

## Источники кластерного пучка. Часть 1. Методы получения кластерных пучков

А.Ю. Карпенко\*, В.А. Батури†

Институт прикладной физики НАН Украины, ул. Петропавловская, 58, 40030 Сумы, Украина

(Получено 04.08.2012; опубликовано online 30.10.2012)

В статье представлен краткий обзор методов получения кластерных пучков. Рассмотрены основные типы кластерных источников и проанализированы процессы, приводящие к образованию кластеров. Приведены параметры, влияющие на работу газокластерных источников.

**Ключевые слова:** Кластеры, Кластерные ионы, Источник кластерного пучка, Молекулярные пучки, Кластерообразование.

PACS numbers: 29.25. – t, 36.40. – c, 37.20. + j, 47.45. – n,  
52.59. – f, 52.65. Yy, 61.46. – w, 81.10. – h, 81.15. – z

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Кластер – это система определенного числа связанных атомов или молекул, и представляет собой промежуточное состояние между отдельными молекулами и конденсированным состоянием вещества. Обычно кластерами принято считать объекты, содержащие от двух до нескольких сотен тысяч атомов (см. рис. 1). Они могут быть как металлическими, так и неметаллическими, гомогенными или гетерогенными, нейтральными или заряженными. По своим свойствам кластеры занимают промежуточное положение между изолированными атомами и веществом в объёмной фазе. Их химические и физические свойства зачастую могут отличаться от таковых в объёмном веществе, что делает кластеры уникальными для широкого применения в различных областях науки и техники.

Для больших кластеров их свойства являются более менее равномерной функцией от их размера и в конечном случае приближаются к объёмным. В то же время свойства малых кластеров зависят от структуры молекулы и могут меняться коренным образом при изменении числа содержащихся атомов даже на один (рис. 2). Это объясняется тем, что по сравнению с объёмной фазой, атомы в кластере, с большей вероятностью, будут находиться вблизи поверхности, которая и будет определять их свойства. Для полного

понимания свойств кластеров, нужно иметь точную информацию об их геометрии и электронной структуре.

В настоящее время применяются различные технологии, позволяющие генерировать кластеры, а так же получать кластерные покрытия и материалы [1-4]. Среди них достаточно привлекательными являются методики получения кластерных пучков, которые упрощают транспортировку, сепарацию, исследование и применение кластеров. Существуют различные виды кластерных источников, выбор которых определяется конкретными требованиями, предъявляемыми к кластерным пучкам, такими как наличие кластеров тех или иных веществ определенного размера, интенсивностью кластерного пучка, его энергией, степенью ионизации кластеров их температурой и т.д. Ниже будут описаны основные типы источников кластерного пучка и физические процессы, происходящие при генерации кластеров.

### 2. ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РАЗВИТИЕ КЛАСТЕРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Первый атомный или молекулярный пучок был получен эффузионным методом в 1911 г. [5, 6]. В этом методе молекулы газа находятся в камере представляющей собой замкнутую полость с отверстием, площадь которого намного меньше внутренней

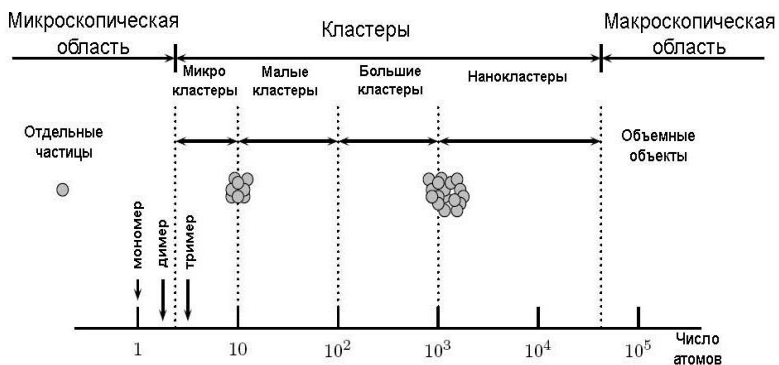


Рис. 1 – Иллюстрация «кластерного мира» расположенного между микроскопическими и макроскопическими объектами



Рис. 2 – Изменение свойств кластеров в зависимости от числа, составляющих их атомов

\* ayk@ukr.net

† baturin@ipflab.sumy.ua

поверхности камеры. Для частиц вероятность покинуть камеру намного меньше вероятности соударения со стенками и, следовательно, в камере устанавливается термодинамическое равновесие. Из камеры молекулы через отверстие попадают в вакуумный объем. Слово "эффузия" означает свободное истечение в вакуум. Частицы покидающие эффузионную камеру практически не испытывают соударений друг с другом, при этом поток частиц пренебрежимо мал. В работе [7] было показано, что длина свободного пробега у таких частиц намного больше, чем у частиц в газе такой же плотности, и они движутся по прямолинейным траекториям.

Эффузионные молекулярные пучки представляют собой идеальный инструмент для проведения различных экспериментов в области атомной физики, химических реакций, динамики столкновений, при молекулярно-лучевой эпитаксии. Однако интенсивность этих пучков слишком низкая. В 1951г. авторы [8] теоретически предположили, что её можно увеличить заменив свободное истечение газодинамическим расширением через сопло и в том же году была построена первая экспериментальная установка [9]. Возможность возникновения конденсации атомов и молекул в газодинамических молекулярных пучках было экспериментально подтверждено в 1959 г. [10, 11]. В зависимости от различных условий расширения, производилось формирование атомных и молекулярных кластеров начиная от димеров и тримеров до макрочастиц, состоящих из нескольких тысяч атомов.

С другой стороны процессы кластеризации при прямом испарении металла в объем с охлажденным газом, были исследованы в 1930г. [12]. Во время испарения висмута наблюдалось формирование «дыма», и на поверхности камеры образовывалась черная пленка, состоящая из мелких частиц. Эта пленка использовалась в термоэлементах и болометрах для поглощения инфракрасного излучения. В 1941г. при изучении процессов катализа испарялся никель в атмосферу азота [13]. Пленки, полученные таким образом, были пористыми и имели высокую каталитическую способность. Исследования зависимости рассеяния света кластерами щелочных металлов, полученных в потоке инертного газа, как функции от среднего размера кластера проводились в 1973г. [14]. Примененное авторами устройство очевидно можно считать первым источником кластеров с конденсацией в инертном газе. И наконец, в 1980г. такой источник был объединен с времяпролетным масс-спектрометром [15]. При этом были получены кластеры сурьмы, висмута и свинца размером до нескольких сотен атомов.

В настоящее время происходит быстрое развитие науки о кластерах. Этому способствует широкое использование кластерных пучков в таких направлениях как: получение новых материалов [16, 17], напыление пленок [18, 19], обработка поверхности [20, 21], а также во многих других физических и химических приложениях. В связи с этим происходит интенсивное развитие различных методов получения кластеров и генерации кластерных пучков. Пучки кластерных ионов удобны в использовании,

поскольку в зависимости от режимов генерации, кластеры в таких пучках могут иметь заданные параметры, их удобно транспортировать и применять. В таблице 1 приведены методы формирования кластеров, рассмотренные в [3, 4]. Обобщенная схема эксперимента и оборудования для получения и применения кластерных пучков представлена на рис. 3.

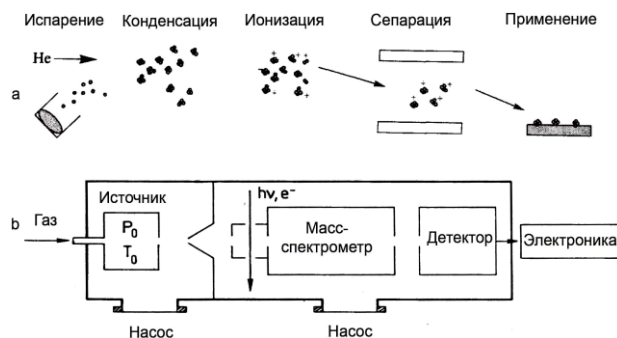


Рис. 3 – (а) Общая схема эксперимента с кластерным пучком, (б) схематический вид оборудования

Таблица 1 – Обзор методов получения кластерных пучков[3,4]

Генерация кластеров	Метод	Примеры
Термальное испарение в ячейке Кнудсена.	Химическая реакция атомов и молекул в газовой фазе.	$\text{Na}_n, \text{MC}_n$ .
Лазерное испарение.	Химическая реакция атомов и молекул в лазерной плазме или при расширении плазмы в вакуум.	$\text{C}_n, \text{V}_n\text{C}_m, \text{V}_n\text{N}_m, \text{M}_n, \text{MC}_n$ .
Сверхзвуковое расширение газа.	Конденсация газа при его расширении через сопло в вакуум.	$(\text{H}_2\text{O})_n$ , кластеры инертных газов $\text{R}_n$ .
Ионная бомбардировка.	Бомбардировка поверхности мишени высокоэнергетичными ионами.	$\text{Cs}(\text{CsI})_n, \text{Cu}(\text{CuBr})_n$ .
Конденсация в инертном газе.	Испарение элементов или молекул в газовую мишень, заполненную охлажденным инертным газом или при химической реакции двух молекулярных пучков и их конденсации при охлаждении в инертном газе.	$\text{Ge}_n, \text{Sn}_n, \text{Bi}_n, \text{Cs}_n\text{S}_m$ .
Плазма	Плазмохимическая реакция и расширение в вакуум.	$\text{C}_n, \text{MC}_n, \text{MO}_n, \text{MAr}_n$

Первым шагом в эксперименте с кластерными пучками является их генерация. В большинстве кластерных источников происходят такие процессы, как испарение или получение вещества в газовой фазе, зародышеобразование, при котором формируется ядро кластера, и рост кластеров, которые в дальнейшем могут испаряться или фрагментироваться.

В различных источниках и при разных условиях может быть получен большой спектр кластеров с различным распределением по массе и зарядовому состоянию. Полученные кластеры при необходимости подвергаются ионизации и сепарации. Дальнейшая судьба кластерного пучка зависит от целей эксперимента и полученные таким образом частицы могут, к примеру, детектироваться либо осаждаться на поверхности.

### 3. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КЛАСТЕРНЫХ ПУЧКОВ

Получить кластеры, которые в дальнейшем будут сформированы в пучок, можно несколькими различными приемами. Для этого необходимо либо разрушить большие скопления атомов, либо соединить малые объекты (атомы, молекулы, небольшие кластеры).

Один из способов – это получение готовых кластеров из твердого тела или жидкости при эрозии поверхности, когда некое воздействие приводит к распылению, в результате чего образуются различные осколки, включая и заряженные кластеры. В качестве такого воздействия можно использовать интенсивное лазерное излучение, электродуговой разряд, магнетронный разряд, ионный или электронный пучок. Полученные кластеры состоят из небольшого числа атомов. Они могут быть сформированы в пучки, разделены по массам и энергиям и ускорены. Однако интенсивность таких пучков достаточно низкая, в связи с чем их использование ограничивается исследовательскими целями.

Другой возможностью получения кластеров является их образование и дальнейший рост при использовании процессов связанных с конденсацией газа или пара. Для этого обычно используется охлаждение атомарного пара при его сверхзвуковом расширении или охлаждение в буферном газе.

Расширение газа истекающего из сопла приводит к его адиабатическому охлаждению. При этом параметры газа оказываются за кривой фазового равновесия, и появляется возможность возникновения его конденсации. После расширения газа из сопла его плотность резко падает, а значит ограничено и время, в течение которого происходят процессы нуклеации газа. В связи с этим при использовании данного метода необходима реализация условий, связанных с давлением газа и параметрами его расширения [22, 23, 24].

Метод охлаждения в буферном газе можно применить фактически к любым атомам, молекулам и их кластерам не зависимо от состава или совмещать со сверхзвуковым расширением получая высокоэффективное охлаждение [25, 26]. При этом охлаждаемые частицы будут совершать множественные столкновения с низкоэнергетическими атомами буферного газа, например гелия. Следует заметить, что такой метод охлаждения является высокоэффективным, так как происходит воздействие на весь диапазон распределения Максвелла-Больцмана и обеспечивается охлаждение поступательных и вращательных степеней свободы. Возможности этого метода позволяют получать охлажденные молекулы

в больших количествах. Главным неудобством является возрастание технической сложности охлаждающего устройства при уменьшении его температуры.

Таким образом, принцип действия кластерных источников основан или на разрушении (распылении) вещества, или на скоплении (конденсации), а иногда на обоих методах, что позволяет конструировать различные типы таких источников, которые дают возможность получать широкий спектр кластеров с различными размерами и свойствами.

### 4. ПОЛУЧЕНИЕ АТОМОВ РАБОЧЕГО ВЕЩЕСТВА В КЛАСТЕРНЫХ ИСТОЧНИКАХ

Для работы кластерных источников, основанных на конденсации вещества и получении кластеров из твердых либо жидких материалов необходимо сначала получить пары этих веществ. Введение газа или атомного пара в ячейку с буферным газом может приводить со временем к образованию кластеров и их дальнейшему росту в результате конденсации пара при охлаждении в буферном газе или при адиабатическом охлаждении в сопле. В зависимости от вида кластеров, которые необходимо получить, используются различные методы введения конденсируемого вещества в источники кластеров.

#### 4.1 Лазерная абляция

Для испарения вещества с поверхности твердого тела либо жидкости может быть применен метод лазерной абляции. При этом интенсивный лазерный пучок фокусируется в малое пятно на поверхности и нагревает ее до очень высокой температуры. Из-за высокой плотности потока испаряемых атомов в нем могут образовываться и фрактальные агрегаты [27-29]. В процессе лазерной абляции образцов со сложным составом происходит образование побочных продуктов, которые состоят из молекул испаряемого вещества, их осколков, а так же молекулярных и атомарных ионов, которые участвуют в дальнейшем процессе охлаждения. При применении лазерной абляции возникает ряд неудобств, самым важным из которых является непредсказуемость состава полученного пара.

#### 4.2 Капиллярная загрузка

Использование капилляра в качестве источника атомного пара в ячейке охлаждения хорошо подходит для охлаждения стабильных молекул, которые остаются газообразными при низких температурах [26, 30, 31]. Тонкий капилляр соединяет резервуар с газом, находящийся при комнатной температуре с камерой содержащей охлажденный буферный газ. Молекулы попадают в ячейку за счет начального давления газа. Этот способ прост, но ограничен по применению, так как молекулы с высокими давлениями пара могут уплотняться или рекомбинировать при прохождении по тонкому холодному каналу. Необходим контроль плотности потока для предотвращения газовой перегрузки, охлаждаемой камеры.

### 4.3 Введение молекулярного или ионного пучка

Введение молекулярного или ионного пучка в буферную ячейку с охлажденным инертным газом позволяет обходить ограничения, возникающие при капиллярной загрузке и лазерной абляции. Эта методика является очень общей, поскольку развитие исследований связанных с получением молекулярных и ионных пучков в течение многих десятилетий привело к возможности получать пучки фактически любых видов, включая, например, нестабильные молекулы. При этом возможна "очистка" пучка от любых нежелательных побочных примесей, применяя стандартные электростатические или магнитные фильтры, а число частиц, которые могут быть загружены, используя этот метод, весьма высоко.

### 4.4 Нагревание печи или тигля

Использование печи для испарения материала позволяет получать только пары металлов с достаточно низкой точкой кипения. Нагреванием тигля можно испарять и такие металлы как железо, никель, серебро и т.д. Но, возникают практические трудности при разогреве печи до высокой температуры в охлаждаемом устройстве. Интенсивность потока испаряемого вещества можно регулировать температурой тигля.

### 4.5 Электродуговой разряд

При электродуговом испарении в вакууме помимо паров металла в состав продуктов эрозии катода входят капельная фракция и ионизированные частицы. Наличие ионизированных частиц, которые легко вступают в реакцию с другими элементами, позволяет легко получить широкий спектр химических соединений. Капельная фракция определяется свойствами материала катода и плотностью тока дуги разряда и является серьезным недостатком метода. Конструктивно этот метод наиболее прост, что дает ему значительные преимущества по сравнению с другими.

### 4.6 Магнетронный разряд

Действие магнетронной системы основано на распылении катода при его бомбардировке ионами рабочего газа, которые образуются в плазме анодального тлеющего разряда в скрещенных магнитных и электрических полях. При этом возникает вторичная электронная эмиссия, поддерживающая горение разряда. Скорость распыления зависит от силы тока разряда или мощности и от давления рабочего газа, что определяет жесткие требования к источникам питания. В качестве рабочей среды при магнетронном распылении используют инертный газ или его смесь с другими газами. Магнетронное распыление на постоянном токе дает возможность получать пары из любых металлов, сплавов и полупроводниковых материалов, а использование высококачественного разряда реализует возможность распыления диэлектрических материалов. Это дорогостоящий метод и требует использования сложного оборудования.

### 4.7 Электронно-лучевое испарение

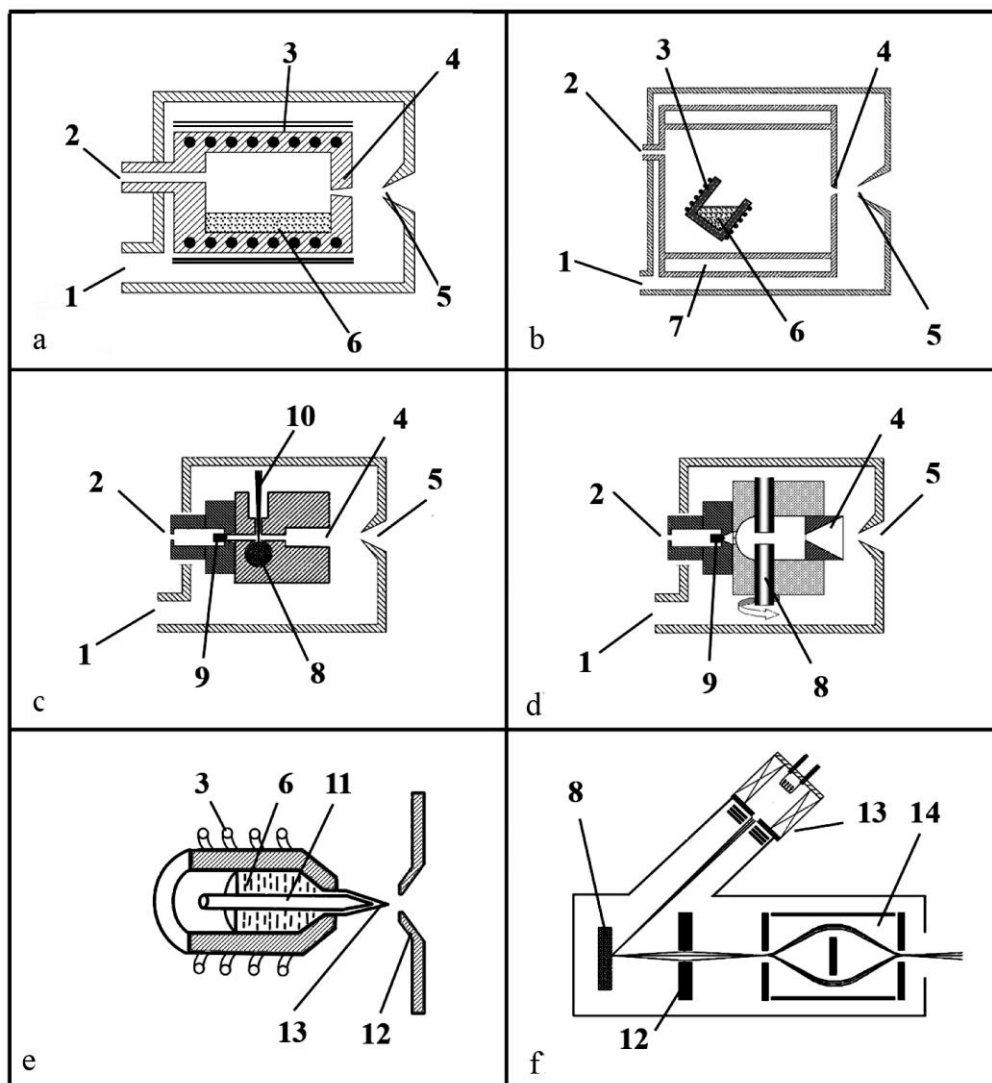
Испарительные устройства, основанные на электронно-лучевом способе нагрева, направляют поток электронов на поверхность металла, сплава или какого-либо соединения, помещенного в тигель. Вещество быстро нагревается до температуры плавления и испаряется. При этом могут быть реализованы достаточно высокие скорости испарения различных материалов, в том числе и тугоплавких. Этот метод схож с лазерной абляцией, но, в отличие от него, в нем достаточно просто использовать непрерывный режим испарения. Недостатком, является высокая дороговизна оборудования и необходимость применение мощных откачных систем при непрерывном режиме испарения в охлаждающее устройство.

## 5. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ КЛАСТЕРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Один из наиболее удобных методов использования кластеров для их дальнейшего применения, является их получение в виде пучков нейтральных или заряженных частиц. Кластерные пучки легко транспортировать и сепарировать, а их использование представляет интерес при исследовании кластерных свойств, получении тонких пленок и новых материалов, в процессах очистки и травления поверхности, ионной имплантации и эпитаксии многомолекулярных соединений. Получение кластерных пучков осуществляется различными методами, выбор которых определяется конечными целями и зависит от необходимой интенсивности кластерного пучка, его энергии, распределения кластеров в пучке по типу и размеру, наличия ионизации и так далее. В связи с тем, что получение кластеров основано либо на процессах разрушения объемного тела, либо на процессах конденсации, все кластерные источники можно условно разделить на три вида по способам получения кластеров:

- источники поверхностного типа, основанные на каком-либо воздействии на поверхность твердого тела или жидкости приводящем к ее разрушению;
- источники с агрегацией, которые работают по принципу конденсации пара в охлажденном буферном газе;
- сверхзвуковые источники, в которых конденсация газа и образование кластеров происходит в струях при расширении газа через сопло.

Многие источники кластерного пучка могут совмещать в себе различные методы получения кластеров. Их свойства могут меняться коренным образом при изменении параметров, влияющих на механизмы кластерообразования, в том числе и при изменении способов получения рабочего вещества, участвующего в процессе конденсации. Ниже будут рассмотрены несколько наиболее распространенных источников кластерного пучка, которые схематично показаны на рис. 4. Это далеко не все виды существующих на сегодняшний день кластерных источников, но они отражают основные методики позволяющие получать кластерные пучки, в том числе и с использованием элементов газовой динамики.



**Рис. 4** – Основные типы кластерных источников: (а) источник со сверхзвуковым расширением; (б) источник с конденсацией в инертном газе; (с) лазерное испарение; (д) электродуговой источник кластеров; (е) жидкометаллический источник; (ф) распылительный источник, где 1 – откачка на вакуум, 2 – напуск газа носителя, 3 – нагреватель, 4 – сопло, 5 – скиммер, 6 – жидкий металл, 7 – система охлаждения, 8 – распыляемое рабочее вещество, 9 – импульсный клапан, 10 – лазерный луч, 11 – игла, 12 – элементы ионной оптики, 13 – источник ионов, 14 – энергофильтр

**5.1 Источник со сверхзвуковым расширением**

В источнике со сверхзвуковым расширением жидкий металл из разогретой печи испаряется в камеру, через которую проходит поток с газом-носителем. В дальнейшем происходит адиабатическое охлаждение потока газа при его расширении в вакуум из сопла. В результате сверхзвукового расширения из сопла, происходит быстрое охлаждение смеси. Уменьшение температуры пучка приводит к возникновению возможности его конденсации и кластерообразованию металла [22, 32, 33]. Работа источника основана на генерации затравочных частиц при нуклеации пара в потоке инертного газа, где частицы служат центрами конденсации при сильном охлаждении газа во время его сверхзвукового расширения. Если бы в вакуум расширялся только металлический пар, полученный в результате нагревания металла, то были бы получены кластеры размером только в несколько атомов. Поэтому, инерт-

ный газ, подающийся в камеру печи под давлением в несколько атмосфер, смешивают с металлическим паром. При расширении инертный газ будет быстро охлаждаться сам и так же охлаждать металлический пар в результате происходящих столкновений. Из-за практических трудностей, возникающих при нагревании металлов до температуры их испарения, такой метод получения кластеров подходит только для легкоплавких металлов. Полученные кластеры обычно содержат несколько сотен атомов и имеют небольшой разброс скоростей, однако их колебательная температура остается большой, что может привести к быстрому разрушению кластеров. Использование в источнике конического сопла способствует увеличению как столкновений в пучке, так и его плотности в центральной части. Таким образом, при определенных условиях появляется возможность формирования кластеров с размерами до несколько тысяч атомов [34].

## 5.2 Источники с конденсацией в инертном газе

Работа таких источников основана на испарении рабочего вещества в объём с холодным инертным газом. Пар охлаждается за счет столкновений с атомами газа, становится пересыщенным и конденсируется в кластеры. Поток инертного газа захватывает кластеры и через сопло они попадают в высоковакуумную область. В отличие от сверхзвуковых источников, формирование кластеров происходит перед расширением в высокий вакуум. Эффект охлаждения в камере с холодным инертным газом приводит к агрегации кластеров с низкой внутренней температурой, что уменьшает вероятность их распада [35]. Так как давление инертного газа не высоко, то при расширении в вакуум возникают более слабые потоки, чем у источников со сверхзвуковым расширением. Большие кластеры не ускоряются до скорости потока газа носителя. При этом распределение кинетической энергии в пучке может быть ниже 1 эВ. Многократные столкновения кластеров с атомами инертного газа в объёме источника приводят к тому, что энергетическое распределение частиц в пучке зависит от размера кластера. Кластеры разной массы будут иметь разные скорости. Условия роста кластеров определяются параметрами конденсации, а именно: температурой тигля, давлением и температурой инертного газа носителя, интенсивностью его потока, молекулярным весом газа, а так же размерами камеры конденсации. Размер кластеров может меняться в широких пределах и достигать  $10^5$  атомов [36]. Главной отличительной особенностью источников с конденсацией в инертном газе от сверхзвукового источника заключается в кинематике процесса конденсации, где нет ограничений процесса роста, возникающих при сверхзвуковом расширении. Этот источник даёт возможность получать непрерывный пучок кластеров и хотя использование тигеля позволяет получать кластеры тугоплавких металлов, его применение ограничено рабочим веществом с температурой испарения до 2000 К.

## 5.3 Источник с лазерным испарением

Метод лазерного испарения мишени используется в импульсных источниках для получения пучков как ионизированных, так и нейтральных кластеров почти любого металла, включая тугоплавкие, а так же полупроводниковых материалов. Это один из распространенных источников и подробное описание лазерного метода получения кластеров наиболее часто встречается при описании кластерных источников [37, 38]. Впервые источник, основанный на испарении вещества под действием лазера в потоке инертного газа носителя, был разработан Смоли и сотрудниками [39] и претерпел множество изменений и усовершенствований в различных лабораториях [40, 41, 42]. В этом методе интенсивное лазерное излучение воздействует на твердую поверхность мишени, что приводит к образованию пара, расширяющегося в некую полость. Здесь продукты абляции захватываются потоком холодного газа-носителя, как и в источнике с конденсацией в инертном газе. Однако работа этого источника в импульсном режиме дает возможность использовать

более высокие начальные давления газа-носителя, что приводит к дальнейшему существенному охлаждению газовой смеси при её расширении в высоковакуумную область. Важной частью источника является объем или канал, где происходят процессы испарения, термализации и формирования кластеров. Обычно он называется “камерой подготовки” или “камерой расширения” и его геометрия существенно влияет на размер полученных кластеров [41, 43]. Размеры этой камеры выбирается так, чтобы оптимизировать охлаждение плазмы из-за высокой теплопроводности её стенок и минимизировать потери материала при осаждении пара на стенках. Иногда для изменения размеров камеры подготовки используется некий поршень, который позволяет оперативно менять ее длину и тем самым оптимизировать для получения определенного вида кластеров. Этот же прием используется и в источниках с конденсацией в инертном газе для изменения длинны камеры конденсации, а, следовательно, и условий роста кластеров, что непосредственно влияет на их конечный размер [44]. Важным моментом при использовании источников с лазерным испарением является точная юстировка и фокусировка лазерного луча, а так же необходимость позиционирования мишени таким образом, чтобы испарение материала каждый раз происходило с нового места. Кластеры, полученные методом лазерного испарения, обычно содержат до нескольких сотен атомов [45] и имеют низкую температуру [35].

## 5.4 Импульсно-дуговой источник кластеров

Импульсный дуговой источник кластеров конструктивно схож с источником, основанным на лазерном испарении, но для испарения вещества с поверхности мишени в нем используется электрическая дуга. Сильноточный дуговой разряд между двумя электродами, косвенно заменяющий лазерный импульс, синхронизируется с импульсом газа носителя. Поток плазмы через сопло попадает в вакуумный объем и в результате сверхзвукового расширения происходят процессы охлаждения газовой смеси и кластерообразования. Использование дугового разряда для испарения материала приводит к тому, что главным образом формируются кластерные ионы, не требующие дальнейшей ионизации. Порядка десяти процентов от сформированных кластеров есть ионы, которые избегают соединения в кластеры на стадии ионизации. Пучок, сформированный таким образом, имеет три главных компоненты. Быструю, содержащую положительно заряженные атомы, и две медленные, состоящие из нейтральных и положительно заряженных кластеров. Из этих составляющих заряженные кластеры наиболее интенсивны и имеют наименьшее пространственное распределение. Размеры кластеров составляют несколько десятков атомов и, в некоторых случаях, возникает вероятность появления макрочастиц.

В общем случае дуговой источник кластеров является дешевой альтернативой источнику с лазерным испарением. Однако при этом возможно получение только кластеров электропроводящих материалов, из которых изготавливают распыляемый электрод.

### 5.5 Жидкометаллические ионные источники

Жидкометаллические ионные источники в простейшем случае представляют собой капилляр, заполненный жидким металлом. К наконечнику капилляра прикладывается большое электрическое поле. Оно вызывает деформацию жидкого металла и формирует на конце эмиттера мениск с конусом Тейлора [46]. На вершине конуса жидкости электрическое поле настолько интенсивно, что происходит испускание металлических ионов и кластеров. Для формирования пучка заряженных частиц используется вытягивающий электрод и элементы ионной оптики.

В современных жидкометаллических источниках в целях стабилизации эмиссии в капилляр вводят иглу, которая смачивается жидким металлом, а её острие является эффективным эмиттером [47, 48]. В качестве основного рабочего вещества используются либо чистые легкоплавкие металлы (галлий, индий, алюминий, литий, цезий, золото) или сплавы содержащие благородный металл-носитель и вещества, ионы которых необходимы. В жидкометаллических источниках образуются многозарядные и кластерные ионы. Кластеры имеют большую температуру и охлаждаются в полете при распаде. Присутствие многозарядных кластеров может способствовать возникновению процессов кулоновского роста. При достаточно больших токах в источнике происходит образование микрокапель, а поскольку они являются заряженными, то возможна их фокусировка [49]. Обычно число атомов в кластере не велико и насчитывает несколько десятков [50], а кинетический разброс в пучке такой же большой, как и у источника с ионным распылением.

### 5.6 Распылительный источник

Пучки кластерных ионов получают бомбардируя поверхность мишени тяжелыми ионами с высокой энергией [51, 52]. Для этих целей обычно используют пучки инертных газов с энергией несколько десятков кэВ, которые позволяют получить большие токи из распылительного источника. Взаимодействие высокоэнергичных ионов с мишенью приводит к отрыву от поверхности атомов, ионов, молекул, нейтральных и заряженных кластеров. При необходимости нейтральные частицы ионизируют и полученные таким образом кластерные ионы селективируются по массе и формируются в пучки. Этот метод позволяет создавать кластеры небольших размеров, так как интенсивность кластерных потоков экспоненциально уменьшается с увеличением размера кластера. Полученные таким образом кластеры имеют достаточно высокую температуру, сравнимую с температурой распыления мишени и остывают в полете при распаде. Выбитые с поверхности мишени частицы характеризуются большим разбросом по энергиям, обычно до 30-40 эВ [53], что препятствует в дальнейшем мягкому осаждению кластерных ионов на подложку.

### 5.7 Магнетронный источник

Работа магнетронного источника кластеров основана на распылении поверхности материала катода ионами газа, которые образуются в плазме аномального тлеющего разряда в скрещенных магнитных и

электрических полях. Обычно, в качестве рабочего газа используется аргон. При работе системы на постоянном токе возможно распыление мишеней только из проводящих материалов. Применение высокочастотных источников питания дает возможность распылять и диэлектрические вещества. При магнетронном распылении получают небольшие кластеры с размерами до 30-90 атомов, интенсивность которых уменьшается с увеличением размера [54]. Совмещение магнетронного распыления с процессами конденсации позволяет получать пучки кластеров с размерами от 2 до 70000 атомов [55, 56].

### 5.8 Электроспрей источник

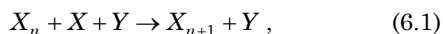
Электроспрей источник или источник с ионизацией при распылении в электрическом поле используется для получения заряженных кластеров из жидкостей и растворов [57]. В капилляре при достаточно сильном приложенном электрическом поле происходит перераспределение заряда в растворе и на его срезе скапливаются положительные либо отрицательные ионы. Образуется струя, состоящая из заряженных капель, которая движется к противоположному электроду в атмосфере буферного газа. При этом за счет поверхностных эффектов капли распадаются на более мелкие. Процесс разделения капель может продолжаться вплоть до образования ионов в газовой фазе. Такие источники нашли успешное применение в масс-спектрометрии, для анализа макромолекул.

### 5.9 Выбор типа источника

Выше приведены сравнительные характеристики различных типов кластерных источников. При выборе типа источника необходимо руководствоваться конкретными конечными параметрами кластерного пучка, который необходимо получить. Так как при этом необходимо учитывать то, что различные типы кластерных источников дают возможность получать пучки кластеров с разной массой, энергией, интенсивностью, составом и степенью ионизации. В идеале, выбираемый источник должен позволять варьировать параметрами кластерных пучков. В связи с этим, ниже мы попытаемся рассмотреть основные процессы, которые влияют на свойства кластерных пучков.

## 6. ПРОЦЕСС КЛАСТЕРООБРАЗОВАНИЯ

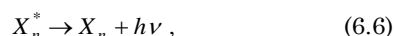
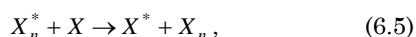
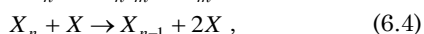
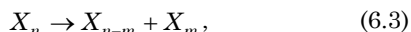
Резкое охлаждение атомного пара приводит к тому, что его конденсация становится термодинамически выгодной. Кластеры занимают промежуточное звено между молекулярным и конденсированным состоянием вещества и могут эффективно образовываться из газовой фазы во время конденсации газов. Одним из первых шагов в процессе кластерообразования является образование двухатомных молекул, которые затем будут выступать в качестве ядер конденсации. Обычно формирование димера происходит в серии трехчастичных реакций, где избыточная энергия столкновения уносится либо газом носителем, либо непосредственно частицами, участвующими в кластерообразовании:



Казалось бы, что элементарный процесс роста кластерного иона можно записать через двухчастичную реакцию следующим образом:



Однако в большинстве случаев такая реакция невозможна, так как возникает сложность с диссипацией избыточного тепла реакции. Поэтому рост кластера продолжается в реакциях с тремя частицами. Этот процесс длится до тех пор, пока кластер не становится достаточно большим и способным поглотить энергию соударения. Как только это достигается, доминирующими становятся процессы кластерообразования в двухчастичных реакциях. Таким образом, из-за характерной природы процесса роста, большие кластеры имеют высокие внутренние энергии и называются "горячими". Главными процессами в результате которых возможно охлаждение кластеров являются реакции испарения (6.3), распыления (6.4), обмена энергии (6.5) и излучения (6.6):



Кластеры с низкими внутренними энергиями известны как 'холодные' или 'ультрахолодные'. Следует отметить, что в нейтральной среде рост кластера обычно регулируется Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием. Если же в системе будут присутствовать ионы, образованные каким либо воздействием, например электронным ударом или излучением, то в ней возникнут ионно-молекулярные реакции. При этом будут преобладать такие взаимодействия как делокализация заряда и ионно-нейтральная поляризация, которые намного сильнее Ван-дер-Ваальсового взаимодействия. Отдельные ионы будут выступать в качестве исходных затравочных частиц инициирующих рост кластерного иона в серии трехчастичных реакций (6.7):



Большое различие во взаимодействиях, происходящих в нейтральных системах и системах с затравочными ионами, позволяет выбирать условия кластерообразования так, чтобы кластерные ионы можно было получать в больших количествах без примеси нейтральных кластеров [58].

## 7. ОБРАЗОВАНИЕ И РОСТ КЛАСТЕРОВ В КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ НУКЛЕАЦИИ

Образование кластеров в области конденсации кластерных источников происходит в газовой либо плазменной среде и аналогично процессам нуклеации, которые широко известны при коагуляции в растворах, конденсации в газах, образовании ядер конденсации и росте островков на поверхности, кон-

денсации в газовых струях. Следовательно, в кластерных источниках процессы кластерообразования управляются теми же механизмами, что и при других процессах нуклеации и подобны возникновению и росту зародышей в других случаях. Однако при этом происходят сложные процессы, связанные с поведением газового потока, зависимостью от геометрии области конденсации, температурой и т.д., что делает невозможным построение полной количественной модели. В результате возникает ситуация при которой любые два кластерных источника определенного типа, но разной конструкции не имеют сходных параметров пучка и каждый из источников должен быть исследован отдельно. Как пример использования упрощенных моделей процессов кластерообразования можно привести работы [59, 60], где соответственно моделировались конденсация при сверхзвуковых расширениях и условия для образования кластеров используя классическую теорию нуклеации.

### 7.1 Классическая теория нуклеации

Нуклеацией называют начальный процесс возникновения зародышей новой фазы вещества при фазовых переходах. Существует два вида нуклеации: гомогенная и гетерогенная. При гомогенной нуклеации зародыши новой фазы образуются в однородном веществе, а при гетерогенной нуклеации, процесс зародышеобразования протекает при участии инородных частиц. Эти частицы обладают различными свойствами от которых и будут зависеть параметры процесса нуклеации такие как размер частиц их число и скорость возникновения.

Впервые вопрос зародышеобразования был рассмотрен Дж. Томсоном применительно к случаю конденсации пересыщенного пара. Он показал, что при заданной температуре с увеличением давления пара, находящегося в равновесии с капелькой жидкости, сам радиус капельки уменьшается. Таким образом, обычный пересыщенный пар, т.е. пар, пересыщенный по отношению к капельке бесконечно большого радиуса, может оказаться не насыщенным по отношению к капельке достаточно малого радиуса [61].

#### 7.1.1. Гомогенная нуклеация

В классической теории зародышеобразования ядро зародыша принято рассматривать как сферу имеющую радиус  $r$  и молекулярный объем  $v_L$ . Во время возникновения зародышей новой фазы происходит два процесса. Один из них энергетически выгодный и связан с энергией, выделяемой при переходе в новую фазу во время образования жидкости из пара. Второй является энергетически невыгодным и связан с формированием поверхности раздела между двумя фазами. Таким образом, свободная энергия, освобождаемая при образовании сферического зародыша радиуса  $r$ , может быть записана следующим образом:

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 G_V + 4 \pi r^2 \sigma, \quad (7.1)$$

где  $G_V$  – свободная энергия в единице объема,  $\sigma$  – поверхностное натяжение.



Первое слагаемое выражения показывает свободную энергию, выделяемую в объеме при образовании новой фазы, которое вызвано пересыщением  $S$ , когда давление в сформированном теле (зародыше) меньше чем давление пара. При этом

$$G_V = \frac{kT}{v_L} \ln S, \quad (7.2)$$

где  $v_L$  – молекулярный объем жидкости ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ),  $S$  – пересыщение, равное отношению фактического давления пара к давлению насыщенного пара при заданной температуре  $T$ ,  $k$  – постоянная Больцмана.

Второе слагаемое определяет энергию, затраченную на формирование поверхности капли.

Выражение для полной свободной энергии (7.1) имеет максимум при некоем критическом радиусе (см. рис.5), определяемом как:

$$r^* = \frac{2\sigma}{G_V} = \frac{2\sigma v_L}{kT \ln S}. \quad (7.3)$$

Можно найти, что свободная энергия находящаяся в максимуме функции  $\Delta G$  при  $dG/dr = 0$  и соответствующая этому радиусу будет равна:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3G_V^2} = \frac{4}{3}\pi(r^*)^2\sigma. \quad (7.4)$$

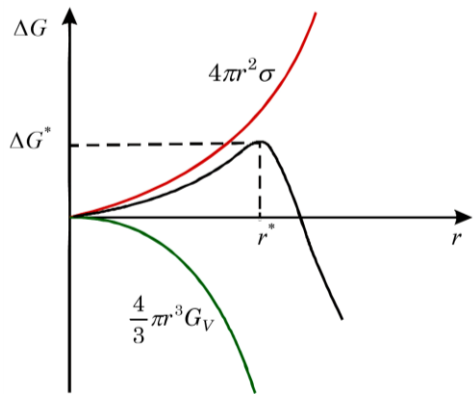


Рис. 5 – Зависимость энергии нуклеации от радиуса зародыша

Если у зародившейся капельки радиус меньше критического, то она не постоянна и её свободная энергия уменьшается при испарении, а зародыши большого радиуса для уменьшения свободной энергии будут расти. Другими словами для кластеров- зародышей с размерами больше критического энергия выделенная при образовании объема превышает затраты энергии на образование границы раздела между фазами и их дальнейший рост будет происходить за счет диффузии или кинетических реакций [62].

В то же время, энергия, выделенная при образовании все больших кластеров-зародышей, даст возможность для роста зародышей с меньшим радиусом до тех пор, пока не будет восстановлено термодинамическое равновесие. Из уравнений(7.3) и (7.4) следует, что энергетический барьер необходимый для образования ядер конденсации будет зависеть от поверхностного натяжения, а значит и от вида вещества, а так же чувствителен к температуре и пересыщению пара.

### 7.1.2. Гетерогенная нуклеация

В отличие от гомогенных процессов зародышеобразования, гетерогенная нуклеация происходит наиболее часто и требует меньшего количества энергии. Роль зародышей в процессах нуклеации могут играть не только капли или кристаллики данного вещества, но и посторонние частички. Это будет происходить и если в случае конденсации поверхностное натяжение на границе раздела между посторонним веществом и рассматриваемой жидкости значительно меньше, чем на границе между жидкостью и ее паром. Иностранная частица покрытая даже тонким слоем жидкости будет вести себя как капля жидкости того же размера и будет вызывать конденсацию [63]. Ускорение образования ядер конденсации может происходить и из-за того, что углы контакта между поверхностями раздела становятся больше, чем нулевые при гетерогенных процессах и энергетический барьер при образовании зародыша, уменьшается. Свободная энергия необходимая для гетерогенного образования ядра равна произведению между энергией гомогенного образования ядра и функцией угла контакта:

$$\Delta G_{get} = \Delta G_{gom} f(\theta), \quad (7.5)$$

где

$$f(\theta) = \frac{1}{2} + \frac{3}{4} \cos \theta - \frac{1}{4} \cos^3 \theta. \quad (7.6)$$

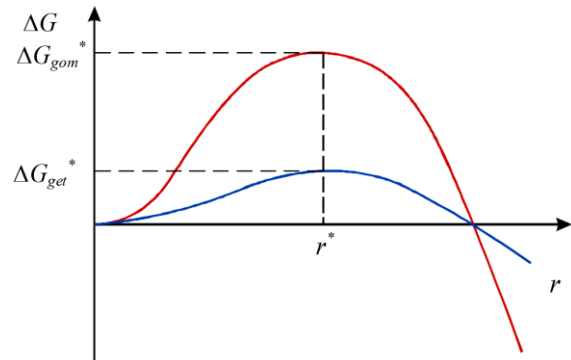


Рис. 6 – Зависимость гомогенной и гетерогенной энергии нуклеации от радиуса зародыша

Уменьшение энергетического барьера ведет к тому, что при гетерогенных процессах зародышеобразования требуются меньшие переохлаждения, однако при этом критический радиус остается неизменным (см. рис.6).

Влияние электрических зарядов на процессы конденсации происходит из-за того, что помимо объёмного и поверхностного членов свободной энергии в процессе играет роль и энергия электрического поля, зависящая от размера капли. Присутствие заряда и его поля облегчают зародышеобразование в отличие от поверхностного натяжения. Это нашло широкое применение в таком важном физическом приборе как камера Вильсона, принцип действия которой основан на конденсации пара при появлении в нем ионов [64].

## 7.2 Управление параметрами кластерных источников

Используя общие принципы, описанные выше, на которых основано возникновение ядер конденсации и их дальнейший рост, можно спрогнозировать свойства кластерного пучка в зависимости от тех или иных параметров в камере конденсации кластерных источников. В большей степени это предсказание будет относиться к источникам с конденсацией в инертном газе, хотя в общем случае оно будет применимо и к остальным кластерным источникам.

### 7.2.1. Давление инертного газа

Увеличение давления инертного газа носителя будет уменьшать область распространения испаренного вещества, пар становится более насыщенным и условия нуклеации будут способствовать росту кластеров больших размеров. Увеличится и интенсивность кластерного пучка, чему будет способствовать эффективный массоперенос из области испарения до внешних пределов камеры конденсации. При уменьшении давления газа носителя испаренное вещество будет распространяться в область большего объема. Давление пара будет меньше и рост кластеров замедлится, при этом часть кластеров может осесть на внутренней поверхности камеры, в то время как при большем давлении они могут быть захвачены в поток инертного газа.

### 7.2.2. Температура инертного газа

Уменьшение температуры газа носителя приведет к тому, что температурный профиль будет приближаться к зоне испарения. Процесс нуклеации атомного пара будет происходить при его большей плотности. В результате это приведет к быстрому росту кластеров с большими размерами. Следует отметить, что для протекания процессов нуклеации не обязательно сильное охлаждение газовой смеси, так как процессы зарождения кластеров могут успешно протекать и при достаточно высоких температурах [65], что следует из анализа формулы приведенной для интенсивности нуклеации в [66].

### 7.2.3. Масса атомов газа носителя

С увеличением массового числа инертного газа будет увеличиваться его поперечное сечение и соответственно уменьшится зона нуклеации, что приведет к эффекту подобному при увеличении давления газа [67,68].

### 7.2.4. Интенсивность газового потока

С одной стороны, при увеличении интенсивности газового потока будет происходить лучшее охлаждение атомарного пара, а значит больше кластеров пройдет процесс нуклеации, а с другой стороны кластеры имеют меньшее количество времени для роста и их размеры будут меньшими.

### 7.2.5. Интенсивность испарения

Увеличение интенсивности приводит к увеличению плотности пара испаренного вещества и соответственно ухудшению эффективности охлаждения в потоке инертного газа. Поэтому, из усиления интен-

сивности таких происходящих процессов как нуклеация кластеров большего размера и дальнейшего роста кластеров, преобладать будет второй.

### 7.2.6. Размер камеры конденсации

При увеличении объема камеры конденсации растет время пребывания в ней кластеров и в результате происходит рост кластеров больших размеров. Однако в очень больших объемах давление пара может быстро уменьшаться и рост кластеров будет незначителен. Влияние размеров камеры конденсации на интенсивность кластерного пучка достаточно сложно предсказать и будет зависеть, прежде всего, от геометрии кластерного источника [69,70]. Хотя однозначно можно предсказать уменьшение потерь кластеров на стенках камеры конденсации при увеличении ее размеров.

## 7.3 Ограничения применения классической теории нуклеации

Главным недостатком классической теории нуклеации является то, что в ней предполагается применение макроскопических свойств объектов к микроскопическим. Такие характеристики как плотность и поверхностное натяжение сложно применить к кластерам состоящим из нескольких атомов. Не учитываются и взаимодействие частиц вокруг ядер [67]. При сравнении теории с экспериментальными данными мы можем наблюдать возникновение кластеров с размерами меньше критических, которые согласно теории нуклеации должны испариться, что свидетельствует о неполном описании изменений в системе.

## 8. ИОНИЗАЦИЯ И СЕПАРАЦИЯ КЛАСТЕРОВ

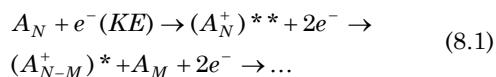
Во многих экспериментах с использованием кластерных пучков возникает необходимость в определении числа атомов, содержащихся в кластере, а значит и массы кластерной частицы. Наиболее простым и доступным способом получения и дальнейшего применения кластеров с определенным диапазоном масс, является массовая сепарация пучков ионизированных кластеров, при их отклонении в электрическом либо магнитном поле. В зависимости от вида кластеров и целей эксперимента можно получить как катионы, так и анионы [71], в том числе и в начальной стадии их генерации в кластерных источниках, используя, например, распылительные источники, электрический разряд или лазерную абляцию, как было показано выше.

### 8.1 Получение катионных кластеров

Наиболее часто в экспериментах используют положительно заряженные (катионные) кластеры, которые получают при помощи ионизации нейтральных частиц пучка, на выходе соплового источника. Наиболее устойчивыми являются однозарядные положительные кластеры, а избыточный заряд у кластеров приводит к увеличению связи у оставшихся электронов [72]. Такие кластеры наиболее предпочтительны для дальнейшего применения из-за наличия у них заряда и высокой энергии связи между частицами.

### 8.1.1. Ионизация электронным ударом

Для ионизации кластеров электронным ударом используют как сфокусированные электронные пучки, так и тепловые электроны, испускаемые при термоэлектронной эмиссии катода. Ионизация нейтральных кластеров происходит за счет выбивания у них электронов. В результате процесса ионизации в кластерах могут возникать сильные напряжения, приводящие к их фрагментации [37, 71]:



В дальнейшем этот эффект необходимо учитывать при анализе массовых спектров положительно заряженных кластеров.

### 8.1.2. Фотоионизация

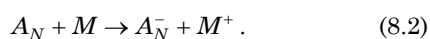
В этом случае ионизация кластеров происходит в результате его возбуждения при взаимодействии с каким-либо интенсивным фотонным излучением, например, лазерным либо синхротронным. Преимущество этого метода заключается в том, что энергия фотонов может изменяться в достаточно широком диапазоне, что в результате дает возможность с одной стороны добиться ионизации кластеров без их фрагментации, когда энергия излучения достаточно низкая для разрыва связей у кластера, а с другой — получить специфическую горячую плазму, при взаимодействии кластерного пучка с мощным фотонным излучением [73 -75].

## 8.2 Анионные кластеры

Формирования отрицательно заряженных (анионных) кластеров происходит в следствие переноса электрона или захвата низкоэнергетических электронов нейтральным кластером. Эти процессы достаточно ограничены по своей природе, так как с увеличением отрицательного заряда энергия связи у анионов резко уменьшается и они являются достаточно «хрупкими» в использовании [72].

### 8.2.1. Перенос электрона

В этом случае процессы ионизации происходят при переносе электрона от атомов одного элемента к атомам, молекулам либо кластерам другого. Этот метод используется для получения отрицательно заряженных (анионных) кластеров металлов, которые имеют относительно высокий потенциал ионизации. Перенос электрона происходит при их столкновении с атомами щелочных металлов в паровой фазе. При этом происходит передача валентного электрона от атома щелочного металла к металлическому кластеру:



Такой процесс будет термодинамически выгодным если энергия ионизации у кластера выше, чем у щелочного металла. Одним из недостатков метода является вероятность присоединения атомов щелочных металлов к кластерам [71].

### 8.2.2. Захват электрона

Для получения отрицательных кластерных ионов может быть использован метод захвата низкоэнергетических электронов:



В отличие от предыдущего способа ионизации, здесь возможно использование более широкого диапазона кластеров без риска изменения их размера и состава.

## 8.3 Сепарация ионизированных кластеров.

Устройства, позволяющие осуществлять разделение заряженных кластеров по массам, являются неотъемлемой частью большинства систем для получения и формирования кластерного пучка. В настоящее время используют достаточно большое количество методов массовой сепарации кластеров, которые различаются по типу массового анализатора. Наиболее распространенными из них являются фильтры Вина, отклоняющие секторные магниты, времяпролетные и квадрупольные масс-анализаторы. Несмотря на такие преимущества, как рекордная чувствительность и большой диапазон масс, магнитные масс-анализаторы обладают двумя основными недостатками, а именно: большими размерами и высокой стоимостью. Фильтр Вина, где сепарация происходит в скрещенных электрических и магнитных полях, считается более удобным из-за его компактности и прямопролетной конфигурации. В отличие от секторного магнита размер сепарированных частиц в нем не ограничен максимальным магнитным полем, но с увеличением массы частиц наблюдается ухудшение в разрешении. По сравнению с магнитными массовыми сепараторами, квадрупольные анализаторы более компактны, используют меньшие напряжения, а значит, являются более дешевыми и доступными. К их недостаткам можно отнести массовый диапазон, ограниченный в большинстве случаев 3000 а.е.м. и проблемы связанные с ограничением энергии анализируемого пучка. Время пролетные масс-анализаторы удобны тем, что они имеют очень большой диапазон, позволяя измерять массы в десятки и сотни тысяч массовых единиц и высокое разрешение. Они просты в изготовлении и имеют небольшую стоимость, но при этом разрушают целостность пучка и имеют относительно длительный рабочий цикл измерений. Таким образом, при массовом анализе составляющих кластерного пучка либо его сепарации необходимо всегда искать компромиссное решение исходя из достигаемых целей в поставленном эксперименте.

## 9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Бурное развитие нанотехнологий начиная со второй половины XX века привело к созданию так называемых наноматериалов и наноструктур, обладающих порой уникальными свойствами по сравнению с традиционными микрообъектами. Кластеры, как системы, состоящие из определенного числа элементов (атомов), которые могут рассматриваться как самостоятельные образования, обладающие

определенными свойствами, являются тем строительным материалом, из которого в большинстве случаев создаются наноразмерные структуры и материалы. При этом широкое распространение в технологиях, использующих кластеры, получили кластерные пучки, которые идеально подходят для транспортировки этих наночастиц, изучения их свойств и проведения процессов с их участием. Процессы, происходящие при генерации кластерных

пучков, во многом влияют на конечные свойства получаемых частиц, и их понимание позволяет оптимизировать работу кластерных источников. В первой части обзора была сделана попытка в краткой и доступной форме систематизировать информацию об основных типах источников кластерного пучка и рассмотреть процессы кластерообразования в камере конденсации этих источников.

## Cluster beam sources. Part 1. Methods of cluster beams generation

A.Ju. Karpenko, V.A. Baturin

*Institute of Applied Physics, National Academy of Sciences of Ukraine,  
Petropavlovskaya str., 58, 40030 Sumy, Ukraine*

The short review on cluster beams generation is proposed. The basic types of cluster sources are considered and the processes leading to cluster formation are analyzed. The parameters, that affects the work of cluster sources are presented.

**Keywords:** Cluster, Cluster ions, Cluster beams source, Molecular beams, Cluster formation.

## Джерела кластерного пучка. Частина 1. Методи одержання кластерних пучків

А.Ю. Карпенко, В.А. Батурін

*Інститут прикладної фізики НАН України, вул. Петропавлівська, 58, 40030 Суми, Україна*

У статті представлений короткий огляд методів одержання кластерних пучків. Розглянуто основні типи кластерних джерел і проаналізовані процеси, що приводять до утворення кластерів. Наведено параметри, що впливають на роботу кластерних джерел.

**Ключові слова:** Кластери, Кластерні іони, Джерело кластерного пучка, Молекулярні пучки, Кластероутворення.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Roy L. Johnston, *Atomic and Molecular Clusters* (London: Taylor and Francis: 2002).
- А.Г. Ткачев, И.В. Золотухин, *Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур* (Москва: Машиностроение-1: 2007).
- J.S. Becker, H.J. Dietze, *Fresenius J. Anal. Chem.* **359**, 338 (1997).
- H. Pauly, *Atom, Molecule, and Cluster Beams I: Basic Theory, Production and Detection of Thermal Energy Beams* (Germany: Springer-Verlag: 2000).
- L. Dunoyer, *C. R. Ac. Sci.* **152**, 594 (1911).
- L. Dunoyer, *Le Radium.* **8**, 142 (1911).
- В.С. Троицкий, *ЖЭТФ* **41**, 389 (1961).
- A. Kantromtz, I. Grey, *Rev. Sci. Instrum.* **22**, 328 (1951).
- G.B. Kistiakomky, W.P. Slichter, *Rev. Sci. Instrum.* **22**, 333 (1951).
- E.W. Becker, K. Bier, *W. Henkes, Z. Phys.* **146**, 333 (1956)
- E.W. Becker, *Z. Phys. D: At. Mol. Clusters* **3**, 101 (1986).
- A. H. Pfund, *Phys. Rev.* **35**, 1434 (1930).
- O. Beeck, A.E. Smith, A. Wheeler, *Proc. Roy. Soc. A* **177**, 62 (1941).
- D. M. Mann, H.P. Broida, *J. Appl. Phys.* **44**, 4950 (1973)
- K. Sattler, J. Muhlbach, E. Recknagel, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 821 (1980).
- W. A. de Heer, P. Milani, A. Chtelain, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 488 (1990).
- S.N. Khanna, S. Linderoth, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 742 (1991).
- I. Yamada et al., *J. Vac. Sci. Technol.* **4**, 722 (1986).
- I. Takagi, *Vacuum* **36**, 27 (1986).
- P. R. W. Henkes, R. Klingelhofer, *Vacuum* **39**, 541 (1989).
- A. Gruber, J. Gspann, H. Hoffmann, *Appl. Phys. A* **68**, 197 (1999).
- В.С. Авдеевский, Э.А. Апаратова, А.В. Иванов, У.Г. Пирумов, *Сверхзвуковые неизобарические струи газа* (Москва: Машиностроение: 1985).
- O.F. Hagen, G. Knop, G. Linker, *Clusters to Crystals*, **2**, 1233 (Eds.P. Jena, S.N. Khanna, B.K. Rao) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1992).
- O.F. Hagen, W. Obert, *J. Chem. Phys.* **56**, 1793 (1972).
- R. deCarvalho, J.M.Doyle, B. Friedrich, T. Guillet, J. Kim, D. Patterson, J.D. Weinstein, *Eur. Phys. J. D* **7**, 289 (1999).
- J.K. Messer, F.C. Delucia, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2555 (1984).
- A.A. Lushnikov, V.V. Maksimenko, A.V. Pakhomov, *J. Aerosol Sci.* **20**, 865 (1989).
- A.A. Lushnikov, A.E. Negin, A.V. Pakhomov, *Chem. Phys. Lett.* **175**, 138 (1990).
- B.M. Smirnov, *Plasma Chem. Plasma P.* **12**, 177 (1992).
- M.M. Beaky, T.M. Goyette, F.C. De Lucia, *J. Chem. Phys.* **105**, 3994 (1996).
- D.R. Willey, R.L. Crownover, D.N. Bittner, F. O. De Lucia, *J. Chem. Phys.* **89**, 1923 (1988).
- K.Z. Oswatitsch, *Z. Angew. Math. Mec.* **22**, 1 (1942).
- David R. Miller, *Atomic and Molecular Beam Methods*, 14-53 (edited by Giacinto Scoles) (New York: Oxford University press: 1988).

34. J. Pedersen, S. Bjornholm, J. Borggreen, K. Hansen, T.P. Martin, H.D. Rasmussen, *Nature* **353**, 733 (1991).
35. W.A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611 (1993).
36. H.Abe, W. Schulze, B. Tesche, *Chem. Phys.* **47**, 95 (1980).
37. Б.М. Смирнов, *УФН* **173** №6, 609 (2003) (B.M. Smirnov, *Phys. Usp.* **46**, 589 (2003)).
38. Г.Н. Макаров, *УФН* **176** №2, 121 (2006) (G.N. Makarov, *Phys. Usp.* **49**, 117 (2006)).
39. R.E. Smalley, *Laser Chem.* **2**, 167 (1983).
40. P. Milani, W.A. deHeer, *Rev. Sci. Instrum.* **61** No7, 1835 (1990).
41. S. Maruyama, L.R. Anderson, R.E. Smalley, *Rev. Sci. Instrum.* **61** №12, 3686 (1990).
42. В.А. Батурич, А.Ю. Карпенко, *ВАНТ* **5**, 218 (2006).
43. J. R. Heath, Y. Liu, S.C. O'Brian, Q.L. Zhang, R.F. Curl, F.K. Tittel, R.E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **83**, 5520 (1985).
44. O. Kamalou, J. Rangama, J.-M. Ramillon, P. Guinement, B. Huber, *Rev. Sci. Instrum.* **79** No6, 063301 (2008).
45. D.L. Michalopoulos, M.E. Geusic, S.G. Hansen, D.E. Powers, R.E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **86** №20, 3914 (1982).
46. G.I. Taylor, A. McEwan, *J. Fluid Mech.* **22**, 1 (1965).
47. R. Clampitt, D.K. Jefferies, *Conf. Ser.* **38**, 12 (1978).
48. R. Clampitt, D.K. Jefferies, *Nucl. Instrum. Meth.* **149**, 739 (1978).
49. A. Wagner, T. Venkatesan, P.M. Petroff, D.Bar, *J. Vac. Technol.* **19**, 1186 (1981).
50. S.B. DiCenzo, S.D. Berry, E.H. Hartford, *Phys. Rev. B* **38**, 8465 (1988).
51. W. Begemann, S. Dreihöfer, K.H. Meiwesbroer, H.O. Lutz *Z. Phys.* **3**, 183 (1986).
52. P. Fayet, F. Patthey, H.-V. Roy, Th. Detzel, W.-D. Schneider, *Surf. Sci.* **269**, 1101 (1992).
53. В.Т. Черепин, *Ионный микрозондовый анализ* (Киев: Наук. Думка: 1992).
54. T. Momin and A. Bhowmick, *Rev. Sci. Instrum.* **81**, 075110 (2010).
55. S. Pratontep, S.J. Carroll, C. Xirouchaki, M. Stern, R.E. Palmer, *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 045103 (2005).
56. A. Majumdar, D. Kopp, M. Ganeva, et al., *Rev. Sci. Instrum.* **80**, 095103 (2009).
57. J.B. Fenn, *ChemInform* **34** No9 (2003).
58. Y.K. Bae, P.C. Cosby, M. Nicholson, W. Olson, *Rev. Sci. Instrum.* **62** No5, 1157 (1991).
59. A. Yokozeki, G.D. Stein, *J. Appl. Phys.* **49**, 2224 (1978).
60. G.D. Stein, *Proceeding of the International Ion Engineering Congress*, 1165 (Japan: Токуо: 1983).
61. Я.И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей* (Ленинград: Наука: 1974).
62. F.S. Ham, *J. Appl. Phys.* **30**, 1518 (1959).
63. М.А. Леонтович, *Введение в термодинамику: Статистическая физика*, 136 (Москва: Наука: 1983).
64. Н.Н. Дас Гупта, С.К. Гош, *УФН* **31** №4, 491 (1947).
65. I.M. Goldby, *Dynamics of Molecules and Clusters at Surfaces: Ph.D.*, 30 (Cambridge: 1996).
66. J. R. Waldram, *The Theory of Thermodynamics*, (Cambridge: University Press: 1985)
67. M.M. Kappes, R.W. Kunz, E. Schumacker, *Chem. Phys. Lett.* **91**, 413 (1982).
68. M. Kappes, S. Leutwyler, *Molecular beams of clusters: Atomic and Molecular Beam Methods*, 1 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press: 1988).
69. H. Schaber, T.P. Martin, *Surf. Sci.* **156**, 64 (1985).
70. F. Frank, W. Schulze, B. Tesche, J. Urban, B. Winter *Surf. Sci.* **156**, 90 (1985)/
71. R.L. Johnston, *Atomic and Molecular Clusters*, (London: Taylor&Francis: 2002).
72. P.G. Reinhard, E. Suraud, *Introduction to Cluster Dynamics* (Wiley: VCH: 2004).
73. T. Ditmire, J.W.G. Tisch, E. Springate, M.B. Mason, N. Hay, J.P. Marangos, M.H.R. Hutchinson *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2732 (1997).
74. T. Ditmire, T. Donnelly, R.W. Falcone, M.D. Perry, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3122 (1995).  
A. McPherson, T.S. Luk, B.D. Thompson, A.B. Borisov, O.B. Shiryaev, X. Chen, K. Boyer, C.K. Rhodes, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1810 (1994).