

ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ ІЄРАРХІЧНОЇ КОНДЕНСАЦІЇ
ПОБЛИЗУ ФАЗОВОЇ РІВНОВАГИО.І. ОЛЕМСКОЙ,¹ О.В. ЮЩЕНКО,² Т.І. ЖИЛЕНКО²¹Інститут прикладної фізики НАНУ
(Вул. Петропавлівська, 58, Суми 40030)²Сумський державний університет
(Вул. Римського-Корсакова, 2, Суми 40007; e-mail: alex@ufn.ru)УДК 539.2
©2011

Запропоновано новий механізм утворення фази, який досліджується експериментально і теоретично на прикладі квазірівноважної стаціонарної конденсації в іонно-плазмовому розпилювачі. Отримано конденсати міді, які показують, що під час наплення реалізується режим самозбирання, результатом якого є характерна сітчаста структура. Отримана при цьому фрактальна картина розподілу зародків конденсату на поверхні підкладки нагадує картину, що спостерігається у процесі утворення фази, обмеженому дифузією. Показано, що зародки конденсату формують статистичний ансамбль ієрархічно супідпорядкованих об'єктів, розподілених в ультраметричному просторі. Для опису цього ансамблю знайдено рівняння Ланжевена і Фоккера–Планка, які дозволяють визначити стаціонарний розподіл значень термодинамічного ефекту конденсації і відповідний потік імовірності. Отримано часові залежності імовірності формування розгалуженої структури конденсату, використання яких дозволяє пояснити формування сітчастої структури.

1. Вступ

Процес конденсації як фазовий перехід першого роду може розвиватися за спінодальним або бінодальним механізмиами [1, 2]. У першому випадку, коли осаждена пара термодинамічно нестійка, конденсат утворюється за рахунок збільшення амплітуди гомогенних флуктуацій. У бінодальній області фазової діаграми, де можливе співіснування пари і конденсату, еволюція системи зводиться до зростання розміру гетерогенних флуктуацій, що представляють зародки конденсованої фази. У реальних умовах експерименту утворюються центри конденсації у вигляді моновігнів на сходинках поверхні зростання, неоднорідностей атомно-шороховатої поверхні, місць зрощування кристалітів і т.д. Тому спінодальний механізм гомогенної конденсації виявляється, як правило, неможливим, і реалізується другий сценарій, відомий як класичний механізм зародження і зростання фази.

У загальному випадку цей сценарій зводиться до таких стадій [3]. Спочатку відбувається флуктуаційне утворення зародків, під час якого вони долають критичний розмір $R_c \sim \sigma/\Delta f$, що визначається коефіцієнтом поверхневого натягу σ і припадає на одиницю об'єму різницею вільних енергій фаз $\Delta f \propto n - n_e$, що задається концентрацією осаджених атомів n по відношенню до рівноважного значення n_e . Якщо початкова концентрація n_{in} настільки велика, що $n_{in} \gg n_e$, то, незважаючи на постійний дрейф зародків у закритичній області $R > R_c$, зростання виділень відбувається при концентрації $n(t) \sim n_{in}$, яка практично не відрізняється від початкового значення. Під час подальшої конденсації настає виснаження осаджуваної пари, коли її концентрація n стає порівняною із рівноважним значенням n_e . Це забезпечує експоненційно швидке спадання пересичення $n - n_e$, у результаті чого критичний радіус $R_c \propto (n - n_e)^{-1}$ досягає граничного розміру R_g області, що припадає на виділення. На цій стадії більшість виділень має закритичні розміри $R > R_c$, а їх число залишається практично незмінним. З моменту часу, коли виконується умова $R_c(t) \sim R_g$, виділення починають повертатися із суперкритичної області $R > R_c$ в субкритичну $R < R_c$ згідно з механізмом коалесценції Ліфшица–Сльозова, під час якої великі виділення зростають за рахунок малих [4]. При цьому критичний радіус зростає за степеневим законом $R_c^p \propto t$ з показниками $p = 2, 3, 4$, величини яких визначаються механізмами переносу атомів між виділеннями [5].

Подана картина виявляється при формуванні різних наносистем у процесі конденсації, який досягається завдяки широкому використанню сучасних технологій типу молекулярно-променевої епітаксії, електrolітичного осадження, рідиннофазової епітаксії тощо [6]. Зазначені технології характеризуються тим, що їх використання забезпечує стаціонарну течію процесу конденсації при пересиченні $n - n_e \ll n_e$, низькі значення якого означають близькість системи

плазма–конденсат до фазової рівноваги. У результаті критичний радіус $R_c \propto (n - n_e)^{-1}$ виявляється настільки великим, що флуктуаційне утворення зародків стає практично неможливим.

У низці вказаних технологій слід виділити експериментальну методика [7–11], в межах якої квазірівноважні умови конденсації досягаються самоорганізовано. При цьому нагрів ростової поверхні потоком плазми забезпечує гранично низьке пересичення, яке зберігає сталу величину у процесі напилення. У результаті адсорбовані атоми закріплюються на ростовій поверхні тільки тоді, коли вони реалізують найбільш сильні хімічні зв'язки.

На відміну від методик [6–11] у роботі [12] було використано експериментальну процедуру квазірівноважної поверхневої конденсації, засновану на стандартних плазмових технологіях [13, 14]. У межах такої процедури близькість до фазової рівноваги системи *пар–конденсат* досягається завдяки граничному ослабленню осаджуваного потоку в поєднанні з підвищеною температурою напилюваної поверхні та високим тиском попередньо очищеного робочого газу. Такі умови дозволили реалізувати процес ієрархічної конденсації, коли картина зростання фази нагадує формування перколяційного кластера при течії рідини в середовищі, яке має випадкову структуру [15].

Запропоновану роботу присвячено дослідженню умов ієрархічної конденсації, реалізованих у [12]. У розділі 2 наведено короткий опис експериментальних умов, використання яких дозволило реалізувати процес ієрархічної конденсації. Показано, що для невеликої густини центрів конденсації на підкладці утворюється сітчаста структура, що є результатом ієрархічної конденсації. Розділ 3 присвячено параметризації процесу такої конденсації на основі припущення, згідно з яким зародки конденсату відповідають вузлам ієрархічного дерева. У розділі 4 викладено статистичну картину, в межах якої процес ієрархічної конденсації зводиться до дифузії в ультраметричному просторі, що параметризує отриману фрактальну структуру. Знайдено розподіли зародків конденсату за енергіями їх утворення та ієрархічними рівнями, на основі яких у розділі 5 визначено часові залежності імовірності утворення ієрархічних структур, що мають різну ступінь розгалуження. Заключний розділ 6 містить зіставлення експериментальних даних [12] із результатами розвинутої теоретичної схеми. У додатку наведено деталі обчислення імовірності ієрархічної конденсації методом перевагу.

2. Експериментальна процедура і результати

Досліджували високодисперсні конденсати міді, напилення яких проводили у планарному магнетронному розпилювачі постійного струму з потужністю розряду, зниженою від звичайних значень 50 – 100 Вт до 2, 5 – 4 Вт [12]. Таке зниження дозволило зменшити осаджуваний потік до граничних значень, які забезпечують формування конденсату. У ролі робочого газу використовували аргон, тиск якого підвищували від 1 Па до 10 Па. Вакуумну камеру було забезпечено мас-аналізатором MX7304A, з чутливістю до 10^{-12} Па. Парціальний тиск хімічно активних залишкових газів знижувався до $8 \cdot 10^{-8}$ Па за рахунок розпилення титану із допоміжних магнетронів, розміщених зверху вакуумної камери [16]. Підкладку нагрівали до 650 К.

Використання описаного пристрою дозволило забезпечити стійкий режим квазірівноважного напилення. Як вже згадувалося, цього досягають завдяки граничному ослабленню осаджуваного потоку і підвищенню температури підкладки. З іншого боку, збільшення тиску робочого газу приводить до посилення зіткнень частинок плазми, що звужує розкид їх енергій [14] і сприяє рівномірному розподілу напиленої речовини на різні фасітки ростової поверхні кристала.

Конденсація відбувалася у режимі Фольмера–Вебера на свіжосколотих фасіточних поверхнях (001) підкладок КСІ. Як зазначалося у вступі, поблизу фазової рівноваги процес конденсації можливий тільки за наявності активних центрів кристалізації, які мають підвищені енергії хімічного зв'язку. На підкладці КСІ роль таких центрів відіграють вакансії Cl^- , утворення яких забезпечується впливом потоку вторинних електронів, що випускаються магнетронним розпилювачем [13].

Закріплення отриманих конденсатів міді забезпечувалося нанесенням аморфних шарів вуглецю, після чого підкладки КСІ змивали потоком води. Структуру і фазовий склад визначали електронографічно і на основі мікродифракції високоенергетичних електронів.

Електронно-мікроскопічні зображення конденсатів міді, наведені на рис. 1, показують еволюцію їх кластерної структури в ході напилення. Згідно з рис. 1, *a* на початковій стадії утворюються ізольовані кластери, кожен з яких складається із декількох зародків конденсату. З часом відбувається вторинне зародження виділень поблизу вихідних кластерів, межі яких відіграють роль центрів кристалізації. Як ви-

дно з рис. 1, *b*, найбільш ефективними центрами вторинної конденсації є поодинокі зародки фази. Тому в ході наплення вони розташовуються як розгалужені ланцюжки, що означає самозбирання сітчастої структури конденсату. Характерно, що така поведінка виявляється тільки при невеликій густині центрів кристалізації на підкладці.

3. Параметризація процесу ієрархічної конденсації

Наведені експериментальні дані вказують на ієрархічну природу процесу конденсації: спочатку на центрах кристалізації підкладки утворюються малі кластери зародків фази, потім на їх межі відбувається вторинна конденсація, яка далі багаторазово повторюється. У результаті утворюється характерна сітчаста структура типу тієї, що спостерігається у процесі утворення фази, обмеженої дифузією. При цьому конденсат утворює фрактальну структуру, подібну перколяційним кластерам, які спостерігаються при течії рідини через випадкове середовище [15]. Далі ми покажемо, що такого роду ієрархічні структури утворюються в результаті дифузійного процесу в гіпотетичному просторі, що має ультраметричну топологію (доречно назвати цей простір ультраметричним) [17].

Для розвитку запропонованої картини можна зіставити кожному зародку конденсату вузол ієрархічного дерева, а процес кластеризації подати як рух конфігуративної точки від нижніх (найбільш розгалужених) рівнів до вершини дерева. Розглянемо спочатку розподіл вузлів за ієрархічними рівнями різних дерев [18].

Нехай максимальне число вузлів N розташоване на нижньому рівні та відповідає відстані в ультраметричному просторі $s = 0$. Цей рівень зіставляється повному ансамблю окремих зародків, число яких N збігається з числом вузлів. Верхній рівень ієрархічного дерева містить єдиний вузол, який відповідає повному кластеру зародків і визначається максимальною відстанню $s = S$, $S \gg 1$. Задачу зводимо до визначення залежності $N(s)$, яка задає розподіл числа вузлів дерева за ієрархічними рівнями.

Переходячи до її розв'язання, розглянемо основні типи ієрархічних дерев, подані на рис. 2: регулярне дерево з показником розгалуження $b > 1$, дерево Фібоначчі з $b \approx 1,618$, вироджене дерево, на кожному рівні якого розгалужується єдиний вузол, і основний об'єкт нашого розгляду – випадкове дерево. Нехай l нумерує ієрархічні рівні так, що мінімальне значення відповідає вершині дерева, а максимальне $l = S -$

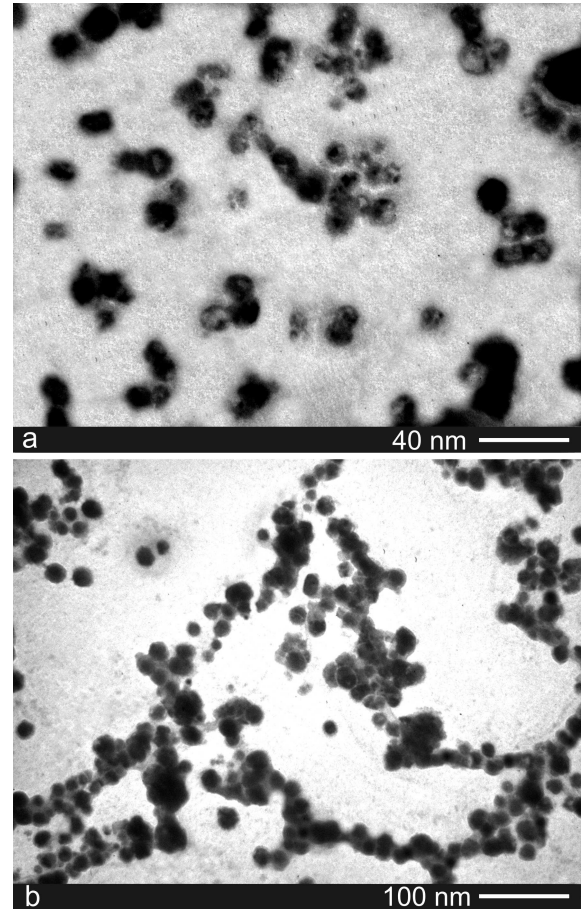


Рис. 1. Електронно-мікроскопічні зображення конденсатів міді, вирощених ex-situ протягом наплення 6 хв (*a*) і 14 хв (*b*)

нижньому рівню. Тоді змінна

$$s = S - l \quad (1)$$

визначає відстань в ультраметричному просторі, точки якого відповідають вузлам дерева Кейлі типу показаних на рис. 2. При цьому відстань (1) між вузлами даного рівня визначається числом кроків до їх загального прашура, а перехід до безперервного простору забезпечується межами $b, S \rightarrow \infty$ [17].

Як показано на рис. 2, *a*, у найпростішому випадку регулярного дерева, що містить цілий показник розгалуження b , число вузлів $N_l = b^l$ експоненційно спадає зі зростанням відстані s між ними: $N(s) = N \exp(-s \ln b)$, де $N \equiv b^S$. Для дерева Фібоначчі (рис. 2, *b*), де $N_l = \nu \tau^l$, $\nu \approx 1,171$, $\tau \approx 1,618$, маємо $N(s) = N \exp(-s \ln \tau)$, де $N \equiv \nu \tau^S$. Таким чином, можна зробити висновок, що експоненційний розподіл числа вузлів за ієрархічними рівнями, який ре-

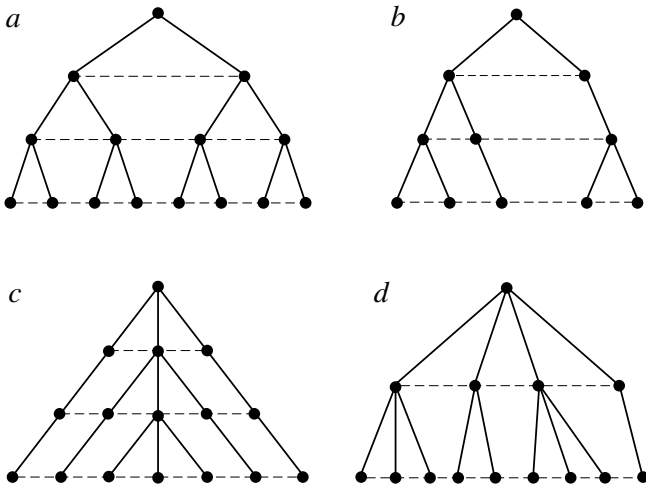


Рис. 2. Основні типи ієрархічних дерев: *a* – регулярне дерево з показником розгалуження $b = 2$; *b* – дерево Фібоначчі; *c* – вироджене дерево з розгалуженням $b = 3$; *d* – випадкове дерево з розподілом числа вузлів за рівнями $N_l = l^2$

алізується не тільки для цілих, але і дробових показників розгалуження, притаманний регулярним деревам Кейлі. У граничному випадку виродженого дерева (рис. 2, *c*), де $N_l = (b - 1)l + 1$, приходимо до лінійної залежності $N(s) = N - (b - 1)s$, де $N \equiv (b - 1)S + 1$.

Для випадкового дерева типу зображеного на рис. 2, *d* ми припускаємо степеневий розподіл

$$N_l = l^a, \quad a > 1. \tag{2}$$

Його можна розуміти як проміжний випадок між експоненційною та лінійною залежностями, які відповідають граничним розподілам, що наявні в регулярних і вироджених деревах. З формальної точки зору степеневий закон (2) означає, що функція $N(x)$, яка визначена на самоподібній множині ієрархічних об'єктів, є однорідною, тобто підпорядковується умові $N(lx) = l^a N(x)$. Залежно від відстані (1) це означає $N(s) = N(1 - s/S)^a$, де $N \equiv S^a$, $a > 1$.

4. Статистична картина ієрархічної конденсації

Розглянемо тепер статистичний розподіл зародків конденсату за абсолютними значеннями F_l змін вільної енергії їх утворення $-F_l$ залежно від номера рівня l . При заданому розподілі F_l потік імовірності переходу між рівнями l і $l + 1$ на межі $l \gg 1$ виражається узагальненим співвідношенням Онзагера:

$$j_l = -m(F_l) \frac{dF_l}{dl}. \tag{3}$$

У межах подання, що враховує наявність внутрішнього мультиплікативного шуму, коефіцієнт ефективної рухливості

$$m(F_l) = MF_l^\beta \tag{4}$$

визначається константою $M > 0$ і показником β [19]. У стаціонарних умовах, коли повний потік не залежить від номера ієрархічного рівня,

$$j_l N_l = \text{const} \equiv J, \tag{5}$$

підстановка рівностей (2)–(4) в (5) дає скейлінгове співвідношення

$$F_l = N^{\alpha/a} l^{-\alpha} f_l \tag{6}$$

з показником

$$\alpha = \frac{a - 1}{1 + \beta} > 0. \tag{7}$$

Множник f_l , що повільно змінюється, визначається ефективним рівнянням руху:

$$\frac{dx}{d\tau} = -\frac{\partial V}{\partial x}, \tag{8}$$

де час, координата та масштаб задано співвідношеннями

$$\tau = \ln l^\alpha, \quad x = f_l/f_c, \quad f_c = (J/\alpha M)^{a/(a-1)} N^{-1} \tag{9}$$

відповідно. Ефективний потенціал

$$V = \frac{x^{1-\beta}}{1-\beta} - \frac{x^2}{2} \tag{10}$$

досягає максимального значення

$$V_c = \frac{1}{2} \frac{1+\beta}{1-\beta} \tag{11}$$

в точці $x = 1$, а при $x > 1$ монотонно спадає. Залежність $F(s)$ термодинамічного ефекту конденсації від відстані (1) визначається рівністю (6).

Проведений розгляд показує, що процес ієрархічної конденсації починається із флуктуаційного подолання бар'єра (11) докритичними зародками нижнього рівня, які мають питому вільну енергію $f_l < f_c$. Цей процес описується рівнянням Ланжевена (порівн. з (8)):

$$\frac{dx}{d\tau} = -\frac{\partial V}{\partial x} + \eta \tag{12}$$

із зовнішнім білим шумом $\eta = \eta(\tau)$, визначеним умовами

$$\langle \eta(\tau) \rangle = 0, \quad \langle \eta(\tau) \eta(\tau') \rangle = 2\delta(\tau - \tau'), \quad (13)$$

де кутові дужки означають усереднення. З формальної точки зору рівняння (12) описує процес дифузії в ультратрихному просторі. Це рівняння містить набір $\{x(\tau)\}$ статистично розподілених розв'язків, густина імовірності реалізації яких задається функцією $w(\tau, x) := \langle \delta[x - x(\tau)] \rangle$. Ця функція визначається рівнянням Фоккера–Планка [20]:

$$\frac{\partial w}{\partial \tau} + \frac{\partial i}{\partial x} = 0, \quad i \equiv -w \frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\partial w}{\partial x}. \quad (14)$$

У рівноважному стані, коли потік імовірності i дорівнює нулю, функцію розподілу зводять до форми Гіббса:

$$w_0(x) = Z^{-1} \exp\{-V(x)\}, \quad (15)$$

зумовленої ефективним потенціалом (10). Статистичну суму Z задано умовою нормування передкритичних зародків, згідно з якою

$$Z = \int_0^1 \exp\left(\frac{x^2}{2} - \frac{x^{1-\beta}}{1-\beta}\right) dx. \quad (16)$$

Відповідно до розподілу (15) метод перевалу приводить до оцінки $Z \sim e^{-V_c}$, визначеною імовірністю флуктуаційного подолання бар'єра (11) ефективного потенціалу (10).

Як видно із рис. 3, зростання показника β приводить до монотонного спадання статистичної суми від значення $Z \simeq 0,725$ при $\beta = 0$ до $Z = 0$ при $\beta = 1$. Звідси можна зробити висновок, що поведінка системи набуває аномального характеру зі зростанням показника ефективної рухливості (4) до значень $\beta \sim 1$.

У нерівноважному стаціонарному стані густина імовірності $w(x)$ не залежить від змінної $\tau = \ln l^\alpha$, що задається номером ієрархічного рівня, і потік імовірності набуває сталого значення $i_0 \neq 0$. Згідно з останнім рівнянням (14) стаціонарна $w(f)$ і рівноважна $w_0(f)$ функції розподілу пов'язані рівністю [21]:

$$\frac{w(f)}{w_0(f)} = i_0 \int_{f/f_c}^{\infty} \frac{dx}{w_0(x)}, \quad (17)$$

в якій взято до уваги граничну умову $w \rightarrow 0$ при $f \rightarrow \infty$.

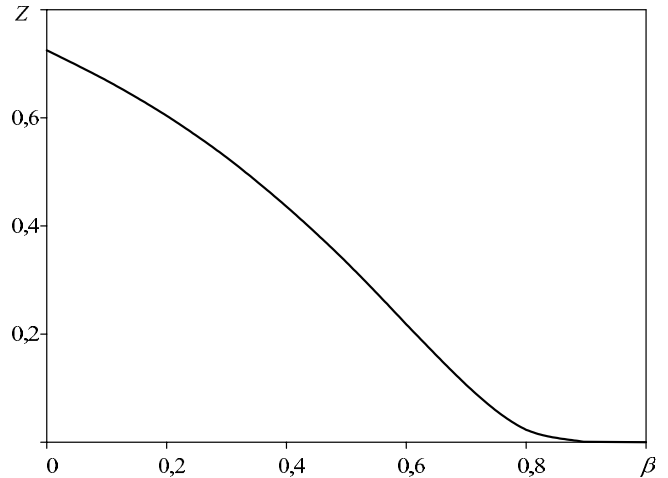


Рис. 3. Залежність статистичної суми (16) від показника ефективної рухливості (4)

При заданому термодинамічному ефекті f рівняння (17) дозволяє знайти стаціонарний потік імовірності i_0 . Однак при цьому слід зауважити, що величина f обмежена знизу умовою $f > G$, що враховує наявність щілини G в ієрархічних ансамблях [22]. Дійсно, в ході ієрархічної конденсації роль елементарних структурних одиниць можуть виконувати не поодинокі зародки, а їх кластери, що об'єднують s зародків, число яких обмежене умовою $s < s_g$, де граничний розмір s_g відповідає термодинамічному ефекту $G = f(s_g)$. Тому всі кластери, визначені умовою $f < G$, слід відкинути із розгляду. У результаті стаціонарний потік i_0 визначається рівнянням (17) за граничної умови $w(G) = w_0(G)$:

$$i_0^{-1} = Z \int_{G/f_c}^{\infty} \exp\left(\frac{x^{1-\beta}}{1-\beta} - \frac{x^2}{2}\right) dx. \quad (18)$$

Як видно із рис. 4, з розширенням щілини до критичного значення $G = f_c$ потік i_0 повільно зростає, неістотно знижуючись зі збільшенням показника β . При $\beta = 0$ рівність (18) приводить до явного виразу

$$i_0 = I \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{1 - G/f_c}{\sqrt{2}}\right)\right]^{-1}, \quad I \equiv \sqrt{\frac{2}{e\pi}} Z^{-1}. \quad (19)$$

У загальному випадку величина потоку обернено пропорційна статистичній сумі (16). З урахуванням співвідношення $Z \sim e^{-V_c}$ звідси впливає оцінка $i_0 \sim e^{V_c}$, згідно з якою стаціонарний потік імовірності експоненціально зростає з висотою бар'єра (11) ефективного потенціалу (10).

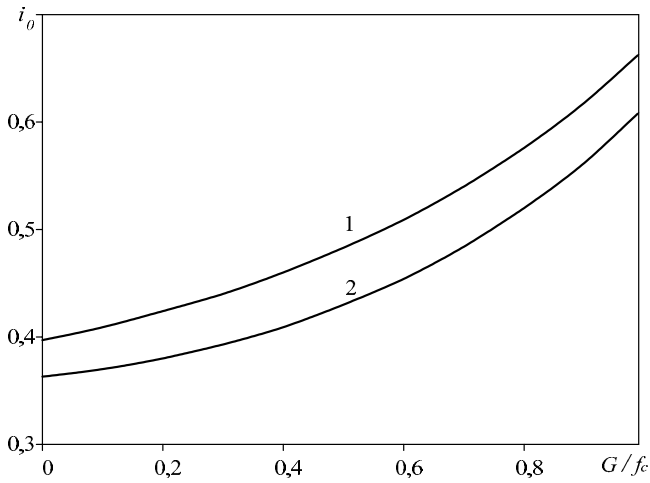


Рис. 4. Залежність стаціонарного потоку імовірності від ширини щілини для показників $\beta = 0, 0,5$ (криві 1, 2 відповідно)

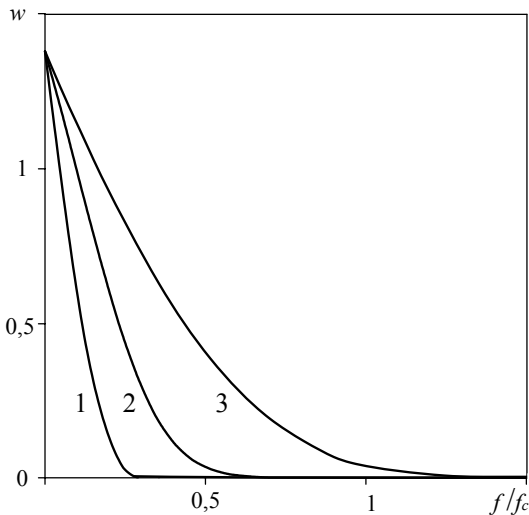


Рис. 5. Стаціонарна функція розподілу ієрархічних кластерів за величинами термодинамічного ефекту для показників $\beta = 0$ і $a = 1, 2,5; 1,4; 2,0$ (криві 1-3 відповідно)

Стаціонарна функція розподілу $w(f)$ визначається рівнянням (17), згідно з яким $w(f) \approx w_0(f)$ при $f < f_c$ і $w(f) \ll w_0(f)$ в закритичній області $f \gg f_c$. Використання рівностей (17), (15) і (10) приводить до виразу

$$w(f) = i_0 \exp\left(\frac{f^2}{2} - \frac{f^{1-\beta}}{1-\beta}\right) \times \int_{f/f_c}^{\infty} \exp\left(\frac{x^{1-\beta}}{1-\beta} - \frac{x^2}{2}\right) dx. \quad (20)$$

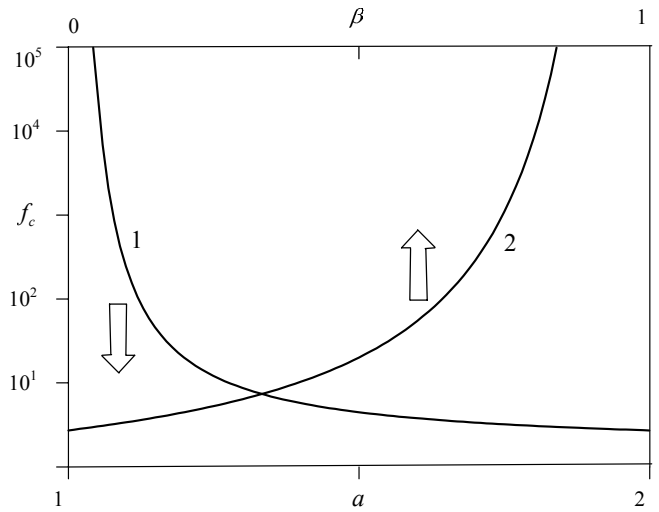


Рис. 6. Залежність критичного значення (22) від показника розгалуження ієрархічного дерева a при $\beta = 0$ (крива 1) і показника β при $a = 2$ (крива 2)

При $\beta = 0$ цей вираз спрощується до вигляду

$$w(f) = \sqrt{\frac{e\pi}{2}} i_0 \exp\left(\frac{f^2}{2} - f\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{f - f_c}{\sqrt{2}f_c}\right). \quad (21)$$

Форму функції розподілу (20) наведено на рис. 5, з якого видно, що вона монотонно спадає в інтервалі, визначеному критичним значенням f_c , від величини $w \simeq 1,380$, що відповідає $f = 0$, до експоненційно малих значень $w \ll 1$ при $f \gg f_c$. При цьому зростання показника розгалуження a приводить до істотного розкиду термодинамічного ефекту кластеризації.

Знайдемо нарешті критичне значення f_c термодинамічного ефекту, що визначає масштаб ефективної координати $x = f_i/f_c$ дифузійного процесу (12). З цією метою використаємо останнє означення (9), в якому макроскопічний потік J пов'язаний із мікроскопічним значенням i_0 , що задано рівністю (18), співвідношенням $N^{(a-1)/a} i_0 = J/\alpha M$. Нехтуючи ієрархічною щільною ($G = 0$), приходимо до виразу

$$f_c = f_0 \exp\left(\frac{1}{2} \frac{1+\beta}{1-\beta} \frac{a}{a-1}\right), \quad (22)$$

де передекспоненціальний множник $f_0 \sim 1$ не може бути визначений у рамках використаного наближення. Як видно із рис. 6, критичне значення (22) експоненційно швидко зростає зі зменшенням розгалуження ієрархічного дерева $a \rightarrow 1$ і зростанням показника $\beta \rightarrow 1$.

5. Імовірність ієрархічної конденсації

Оскільки ансамбль ієрархічно супідпорядкованих зародків конденсату подано самоподібною множиною, то розподіл густини імовірності $P(\varphi, s)$ за значеннями термодинамічного ефекту утворення зародка $\varphi = N^{-\alpha/a} F$ є однорідною функцією відстані s в ультраметричному просторі [23]:

$$P(\varphi, s) = (S - s)^\alpha w(f). \quad (23)$$

Тут і далі опущено індекс ієрархічного рівня l , залежність $w(f)$ є стаціонарним розподілом, досліджений у попередньому розділі. З формальної точки зору вираз (23) впливає із співвідношень (6), (1), а фізично воно означає, що повна величина F термодинамічного ефекту ієрархічної конденсації, виміряна в масштабі $N^{\alpha/a}$, зводиться до значення f , що припадає на один зародок. З іншого боку, спадання густини імовірності (23) з відстанню s в ультраметричному просторі відображає ієрархічну природу процесу конденсації.

Знайдемо спочатку імовірність $\bar{P}(t)$ того, що в момент часу t не відбудеться зародження конденсату. З цієї метою необхідно в кожен момент часу t провести інтегрування за відстанями s дебаєвської експоненти $\exp[-t/t(s)]$ з часом релаксації $t(s) \equiv t_0 \exp[\varphi(s)]$, величину якого задано висотою бар'єра

$$\varphi(s) = (S - s)^{-\alpha} f(s), \quad (24)$$

що впливає із рівностей (6), (1) (t_0 — мікроскопічний масштаб часу). Оскільки зазначений дебаєвський процес реалізується із густиною імовірності (23), то її необхідно використовувати у ролі вагової функції при інтегруванні за s . У результаті шукана імовірність набуває вигляду

$$\bar{P} = \int_0^S \exp\{-t/t_0 \exp[-\varphi(s)]\} P(\varphi, s) ds. \quad (25)$$

Врахування зв'язку (1) дозволяє перейти до інтегрування за номерами ієрархічних рівнів l , після чого використання рівностей (23)–(25) приводить до виразу

$$\bar{P} = \int_0^S l^\alpha \exp\{-t/t_0 \exp[-l^{-\alpha} f(l)]\} w(f(l)) dl. \quad (26)$$

Подальше розв'язання задачі вимагає визначення залежності $f(l)$, заданої рівнянням (8). В аналітичній

формі його розв'язання досягається тільки при $\beta = 0$ і приводить до виразу

$$f = f_c (1 + l^\alpha). \quad (27)$$

У результаті імовірність (26) набуває вигляду

$$\bar{P} = \int_{f_c}^{\infty} \frac{f - f_c}{f_c} \exp\left[-\frac{t}{t_0} \exp\left(-\frac{f_c f}{f - f_c}\right)\right] w(f) df, \quad (28)$$

де розподіл $w(f)$ задано виразом (21).

Найбільш простий спосіб знайти явний вигляд залежності (26) полягає у використанні методу перевалу. Як показують обчислення, викладені в додатку, на стадіях $t \gg t_{ef}$, де масштаб $t_{ef} \gg t_0$ не може бути знайдений в межах використаного наближення, імовірність $\mathcal{P}(t) = 1 - \bar{P}(t)$ ієрархічної конденсації подано асимптотичним виразом

$$\mathcal{P} \simeq 1 - \frac{\sqrt{2\pi}}{\alpha} f_c^{1/\alpha} \left[\ln\left(\frac{t}{t_{ef}}\right) \right]^{-\left(\frac{1}{\alpha} + \frac{3}{2}\right)}. \quad (29)$$

Залежність (29) вірна за таких умов:

- повинна виконуватися нерівність $f - f_c \ll f_c$, завдяки якій питомий термодинамічний ефект f може бути замінений критичним значенням f_c , визначеним рівністю (22), з іншого боку, при $f - f_c \ll f_c$ максимальна відстань S настільки велика ($S \gg 1$), що можна використовувати континуальне наближення;
- густина імовірності $w(f)$ у розподілі (23) апроксимується східчастою функцією, яка набуває значення $w = f_c^{-1}$ в інтервалі від 0 до f_c .

Залежність (29) показано на рис. 7, а, з якої видно, що зі зростанням часу імовірність утворення ієрархічної структури монотонно збільшується до максимальної величини $\mathcal{P} = 1$. Зі зменшенням розгалуження ієрархічного дерева, коли показник степеневі залежності (2) набуває спадаючих значень $a \rightarrow 1$, а критичне значення (22) швидко зростає, залежність $\mathcal{P}(t)$ зміщується у бік більших часів. Це означає, що спадання розгалуження ієрархічної структури приводить до зменшення імовірності її утворення.

Використання виразу (28) за відомого розподілу (21) дозволяє провести уточнення результату (29), що ґрунтується на методі перевалу. Отримані часові залежності імовірності ієрархічної конденсації показано на рис. 7, б. Як видно з рисунка, це уточнення зводиться до зсуву зазначених залежностей у бік великих часів, що еквівалентно зменшенню масштабу часу t_{ef} . Оскільки характер отриманих залежностей при цьому не змінюється, то можна зробити висновок, що обидва методи дають якісно збіжні результати.

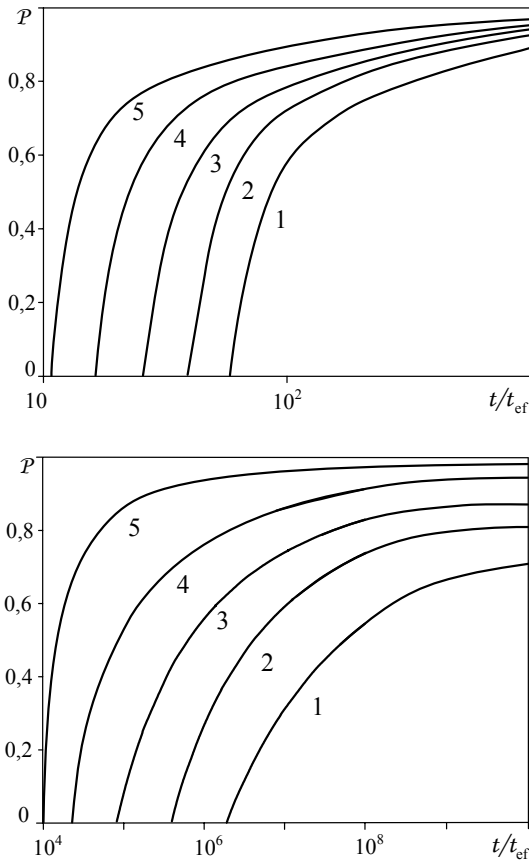


Рис. 7. Часові залежності імовірності ієрархічної конденсації при $\beta = 0$ і показниках розгалуження $a = 1, 40; 1,45; 1,50; 1,60; 2,00$ (криві 1–4 відповідно). Зверху показано залежності, отримані методом перевалу, знизу — згідно з рівністю (29)

6. Зіставлення експериментальних даних із теоретичними результатами

Теоретична схема, розглянута у розділах 3 і 4, показує, що зародки конденсату формують ансамбль ієрархічно суцільнопорядкованих об'єктів, розподілених за значеннями (6) термодинамічного ефекту перетворення і відстанями в ультраметричному просторі (1), що визначають розміри кластерів. Квазірівноважний процес конденсації зводиться до дифузії за вузлами ієрархічного дерева броунівської частинки, яка має ефективні значення координати і часу (9). Процес дифузії описується рівняннями Ланжевена (12) і Фоккера–Планка (14) за наявності зовнішнього білого шуму (13). Стационарний розподіл термодинамічного ефекту конденсації та відповідний потік імовірності визначаються рівностями (17) і (18) відповідно. Поведінку ансамблю зародків конденсату, визначеного однорідною функцією (23), задано ефективним по-

тенціалом (10), що досягає максимального значення (11) для критичної величини (22).

Беручи до уваги експериментальну ситуацію, необхідно зазначити, що електронно-мікроскопічні фотографії, наведені на рис. 1, *b*, характеризуються не дуже великими значеннями показника розгалуження a у співвідношенні (2). З іншого боку, немає фізичних підстав припускати, що показник β ефективної рухливості (4) повинен набувати великих значень. Таким чином, можна вважати виконаними умови $a - 1 \ll 1$ і $\beta = 0$. У результаті критичне значення (22) питомого термодинамічного ефекту конденсації досягає експоненціально великих значень $f_c \gg 1$ для слабо розгалужених структур, де показник (7) набуває малих значень $\alpha \ll 1$.

Згідно із запропонованим сценарієм, процес конденсації починається з подолання бар'єра (11) ефективного потенціалу (10), яке забезпечує умова $f > f_c$ за час

$$t_c \approx t_0 e^{V_c}. \tag{30}$$

З подальшим перебігом часу формування фази забезпечується розмноженням зародків конденсату, процес якого зводиться до дифузійного зростання термодинамічного ефекту конденсації (24), що має місце в ультраметричному просторі. У результаті довготривала асимптотика імовірності формування сітчастої структури конденсату визначається виразом (29), де час t повинен бути відлічений від критичного значення t_c :

$$P \simeq 1 - \frac{\sqrt{2\pi}}{\alpha} f_c^{1/\alpha} \left(\ln \frac{t - t_c}{t_{ef}} \right)^{-\left(\frac{1}{\alpha} + \frac{3}{2}\right)}. \tag{31}$$

З точністю до заміни t на $t - t_c$ на рис. 7, *a* наведено часові залежності $P(t)$, що відповідають різним величинам показника розгалуження a ієрархічної структури. У попередньому розділі було показано, що уточнення результату (31), який ґрунтується на методі перевалу, досягається використанням виразів (28), (21). У результаті реалізуються часові залежності, наведені на рис. 7, *b*. Його порівняння з рис. 7, *a* показує, що це уточнення зводиться до зменшення масштабу часу t_{ef} .

Згідно з рис. 7 імовірність формування сітчастої структури конденсату монотонно зростає з часом, зсуваючись у бік великих часів при зменшенні розгалуження структури. Це дозволяє пояснити поведінку конденсатів міді, яка проявляється на електронно-мікроскопічних фотографіях, показаних на рис. 1. Дійсно, як видно з рис. 7 для малих часів напильня

найбільш імовірним є утворення кластерної структури, яка має підвищене розгалуження. Саме така поведінка відображена на рис. 1, *a*, де присутні компактні кластери конденсату. Згідно з рис. 7 зі зростанням часу наплення стає помітною імовірність утворення слабо розгалуженої структури. На рис. 1, *b* це підтверджується утворенням розвинутої сітчастої структури.

ДОДАТОК

Визначення імовірності ієрархічної конденсації методом перевалу

Метод перевалу використовується для оцінки інтегралів вигляду

$$\mathcal{I} = \int_0^{\infty} \exp[-\phi(x)] dx, \quad (32)$$

де функція $\phi(x)$ має вузький мінімум у точці x_m . У цьому випадку її можна апроксимувати параболою

$$\phi(x) \simeq \phi_m + \frac{\phi_m''}{2} (x - x_m)^2, \quad (33)$$

де позначено

$$\phi(x_m) \equiv \phi_m, \quad \phi'(x_m) = 0, \quad \phi_m'' \equiv \phi''(x_m), \quad (34)$$

штрих вказує диференціювання за x . Підстановка (33) до (32) приводить до результату

$$\mathcal{I} \simeq \sqrt{\frac{\pi}{2\phi_m''}} e^{-\phi_m} \quad (35)$$

за умови, що точка мінімуму незначно віддалена від початку координат ($x_m \ll 1$). У протилежному випадку $x_m \gg 1$ результат (35) слід подвоїти.

У додатку до задачі про конденсацію функція $\phi(x)$ набуває форми

$$\phi(l) = \tau \exp(-fl^{-\alpha}) + \ln(l^{-\alpha}), \quad (36)$$

де для скорочення позначено $\tau \equiv t/t_0$. Умова екстремуму залежності (36) виражається трансцендентним рівнянням

$$\exp(fl_m^{-\alpha}) = \tau (fl_m^{-\alpha}), \quad (37)$$

у якому $\tau, fl_m^{-\alpha} \gg 1$. Логарифмування умови (37) дає

$$fl_m^{-\alpha} = \ln[\tau (fl_m^{-\alpha})] \simeq \ln(C\tau), \quad (38)$$

де остання оцінка виправдана тим, що заміна змінної $fl_m^{-\alpha}$ на сталу C дає незначну логарифмічну помилку. У результаті екстремальне значення аргументу функції (36) оцінюється співвідношеннями

$$l_m \simeq [f^{-1} \ln(C\tau)]^{-1/\alpha} \sim f_c^{1/\alpha}. \quad (39)$$

Підстановка екстремальних значень функції (36)

$$\phi_m = f^{-1} l_m^{-\alpha} - \ln(l_m^{-\alpha}) \quad (40)$$

та її кривизни

$$\phi_m'' = \alpha^2 l_m^{-2} (fl_m^{-\alpha} - 1) \quad (41)$$

в рівність(35) дає вираз

$$\bar{\mathcal{P}}(t) \simeq w(f(l_m)) \frac{l_m^{\alpha+1}}{\alpha} \sqrt{\frac{\pi/2}{fl_m^{-\alpha} - 1}} \exp(-f^{-1} l_m^{-\alpha}) \quad (42)$$

для імовірності (26), де врахований зв'язок (27). Оцінюючи густину імовірності $w(f(l_m)) \sim 1/f_c$ зворотним критичним значенням f_c , знаходимо

$$w(f(l_m)) l_m^{\alpha+1} \sim f_c^{1/\alpha} [\ln(C\tau)]^{-\frac{\alpha+1}{\alpha}},$$

$$fl_m^{-\alpha} - 1 \sim \ln(C\tau), \quad \exp(-f^{-1} l_m^{-\alpha}) \sim 1. \quad (43)$$

У результаті імовірність (42) набуває вигляду

$$\bar{\mathcal{P}}(t) \sim \frac{\sqrt{\pi/2}}{\alpha} f_c^{1/\alpha} [\ln(C\tau)]^{-(\frac{1}{\alpha} + \frac{3}{2})}. \quad (44)$$

Перепозначаючи $C\tau \equiv t/(C^{-1}t_0)$ як t/t_{ef} , приходимо до остаточного виразу (29).

1. Н.Е. Cook, *Acta Met.* **23**, 1027 (1975).
2. А.Ј. Bray, *Adv. Phys.* **43**, 357 (1994).
3. А.І. Olemskoi, *Theory of Structure Transformations in Non-equilibrium Condensed Matter* (NOVA Science, New York, 1999).
4. И.М. Лифшиц, В.В. Слезов, *ЖЭТФ* **35**, 2 (1958).
5. О.І. Олемской, А.В. Парипський, *Известия высших учебных заведений, Физика*. **11**, 122 (1978).
6. С. Dupas, P. Houdy, and M. Lahmani, *Nanoscience. Nanotechnologies and Nanophysics* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2007).
7. В.И. Перекрестов, А.С. Корнющенко, Ю.А. Косминская, *Письма в ЖТФ* **32**, 1 (2005).
8. В.И. Перекрестов, А.С. Корнющенко, Ю.А. Косминская, *ФТТ* **50**, 1357 (2008).
9. В.И. Перекрестов, А.С. Корнющенко, Ю.А. Косминская, *Письма в ЖТФ* **53**, 1364 (2008).
10. В.И. Перекрестов, А.И. Олемской, А.С. Корнющенко, Ю.А. Косминская, *ФТТ* **51**, 1003 (2009).
11. V.I. Perekrestov, A.I. Olemskoi, Yu.O. Kosminska, and A.A. Mokrenko, *Phys. Lett. A* **373**, 3386 (2009).
12. А.І. Олемской, V.I. Perekrestov, Yu.O. Kosminska, O.V. Yushchenko, А.С. Korniyushchenko, and T.I. Zhilenko, submitted.
13. L.I. Maissel and R. Glang, *Handbook of Thin Film Technology, Vol.1* (McGraw-Hill, New York, 1970).
14. Б.С. Данилин, *Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок* (Энергоатомиздат, Москва, 1989).
15. J. Feder, *Fractals* (Plenum Publishers, New York, 1988).
16. В.И. Перекрестов, С.Н. Кравченко, *Инструменты и экспериментальные методы* **45**, 404 (2002).
17. R. Rammal, G. Thoulose, and M.A. Virasoro, *Rev. Mod. Phys.* **58**, 765 (1986).

18. A.I. Olemskoi and A.D. Kiselev, *Phys. Lett. A* **247**, 221 (1998).
19. D.O. Kharchenko and A.V. Dvornichenko, *Eur. Phys. J. B.* **61**, 95 (2008).
20. Н. Risken, *The Fokker-Planck Equation* (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
21. Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский, *Физическая кинетика* (Наука, Москва, 1979).
22. M. Parzusi, S. Maslov, and P. Bak, *Phys. Rev. E* **53**, 414 (1996).
23. D. Sornette, *Critical phenomena in natural sciences* (Springer, New York, 2001).

Одержано 4.01.11

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ИЕРАРХИЧЕСКОЙ КОНДЕНСАЦИИ ВОЗЛЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

А.И. Олемской¹, О.В. Ющенко, Т.И. Жиленко

Резюме

Предложен новый механизм образования фазы, который исследуется экспериментально и теоретически на примере квазиравновесной стационарной конденсации в ионно-плазменном распылителе. Получены конденсаты меди, показывающие, что во время напыления реализуется режим самосборки, результатом которого является характерная сетчатая структура. Полученная при этом фрактальная картина распределения зародышей конденсата на поверхности подложки напоминает картину, наблюдаемую в процессе образования фазы, ограниченном диффузией. Показано, что зародыши конденсата формируют статистический ансамбль иерархически соподчиненных объектов, распределенных в ультраметрическом пространстве. Для описания этого ансамбля найдены уравнения Ланжевена и Фоккера–Планка, позволяющие определить стационарное

распределение значений термодинамического эффекта конденсации и соответствующий поток вероятности. Получены временные зависимости вероятности формирования разветвленной структуры конденсата, использование которых позволяет объяснить формирование сетчатой структуры.

STUDY OF CONDITIONS FOR HIERARCHICAL CONDENSATION NEAR THE PHASE EQUILIBRIUM

O.I. Olemskoi¹, O.V. Yushchenko², T.I. Zhylenko²

¹Institute of Applied Physics, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine
(58, Petropavlivska Str., Sumy 40030, Ukraine),

²Sumy State University
(2, Rymtskyi-Korsakov Str., Sumy 40007, Ukraine;
e-mail: alex@ufn.ru)

S u m m a r y

A new mechanism of phase formation has been proposed and studied, both experimentally and theoretically, using quasiequilibrium stationary condensation in an ion-plasma atomizer as an example. Copper condensates were obtained, which testifies that a self-assembling mode is realized in the course of sputtering, giving rise to the appearance of a characteristic grid structure. The obtained fractal pattern of the condensate nucleus distribution over the substrate surface is similar to that observed in the course of diffusion-limited aggregation. The condensate nuclei were shown to form a statistical ensemble of hierarchically constrained objects distributed in an ultrametric space. The Langevin and Fokker–Planck equations describing the behavior of this ensemble were derived, which allowed the stationary distribution of thermodynamic condensation effect values and the corresponding probability flow to be determined. The time dependences for the formation probability of branched condensate structures are obtained, which allowed the formation of the grid structure to be explained.