертного газа.

В данной работе представлены результаты теоретического исследования процесса истечения атомов серебра с легким газом-носителем (гелием) в вакуум из источника упрощенной геометрии. Основными целями работы являются развитие модели формирования кластеров в разреженном течении смеси паров серебра и инертного газа, проведение серии расчетов истечения смеси из цилиндрического канала в вакуум и оценка возможности формирования малых кластеров серебра в струе для условий, приближенных к экспериментальным [4], а также получение данных о газодинамических параметрах кластеров серебра, атомов серебра и инертного газа.

## 2. Модель течения

### 2.1. Постановка задачи

С учетом сложности реальной геометрии тигля и системы подачи гелия в настоящей работе рассматривается упрощенная постановка. Истечение разреженной смеси паров серебра и атомов гелия в вакуум происходит из короткого цилиндрического канала радиуса  $R$  (рис. 1). Длина канала  $L = 2R$ . На входе в канал (граница 1) распределение вбрасываемых атомов по скоростям соответствует функции Максвелла

$$f_{b,i} = n_{b,i} \left( \frac{m_i}{2\pi k T_b} \right)^{3/2} \exp \left( - \frac{m_i \{v_i - u_{b,i}\}^2}{2k T_b} \right), \quad (1)$$

где  $m_i, v_i$  – масса и скорость атома  $i$ -го компонента смеси (далее Ag – атомы серебра, He – атомы гелия);  $n_{b,i}, u_{b,i}, T_b$  – концентрация, среднемассовая скорость и температура компонента. Скорость на входной границе 1 предполагается существенно дозвуковой ( $M \ll 1$ ), скоростное отношение полагается равным  $S_{b,i} = u_{b,i} / (2RT_b)^{1/2} = 0.05$ . Температура  $T_b$  полагается равной температуре тигля  $T_0 = 1400$  К, характерной для реальных условий напыления [4]. Концентрации атомов на входной границе подбираются таким образом, чтобы (а) расход для атомов гелия через канал совпадал с характерным для условий синтеза наноструктурных пленок расходом  $Q_{\text{He}} = 100$  scsm [4], (б) поток атомов металла через входную границу 1 совпадал с заданным потоком  $Q_{\text{Ag}}$ . Рассмотрено два варианта задания  $Q_{\text{Ag}}$ : поток равен равновесному потоку атомов металла  $F_{eq}^+$  через площадь поперечного сечения канала  $Q_{\text{Ag},1} = F_{eq}^+ \pi R^2$  (вариант (1)) и  $Q_{\text{Ag},2} = 10Q_{\text{Ag},1}$  (вариант (2)). Равновесный поток атомов металла определяется как

$$F_{eq}^+ = \frac{p_s(T_0)}{(2\pi m_{\text{Ag}} k T_0)^{1/2}}, \quad (2)$$

где  $p_s(T_0)$  – давление насыщения паров серебра при температуре  $T_0$ . Расход паров серебра зависит от мольной доли гелия и температуры тигля и данные варианты задания  $Q_{\text{Ag}}$  можно приближенно рассматривать как минимальное и максимальное возможные значения расхода паров серебра [20].

От стенок канала 2 и внешней стенки 3 атомы отражаются диффузно с полной аккомодацией энергии и температурой равной  $T_0$ . Условия на внешних границах области 4 и 5 соответствуют сверхзвуковому течению. Частицы, достигающие внешних границ, исключаются из расчета.

Для варианта (1) исходная мольная доля серебра составляет  $X_{b,\text{Ag}} \cong 0.025$ , для варианта (2) –  $X_{b,\text{Ag}} \cong 0.2$ . Число Кнудсена для смеси  $\text{Kn}_{\text{mix}} = \lambda_{\text{mix}} / R$  ( $\lambda_{\text{mix}}$  – длина свободного пробега атомов в смеси) для варианта (1) равно 0.1, для варианта (2) – равно 0.07. Число Кнудсена для случая истечения чистого пара серебра при той же плотности  $n_{b,\text{Ag}}$  для варианта (1) равно  $\text{Kn}_{\text{Ag,pure}} = 2.3$  и для варианта (2) – равно 0.23.

Для расчета использован метод прямого статистического моделирования ПСМ в версии Грэма Берда [12, 13]. Параметры модели столкновений частиц и описание модели образования кластеров приведены в следующем разделе.

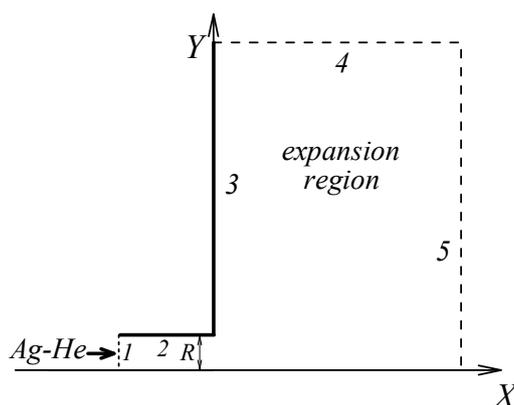
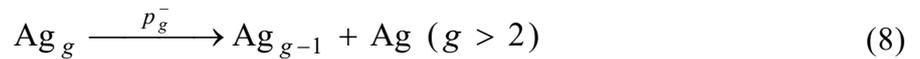
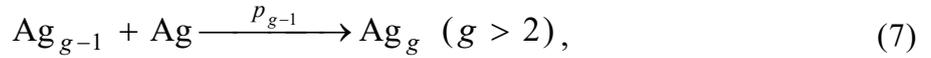
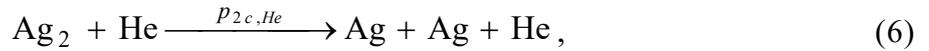
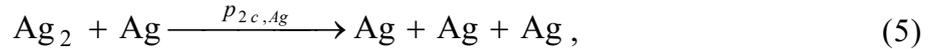
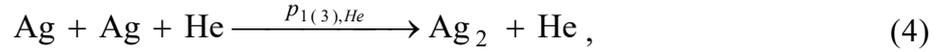


Рис. 1. Схема вычислительной области

## 2.2. Модель кластерообразования

В модели процесса образования кластеров учитывались следующие реакции:





Здесь  $g$  – размер кластера;  $p_{1(3),\text{Ag}}, p_{1(3),\text{He}}, p_{2c,\text{Ag}}, p_{2c,\text{He}}, p_{g-1}, p_g^-$  – микроскопические вероятности протекания реакций формирования димера серебра при тройном столкновении атомов серебра (макроскопическая скорость реакции  $K_{1(3),\text{Ag}}$ ) или при столкновении двух атомов серебра и атома гелия (скорость реакции  $K_{1(3),\text{He}}$ ), распада димера при столкновении с атомом серебра или гелия (скорости реакций  $K_{2c,\text{Ag}}$  и  $K_{2c,\text{He}}$ ), ассоциации мономера и кластера при их парном столкновении (скорость реакции  $K_{g-1}$ ) и мономолекулярного распада кластера (скорость реакции  $K_g^-$ ). Вероятности  $p$  определены с использованием модели полной энергии столкновения Грэма Берда (Total Collision Energy (TCE)) [12, 17, 18] по известным температурным зависимостям макроскопических констант.

Предполагается, что константу равновесия процесса димеризации можно представить в виде выражения Аррениуса

$$K_{C,2} = \frac{K_{2c,\text{Ag}}^-}{K_{1(3),\text{Ag}}} = \frac{K_{2c,\text{He}}^-}{K_{1(3),\text{He}}} = CT^\alpha \exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{kT}\right) \quad (9)$$

Здесь  $\varepsilon_2 = 1.65$  эВ – энергия диссоциации димера серебра [21]. Для описания процессов ассоциации и распада крупных кластеров значения параметров  $C$  и  $\alpha$  могут быть получены на основе зависимости давления насыщенных паров от температуры. В [22] предлагается использовать такой подход и для определения параметров (9). Согласно [21] концентрация насыщенного пара серебра над плоской поверхностью может быть представлена как  $n_S = CT^\alpha \exp[-\varepsilon_S/(kT)]$ , с параметрами  $C = 3.9 \times 10^{30} \text{ м}^{-3}$ ,  $\alpha = 0$ ,  $\varepsilon_S = 2.77$  эВ.

Скорость прямой реакции образования димера может быть представлена в виде

$$K_{1(3)} = AT^b \quad (10)$$

Согласно упрощенной модели столкновений твердых сфер [23, 24]  $b = 0.5$ ,  $A = H \cdot 0.85 \times 10^{-45} \text{ м}^6 \text{ К}^{-0.5} \text{ с}^{-1}$  для столкновений Ag-Ag-Ag и  $A = H \cdot 3.1 \times 10^{-45} \text{ м}^6 \text{ К}^{-0.5} \text{ с}^{-1}$  для столкновений Ag-Ag-He. Предполагается, что процесс образования димера происходит в два этапа: (i) образование квазимолекулы при парном столкновении мономеров и (ii) стабилизация квазимолекулы при столкновении с третьим телом. Параметр  $H$  является дополнительным параметром, характеризующим время жизни квазимолекулы. Для случая столкновения мономеров как твердых сфер время жизни квазимолекулы равно времени непосредственного сближения двух сталкивающихся мономеров  $H = H_S = 1/\sqrt{\pi}$  [24]. Значение  $H > H_S$  в рассматриваемой модели соответствует взаимному орбитированию мономеров при столкновении и увеличению времени жизни квазимолекулы. Данная модель в дальнейшем будет упоминаться как SM-модель.

В [25] предложен метод оценки параметров  $A$  и  $b$  для модели Бункера [26]. Согласно [25] и с использованием параметров потенциала Леннарда – Джонса для столкновений Ag-Ag и Ag-He [27, 28] соответствующие значения могут быть определены как:  $b = -0.33$ ,  $A = 1.58 \times 10^{-42} \text{ м}^6 \text{ К}^{0.33} \text{ с}^{-1}$  для столкновений Ag-Ag-Ag и  $A = 0.41 \times 10^{-42} \text{ Т}^{-0.33} \text{ м}^6 \text{ К}^{0.33} \text{ с}^{-1}$  для столкновений Ag-Ag-He. Данная модель в дальнейшем будет упоминаться как VM-модель.

Знание вида и параметров константы равновесия совместно с параметрами скорости прямой реакции необходимо для определения параметров константы скорости обратной реакции согласно принципу детального баланса. В свою очередь, знание вида и параметров скоростей прямых и обратных реакций необходимо для расчета микроскопических вероятностей в рамках ТСЕ-модели.

Параметры скоростей реакций (7) и (8) и особенности моделирования указанных реакций соответствуют [17, 18]. Столкновения между мономерами и мономерами и кластерами описываются моделью твердых сфер (hard spheres (HS)). Диаметр атома серебра  $d_{1,Ag} = 2.9 \times 10^{-10}$  м [29]. Диаметр кластера серебра размера  $g$ :  $d_g = 2(r_w g^{1/3} + d_a/2)$ , где  $r_w = 1.66 \times 10^{-10}$  м [30] и  $d_a = 2.53 \times 10^{-10}$  м [31]. Столкновения Ag-He и He-He также описываются HS-моделью с диаметром атома гелия  $d_{1,He} = 2.19 \times 10^{-10}$  м [32]. Для моделирования процесса мономолекулярного распада необходимо знать число поверхностных мономеров  $g_0$ . Для малых кластеров  $g < N_C$  ( $N_C$  – координационное число для жидкости) полагается  $g_0 = g$ . Для  $g > N_C$  число поверхностных мономеров может быть определено по двум параметрам: значению координационного числа для серебра  $N_C = 8.5$  и дополнительному параметру  $\omega_{zh} = 0.81$ , получаемому из температурной зависимости поверхностного натяжения для крупных кластеров серебра [11]. Тройные столкновения моделируются согласно [13, 16].

Тестирование модели формирования кластеров было проведено для двух нульмерных задач. Первая задача – расчет равновесного распределения кластеров для заданных температуры  $T = 1570$  К, равновесной плотности атомов серебра  $n_{0,Ag} = 5 \times 10^{21}$  м<sup>-3</sup>, плотности гелия  $n_{0,He} = 5.75 \times 10^{22}$  м<sup>-3</sup> и SM-модели с параметром  $H = 1/\sqrt{\pi}$ . Соответствующее распределение приведено на рис. 2, а. Там же приведено равновесное распределение согласно выражению

$$n_{g,e} = n_{Ag} \left( \frac{n_{Ag}}{K_{C,2}} \right)^{g-1} \quad (11)$$

Здесь  $n_{Ag}$  – плотность атомов серебра. Результаты демонстрируют хорошее согласие.

В качестве второго теста (задача 2) задавалась постоянная плотность и температура мономеров ( $T = 1400$  К, плотность атомов серебра  $n_{0,Ag} = 4.25 \times 10^{20}$  м<sup>-3</sup>, плотность гелия  $n_{0,He} = 5.0 \times 10^{21}$  м<sup>-3</sup>). Использовалась SM-модель с параметрами  $H = 10$  и  $H = 100$ . В расчете учитывались только реакции (3) и (4). Зависимости плотности димеров серебра от времени и аналитические функции (в данном случае прямые), соответствующие решению уравнения  $dn_2/dt = K_{1(3),Ag} n_{0,Ag}^3 + K_{1(3),He} n_{0,Ag}^2 n_{0,He}$ , приведены на рис. 2, б. Полученные данные свидетельствуют о корректности используемой численной модели.

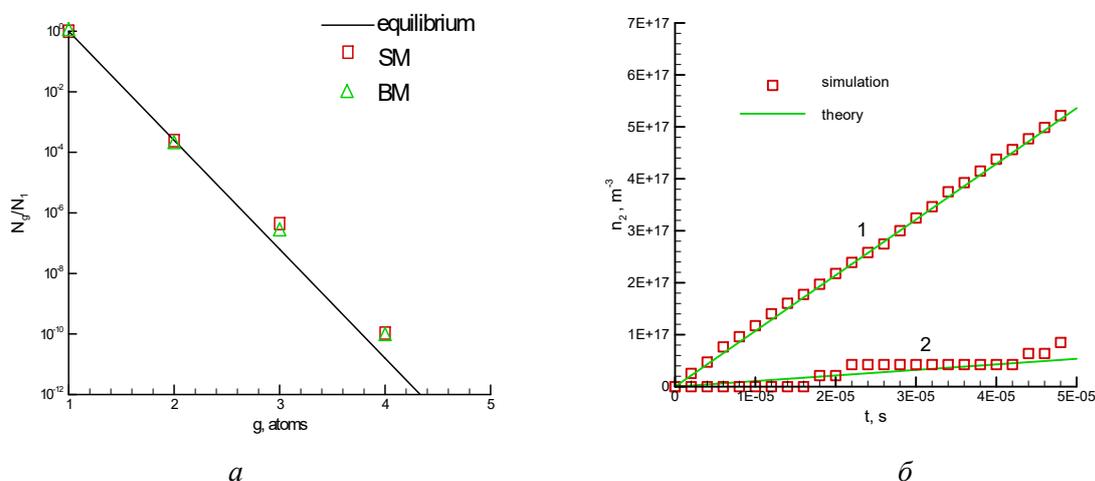


Рис. 2. Результаты решения тестовых задач: а) Задача 1. Распределение кластеров по размерам ( $N_g$  – число кластеров размера  $g$ ); б) Задача 2. Концентрация димеров. 1 –  $H = 100$ , 2 –  $H = 10$

### 3. Результаты расчетов

Эффективность процесса димеризации в струе можно оценить с использованием числа Дамкелера

$$Da_3 = \tau_g / \tau_3, \quad (12)$$

где  $\tau_g = R/u$  – характерное газодинамическое время ( $u$  – скорость газа);  $\tau_3$  – характерное время процесса образования димеров при тройных столкновениях. Предполагая, что процессом столкновительного распада димеров в расширяющейся струе можно пренебречь, характерное время процесса димеризации можно приближенно оценить, как

$$\tau_3 = \left| \frac{1}{n_{2,e}} \left( \frac{dn_2}{dt} \right)_3 \right|^{-1}, \quad (13)$$

$$\left( \frac{dn_2}{dt} \right)_3 = K_{I(3),He} n_{Ag}^2 n_{He} + K_{I(3),Ag} n_{Ag}^3 \quad (14)$$

Поскольку константа скорости зависит только от температуры, то согласно (13), (14)  $\tau_3$  можно уменьшить, соответственно увеличив  $Da_3$  за счет увеличения плотности гелия. Однако очевидно, что при малых плотностях серебра в отсутствие парных столкновений мономеров серебра образование димеров невозможно. Поэтому для эффективного процесса образования димеров в струе необходимо выполнение двух условий:  $Da_3 \gg 1$  и  $Kn_{Ag,pure} < 1$ . Вместо числа Кнудсена, определяемого по параметрам чистого серебра, можно использовать число Дамкелера

$$Da_{2,Ag} = \frac{\tau_g}{\tau_{2,Ag}} = \tau_g \nu_{2,Ag} \approx \frac{1}{Kn_{Ag,pure}}, \quad (15)$$

где  $\tau_{2,Ag}$ ,  $\nu_{2,Ag}$  – время и частота парных столкновений атомов серебра.

На рис. 3 показаны осевые распределения числа Дамкелера для вариантов (1) и (2) для различных параметров модели кластеризации.

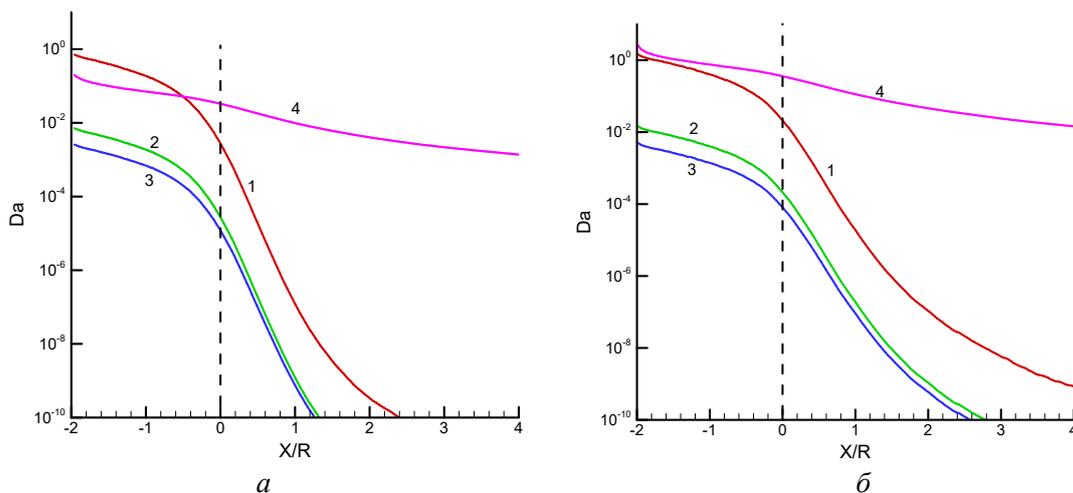


Рис. 3. Числа Дамкелера для вариантов 1 (а) и 2 (б). 1, 2, 3 –  $Da_3$ , 4 –  $Da_{2,Ag}$ . 1 – модель SM с параметром  $H = 100$ , 2 – модель SM с параметром  $H = 1/\sqrt{\pi}$ , 3 – модель BM

Варьировался вид модели (SM или BM). Для SM-модели рассмотрено два значения параметра  $H$ :  $H = 1/\sqrt{\pi}$  и  $H = 100$ . Видно, что для варианта (1), который характеризуется малой плотностью серебра ( $Kn_{Ag,pure} = 2.3$ ) число Дамкелера для тройных столкновений для

всех параметров модели кластеризации в окрестности выходного отверстия менее 0.01 (рис. 3, *a*). Для варианта (2) ( $K_{n_{Ag,pure}} \cong 0.2$ ) число тройных столкновений возрастает и число Дамкелера в окрестности выходного отверстия увеличивается (рис. 3, *б*). Однако и в этом случае для VM-модели и SM-модели при  $H \cong 1$  значение числа Дамкелера в области течения мало. В канале  $Da_3 \approx 1$  только для SM-модели при  $H = 100$ . Число Дамкелера, рассчитанное по частоте парных столкновений, в окрестности выходного отверстия менее 0.1 для варианта (1) и примерно равно 1 для варианта (2).

Таким образом, условия “эффективного” кластерообразования приблизительно выполняются для варианта (2) при использовании модели SM с параметром  $H = 100$ . Можно предположить, что за исключением этого варианта скорость процесса образования димеров в струе будет небольшой и доля димеров будет незначительной. В реальном течении для указанных параметров процесс димеризации будет заморожен и популяция димеров в струе будет определяться равновесной мольной долей в источнике (тигле).

Интегральные по объему распределения кластеров по размерам в цилиндрическом канале и области расширения струи (см. рис.1) приведены на рис. 4. На рис. 4, *a* представлены данные для варианта (1). Видно, что для SM-модели и значения параметра  $H \cong 1$  доля димеров (по отношению к мономерам серебра) не превышает  $10^{-6}$ , тримеры серебра в течении не формируются. Для VM-модели результаты оказываются схожими (на рис. 4 не приведены). Относительное число димеров, сформировавшихся в течении, меньше соответствующего равновесного значения, рассчитанного по параметрам тигля. То есть для указанных вариантов в реальном случае димеры, наблюдаемые в струе, будут формироваться в тигле. Если выбрать для SM-модели значение параметра  $H$  равное 100, то доля димеров наблюдаемых в струе и в тигле будет одинакова – порядка  $10^{-4}$ .

Для варианта расчета (2), характеризуемого большей плотностью паров серебра, ситуация схожая. Доля димеров в струе оказывается несколько выше  $10^{-3}$  только при использовании SM-модели с параметром  $H = 100$ . Для данного варианта в струе наблюдается также незначительная доля тримеров (рис. 4, *b*).

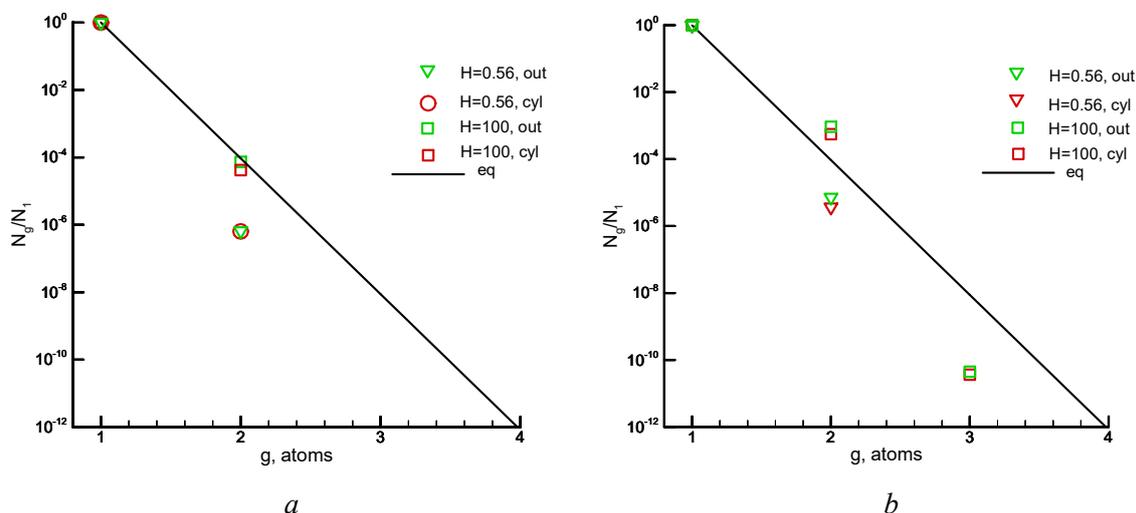


Рис. 4. Доля кластеров размера  $g$  в объеме канала (cyl) и в области расширения струи (out). Сплошная линия – равновесное распределение (9), рассчитанное по параметрам торможения ( $T_0 = 1400$  K).  $N_g$  – интегральное по объему число кластеров размера  $g$ ;  $N_1$  – интегральное по объему число мономеров

Доля димеров, наблюдаемых в эксперименте, характеризуемом теми же значениями основных параметров, превышает  $10^{-3}$ . Таким образом, если за основу взять гипотезу о формировании кластеров в объеме течения, требуется уточнение параметров константы скорости рекомбинации и соответствующей модели столкновений.

Данные о пространственных распределениях газодинамических параметров приведены на рис. 5–10 для варианта расчета (2) с использованием SM-модели и значения параметра  $H = 100$ . На рис. 5–7 представлены поля плотности атомов гелия, серебра и димеров серебра. Изолинии плотности для атомов и димеров серебра оказываются более вытянуты вдоль оси течения по отношению к изолиниям плотности гелия. Данный эффект связан с ускорением тяжелых частиц серебра легким гелием [20]. Граничное условие на входе в канал не предусматривало задание потока димеров извне. Димеры формировались в расчетной области. На осевом распределении плотности димеров максимум не совпадает с входной границей, а смещен вниз по течению (рис. 7, 8). В расширяющейся струе характер изменения плотностей компонентов одинаков. Доля димеров серебра несколько превышает значение  $n_2/n_{Ag} > 10^{-3}$  в дальнем поле струи, что совпадает с интегральной оценкой (см. рис. 4).

Осевые распределения скорости (рис. 9) демонстрируют эффект проскальзывания гелия и серебра, характерный для разреженного течения и случая большого отношения масс компонентов. Видно, что скорости атомов и димеров серебра оказываются близки. Температура димеров (рис. 10) оказывается чуть выше температуры атомов на начальном участке цилиндрического канала. В дальнем поле струи температуры всех компонентов приблизительно совпадают.

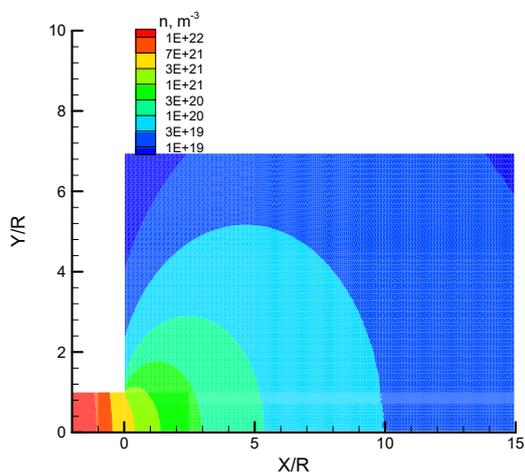


Рис. 5. Концентрация атомов гелия

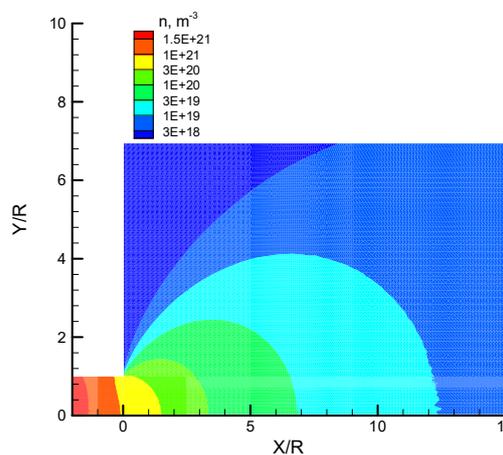


Рис. 6. Концентрация атомов серебра

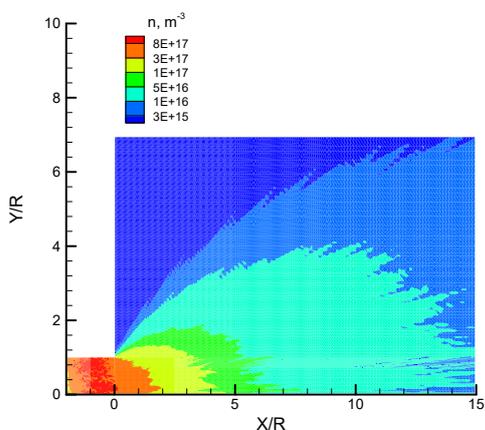


Рис. 7. Концентрация димеров серебра

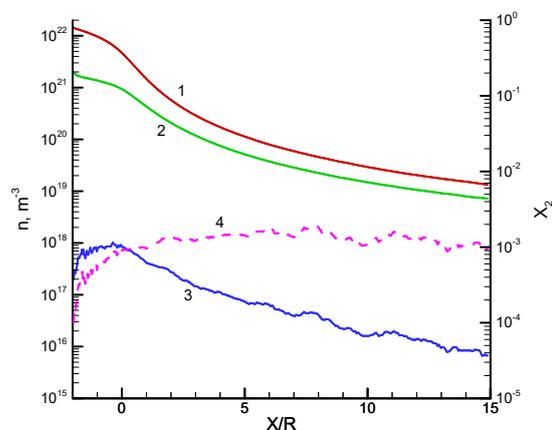


Рис. 8. Осевые распределения концентрации гелия (1), атомов серебра (2), димеров серебра (3) и доли димеров (4)

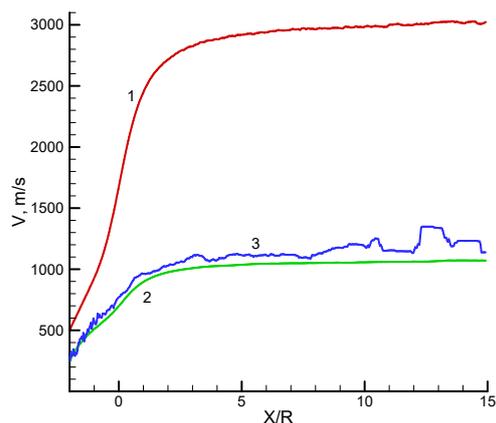


Рис. 9. Осевые распределения скорости гелия (1), атомов серебра (2), димеров серебра (3)

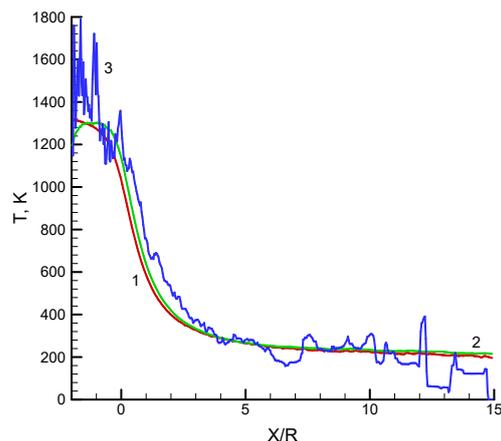


Рис. 10. Осевые распределения температуры гелия (1), атомов серебра (2), димеров серебра (3)

### 3. Заключение

В работе представлены результаты численного исследования процесса образования малых кластеров в расширяющейся в вакуум разреженной струе смеси гелия и паров серебра. Расчеты выполнены методом прямого статистического моделирования Монте-Карло. Предложена кинетическая модель, описывающая процессы образования и роста субнаноразмерных кластеров серебра.

Численное исследование проведено для диапазона параметров, характерных для экспериментов по отработке технологии вакуумного-газоструйного осаждения наноструктурных пленок благородных металлов [4]. В экспериментальных условиях рост нанокластеров происходит непосредственно на поверхности обрабатываемой подложки. Однако, для достаточно разреженного течения наблюдается высокая доля субнаноразмерных кластеров в сверхзвуковой струе (доля димеров от числа мономеров более  $10^{-3}$ ). Проведенное в настоящей работе исследование подтверждает возможность образования малых кластеров непосредственно в разреженной струе только при определенном выборе параметров модели процесса кластеризации. Предполагается существенно большее время жизни метастабильного димера по отношению к упрощенной модели тройных столкновений. Обоснование данного допущения требует проведения дополнительных исследований. Также представляется целесообразным обсуждение иных механизмов формирования димеров, например, на стенках соплового блока.

Представлены результаты о газодинамических параметрах субнаноразмерных кластеров серебра. Показано, что скорости и температуры малых кластеров близки к скоростям и температурам расширяющегося пара мономеров.

### Благодарности и ссылки на гранты

Настоящая работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда N22-11-00080.

Вычислительные ресурсы предоставлены Суперкомпьютерным центром «Политехнический».

### Литература

1. Смирнов Б. М. Металлические наноструктуры: от кластеров к нанокатализу и сенсорам // Успехи физических наук. – 2017. – Т. 187. – № 12. – С. 1329–1364.

2. Amini A., Kamali M., Amini B., Najafi A. Enhanced antibacterial activity of imipenem immobilized on surface of spherical and rod gold nanoparticles // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2018. – Vol. 52. – No. 6, p. 065401. DOI 10.1088/1361-6463/aaef4d
3. Быков Н. Ю., Сафонов А. И., Лещев Д. В., Старинский С. В., Булгаков А. В. О газоструйном методе осаждения наноструктурных пленок серебра // *Журнал технической физики*. – 2019. – Т. 89. – № 6. – С. 830–843.
4. Starinskiy S. V., Safonov A. I., Shukhov Y. G., Sulyeva V. S., Korolkov I. V., Volodin V. A., Kibis L. S., Bulgakov A. V. Nanostructured silver substrates produced by cluster-assisted gas jet deposition for surface-enhanced Raman spectroscopy // *Vacuum*. – 2022. – Vol. 199, p. 110929.
5. Hagena O. F. Condensation in free jets: Comparison of rare gases and metals. // *Z Phys D – Atoms, Molecules and Clusters*. – 1987. – Vol. 4, pp. 291–299.
6. Ivanov I. E., Nazarov V. S., Kryukov I. A. Application of the Moment Method for Numerical Simulation of Homogeneous-Heterogeneous Condensation // *Fluids*. – 2022. – Vol. 7. – № 68. <https://doi.org/10.3390/fluids7020068>
7. Гидаспов В. Ю., Иванов И. Э., Крюков И. А., Назаров В. С., Малашин Ф. А. Исследование процесса конденсации в соплах с большой степенью расширения // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. 2018. Т.19, вып. 2. <http://chemphys.edu.ru/issues/2018-19-2/articles/737/>. <http://doi.org/10.33257/PhChGD.19.2.737>
8. Артюхин А. С., Егоров Б. В., Забабурин Е. А., Кощев А. В., Маркачев Ю. Е., Плеханов Е. А., Уфимцев И. С., Хлопков А. Ю., Чугреев А. Л. Кинетика формирования ультралегкой фракции нейтральных и заряженных кластеров в газодинамических потоках летательного аппарата // *Химическая физика*. – 2004. – Т.23. – № 4. – С. 28–46.
9. Егоров Б. В., Маркачев Ю. Е., Плеханов Е. А. Квазихимическая модель нуклеации паров воды // *Химическая физика*. – 2006. – Т.25. – № 4. – С. 61–70.
10. Хлопков А. Ю. Конденсация паров воды. Классический и квантовый подходы // *Фундаментальные исследования*. – 2015. – № 7. – № 4. – С. 782–787.
11. Zhukhovitskii D. I. Size-corrected theory of homogeneous nucleation // *Journal Chem. Phys.* – 1994. – Vol. 101, p. 5076.
12. Bird G. A. *The DSMC Method*. CreateSpace Independent Publishing Platform. 2013. – 300 pp.
13. Bird G. A. *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows*. Oxford: Clarendon Press. 1994. – 476 pp.
14. Zeifman M. I., Zhong J., Levin D. A. Applicability of the Homogeneous Nucleation Theory to the Condensation in Free Gas Expansions // *AIP Conf. Proc.* 2005. – Vol. 762, pp. 509–516.
15. Itina T. E., Gouriet K., Zhigilei L. V., Noel S., Hermann J., Sentis M. Mechanisms of small clusters production by short and ultra-short pulse laser ablation // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – Vol. 253. – Pp. 7656–7661.
16. Jansen R., Wysong I., Gimelshein S., Zeifman M., Buck U. Nonequilibrium numerical model of homogeneous condensation in argon and water vapor expansions // *J. Chem. Phys.* – 2010. – Vol. 132, – № 24, 244105.
17. Bykov N. Y., Gorbachev Yu. E. Cluster formation in copper vapor jet expanding into vacuum: the direct simulation Monte Carlo // *Vacuum*. – 2019. – Vol. 163, pp. 119–127.
18. Bykov N. Y., Gorbachev Yu. E. Mathematical models of water nucleation process for the Direct Simulation Monte Carlo method // *Applied Mathematics and Computation*. – 2017. – Vol. 296, pp. 215–232.
19. Быков Н. Ю. О образовании малых кластеров в свободно-расширяющейся струе водяного пара // *Механика жидкости и газа*. – 2018. – № 3. – С.98–107.
20. Bykov N. Y., Zakharov V. V. Rarefied gas mixtures with large species mass ratio: Outflow into vacuum // *Physics of Fluids*. – 2022. – Vol. 34, p. 057106.

21. Смирнов Б. М., Стрижев А. Ю. Кластерообразование в расширяющемся паре // Теплофизика высоких температур. – 1994. – Т. 32. – № 4. – С. 541–545.
22. Смирнов Б. М. Процессы в расширяющемся и конденсирующемся газе // Успехи физических наук. – 1994. – Т. 164. – С. 665–703.
23. Физико-химические процессы в газовой динамике. Компьютеризированный справочник в 3х томах. Том I: Динамика физико-химических процессов в газе и плазме / под ред. Г. Г. Черного и С. А. Лосева. М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1995. – 350 с.
24. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974. – 558 с.
25. Gordon R. J., Lee Y. T., Herschbach D. R. Supersonic Molecular Beams of Alkali Dimers // The Journal of Chemical Physics. – 1971. – Vol. 54, p. 2393.
26. Bunker D. L. Mechanics of Atomic Recombination Reactions // The Journal of Chemical Physics. – 1960. – Vol. 32. Pp. 1001–1005.
27. Dalgarno A. New Methods for Calculating Long-Range Intermolecular Forces // Advances in Chemical Physics: Intermolecular Forces. – 1967. – Vol. 12, p. 143.
28. Halicioglu T., Pound G. M. Calculation of potential energy parameters from crystalline state properties // Phys. Stat. Sol. – 1975. – Vol. 30 (A). – Pp. 619–623.
29. Зефилов Н. С., Кулов Н. Н. Химическая энциклопедия. Том 4. М.: Научное издательство Большая Российская энциклопедия. 1995. – 641 с.
30. Смирнов Б. М. Процессы в плазме и газах с участием кластеров // Успехи физических наук. – 1997. – Т. 167. – № 11. – С. 1169.
31. Смирнов Б. М., Яценко А. С. Свойства димеров // Успехи физических наук. – 1996. – Т. 166. – С. 226.
32. Bird G. A. Molecular Gas Dynamics. Oxford: Clarendon Press, 1976. – 238 pp.

## References

1. Smirnov B. M., Metallic nanostructures: from clusters to nanocatalysis and sensors, *Physics Uspekhi*, 2017, vol. 187, no. 12, pp. 1329–1364. [in Russian].
2. Amini A., Kamali M., Amini B., Najafi A., Enhanced antibacterial activity of imipenem immobilized on surface of spherical and rod gold nanoparticles, *J. of Physics D: Applied Physics*, 2018, vol. 52, no. 6, p. 065401. DOI 10.1088/1361-6463/aaef4d
3. Bykov N. Y., Safonov A. I., Leshchev D. V., Starinskiy S. V., Bulgakov A. V., The Gas-Jet Method of Deposition of Nanostructured Silver Films, *Technical Physics*, 2019, vol. 64, no. 6, pp. 776–789.
4. Starinskiy S. V., Safonov A. I., Shukhov Y. G., Sulyeva V. S., Korolkov I. V., Volodin V. A., Kibis L. S., Bulgakov A. V., Nanostructured silver substrates produced by cluster-assisted gas jet deposition for surface-enhanced Raman spectroscopy, *Vacuum*, 2022, vol. 199, p. 110929.
5. Hagena O. F., Condensation in free jets: Comparison of rare gases and metals, *Z Phys D – Atoms, Molecules and Clusters*, 1987, vol. 4, pp. 291–299.
6. Ivanov I. E., Nazarov V. S., Kryukov I. A., Application of the Moment Method for Numerical Simulation of Homogeneous-Heterogeneous Condensation, *Fluids*, 2022, vol. 7, no. 68. DOI 10.3390/fluids7020068
7. Gidasov V. U., Ivanov I. E., Kryukov I. A., Nazarov V. S., Malashin F. A., Study of the condensation process in nozzles with a large degree of expansion, *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, 2018, vol. 19, no. 2. <http://chemphys.edu.ru/issues/2018-19-2/articles/737/>. <http://doi.org/10.33257/PhChGD.19.2.737> [in Russian].
8. Artyukhin A. S., Yegorov B. V., Zababurin E. A., Kosheev A. V., Markachev Yu. E., Plechanov E. A., Ufimtsev I. S., Klopov A. Yu., Chugreev A. L., *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2004, vol. 23, no. 4, pp. 28–46. [in Russian].

9. Yegorov B. V., Markachev Yu. E., Plechanov E. A. Quasi-chemical model of vapor nucleation, *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2006, vol. 25, no. 4, pp. 61–70. [in Russian].
10. Khlopkov A. Y. Water vapor condensation. Classical and quantum approach, *Fundamental research*, 2015, no 7-4, pp. 782–787. [in Russian].
11. Zhukhovitskii D. I. Size-corrected theory of homogeneous nucleation, *Journal Chem. Phys*, 1994, vol. 101, p. 5076.
12. Bird G. A., *The DSMC Method*, CreateSpace Independent Publishing Platform, 2013. 300 p.
13. Bird G. A., *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows*. Oxford: Clarendon Press. 1994. 476 p.
14. Zeifman M. I., Zhong J., Levin D. A., Applicability of the Homogeneous Nucleation Theory to the Condensation in Free Gas Expansions, *AIP Conf. Proc.*, 2005, vol. 762, pp. 509–516.
15. Itina T. E., Gouriet K., Zhigilei L. V., Noel S., Hermann J., Sentis M., Mechanisms of small clusters production by short and ultra-short pulse laser ablation, *Appl. Surf. Sci.*, 2007, vol. 253, pp. 7656–7661.
16. Jansen R., Wysong I., Gimelshein S., Zeifman M., Buck U., Nonequilibrium numerical model of homogeneous condensation in argon and water vapor expansions, *J. Chem. Phys.*, 2010, vol. 132, no. 24, 244105.
17. Bykov N. Y., Gorbachev Yu. E., Cluster formation in copper vapor jet expanding into vacuum: the direct simulation Monte Carlo, *Vacuum*, 2019, vol. 163, pp. 119–127.
18. Bykov N. Y., Gorbachev Yu. E. Mathematical models of water nucleation process for the Direct Simulation Monte Carlo method, *Applied Mathematics and Computation*, 2017, vol. 296, pp. 215–232.
19. Bykov N. Y., Formation of Small Clusters in the Free Expanding Water Vapor Plume, *Fluid Dynamics*, 2018, vol. 53, no 3, pp. 428–437. DOI 10.1134/S0015462818030060
20. Bykov N. Y., Zakharov V. V., Rarefied gas mixtures with large species mass ratio: Outflow into vacuum, *Physics of Fluids*, 2022, vol. 34, p. 057106.
21. Smirnov B. M., Strizhev A. Y., *High Temperature*, 1994, vol. 32, pp. 505–509. [in Russian].
22. Smirnov B. M., Processes in expanding and condensing gas, *Phys. Usp.*, 1994, vol. 164. [in Russian].
23. *Physico-chemical processes in gas dynamics. A computerized reference book in 3 volumes. Volume I: Dynamics of physico-chemical processes in gas and plasma*, edited by G. G. Cherny and S. A. Losev, M.: MSU, 1995, 350 p. [in Russian].
24. Kondratiev V. N., Nikitin E. E., *Kinetics and mechanism of gas-phase reactions*, M.: Nauka, 1974, 558 p. [in Russian].
25. Gordon R. J., Lee Y. T., Herschbach D. R., Supersonic Molecular Beams of Alkali Dimers, *The Journal of Chemical Physics*, 1971, vol. 54, p. 2393.
26. Bunker D. L., Mechanics of Atomic Recombination Reactions, *The Journal of Chemical Physics*, 1960, vol. 32, pp. 1001–1005.
27. Dalgarno A., New Methods for Calculating Long-Range Intermolecular Forces, *Advances in Chemical Physics: Intermolecular Forces*, 1967, vol. 12, p. 143.
28. Halicioglu T., Pound G. M., Calculation of potential energy parameters from crystalline state properties, *Phys. Stat. Sol.*, 1975, vol. 30 (A), pp. 619–623.
29. Zefirov N. S., Kulov N. N., *Chemical Encyclopedia. Volume 4*, M.: Scientific publishing house, Big Russian Encyclopedia, 1995, 641 p. [in Russian].
30. Smirnov B. M., Processes in plasma and gases involving clusters, *Phys. Usp.*, 1997, vol. 167, no. 11, p. 1169. [in Russian].
31. Smirnov B. M., Yatsenko A. S., *Phys. Usp.*, 1996, vol. 166, p. 226. [in Russian].
32. Bird G. A., *Molecular Gas Dynamics*, Oxford: Clarendon Press, 1976, 238 p.

Статья поступила в редакцию 14 ноября 2022 г.