ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПЛАЗМЕ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ

И.Л. Дорошевич, Н.Т. Квасов
Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
ул. П. Бровки, 6, 220013, Беларусь, Минск,
тел. 293-89-64, e-mail: dorochevich@bsuir.by
тел. 293-86-13, e-mail: kvasov@bsuir.by

Предложено волновое описание фазового перехода газ – жидкость, когда новая фаза представляется волной, распространяющейся в пространстве. При совпадении текущей частоты с рядом резонансных имеют место флуктуации параметра порядка (короткоживущие резонансы). Критическая точка определяется критической резонансной частотой, характеризующей систему. В качестве примера рассмотрен процесс формирования ферромагнитных нанокластеров в плазме, содержащей соответствующую металлическую компоненту.

Введение

Описание фазовых переходов представляет собой одну из наиболее сложных проблем теоретической физики. Первой попыткой решения этой проблемы было введение определенной характеристики ξ системы (параметра порядка), которая своим поведением отслеживает фазовый переход вблизи его критической точки (теория Ландау). Величина ξ, в частности, связана с намагниченностью в ферромагнетиках, поляризацией в сегнетоэлектриках, плотностью заряда в кристаллах при структурных переходах, плотностью вещества в системах жидкость–пар. Для описания явления сверхпроводимости и сверхтекучести величина ξ связывалась с суперпозицией амплитуд состояния ψ куперовских пар электронов или атомов гелия, соответственно.Недостатком теории Ландау, несмотря на простоту и ясность роли, которую играет параметр порядка, является то, что этот формализм не учитывает наиболее существенную особенность поведения системы вблизи критической точки. Дело в том, что при любом фазовом переходе образование новой фазы начинается с появлением зародышей (а это значит, что в объеме с определенным значением параметра порядка, например, с нулевым, появляются участки, где величина ξ>0). Следовательно, флуктуационная природа зародышей при описании фазового перехода вблизи критической точки должна быть представлена в виде флуктуаций параметра порядка. При приближении температуры к критической точке флуктуации растут, становятся термодинамически устойчивыми образованиями, соединяются в более крупные области и в итоге весь объем переходит в новое состояние, каждая точка которого характеризуется параметром порядка ξ>0. Современная теория критических явлений базируется на двух положениях (гипотезах). Первое положение, получившее название гипотезы подобия, состоит в утверждении, что сингулярное поведение некоторых физических характеристик вещества при приближении к критической точке – есть следствие расходимости корреляционной длины, характеризующей размер областей скоррелированных флуктуаций параметра порядка (это, например, области ферромагнетика с одинаково ориентированными магнитными моментами атомов). Вторая гипотеза, лежащая в основе теории критических явлений, заключается в предположении о существовании определенной группы симметрии (ренормализационной группы), переводящей гамильтониан системы из произвольной точки в критическую, где он становится инвариантным. В результате таких преобразований получаются критические индексы, характеризующие систему в точке перехода. Из более детального анализа следует, что метод ренормгруппы, как и теория Ландау, не позволяет в рамках единого уравнения пройти критическую точку, и поведение системы приходится анализировать раздельно как слева, так и справа от точки фазового перехода. Кроме того, в рамках этого подхода не находят теоретической оценки критические параметры точки перехода. При ренормгрупповом анализе трудно также получить традиционные термодинамические характеристики вещества и их функциональную связь между собой.

Результаты исследований и их обсуждение

Рассмотрим произвольную материальную систему, характеризуемую определенной физической величиной Q. Флуктуации плотности этой величины при фазовых превращениях (параметр порядка) обозначим через ξ. Тогда, исходя из законов сохранения величины Q, можно получить уравнение, описывающее эволюцию ξ:

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = \hat{R}\xi \quad , \qquad (1)$$

где $\hat{R} = -\sum_n \vec{\nabla} K_n \hat{\vec{\sigma}}_n$; K – коэффициент, характеризующий кинетику изменения Q, $\hat{\vec{\sigma}}$ – векторный оператор, отражающий силовой фактор в системе.

В самом общем случае фазовые превращения могут происходить в результате действия термодинамических квазисил и взаимодействия частиц между собой. Очевидно, что $\hat{R}$ – оператор эволюции физической величины во времени $\left(\hat{R} = \frac{\partial}{\partial t}\right)$. Решение уравнения (1) в общем виде может быть записано следующим образом:

$$\xi = \sum_{\vec{q}} A(\vec{q}) e^{-i\left[\Omega(\vec{q})t - \vec{q}\vec{r} - i\Gamma(\vec{q})t\right]}, \qquad (2)$$

где $\Omega(\vec{q}) = \mathrm{Re}\,\omega(\vec{q})$, $\Gamma(\vec{q}) = \mathrm{Im}\,\omega(\vec{q})$.

Величина $\omega(\vec{q})$ определяется конкретным видом оператора $\hat{R}$. При определенных условиях новая фаза локально возникает и исчезает (флуктуирует), когда затухание $\Gamma(\vec{q}) \to 0$ имеет большое значение. Если термодинамические параметры системы приближаются к критической точке ($\Gamma(\vec{q}) \to 0$), то имеет место фазовый переход.

Таким образом, переход в новое состояние представляется распространением волны новой фазы с частотой $\Omega(\vec{q})$ и волновым вектором $\vec{q}$. В рамках такого подхода критическая точка перехода определяется резонансной частотой, характеризующей систему (имеет место резонансный отклик системы на воздействие внешних условий).

В качестве примера рассмотрим формирование ферромагнитных кластеров различного уровня в газовой среде. В этом случае: $K_{1,2} = D_{(\alpha+1)}$, $\hat{\vec{\sigma}}_1 = \vec{\nabla}$, $\hat{\vec{\sigma}}_2 = -\frac{\vec{F}}{kT}$, α=0, 1, 2, …; (α+1) – уровень кластеризации, $\vec{F}$ – сила взаимодействия между компонентами среды, а параметр порядка ξ имеет следующий вид:

$$\xi(\Omega,\vec{\rho}) = 2\sum_{\vec{q}} \frac{A(\vec{q})\Gamma_{\vec{q}}}{(\Omega-\Omega_{\vec{q}})^2+\Gamma_{\vec{q}}^2}\cos(\vec{q}\cdot\vec{\rho}), \qquad (3)$$

где $A(\vec{q})$ – амплитуда волны новой фазы с волновым вектором $\vec{q}$, ρ – текущий радиус кластера, $\Gamma_{\vec{q}}$ – затухание, обуславливающее неустойчивость кластера при $\rho<\rho_{кр}$ (при $\rho=\rho_{кр}$;, $\Omega = \Omega_{\vec{q}_{кр}}$, $\vec{q} = \vec{q}_{кр}$, $\Gamma_{\vec{q}_{кр}} \to 0$ и кластер становится устойчивым), $\Omega_{\vec{q}}$ – характеристическая (резонансная) частота волны новой фазы, Ω – текущая частота волны новой фазы.

$$\Gamma_{\vec{q}}^{(\alpha+1)} = D_{(\alpha)}q_{(\alpha+1)}^2 + \frac{D_{(\alpha)}}{kT}\int \Delta U_{(\alpha)}(\vec{r},\vec{r}')n_{(\alpha)} \times$$
$$\times(\vec{r},t)d^3r', \qquad (4)$$

$$\Omega_{\vec{q}}^{(\alpha+1)} = \frac{D_{(\alpha)}}{kT}q_{(\alpha+1)}^2\int \vec{\nabla}U_{(\alpha)}(\vec{r},\vec{r}')n_{(\alpha)}(\vec{r},t)d^3r', \qquad (5)$$

коэффициент диффузии определяется из выражения

$$D_{(\alpha+1)} = D_\alpha\left(\frac{\rho_{(\alpha)}}{\rho_{(\alpha+1)}}\right)^2, \qquad (6)$$

где $\rho=\rho_{(\alpha+1)}$ – радиус кластера уровня (α+1), состоящего из кластеров уровня α, имеющих радиус ρ_α; величина $U_{(\alpha)}(\vec{r},\vec{r}')$ определяет потенциальную энергию парного взаимодействия частиц, находящихся в точках пространства $\vec{r}$ и $\vec{r}'$.

Формула (3) представляет собой знакопеременную сумму короткоживущих резонансов (флуктуаций плотности данной конкретной величины, характеризующей фазовый переход) и стабильных резонансов, связанных с формированием устойчивого состояния новой фазы (при $\Omega = \Omega_{\vec{q}_{кр}}$).

При анализе процесса формирования кластеров первого уровня взаимодействие атомов с поверхностью описывали функцией Леннард-Джонса:

$$U_{(0)}(\vec{r},\vec{r}') = A_L(B_L|\vec{r}-\vec{r}'|^{-12} - |\vec{r}-\vec{r}'|^{-6}). \qquad (7)$$

В результате расчета параметров Леннард-Джонса для железа получены следующие значения: $A_L = 8{,}0\cdot10^{-76}$ Дж·м^6, $B_L = 3{,}2\cdot10^{-58}$ м^6.

Образование кластеров второго уровня для случая объединения первичных ферромагнитных частиц (*Fe*, *Ni*, *Co*) рассматривали в рамках магнитного диполь – дипольного взаимодействия

$$U_{(1)}(\vec{r},\vec{r}') = -\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2\frac{2p_1^2p_2^2}{3kT|\vec{r}-\vec{r}'|^6}, \qquad (8)$$

где μ_0 – магнитная постоянная, p_1, p_2 – магнитные моменты взаимодействующих ферромагнитных частиц.

С учетом (7) и (8) формулы (4), (5) в сферической системе координат будут иметь следующий вид:

$$\Omega_{\vec{q}}^{(1)} = \frac{1{,}5\cdot10^{-74}\cdot D_{(0)}q_{(1)}n^{(0)}(t)}{kT\rho_{(1)}^4}, \qquad (9)$$

$$\Gamma_{\vec{q}}^{(1)} = D_{(0)}q_{(1)}^2 - \frac{6\cdot10^{-74}\cdot D_{(0)}n^{(0)}(t)}{kT\rho_{(1)}^5}, \qquad (10)$$

$$\Omega_{\vec{q}}^{(2)} = \frac{2{,}3\cdot10^{6}\cdot p_1^2p_2^2D_{(1)}q_{(2)}n^{(1)}(t)}{kT\rho_{(2)}^4}, \qquad (11)$$

$$\Gamma_{\vec{q}}^{(2)} = D_{(1)}q_{(2)}^2 - \frac{9{,}1\cdot10^{6}\cdot p_1^2p_2^2D_{(1)}n^{(1)}(t)}{kT\rho_{(2)}^5}. \qquad (12)$$

Формирование новой фазы начинается с образования устойчивого зародыша кластера радиуса $\rho_{кр}$, определяющего волновой вектор $\vec{q}_{кр}$ и, соответственно, характеристическую частоту $\Omega_{\vec{q}_{кр}}$. Это резонансное явление проявляется в резком возрастании параметра порядка $\xi(\Omega,\vec{\rho})$ (3). Значение $q_{кр}$ определяется из (10) и (12):

$$q_{(1)кр} = \left(\frac{6\cdot10^{-74}n^{(0)}(t)}{kT\rho_{(1)кр}^5}\right)^{1/2}, \qquad (13)$$

$$q_{(2)кр} = \left(\frac{9{,}1\cdot10^{6}p_1^2p_2^2n^{(1)}(t)}{kT\rho_{(2)кр}^5}\right)^{1/2}, \qquad (14)$$

$n^{(0)}(t)$ – концентрация первичных атомов металла, объединяющихся в кластеры, каждый из которых состоит в среднем из ν атомов. Концентрация таких кластеров равна $n^{(1)}(t)$.

Учитывая, что сумма (3) представляет собой знакопеременный ряд малых величин (так как $\Gamma(\vec{q})$ велико), то параметр порядка $\xi(\Omega, \vec{\rho})$ определяется только «резонансным» слагаемым при $\Omega = \Omega_{\vec{q}_{кр}}$ и $\Gamma(\vec{q}) \to 0$.

Для кластеров первого уровня из (13) и (14) следует $q_{(1)кр} = 1{,}04 \cdot 10^9$ м, $\nu_q^{(1)кр} = \dfrac{\Omega_q^{(1)кр}}{2\pi} = 6 \cdot 10^{13}$ с$^{-1}$. Таким образом, область, занимаемая устойчивым состоянием новой фазы, имеет размеры порядка $\lambda_{кр} \sim 6 \cdot 10^{-9}$ м. Фазовая скорость распространения волны новой фазы для данных конкретных условий $\sim 3{,}5 \cdot 10^5$ м/с.

Для кластера с уровнем кластеризации $(\alpha+1) \geq 2$ – фрактала – произведен расчет фрактальной размерности *D*:

$$D = \frac{d(\ln N(R))}{d(\ln R)}, \qquad (15)$$

где *N* – число находящихся внутри сферы радиусом *R* кластеров уровня (α), из которых состоит фрактал (кластер уровня $(\alpha+1)$).

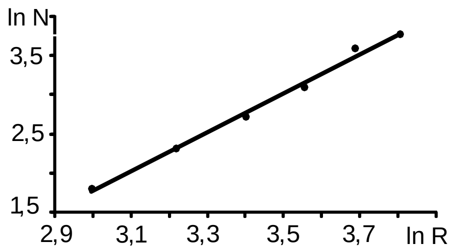

Рис. 1. Зависимость ln N(ln R)

С этой целью по результатам электронно-микроскопических исследований строилась зависимость ln N (ln R) (рис. 1). Фрактальная размерность определялась как угловой коэффициент линейной линии тренда. Полученное значение *D* = 2,49.

На основании этого определена зависимость средней плотности вещества $\gamma_{(\alpha+1)}(R)$ фрактала (кластера с уровнем кластеризации $(\alpha+1) \geq 2$) внутри сферы радиусом *R*, центр которой совпадает с центром фрактала:

$$\gamma_{(\alpha+1)}(R) = \gamma_{(\alpha)} \left(\frac{\rho_{(\alpha)}}{R} \right)^{3-D}, \qquad (16)$$

где $\gamma_{(\alpha)}$ – плотность первичных кластеров радиуса $\rho_{(\alpha)}$, из которых состоит фрактал (рис. 2).

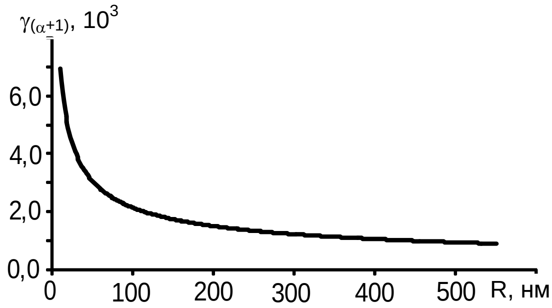

Рис. 2. Зависимость $\gamma_{(\alpha+1)}(R)$

Заключение

В данном сообщении показано, что фазовые превращения в плазме, содержащей металлическую компоненту, приводят к формированию сложных структур различного уровня. И если формирование кластеров первого уровня, состоящих из определенных атомов металла, можно удовлетворительно описать в рамках кинетического подхода, то процесс образования фрактальных объектов (кластеров второго, третьего и т. д. уровня) требует разработки нового подхода, учитывающего физику взаимодействия первичных элементов.

Предложенный в работе физико-математический формализм, в рамках которого фазовый переход представлен резонансным откликом системы взаимодействующих элементов на соответствующие термодинамические условия, позволяет непрерывным образом «пройти» точку фазового перехода и описать его специфику.

PHASE TRANSITIONS AND THEIR DESCRIPTION

I.L. Doroshevich, N.T. Kvasov
Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
P. Browka 6, Minsk, 220013, Belarus
tel. 293-89-64, e-mail: dorochevich@bsuir.by
tel. 293-86-13, e-mail: kvasov@bsuir.by

The wave description of the phasal transition from gas into liquid is offered. Each phase is supposed to be a wave spreading through space/ If the current frequency coincides with some resonant frequencies the fluctuation of the parameter of the order (short-period resonances) can take place. The critical point is determined by a critical resonant frequency that characterizes the system. The process of the formation of the ferromagnetic nanoclasters in the plasma, that contains corresponding metal component, is regarded as an example.