

PACS numbers: 05.65. + b, 81.15.Aa

ПРЕРЫВИСТАЯ КИНЕТИКА КВАЗИРАВНОВЕСНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

А.И. Олемской^{1,2}, О.В. Ющенко¹, Т.И. Жиленко¹

¹ Сумский государственный университет,
Римского-Корсакова, 2, 40007, Сумы, Украина
E-mail: yushchenko@phe.sumdu.edu.ua

² Институт прикладной физики НАН Украины,
Петропавловская, 58, 40030, Сумы, Украина
E-mail: alex@ufn.ru

Исследованы фазовые портреты процесса квазиравновесной конденсации при различных соотношениях времён релаксации концентрации напыляемого вещества, потока десорбции и температуры ростовой поверхности. Показано, что при малых значениях равновесной концентрации и положительной величине накопленного потока реализуется единственное стационарное состояние квазиравновесной конденсации. Вблизи этого состояния наблюдается либо замедленная эволюция, либо немонотонный режим, которому благоприятствует рост времени релаксации потока.

Ключевые слова: КОНДЕНСАЦИЯ, ПЕРЕСЫЩЕНИЕ, ПОТОК ДЕСОРБЦИИ, ТЕМПЕРАТУРА ПОВЕХНОСТИ.

(Получено 08.10.2010, в отредактированной форме – 18.11.2010)

1. ВВЕДЕНИЕ

В ряду современных нанотехнологий выделяется метод конденсации вещества в стационарном режиме, близком к фазовому равновесию [1, 2]. С практической точки зрения это обусловлено тем, что его использование позволяет получать структуры типа ступенчатой поверхности никеля [3], разнообразные структуры алюминия [5], ажурные структуры меди [4], фрактальные поверхности углерода, титана [6, 7] и т.д. С физической точки зрения метод квазиравновесной конденсации обусловлен самоорганизацией многофазной системы плазма-конденсат. Она проявляется в том, что повышение энергии адатомов под действием плазмы способствует увеличению температуры ростовой поверхности, которое компенсируется потоком десорбции адатомов, ответственных за пересыщение.

В работе [2] достигнуто понимание основных черт картины самоорганизации в адиабатическом приближении, предполагающем, что температура ростовой поверхности и поток десорбции адатомов следуют за изменением концентрации. Предлагаемая работа посвящена исследованию кинетики прерывистого режима процесса квазиравновесной конденсации при различных соотношениях характерных времён изменения указанных величин. В рамках синергетической идеологии наше рассмотрение основано на трёхпараметрической системе Лоренца [9], уравнения которой применительно к системе плазма-конденсат приведены в разделе 2. В разделах 3-5 проводится фазовый анализ кинетики конденсации при условиях, что одна из трёх степеней свободы обладает пренебрежимо малым временем релаксации. Раздел 6 содержит выводы.

2. ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Согласно [3, 4], квазиравновесная конденсация обеспечивается самосогласованным изменением поверхностной концентрации адатомов n , отсчитанной от равновесного значения n_e , потоком десорбции J , величина которого задаётся накопленным потоком J_{ac} , и температурой ростовой поверхности T , отсчитанной от температуры окружающей среды. В рамках синергетической картины [8] квазиравновесный процесс конденсации обусловлен тем, что с ростом пересыщения n -не конденсированные атомы передают ростовой поверхности избыток своей энергии, увеличивая её температуру T . Это усиливает испарение атомов осаждаемого вещества за счёт роста абсолютного значения потока десорбции $J < 0$, компенсирующего начальное пересыщение. В результате представление последовательной картины квазиравновесного процесса конденсации требует самосоглаванного описания временных зависимостей концентрации адатомов $n(t)$, температуры ростовой поверхности $T(t)$ и потока десорбции $J(t)$. Уравнения эволюции указанных величин содержат диссипативные вклады и слагаемые, представляющие положительную и отрицательную обратные связи, баланс которых обеспечивает процесс самоорганизации. В безразмерном виде эти уравнения гласят [9]

$$\begin{aligned}\tau_n \dot{n} &= -(n - n_e) - J, \\ \tau_T \dot{T} &= -T - nJ, \\ \tau_J \dot{J} &= -(J_{ac} + J) + nT.\end{aligned}\tag{1}$$

Здесь точка означает дифференцирование по времени, τ_T , τ_J , τ_n – характерные масштабы изменения соответствующих величин. При развитии наиболее простого механизма конденсации выполняются адиабатические условия $\tau_T, \tau_J \ll \tau_n$, согласно которым температура $T(t)$ и поток $J(t)$ следуют за изменением концентрации $n(t)$. Благодаря этому левыми частями двух последних уравнений (1) можно пренебречь, и они приводят к зависимостям

$$T = J_{ac} \frac{n}{1 + n^2}, \quad J = -\frac{J_{ac}}{1 + n^2}.\tag{2}$$

В результате система (1) сводится к уравнению Ландау-Халатникова

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial F}{\partial n}\tag{3}$$

со свободной энергией

$$F = (n - 2n_e)n/2 - J_{ac} \arctg(n).\tag{4}$$

Отсюда видно, что характер зависимости $F(n)$ определяется равновесной концентрацией n_e и накопленным потоком J_{ac} .

Изложенная картина предполагает, что в ходе перестройки системы плазма-конденсат характерное время изменения концентрации τ_n сохраняет постоянное значение. В действительности [7] реакция системы

на увеличение концентрации адатомов n может приводить к изменению этого времени. Основываясь на простейшей зависимости

$$\tau_n = \tau_0 \left(1 + \frac{\kappa}{1 + n^2/n_\tau^2} \right)^{-1}, \quad (5)$$

характеризуемой константами τ_0 , κ , n_τ , покажем, что такое поведение трансформирует непрерывный переход в прерывистый. Действительно, подстановка выражения (5) в первое равенство (1) приводит к уравнению (3) с эффективным потенциалом

$$F = (n - 2n_e)n/2 - J_{ac} \operatorname{arctg}(n) - \kappa n_e n_\tau \operatorname{arctg}\left(\frac{n}{n_\tau}\right) + \frac{\kappa n_\tau^2}{2} \ln \left[1 + (n/n_\tau)^2 \right], \quad (6)$$

который в сравнении с (4) приобретает два последних слагаемых. Этот потенциал обладает двумя минимумами, каждый из которых отвечает различным стационарным состояниям системы. При положительных значениях накопленного потока J_{ac} наиболее глубокий минимум отвечает пересыщениям $n - n_e > 0$, благодаря чему более выгодным является самоорганизованный процесс конденсации. С уменьшением потока J_{ac} до отрицательных значений состояние, отвечающее отрицательным пересыщениям, становится наиболее выгодным, и реализуется стационарное течение процесса, обратного конденсации, т.е. самоорганизованное распыление предварительно осаждённого покрытия, которое представляет разборку конденсата. В отличие от обычного распыления такая разборка протекает таким образом, что в её ходе сначала десорбируются атомы, наиболее слабо связанные с конденсатом, затем – более связанные и т.д.

Положения экстремумов потенциала (6) определяются уравнением

$$(n_0 - n_e)(1 + n_0^2) \left[(1 + \kappa) + (n_0/n_\tau)^2 \right] - J_{ac} \left[1 + (n_0/n_\tau)^2 \right] = 0, \quad (7)$$

при анализе которого удобно использовать условие близости к фазовому равновесию $|n_0 - n_e| \ll n_e$. Это позволяет заменить в множителе $(1 + n_0^2)$ стационарную концентрацию n_0 равновесным значением n_e , в результате чего (7) сводится к кубическому уравнению

$$n_0^3 - An_0^2 + Bn_0 - C = 0, \quad (8)$$

$$A = n_e + \frac{J_{ac}}{1 + n_e^2}, \quad B = n_\tau^2(1 + \kappa), \quad C = n_\tau^2 \left[n_e(1 + \kappa) + \frac{J_{ac}}{1 + n_e^2} \right], \quad (9)$$

поведение корней которого определяется дискриминантом

$$d = \left(\frac{3B - A^2}{9} \right)^3 + \left(\frac{A^3}{27} - \frac{AB}{6} + \frac{C}{2} \right)^2. \quad (10)$$

При $d > 0$ уравнение (8) имеет единственное решение, в обратном случае $d < 0$ реализуются три корня, отвечающие двум минимумам и

разделяющему их максимуму. Такая ситуация отвечает прерывистому фазовому переходу. Из явного вида зависимости стационарной концентрации n_0 от накопленного потока J_{ac} , следует, что при больших положительных значениях накопленного потока, когда уравнение (8) имеет единственный корень, система находится в состоянии конденсации. С уменьшением J_{ac} до критического значения J_{c2} , определяемого условием $d = 0$, происходит бифуркация, отвечающая переходу в бистабильное состояние, в котором возможны как конденсация, так и разборка напыленной поверхности. И наконец, при отрицательных значениях накопленного потока $J_{ac} < J_{c1}$, где нижнее критическое значение J_{c1} также определяется условием $d = 0$, система попадает в состояние самоорганизованной разборки поверхности. При этом оказывается, что бистабильные состояния реализуются только при больших абсолютных значениях параметра κ , определяющего дисперсию времени релаксации (5).

Дальнейшая задача состоит в исследовании кинетики квазиравновесной конденсации. При произвольном соотношении временных масштабов τ_T , τ_J , τ_0 её рассмотрение представляется достаточно сложным. Поэтому удобно перейти к исследованию предельных случаев, когда одно из указанных времён становится пренебрежимо малым, и можно использовать метод фазовой плоскости [8-10].

3. БЫСТРАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ПОТОКА ($\tau_J \ll \tau_0, \tau_T$)

В этом случае последнее равенство системы (1) даёт связь $J = -J_{ac} + nT$, а оставшиеся уравнения принимают вид

$$\begin{aligned} \dot{n} &= (n_e - n) \left(1 + \frac{\kappa}{1 + n^2/n_\tau^2} \right) + J_{ac} - nT, \\ \delta \dot{T} &= nJ_{ac} - T(1 + n^2), \end{aligned} \quad (11)$$

где время измеряется в единицах τ_0 , введен параметр $\delta \equiv \tau_T/\tau_0$ и учтено равенство (5). Координаты особых точек уравнений (11) определяются выражением

$$\frac{(n_e - n_0)(1 + \kappa + n_0^2/n_\tau^2)}{1 + n_0^2/n_\tau^2} + \frac{J_{ac}}{1 + n_0^2} = 0 \quad (12)$$

и зависимостью температуры от концентрации

$$T_0 = \frac{n_0 J_{ac}}{1 + n_0^2}. \quad (13)$$

Решения дифференциальных уравнений (11) описываются фазовыми портретами, приведенными на рис. 1. Из них видно, что при малых значениях

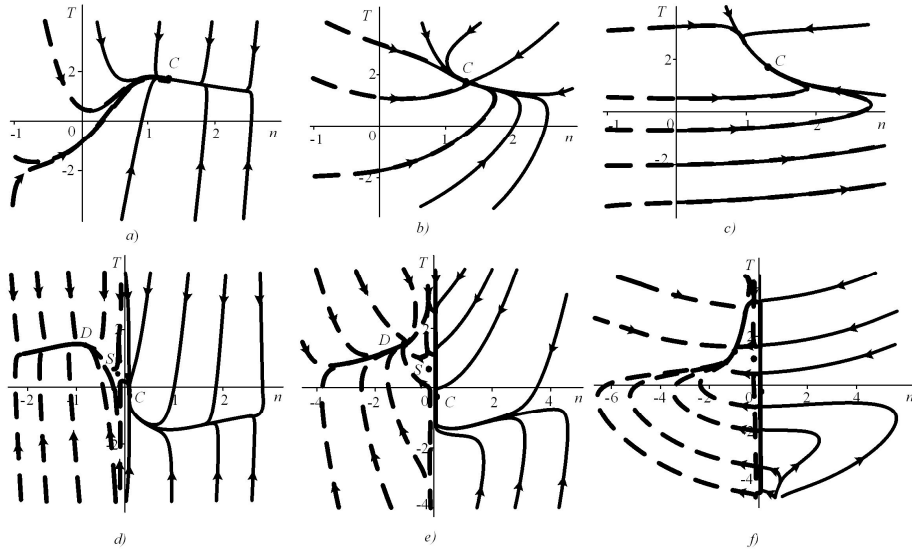


Рис. 1 – Фазовые портреты при $\tau_J \ll \tau_0$, τ_T , $n_\tau = 0.1$ и: $n_e = 0.1$, $J_{ac} = 3.5$, $\kappa = 1$ (поля a, b, c отвечают $\delta = 0.1, 1, 10$, соответственно); $n_e = 0.5$, $J_{ac} = -3$, $\kappa = 10$ (поля d, e, f отвечают $\delta = 0.1, 1, 10$, соответственно).

равновесной концентрации n_e реализуется только процесс конденсации. С ростом величины n_e и инверсией накопленного потока J_{ac} появляется ещё одно стационарное состояние в точке D . Это, однако, не означает появление процесса разборки, поскольку точка D отвечает отрицательным значениям стационарной концентрации n_0 . При сравнении различных полей рис. 1 явно просматривается тенденция ускорения эволюции системы вдоль оси температур при спадании параметра $\delta \equiv \tau_T/\tau_0$. Вместе с тем вблизи стационарной точки C можно выделить либо участок замедленной эволюции (русло большой реки), либо спиральный участок, на котором реализуются немонотонный режим конденсации.

Для выяснения условий реализации такого режима рассмотрим показатели Ляпунова

$$\lambda_{1,2} = -\frac{1}{2\delta} \left\{ (1 + n_0^2) + \delta(1 - \alpha + T_0) \pm \sqrt{[(1 + n_0^2) - \delta(1 - \alpha + T_0)]^2 + 4\delta n_0(2n_0T_0 - J_{ac})} \right\}, \quad (14)$$

где обозначено $\alpha = \{2n_0[n_e + J_{ac} - n_0(1 + T_0)] - \kappa n_\tau^2\} / (n_0^2 + n_\tau^2)$. Анализ выражения (14) показывает, что немонотонный режим конденсации, при котором λ приобретают мнимые значения, реализуется в интервале $\delta_- < \delta < \delta_+$, границы которого определяются равенством

$$\delta_\pm = \frac{1}{\delta^2(\alpha)} \left[(1 + n_0^2)\delta(\alpha) - 2\delta(J_{ac}) \pm 2\sqrt{\delta^2(J_{ac}) - (1 + n_0^2)\delta(\alpha)\delta(J_{ac})} \right], \quad (15)$$

где $\delta(\alpha) = 1 - \alpha + T_0$, $\delta(J_{ac}) = n_0(2n_0T_0 - J_{ac})$.

4. БЫСТРАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ($\tau_T \ll \tau_J, \tau_0$)

Данный случай представляет наименьший экспериментальный интерес, поскольку трудно ожидать, чтобы температура, являющаяся термодинамическим параметром, изменялась намного быстрее, чем поток десорбции и концентрация, представляющие динамические переменные процесса конденсации. Однако, следуя принятой линии рассмотрения, мы полагаем, что температура ростовой поверхности следует за изменениями концентрации и потока согласно равенству $T = -nJ$, вытекающему из второго уравнения системы (1). В результате эта система принимает вид

$$\begin{aligned} \dot{n} &= (n_e - n) \left(1 + \frac{\kappa}{1 + n^2/n_\tau^2} \right) - J, \\ \sigma \dot{J} &= -[J_{ac} + J(1 + n^2)], \end{aligned} \quad (16)$$

где введен параметр $\sigma \equiv \tau_J/\tau_0$, а время измеряется в единицах τ_0 . Координаты особых точек уравнений (16) определяются решением уравнения (12) и зависимостью потока от концентрации

$$J_0 = -\frac{J_{ac}}{1 + n_0^2}. \quad (17)$$

Вид соответствующих фазовых портретов приведен на рис. 2, согласно которому изменение равновесной концентрации n_e и накопленного потока J_{ac} влияют на поведение системы подобно случаю, рассмотренному в

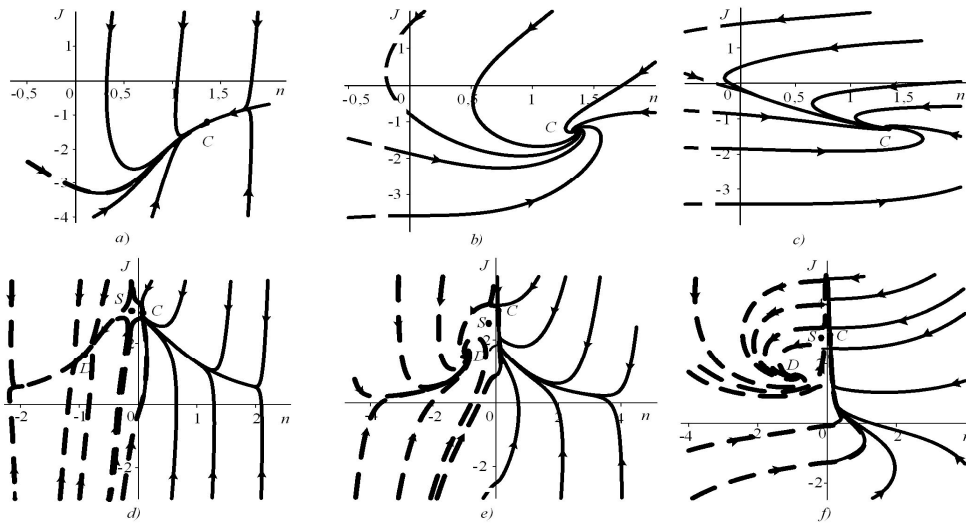


Рис. 2 – Фазовые портреты при $\tau_T \ll \tau_J = \tau_0$, $n_\tau = 0.1$ и: $n_e = 0.1$, $J_{ac} = 3.5$, $\kappa = 1$ (поля a, b, c отвечают $\sigma = 0.1, 1, 10$, соответственно); $n_e = 0.5$, $J_{ac} = -3$, $\kappa = 10$ (поля d, e, f отвечают $\sigma = 0.1, 1, 10$, соответственно)

предыдущем разделе: при малых значениях n_e и положительном потоке J_{ac} реализуется единственное состояние C , отвечающее стационарному процессу конденсации, а рост n_e и инверсия J_{ac} приводят к появлению точки D , которая отвечает отрицательным значениям стационарной концентрации n_0 . Таким образом, можно заключить, что и быстрые изменения температуры не могут привести к процессу разборки конденсата.

Вместе с тем рис. 2 показывает, что рост времени релаксации потока приводит к закручиванию траекторий вблизи стационарного состояния C . Характер немонотонного выхода на стационарный режим определяется показателями Ляпунова

$$\lambda = -\frac{1}{2\sigma} \left\{ 1 + n_0^2 + \sigma(1-\gamma) \pm \sqrt{[1 + n_0^2 - \sigma(1-\gamma)]^2 + 8\sigma n_0 J_0} \right\}, \quad (18)$$

где введен параметр $\gamma = \{2n_0 [(n_e - n_0) - J_0] - \kappa n_e^2\} / (n_0^2 + n_e^2)$. Отсюда видно, что показатель λ приобретает мнимые значения при параметрах σ , лежащих в интервале $\sigma_- < \sigma < \sigma_+$ с границами

$$\sigma_{\pm} = \frac{1}{(1-\gamma)^2} \left\{ (1-\gamma)(1+n_0^2) - 4n_0 J_0 \pm 2\sqrt{4n_0^2 J_0^2 - 2n_0 J_0 (1-\gamma)(1+n_0^2)} \right\}. \quad (19)$$

5. БЫСТРАЯ РЕЛАКСАЦИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ($\tau_0 \ll \tau_J, \tau_T$)

Рассмотрим наконец случай, когда концентрация изменяется настолько быстро, что успевает следовать за изменениями потока и температуры ростовой поверхности. Тогда можно пренебречь левой частью первого уравнения (1), в результате чего приходим к уравнению

$$n^3 - (n_e - J)n^2 + (1 + \kappa)n_e^2 n + n_e^2 [J - n_e(1 + \kappa)] = 0, \quad (20)$$

где учтено соотношение (5). Решение этого уравнения представляется в виде

$$\begin{aligned} 3n &= (n_e - J) + n_+(J) + n_-(J); \\ n_{\pm}(J) &\equiv \left(J_1 \pm \sqrt{J_1^2 + J_2^3} \right)^{1/3}, \\ J_1 &\equiv 9n_e^2 [(1 + \kappa)n_e - (1 - \kappa/2)J] + (n_e - J)^3, \\ J_2 &\equiv 3(1 + \kappa)n_e^2 - (n_e - J)^2. \end{aligned} \quad (21)$$

В результате система (1) сводится к уравнениям

$$\begin{aligned} \dot{T} &= -T - \frac{1}{3} [n_e - J + n_+(J) + n_-(J)] J, \\ \beta \dot{J} &= -(J_{ac} + J) + \frac{1}{3} [n_e - J + n_+(J) + n_-(J)] T, \end{aligned} \quad (22)$$

где время измерено в единицах τ_T и введено отношение $\beta = \tau_J / \tau_T$. Перебор возможных значений физических параметров $n_e, \kappa, n_e, J_{ac}, \beta$ показывает,

что при быстром изменении концентрации реализуется единственное стационарное состояние, отвечающее точке C на фазовых портретах, приведенных на рис. 3. Из этих портретов видно, что, как и в предыдущем

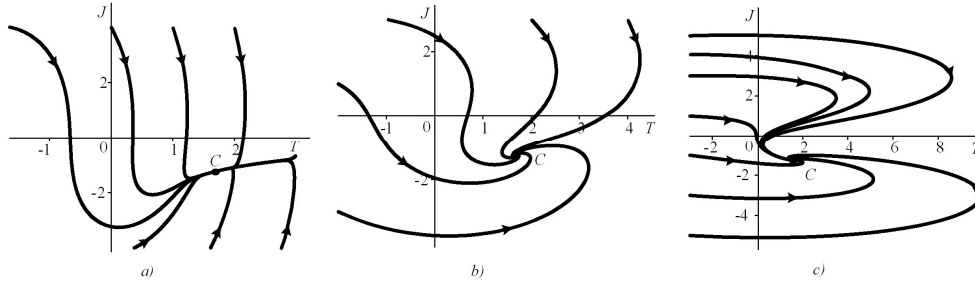


Рис. 3 – Фазовые портреты при $\tau_0 \ll \tau_T, \tau_J$, $n_\tau = 0.1$, $\kappa = 1$, $n_e = 0.1$, $J_{ac} = 3.5$, (поля a, b, c отвечают $\beta = 0.1, 1, 10$, соответственно)

случае $\tau_T \ll \tau_J, \tau_0$, рост времени релаксации потока приводит к закручиванию траекторий вблизи стационарного состояния C . Однако с аналитической точки зрения исследование режима $\tau_0 \ll \tau_J, \tau_T$ оказывается настолько сложным, что определение координат стационарной точки и соответствующих значений показателя Ляпунова не представляется возможным.

6. ВЫВОДЫ

При различных соотношениях времён релаксации пересыщения конденсируемого вещества, десорбируемого потока и температуры ростовой поверхности исследована кинетика процесса квазиравновесной конденсации. Фазовые портреты, приведенные на рис. 1-3, показывают, что процесс конденсации отвечает особой точке, которая реализуется при малых значениях равновесной концентрации n_e и положительной величине накопленного потока J_{ac} . В условиях быстрых изменений десорбируемого потока и температуры поверхности при больших значениях n_e и инвертированном потоке J_{ac} возможно образование ещё одного притягивающего узла, которое не означает процесса разборки, поскольку отвечает отрицательным значениям стационарной концентрации n_0 . Сравнение фазовых портретов, отвечающих различным соотношениям времён релаксации, подтверждает, что наиболее быстрая эволюция системы происходит вдоль оси, отвечающей наименьшему из этих времён. При этом вблизи стационарных точек наблюдается либо участок замедленной эволюции, либо спиральный участок, на котором реализуются немонотонный режим конденсации. Исследование условий реализации этого режима показывает, что ему благоприятствует рост времени релаксации потока.

DISCONTINUOUS KINETICS OF QUASI-EQUILIBRIUM CONDENSATION

A.I. Olemskoi^{1,2}, O.V. Yushchenko¹, T.I. Zhylenko¹

¹ Sumy State University,
2, Rimsky-Korsakov str., 40007, Sumy, Ukraine
E-mail: yushchenko@phe.sumdu.edu.ua

² Applied Physics Institute,
58, Petropavlovskaya Str., 40030, Sumy, Ukraine
E-mail: alex@ufn.ru

Phase portraits of the quasi-equilibrium condensation process are studied at different relations of the relaxation times of sprayed material concentration, desorption current, and surface temperature. It is shown that a single steady state of the quasi-equilibrium condensation is realized at small values of the equilibrium concentration and positive values of the accumulated current. Either the slowing-down evolution or the non-monotonic regime occurs near this state to strengthen the latter with increase of the relaxation time of desorption current.

Keywords: CONDENSATION, SUPERSATURATION, DESORPTION CURRENT, SURFACE TEMPERATURE.

ПЕРЕРИВЧАСТА КІНЕТИКА КВАЗІРІВНОВАЖНОЇ КОНДЕНСАЦІЇ

О.І. Олемской^{1,2}, О.В. Ющенко¹, Т.І. Жиленко¹

¹ Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2, 40007, Суми, Україна
E-mail: yushchenko@phe.sumdu.edu.ua

² Інститут прикладної фізики НАН України,
вул. Петропавлівська, 58, 40030, Суми, Україна
E-mail: alex@ufn.ru

Досліджені фазові портрети процесу квазірівноважної конденсації за різних співвідношень часів релаксації концентрації напиленої речовини, потоку десорбції і температури ростової поверхні. Показано, що за малих значень рівноважної концентрації і додатної величини накопиченого потоку реалізується єдиний стаціонарний стан квазірівноважної конденсації. Поблизу цього стану спостерігається або уповільнена еволюція, або немонотонний режим, якому сприяє зростання часу релаксації потоку.

Ключові слова: КОНДЕНСАЦІЯ, ПЕРЕНАСИЧЕННЯ, ПОТІК ДЕСОРБЦІЇ, ТЕМПЕРАТУРА ПОВЕХНІ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.И. Перекрестов, Ю.А. Косминская, *Письма в ЖЭТФ* **78**, 258 (2003) (V.I. Perekrstov, Yu.A. Kosminskaya, *JETP Lett.* **78**, 223 (2003)).
2. В.И. Перекрестов, А.С. Корнющенко, Ю.А. Косминская, *Письма в ЖТФ* **32**, 1 (2006) (V.I. Perekrstov, A.S. Korniuschenko, Yu.A. Kosminskaya, *Tech. Phys. Lett.* **32**, 868 (2006)).
3. В.И. Перекрестов, А.И. Олемской, А.С. Корнющенко, Ю.А. Косминская, *ФТТ* **51**, 1003 (2009) (V.I. Perekrstov, A.I. Olemskoi, A.S. Korniuschenko, Yu.A. Kosminskaya, *Phys. Solid State* **51**, 1060 (2009)).
4. А.И. Олемской, В.И. Перекрестов, И.А. Шуда, В.Н. Борисюк, А.А. Мокренко, *Металлофиз. новейш. технологии* **31** №11, 1505 (2009).
5. А.И. Олемской, А.А. Кацнельсон, *Синергетика конденсированной среды* (Москва: Едиториал УРСС: 2003).
6. А.И. Олемской, *Синергетика сложных систем: Феноменология и статистическая теория* (М.: изд-во КРАСАНД, 2009).
7. Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский, *Физическая кинетика* (Наука, М. 1979).
8. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Статистическая физика, Часть 1* (Наука, М. 1976).
9. А.А. Андронов, А.А. Витт, С.Э. Хайкин, *Теория колебаний* (М.: Наука, 1981).
10. Ф.К. Мун, *Хаотические колебания* (Москва: Мир. 1990).