

Статическое описание стохастической системы конденсации

© Т.И. Жиленко, О.В. Ющенко

Сумский государственный университет,
40007 Сумы, Украина
e-mail: Zylenko@phe.sumdu.edu.ua

(Поступило в Редакцию 4 сентября 2012 г. В окончательной редакции 27 мая 2013 г.)

Построена система дифференциальных уравнений с учетом аддитивной и мультипликативной флуктуационных составляющих для описания стохастической системы конденсации вещества. Исследована фазовая диаграмма системы, определяющая области существования процессов конденсации, разборки предварительно осажденного вещества и полного испарения. Проанализирована плотность распределения значений концентрации адсорбированных атомов.

Введение

В последнее время развитие различных областей науки и техники вплотную связано с использованием наноматериалов. Особый интерес при этом вызывают нанопористые материалы, которые применяются не только в медицине и биологии, но также используются в процессах катализа, очистки жидкости и т.д. Однако в большинстве случаев производство нанопористых материалов связано с множеством технологических проблем, поэтому огромное практическое значение имеют разработки новых технологий получения нанопористых материалов. Одним из перспективных направлений при этом является конденсация вещества в стационарном режиме, близком к фазовому равновесию. Такое состояние достигается благодаря наличию плазмы, повышающей эффективную температуру ростовой поверхности, а самоорганизация обеспечивается естественным течением процесса конденсации [1,2].

В результате таких процессов в системах со слабой обратной связью при малых значениях равновесной концентрации n_e и осаждаемого потока реализуется единственное состояние, отвечающее стационарному режиму конденсации; с усилением обратной связи и инверсией осаждаемого потока появляется стационарное состояние разборки предварительно осажденного конденсата, что отвечает режиму образования нанопористых структур. Полученные при этом нетривиальные структуры [1,3–5] могут быть использованы в технологиях, связанных с квантовыми точками (например, пирамидальный ступенчатый монокристалл никеля [2]) или в виде мембран (например, ажурная структура меди [2]). Кроме того, методика [1] позволяет получать и другие нанобъекты: фуллерены, нанотрубки, нанокристаллы алмаза и т.д.

В основе теоретического рассмотрения данного процесса [2] лежит самосогласованное описание трех степеней свободы: поверхностной концентрации адсорбированных атомов n , температуры ростовой поверхности T , отсчитанной от температуры внешней среды, и потока десорбции J . При этом самосогласованное поведение указанных величин обеспечивает процесс самоорганиза-

ции системы плазма–конденсат. С физической точки зрения данная самоорганизация обусловлена тем, что под действием плазмы повышение энергии адсорбированных атомов приводит в процессе конденсации к увеличению температуры ростовой поверхности, которое, в свою очередь, компенсируется потоком десорбции адсорбированных атомов, отвечающих за пересыщение $n - n_e$.

Уравнения эволюции системы

В работе [5] достигнуто понимание основных черт картины самоорганизации в адиабатическом приближении, предполагающем, что температура ростовой поверхности и поток десорбции адсорбированных атомов следуют за изменением концентрации. При этом уравнение эволюции поверхностной концентрации адсорбированных атомов построено с учетом условия непрерывности и теоремы Гаусса. Кроме того, основываясь на синергетическом подходе [6], уравнения эволюции оставшихся степеней свободы содержат диссипативные вклады и слагаемые, представляющие положительную и отрицательную обратные связи. В результате система дифференциальных уравнений, позволяющая самосогласованным образом представить переход между двумя состояниями (плазма–конденсат), имеет вид

$$\begin{aligned} \dot{n} &= \frac{n_e - n}{\tau_n} - J, \\ \tau_T \dot{T} &= -T - a_1 n J, \\ \tau_J \dot{J} &= -(J_{ac} + J) + a_J n T, \end{aligned} \quad (1)$$

где τ_n, τ_T, τ_J — времена релаксации соответствующих величин, a_T, a_J — положительные константы связи, J_{ac} — накопленный поток.

Однако состояние разборки поверхности, при котором образуются нанопористые структуры, в рамках такой схемы теоретического объяснения не находит. В работе [2] данная система описывается с учетом стохастических источников, отражающих случайное воздействие внешних факторов, которое всегда имеет место в реальном эксперименте. Для описания флуктуаций при этом

был выбран белый шум, который представляет собой идеализированную математическую модель. В реальном же эксперименте значение флуктуаций в данный момент времени, как правило, влияет на их значение в последующий момент времени. Поэтому в настоящей работе система дифференциальных уравнений (1)

$$\begin{aligned} \tau_n \dot{n} &= (n_e - n) = \tau_n J, \\ \tau_T \dot{T} &= -T - a_T n J + \xi(t), \\ \tau_J \dot{J} &= -(J_{ac} + J) + a_J n T + n \xi(t) \end{aligned} \quad (2)$$

модифицируется с учетом стохастических источников, представленных в виде процесса Орнштейна–Уленбека:

$$\begin{aligned} \langle \xi(t) \rangle &= 0, \quad \langle \xi(t) \xi(t') \rangle = \frac{I_T}{\tau_\xi} \exp\left(-\frac{|t-t'|}{\tau_\xi}\right), \\ \langle \xi(t) \rangle &= 0, \quad \langle \xi(t) \xi(t') \rangle = \frac{I_T}{\tau_\xi} \exp\left(-\frac{|t-t'|}{\tau_\xi}\right). \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь I_T, I — интенсивности флуктуаций температуры ростовой поверхности и потока соответственно, τ_ξ, τ_ξ — соответствующие времена релаксации флуктуаций.

Следует отметить тот факт, что в системе (2) для температуры рассмотрен случай аддитивного шума, а для потока — мультипликативного. Это объясняется тем, что флуктуации температуры зависят только от внешних условий (например, от стабильности работы охлаждающей установки), а флуктуации потока десорбции всегда взаимосвязаны с поверхностной концентрацией адсорбированных атомов.

В общем случае система (2) не имеет аналитического решения, поэтому для ее последующего анализа необходимо использовать некоторые приближения. Во-первых, учтем, что в связи с согласованностью флуктуационных процессов времена изменения флуктуаций температуры и возникающие при этом флуктуации потока десорбции будут тесно взаимосвязаны, что можно представить соотношением

$$\tau_\xi \approx \tau_\xi = \tau. \quad (4)$$

Кроме того, для облегчения математических расчетов уместно будет использовать следующее соотношение для интенсивностей шумов:

$$I_T = k^2 I, \quad (5)$$

где коэффициент k^2 показывает, во сколько раз интенсивность флуктуаций температуры больше интенсивности флуктуаций потока.

Поскольку система (2) содержит достаточно большое количество констант, то уместно будет ввести безразмерные переменные. Для этого воспользуемся характерными масштабами для времени t , концентрации n , температуры ростовой поверхности T , потока J и интенсивности шума I :

$$\begin{aligned} t_s \equiv \tau_n, \quad n_s \equiv (a_T a_J)^{-1/2}, \quad T_s \equiv (\tau_n a_J)^{-1}, \\ J_s \equiv \tau_n^{-1} (a_T a_J)^{-1/2}, \quad I_s \equiv \tau_n. \end{aligned} \quad (6)$$

В результате безразмерная система уравнений, описывающих стохастическую систему плазма–конденсат, принимает вид

$$\begin{aligned} \dot{n} &= -(n - n_e) - J, \\ \delta^{-1} \dot{T} &= -T - nJ + \kappa \lambda(t), \\ \sigma^{-1} \dot{J} &= -(J_{ac} + J) + nT + n \lambda(t), \end{aligned} \quad (7)$$

где введены соотношения времен релаксации

$$\delta^{-1} \equiv \tau_T / \tau_n, \quad \sigma^{-1} \equiv \tau_J / \tau_n \quad (8)$$

и нормированный коэффициент соотношения интенсивностей шумов

$$\kappa = a_J k.$$

Кроме того, с учетом приближения (4) стохастические источники в уравнениях для температуры и потока теперь определяются выражениями

$$\langle \lambda(t) \rangle = 0, \quad \langle \lambda(t) \lambda(t') \rangle = \frac{I}{\tau} \exp\left(-\frac{|t-t'|}{\tau}\right) \quad (9)$$

с безразмерными величинами.

Исследование кинетики системы [3,4] при различных соотношениях времен релаксации поверхностной концентрации напыляемого вещества n , температуры ростовой поверхности T и потока десорбции J показало, что вблизи стационарных точек наблюдается либо участок замедленной эволюции, либо спиральный участок, на котором реализуется немонотонный режим конденсации. При этом процессе конденсации благоприятствует рост времени релаксации температуры τ_T . Кроме того, из экспериментальных фактов известно, что немаловажную роль при обратном процессе разборки конденсата (образовании нанопористых структур) играют резкие перепады температуры ростовой поверхности (перебой в системе охлаждения установки), т.е. время изменения температуры τ_T в данном случае является наименьшим. Поэтому, учитывая данные факты, рассмотрим самоорганизованную систему плазма–конденсат в приближении малого времени изменения температуры

$$\tau_J \approx \tau_n \gg \tau_T. \quad (10)$$

Учитывая приближение (10), соотношения (8) можно представить следующим образом:

$$\delta^{-1} \rightarrow 0, \quad \sigma \approx 1. \quad (11)$$

Тогда выражение, стоящее в левой части второго уравнения (7), пренебрежимо мало, и для температуры получим зависимость

$$T = n(\dot{n} + n - n_e) + \kappa \lambda(t), \quad (12)$$

где была учтена зависимость для потока $J = n_e - \dot{n} - n$, полученная из первого уравнения системы (7). Дифференцируя по времени последнее соотношение для

потока и подставляя полученное выражение совместно с зависимостью (12) в третье уравнение системы (7), окончательно получим дифференциальное уравнение второго порядка

$$\ddot{n} + \dot{n}[1 + \sigma(1 + n^2)] = \sigma J_{ac} - \sigma(n - n_e)(1 + n^2) - \sigma(1 + \kappa)n\lambda(t). \quad (13)$$

Уравнение эволюции (13) имеет каноническую форму нелинейного стохастического осциллятора Ван-дер-Поля [7–9]

$$\ddot{n} + \dot{n}\gamma(n) = f(n) + g(n)\lambda(t), \quad (14)$$

где коэффициент трения $\gamma(n)$, сила $f(n)$ и амплитуда шума $g(n)$ определяются выражениями

$$\begin{aligned} \gamma(n) &= 1 + \sigma(1 + n^2), \\ f(n) &= \sigma[J_{ac} - (n - n_e)(1 + n^2)], \\ g(n) &= \sigma(1 + \kappa)n. \end{aligned} \quad (15)$$

Диаграмма состояний системы

Далее наша задача состоит в нахождении распределения системы в фазовом пространстве, образуемом значениями поверхностной концентрации n , скорости ее изменения \dot{n} и времени t .

С этой целью представим уравнение Эйлера (13) в рамках формализма Гамильтона [10]

$$\begin{aligned} \dot{n} &= p, \\ \dot{p} &= \gamma(n)p + f(n) + g(n)\lambda(t). \end{aligned} \quad (16)$$

Тогда искомая плотность вероятности $P(n, p, t)$ сводится к усреднению по шуму λ функции распределения $\rho(n, p, t)$ решений системы (16)

$$P(n, p, t) = \langle \rho(n, p, t) \rangle. \quad (17)$$

Будем исходить из метода, впервые предложенного в статье [11] и развитого в работах [12,13]. Для этого представляем уравнение непрерывности в интегрально-дифференциальном виде, используя метод разложения по кумулянтам Ван Кампена [7]; затем на основе правила суммирования Эйнштейна [11] получаем уравнение Крамерса [14], решением которого является функция $P(n, p, t)$. Однако поскольку практический интерес представляет не полная функция распределения $P(n, p, t)$, а ее интеграл

$$P(n, t) = \int_p P(n, p, t) dp, \quad (18)$$

то, анализируя рекуррентное соотношение [11–13], приходим к уравнению Фоккера–Планка в форме Крамерса–Мойала

$$\frac{\partial P(n, t)}{\partial t} = -\frac{\partial[D_1(n)P(n, t)]}{\partial n} + \frac{\partial^2[D_2(n)P(n, t)]}{\partial n^2}, \quad (19)$$

где коэффициенты дрейфа и диффузии определяются функциями (15)

$$\begin{aligned} D_1(n) &= \frac{1}{\gamma(n)} \left\{ f(n) + \left[M_0(t) \frac{g^2(n)}{\gamma^2(n)} \frac{\partial \gamma(n)}{\partial n} + M_1(t) g(n) \frac{\partial g(n)}{\partial n} \right] \right\}, \\ D_2(n) &= M_0(t) \frac{g^2(n)}{\gamma^2(n)} \end{aligned} \quad (20)$$

и моментами корреляционной функции (9)

$$M_0(t) = M_0 = I, \quad (21)$$

$$M_1(t) = M_1 = I\tau. \quad (22)$$

В стационарном случае $P(n, t)$ не зависит от времени и выполняется условие $\frac{\partial P(n, t)}{\partial t} = 0$. Тогда стационарное состояние соответствующего процесса (конденсации, разборки или испарения) определяется условием экстремума распределения $P(n)$, которое сводится к выражению

$$D_1(n) - \frac{\partial D_2(n)}{\partial n} = 0. \quad (23)$$

Подставляя в (23) соотношения (20), (21) и (15) и проводя соответствующие преобразования, приходим к уравнению

$$\begin{aligned} J_{ac} &= (n - n_e)(1 + n^2) - I\tau\sigma(1 + \kappa)^2 n \\ &+ \frac{2I\sigma(1 + \sigma)(1 + \kappa)^2 n}{(1 + \sigma(1 + n^2))^2}. \end{aligned} \quad (24)$$

Поскольку состояние, когда все осажденные атомы, обладая избытком энергии, испаряются с подложки, отвечает нулевой концентрации $n = 0$, то из (24) легко получить условие, ограничивающее область существования такого решения

$$J_{ac} = -n_e. \quad (25)$$

Численно анализируя зависимость (24), построим в пространстве параметров I, J_{ac} фазовую диаграмму системы (рис. 1), которая определяет области существования различных стационарных значений концентрации (решений уравнения (24)) для различных соотношений между интенсивностями флуктуаций температуры и потока.

На рисунке прямая I отвечает условию (25), которое делит фазовую диаграмму на две части: ниже прямой I (при $J_{ac} < -n_e$) обязательно существует решение $n = 0$, которое отвечает процессу испарения предварительно адсорбированных атомов; выше прямой I (при значениях накопленного потока $J_{ac} > -n_e$) решением уравнения (24) будет ненулевое значение концентрации, что отвечает либо процессу конденсации, либо разборке предварительно осажденного на подложке конденсата.

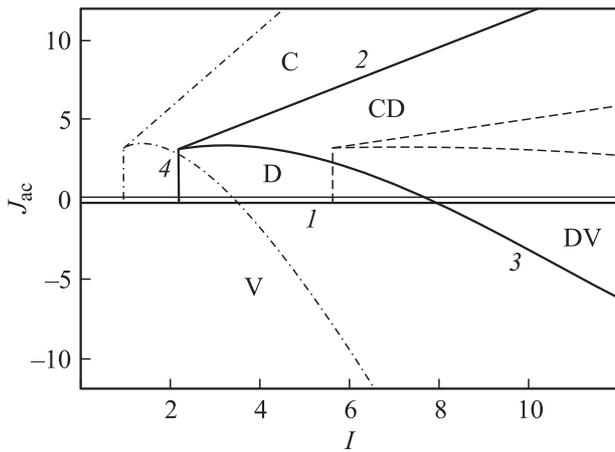


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы при $n_e = 0.25, \tau = 0.25, J_{ac} = 4, \kappa = 1$ (штрихпунктирные линии отвечают $\kappa = 0.25$, штриховые — $\kappa = 2$).

В результате анализа условий реализации дополнительных решений уравнения (24) были построены кривые 2 и 3 и прямая 4, которые совместно с прямой 1 делят фазовую диаграмму на пять областей. При этом область С отвечает только процессу конденсации; с уменьшением накопленного потока либо с увеличением интенсивности шума система попадает в область CD, где процесс конденсации сосуществует с процессом разборки поверхности,¹ и уравнение (24) имеет два ненулевых решения. В самой малой области D фазовой диаграммы реализуется только состояние разборки, когда атомы конденсата, предварительно осажденного на подложку, испаряются не полностью, а выборочно, образуя при этом ажурные нанопористые структуры. При увеличении интенсивности флуктуаций и инверсии накопленного потока система может перейти в область DV, где процесс испарения идет более интенсивно, сосуществуя при этом с островковыми пористыми структурами на подложке. В области V остается только процесс испарения, когда все конденсируемые атомы вещества обладают настолько большой энергией, что процесс адсорбции не происходит, и атомы, отталкиваясь от поверхности, возвращаются в рабочий объем установки.

Следует отметить, что при малых значениях интенсивности флуктуаций состояние разборки вообще не реализуется, а с уменьшением значения J_{ac} после преодоления границы (25) все адсорбированные атомы начинают испаряться, не образуя при этом нанопористых структур. Кроме того, анализируя фазовую диаграмму в зависимости от значения параметра κ , отвечающего за соотношение между интенсивностями флуктуаций температуры и потока, можно сказать, что наиболее приемлемым случаем реализации процесса разборки и

¹ В рамках методики [5,1] при проведении эксперимента порядка 7 h такая ситуация может отвечать образованию вискерсов, вдоль тела которых кристаллическая фаза чередуется пористыми включениями.

образования нанопористых структур будет преобладание интенсивности флуктуаций потока над интенсивностью флуктуаций температуры.

Стационарное распределение

Для более наглядного представления процессов, характерных для каждой из областей приведенной на рис. 1 фазовой диаграммы, рассмотрим стационарное решение уравнения Фоккера–Планка (19), которое сводится к распределению [15]

$$P(n) = \frac{N^{-1}(n)}{D_2(n)} \exp \left\{ \int_0^n \frac{D_1(n')}{D_2(n')} dn' \right\}. \quad (26)$$

Здесь нормировочный коэффициент определяется стандартным образом

$$N = \int_0^\infty \frac{dn}{D_2(n)} \exp \left\{ \int_0^n \frac{D_1(n')}{D_2(n')} dn' \right\}. \quad (27)$$

В результате стационарное распределение по значениям концентрации адсорбированных атомов принимает вид, представленный на рис. 2.

Как видно из рис. 2, на кривой 1 реализуется единственный максимум, отвечающий ненулевой концентрации, т.е. в данном случае наиболее вероятным будет только процесс конденсации вещества. Для кривой 2 наиболее вероятным будет процесс с малой концентрацией n , что отвечает процессу разборки предварительно осажденного вещества. Кривая 3 характеризуется наличием двух максимумов с различными значениями $n \neq 0$. Такая ситуация отвечает описанному выше случаю сосуществования двух процессов — конденсации и разборки поверхности. Для кривой 4 максимум реализуется при $n = 0$, т.е. наиболее вероятным будет процесс испарения, характеризуемый нулевой концентрацией адсорбированных атомов.

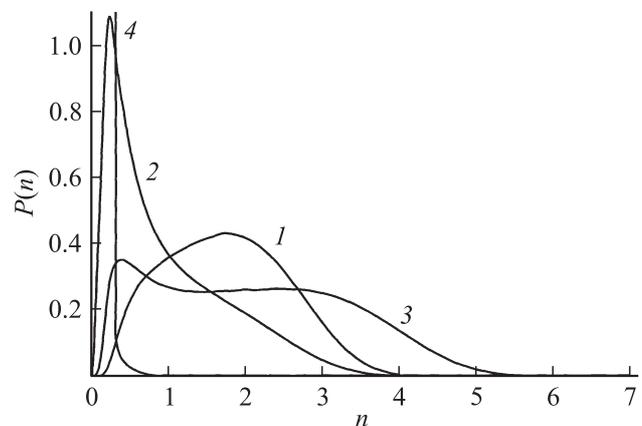


Рис. 2. Функция распределения $P(n)$ при $n_e = 0.25, \tau = 0.25, \kappa = 1$. Кривая 1 отвечает $I = 3, J_{ac} = 7$. Кривая 2 — $J_{ac} = 2, I = 3$. Кривая 3 — $J_{ac} = 9, I = 8$. Кривая 4 — $J_{ac} = -0.4, I = 3$.

Заключение

В результате исследования стохастической системы плазма–конденсат на основе синергетической схемы, учитывающей самосогласованное поведение концентрации адсорбированных атомов, температуры ростовой поверхности и потока десорбции, была построена система трех дифференциальных уравнений с учетом флуктуаций температуры и потока. При этом для описания условий, максимально приближенных к эксперименту, уравнение эволюции потока содержало мультипликативный шум, а уравнение эволюции температуры — аддитивный. Анализируя систему в рамках приближения (10), было получено уравнение Эйлера в виде (13). Решая соответствующее уравнение Фоккера–Планка в стационарном случае, были получены и проанализированы фазовая диаграмма системы и плотность функции распределения по значениям концентрации адсорбированных атомов. В результате можно сделать вывод, что область фазовой диаграммы, для которой характерным является процесс разборки поверхности (или процесс образования нанопористых структур), реализуется только для небольшого диапазона параметров системы, что подтверждается экспериментально. Таким образом, настоящая работа может быть достаточно актуальна при рассмотрении условий получения нанопористых материалов.

Настоящая работа выполнена при участии Министерства образования и науки, молодежи и спорта Украины в рамках госбюджетной темы № 0112U001380, № 0110U004791.

Список литературы

- [1] *Perekrestov V.I., Olemskoi A.I., Kosminska Yu.O., Mokrenko A.A.* // Phys. Lett. A. 2009. Vol. 373. P. 3386–3391.
- [2] *Олемской А.И., Ющенко О.В., Жиленко Т.И.* // ФТТ. 2011. Т. 53. Вып. 4. С. 789–796.
- [3] *Олемской А.И., Ющенко О.В., Жиленко Т.И., Проданов Н.В.* // Металлофизика и новейшие технологии. 2010. Т. 32. № 11. С. 1555–1569.
- [4] *Олемской А.И., Ющенко О.В., Жиленко Т.И.* // Журнал нано на електронній фізики. 2010. Т. 2. № 3. С. 87–95.
- [5] *Перекрестов В.И., Олемской А.И., Корнющенко А.С., Косминская Ю.А.* // ФТТ. 2009. Т. 51. № 5. С. 1003–1009.
- [6] *Naken H.* Synergetics. Berlin: Springer, 1978. 328 p.
- [7] *Van Kampen N.G.* Stochastic Processes in Physics and Chemistry. Third Edition North–Holland Personal Library, 2007. 463 p.
- [8] *Gardiner C.W.* Handbook of Stochastic Methods: for Physics, Chemistry and the Natural Sciences. Springer Series in Synergetics, 2004. 226 p.
- [9] *Balanov A., Janson N., Postnov D., Sosnovtseva O.* Synchronization. From Simple to Complex. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009. 425 p.
- [10] *Олемской А.И.* Синергетика сложных систем. М.: КРАСАНД, 2009. 384 с.
- [11] *Shapiro V.* // Phys. Rev. E. 1993. Vol. 43. P. 109–120.
- [12] *Хоменко А.В., Харченко Д.О., Ющенко О.В.* // Вісник Львівського державного університету. 2004. Вип. 37. С. 44–56.
- [13] *Yushchenko O., Badalyan A.* // Phys. Rev. E. 2012. Vol. 85. P. 051 127–0 511 732.
- [14] *Kramers H.A.* // Physica. 1940. Vol. 7. P. 284–404.
- [15] *Risken H.* The Fokker–Planck equation. Berlin: Springer, 1989. 464 p.