

УДК 539.21
КП
№ держреєстрації 0111U009803
Інв. №

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет (СумДУ)
40007, м. Суми, вул. Р.-Корсакова, 2: тел. (0542) 33-41-08, факс (0542) 33-40-49

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з наукової роботи.
доктор фіз.-мат. наук, проф.

_____ А. М. Черноус

ЗВІТ
ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ
ДОСЛІДЖЕННЯ СТАТИСТИСНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
САМОПОДІБНИХ СИСТЕМ
(заключний)

Начальник НДЧ
кандидат фіз.-мат. наук, с.н.с.

Д. І. Курбатов

Керівник НДР
кандидат фіз.-мат. наук

В. М. Борисюк

2016

Рукопис закінчено 15 грудня 2016 р.
Результати цієї роботи розглянуто на засіданні наукової ради СумДУ,
протокол від 2016.12.15 №4

СПИСОК АВТОРІВ

Старший викладач
кандидат ф.-м.н. (2016.12.15) У. С. Швець
(розд. 1, 2)

Старший викладач
кандидат ф.-м.н. (2016.12.15) А. А. Багдасарян
(розд. 1)

Доцент
кандидат ф.-м.н. (2016.12.15) О. В. Ющенко
(розд. 2)

Старший викладач
кандидат ф.-м.н. (2016.12.15) Т. І. Жиленко
(розд. 2)

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 59 с., 21 рис., 24 джерела.

Об'єкт дослідження – морфологія та структура поверхонь наноструктурованих матеріалів під час обробки високоточним електронним пучком та при конденсації в іонно-плазмових розпилювачах.

Мета роботи – розробка теоретичних та чисельних моделей для дослідження змін морфології поверхонь наноструктурованих матеріалів. Теоретичний опис процесів що відбуваються при стаціонарної конденсації міді в іонно-плазмових розпилювачах.

Метод дослідження – метод мультифрактального флуктуаційного аналізу, методи статистичного аналізу та теоретичної фізики, методи нерівноважної термодинаміки, методи обчислювальної математики тощо.

Побудовано числову модель, що дозволяє розраховувати кількісні параметри морфології поверхонь наноматеріалів виходячи з їх електронно мікроскопічних зображень. Розроблено комп'ютерні алгоритми для обчислення фрактальних вимірностей самоподібних структур, коефіцієнтів кластеризації та розподілів ймовірностей. Побудовано теоретичну модель квазірівноважної стаціонарної конденсації міді в іонно-плазмових розпилювачах, в рамках якої запропоновано новий механізм утворення фази, який зводиться до ієрархічної конденсації. З використанням чисельних методів обробки зображень показано, що під час такої конденсації спочатку утворюються малі кластери зародків фази, потім на їх межах відбувається вторинна конденсація, яка багато разів повторюється. У результаті утворюється характерна сітчаста структура типу тієї, що спостерігається при агрегації, що обмежена дифузією.

САМОПОДІБНІ СИСТЕМИ, ФРАКТАЛЬНА ВИМІРНІСТЬ, МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХОНЬ, МУЛЬТИФРАКТАЛЬНИЙ АНАЛІЗ, ІЄРАРХІЧНА КОНДЕНСАЦІЯ, СТАТИСТИЧНИЙ АНАЛІЗ, ЙМОВІРНІСТЬ.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
1 МУЛЬТИФРАКТАЛЬНИЙ АНАЛІЗ МІКРОГЕОМЕТРІЇ ПОВЕРХОНЬ НІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ	7
1.1 Двовимірний мультифрактальний флуктуаційний аналіз.....	7
1.2 Аналіз морфології поверхонь (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N нітридних покриттів у залежності від умов осадження	12
1.2.1 Поверхні зразків, що досліджуються	12
1.1.2 Мультифрактальний аналіз експериментальних даних	14
1.3 Дослідження поверхонь TiN/Al ₂ O ₃ покриттів після опромінення низькоенергетичним сильнопотужним електронним пучком	18
1.3.1 Отримання конденсатів, що досліджуються	20
1.3.2 Результати двовимірного мультифрактального флуктуаційного аналізу	22
2 ІЄРАРХІЧНА КОНДЕНСАЦІЯ ПОБЛИЗУ ФАЗОВОГО РІВНОВАГИ.....	27
2.1 Експериментальні результати.....	29
2.2 Аналіз експериментальних даних	31
2.3 Параметризація процесу ієрархічної конденсації	36
2.4 Статистична картина ієрархічної конденсації	38
2.5 Ймовірність ієрархічної конденсації	46
2.6 Порівняння теорії з експериментом.....	52
ВИСНОВКИ.....	55

ВСТУП

На сучасному етапі розвитку техніки до якості поверхонь деталей машин висуваються підвищені вимоги: низька зношуваність, стійкість до теплового руйнування, збільшений термін роботи під час інтенсивного використання та ін. Одним із шляхів досягнення високого рівня експлуатаційних характеристик є нанесення на поверхню деталей машин наноструктурних покриттів. Аналіз літературних джерел показав, що відчутне підвищення фізико-механічних властивостей наноструктурних матеріалів досягається за рахунок застосування вакуумно-дугового осадження в якості методу отримання. Проте присутність крапельної фракції мікронних розмірів у конденсованій плазмі погіршує робочі характеристики захисного покриття. Так, кількісне та якісне дослідження морфології покриттів дозволить визначити взаємозв'язок структурних неоднорідностей на поверхні з фізичними і хімічними властивостями.

На сьогодні існує безліч методів дослідження поверхні покриття. Останнім часом особлива увага приділяється альтернативним підходам до опису геометрії поверхні, а саме мультифрактальному формалізму, використовуючи інваріантно-масштабні топологічні параметри. Такий інструмент дозволяє якісно вивчати структурні неоднорідності поверхні покриття. Огляд літератури показав велику кількість методів, що використовують даний формалізм, а саме: флуктуаційний аналіз (DFA) [1], узагальнений флуктуаційний аналіз [2], двовимірний мультифрактальний флуктуаційний аналіз [3], метод максимумів модулів вейвлет-перетворення [4], R/S аналіз [5] та ін.

Флуктуаційний аналіз призначався для дослідження дальнодіючих кореляцій у нестационарних процесах. Даний метод дозволяв обчислити $F(n)$ функцію, яка в разі наявності кореляцій мала лінійний вигляд у логарифмічних координатах. Для дослідження мультифрактальних властивостей часових рядів застосовувалася методика мультифрактального флуктуаційного аналізу (MFDFA). Надалі метод MFDFA також використовувався для дослідження

ландшафту різних ділянок поверхні Марса та руйнування зразка пінополіуретану [1], поверхонь руйнування сумішей поліпропілену/поліетилену при різних температурах [3], мультифрактальних поверхонь тонких плівок вуглецю, отриманих магнетронним осадженням [6] та ін.

У даній роботі, застосовуючи методику 2D-MFDFA (двовимірного мультифрактального флуктуаційного аналізу), проведено якісне дослідження топографії поверхні нітридних покриттів (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N, отриманих при різних параметрах осадження [7], а також зміна морфології TiN/Al₂O₃ покриття в результаті опромінення низькоенергетичним сильнострумним електронним пучком (НСЕП) [8].

1 МУЛЬТИФРАКТАЛЬНИЙ АНАЛІЗ МІКРОГЕОМЕТРІЇ ПОВЕРХОНЬ НІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ

1.1 Двовимірний мультифрактальний флуктуаційний аналіз

Більшість об'єктів і систем у природі має самоподібну або самоафінну структуру [9-10]. Самоподібність – це збереження структури об'єкта при зміні масштабу. Традиційно з подібними інваріантно-масштабними об'єктами асоціюється поняття «фрактал». Фракталами називаються геометричні об'єкти, що мають властивістю самоподібність. При описанні властивостей таких об'єктів важливу роль відіграє фрактальна розмірність, що як правильно, приймає дробові значення (на відміну від топологічної розмірності). Однак для існуючих у природі самоподібних структур однієї фрактальної розмірності недостатньо для описання їх неоднорідності, періодичності, просторової впорядкованості тощо. У цьому випадку використовується мультифрактальний формалізм, який застосовує для описання об'єктів спектр скейлінгових показників [11].

Часто поряд з узагальненими фрактальними розмірностями D_q для характеристики мультифракталів застосовують функцію мультифрактального спектру $f(a)$ (спектр сингулярностей мультифракталу). Фізичний зміст цієї функції полягає в спектрі фрактальних розмірностей однорідних підмножин, на які можна розбити вихідну множину. Оскільки фрактальна розмірність підмножини завжди менше або дорівнює фрактальній розмірності вихідної множини, тоді $f(a) \leq D_0$. Типовий вигляд функції $f(a)$ являє собою вигляд, характерний для нормального розподілу. Необхідно відзначити, що зменшення інтервалу (a_{min}, a_{max}) приводить до звуження мультифрактального спектру, що свідчить про наближення до монофрактальної поведінки (у цьому випадку $a_0 = D_0$) [12].

У даний час мультифрактальні об'єкти отримали широке розповсюдження в різних галузях науки [10, 11]. Найбільш широким застосуванням мультифрактального підходу є аналіз двовимірних зображень, яскравим

прикладом яких може бути поверхня покриття [3, 17–20]. Слід зазначити, що під час дослідження морфології покриття потрібно говорити не про поверхню, що є складною тривимірною структурою, а про інтерфейс – межу розділу між поверхнею матеріалу та зовнішнім середовищем. При цьому інтерфейс утворює двовимірну структуру, яка описується матрицею, індекси стовпців і рядків якої – це позиція комірки, а саме значення в комірці – вимірюваний параметр (висота, яскравість, інтенсивність тощо). Таким чином, інтерфейс поверхні характеризує геометрію реального рельєфу і може бути проаналізований за допомогою чисельних методів.

Кількісне описання морфології поверхні має важливе значення, тому що більшість фізичних і хімічних властивостей безпосередньо залежить від геометрії поверхні. На сьогодні існує безліч практичних методів дослідження поверхні: атомно-силова мікроскопія, скануюча електронна мікроскопія, методи дифракції (електронна, рентгенівська) тощо. Основними характеристиками будь-якого методу є чутливість за висотою шорсткості, час вимірювання, відсутність руйнування поверхні, можливості дослідження складного профілю та ін. При цьому встановлено, що вимірювані статистичні величини, що описують морфологію поверхні традиційними методиками, безпосередньо залежать від кроку дискретизації конкретного вимірювального приладу [18]. Так, наприклад, чутливість вимірюваної шорсткості за допомогою АСМ обмежена максимальним полем і радіусом закруглення робочої області зонда.

Використання в якості альтернативного підходу концепції фрактальної геометрії дозволяє усунути цю проблему (даний формалізм використовує інваріантно-масштабні топологічні параметри). Розповсюдженою методикою аналізу морфології поверхні покриттів є двовимірний мультифрактальний флуктуаційний аналіз. За рахунок простої реалізації, високої точності та малих витрат комп'ютерного часу метод МФДФА широко використовується в різних дослідженнях. Визначені за допомогою цієї методики статистичні параметри

дозволяють не тільки проаналізувати зміну шорсткості, але й описати форми піків і западин між різними шорсткими областями.

Таким чином, застосування мультифрактального формалізму до описання морфології поверхні дозволяє отримати інформацію, відмінну від традиційних методик, що значно покращує розуміння впливу геометрії поверхні на фізико-хімічні властивості [19], а також дозволяє вирішувати безліч прикладних завдань: оцінка якості обробки деталей, задачі механіки руйнування, розв'язання контактних задач та багато інших.

Алгоритм методу двовимірного мультифрактального флуктуаційного аналізу (2D-MFDFA) наведений нижче [1].

Уявімо самоафінну поверхню двовимірним масивом $X(i, j)$, де дискретні аргументи i, j приймають значення $i=1,2,\dots,M$ та $j=1,2,\dots,N$. Потім досліджувана поверхня ділиться на $M_s \times N_s$ квадратних сегментів розміром $s \times s$, що не перетинаються, де числа $M_s = \lceil M/s \rceil$ і $N_s = \lceil N/s \rceil$ є цілими частинами, отримані після ділення інтервалів зміни аргументів i, j на сегменти. Позначимо кожний сегмент через $X_{\nu\omega}(i, j)$ і подамо цю функцію послідовністю $X_{\nu\omega}(i, j) = X(l_1 + i, l_2 + j)$, де аргументи $1 \leq i, j \leq s$ змінюються в сегменті певними числами: $l_1 = (\nu - 1)s$ і $l_2 = (\omega - 1)s$. Далі, для кожного із сегментів, що визначаються через ν, ω , обчислюємо кумулятивну суму $u_{\nu\omega}(i, j)$:

$$u_{\nu\omega}(i, j) = \sum_{k_1=1}^i \sum_{k_2=1}^j X_{\nu\omega}(k_1, k_2), \quad (1.1)$$

в якій знову $1 \leq i, j \leq s$. З геометричної точки зору залежність $u_{\nu\omega}(i, j)$ є фрактальною поверхнею.

Далі, нерегулярну залежність $u_{\nu\omega}(i, j)$ необхідно відрахувати від гладкої поверхні $\tilde{u}_{\nu\omega}(i, j)$, що враховує тенденцію в зміні вихідної функції

$u_{\nu\omega}(i, j)$ і називається трендом. Ми використовуємо найпростіший варіант, а саме площину:

$$\tilde{u}_{\nu\omega}(i, j) = ai + bj + c, \quad (1.2)$$

де коефіцієнти a, b, c визначаються методом найменших квадратів.

Під час інтерполяції тренда можна використовувати і більш складні функції $\tilde{u}_{\nu\omega}(i, j)$, однак це лише незначно покращує точність за рахунок значних витрат машинного часу. Урахування тренда приводить до різницевої матриці:

$$\varepsilon_{\nu\omega}(i, j) = u_{\nu\omega}(i, j) - \tilde{u}_{\nu\omega}(i, j), \quad (1.3)$$

використання якої дає питома дисперсія сегменту:

$$F^2(\nu, \omega, s) = \frac{1}{s^2} \sum_{i=1}^s \sum_{j=1}^s \varepsilon_{\nu\omega}^2(i, j). \quad (1.4)$$

Повна дисперсія знаходиться з урахуванням усереднення за всіма сегментами:

$$F_q(s) = \left\{ \frac{1}{M_s N_s} \sum_{\nu=1}^{M_s} \sum_{\omega=1}^{N_s} [F(\nu, \omega, s)]^q \right\}^{1/q}, \quad (1.5)$$

з деформованим параметром q , зміна якого обмежена дійсними значеннями. Згідно з формулою (1.5) від'ємні значення q підсилюють внесок сегментів, що відповідають малим флуктуацій, а позитивні – виділяють великі значення $F(\nu, \omega, s)$. При $q = 0$ визначення (1.5) слід замінити виразом:

$$F_0(s) = \exp \left\{ \frac{1}{M_s N_s} \sum_{\nu=1}^{M_s} \sum_{\omega=1}^{N_s} \ln [F(\nu, \omega, s)] \right\}. \quad (1.6)$$

Статистична достовірність даних забезпечується, якщо значення s змінюються в межах від $s_{\min} \approx 6$ до $s_{\max} \approx \min(M, N)/4$. Самоподібні множини характеризуються скейлінговим співвідношенням:

$$F_q(s) \sim s^{h(q)}, \quad (1.7)$$

де $h(q)$ – узагальнений показник Херста.

У подвійних логарифмічних координатах залежність (1.7) є прямою лінією, нахил якої дає показник $h(q)$ при різних значеннях параметра q . За знайденою залежністю $h(q)$ визначається масовий показник:

$$\tau(q) = qh(q) - D_q, \quad (1.8)$$

де D_q – топологічна розмірність простору, що містить досліджуваний об'єкт (для поверхні $D_q = 2$). Графік $\tau(q)$ добре апроксимується прямою, а його поведінка при різному параметрі деформування q визначає відмінності в структурі спектра мультифрактальних розмірностей.

Рівняння (1.7) також може бути переписано у відповідності до мультифрактального формалізму через масовий показник статистичної суми [20]:

$$Z_q(s) \sim s^{\tau(q)}, \quad (1.9)$$

$$Z_q(s) = \frac{1}{M_s N_s} \sum_{\nu=1}^{M_s} \sum_{\omega=1}^{N_s} [F(\nu, \omega, s)]^q. \quad (1.10)$$

Мультифрактальний спектр $f(\alpha)$ визначається перетворенням Лежандра:

$$f(\alpha) = q(\alpha)\alpha - \tau(q), \quad \alpha = \frac{d\tau}{dq}. \quad (1.11)$$

Рівності (1.8) і (1.11) дають повний набір мультифрактальних характеристик, що описують самоподібні об'єкти. У рівнянні (1.11) значення $q(\alpha)$ визначається умовою $\tau'(q) = \alpha$, де штрих означає диференціювання за аргументом. Для однорідного фрактала $D_q = D = \text{const}$, тому $\alpha = \frac{d\tau}{dq} = D$ і $f(\alpha) = q\alpha - \tau(q) = qD - D(q-1) = D$. У цьому випадку графік функції $f(a)$ на площині $(a, f(a))$ складається всього з однієї точки (D, D) . У випадку різних a функція $f(a)$ є опуклою і має максимум в інтервалі (a_{\min}, a_{\max}) . Слід відзначити, що перетворення функції $f(a)$ в нуль на цих кордонах не обов'язково, і в деяких випадках $f(a)$ в одній з цих точок (або обох) може бути відмінна від нуля. Обов'язковою умовою, однак, є перетворення в нескінченність похідної $f'(a)$ у цих двох точках [12].

1.2 Аналіз морфології поверхонь (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N нітридних покриттів у залежності від умов осадження

1.2.1 Поверхні зразків, що досліджуються

В якості досліджуваних поверхонь були обрані (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N нітридні покриття, отримані при $P_N = 0,2$ Па, $U_{зм} = 200$ (№ 514), $P_N = 0,2$ Па, $U_{зм} = 50$ (№ 510), $P_N = 0,2$ Па, $U_{зм} = 100$ В (№ 506) і $P_N = 0,2$ Па, $U_{зм} = 230$ В (№ 523). Електронно-мікроскопічні зображення поверхонь аналізованих конденсатів наведені на рис. 3.1 б, 4.1 б і 1.1 а, б.

Відомо [21], що в процесі вакуумно-дугового осадження в плазмовому потоці характерна наявність макрочасток (краплі або осколки катодного

матеріалу), що значно погіршує якість одержуваного покриття. Так, надмірна кількість крапельної фракції в покритті (як на поверхні, так і в об'ємі конденсату) приводить до зростання концентрації макродефектів (пористість, шорсткість).

Різний хімічний склад крапель підвищується ступінь неоднорідності фізичних властивостей поверхні [21]. Аналіз літературної періодики показав, що одним із способів вирішення цієї проблеми є підвищення енергії іонів, що напильються.

Виходячи з рис. 1.1, можна зробити висновок, що підвищення потенціалу зміщення приводить не тільки до зменшення розмірів крапельної фракції, але й їх кількості. Видно, що рідкі краплі, які генеруються вакуумною дугою, в більшості випадків мають напівсферичну форму. Зменшення концентрації макрочасток при потенціалі зміщення $U_{зм} = 100\text{--}200$, очевидно, зумовлено тим, що деяка кількість крапель негативно заряджається і може відчувати гальмування і відштовхуватися металевою поверхнею [21].

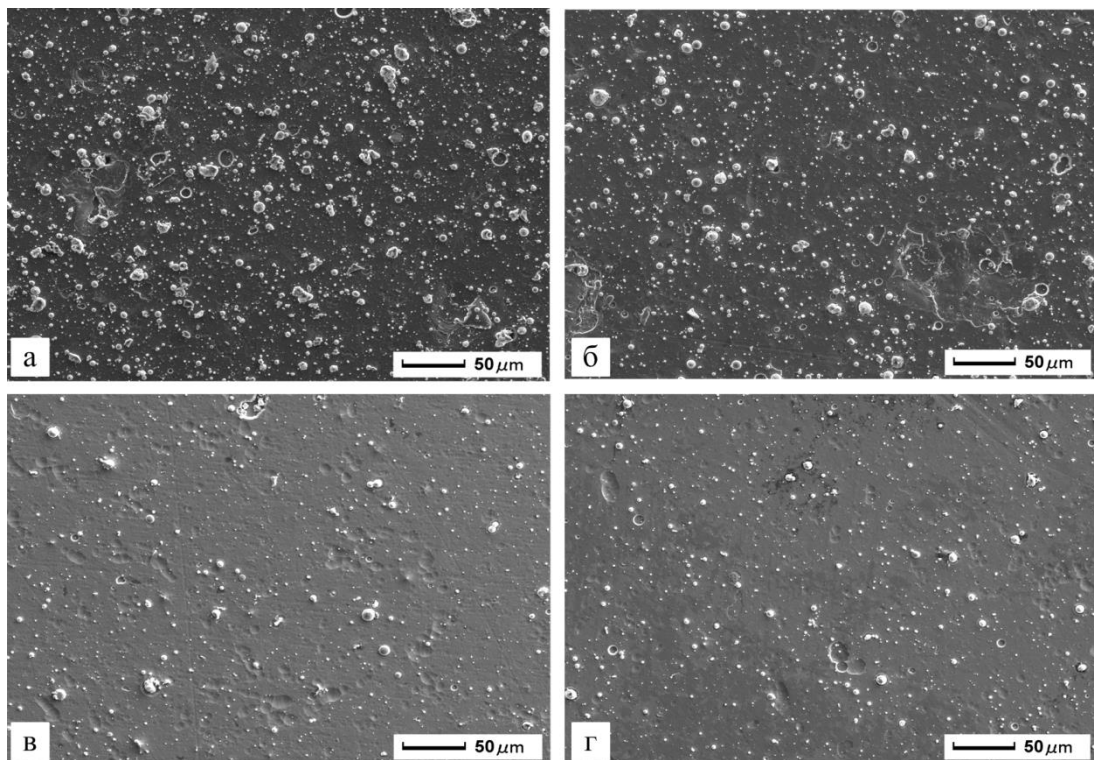


Рисунок 1.1 – Електронно-мікроскопічні зображення поверхні (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покриттів, отриманих під час різних умовах осадження: *а* – $P_N = 0,2$ Па, $U_{зм} = 50$ В; *б* – $P_N = 0,2$ Па, $U_{зм} = 100$ В; *в* – $P_N = 0,2$ Па, $U_{зм} = 200$ В; *г* – $P_N = 0,2$ Па, $U_{зм} = 230$ В

При $U_{зм} > 200$ В (зразок № 523) разом з відбиттям відбувається нагрів приповерхневого шару, що супроводжується плавленням дрібних крапель. Внаслідок їх випаровування поверхня покриття стає гладкою.

Відповідно до методики, що описана описаної в підрозділі 1.1, кожне зображення (рис. 1.1) є двовимірним масивом 655×655 , а номери пікселів визначаються координатою точки зображення з яскравістю в діапазоні від 0 до 256. З фізичної точки зору, кожен елемент матриці містить величину висоти топографії у відповідній точці. У результаті висота рельєфу відображається в тональності сірого кольору: чим вище, тим світліше і навпаки. Отже, положенню макрочасток на поверхні покриття відповідають світлі області на більш темному тлі.

1.1.2 Мультифрактальний аналіз експериментальних даних

Згідно з роботою [1] про фрактальність об'єкта можна робити висновок за поведінкою флуктуаційної функції $F_q(s)$. У разі самоподібної структури ця функція добре апроксимується прямою у великому діапазоні часових приростів. Для мультифрактальних структур характер функції $F_q(s)$ буде різним для різних значень параметра деформації q . Іншими словами, при різному масштабуванні мультифрактальна структура буде «зображуватися» по-різному, а отже мати різний характер поведінки з тим чи іншої ступенем фрактальності. У результаті проведених розрахунків були побудовані графіки залежності дисперсії $F_q(s)$ від масштабу s при різних значеннях параметра деформації q для покриття (рис. 1.1 а).

З наведеної на рис. 1.2 залежності видно наявність лінійного ділянки, що вказує на самоподібний стан. При цьому необхідно відзначити, що при позитивних значеннях q лінійна залежність більш виражена, тоді як негативні значення приводять до руйнування. З фізичної точки зору це, в першу чергу, пов'язано з некоректним аналізом дрібних неточностей зображення, що, мабуть, обумовлено апаратними помилками.

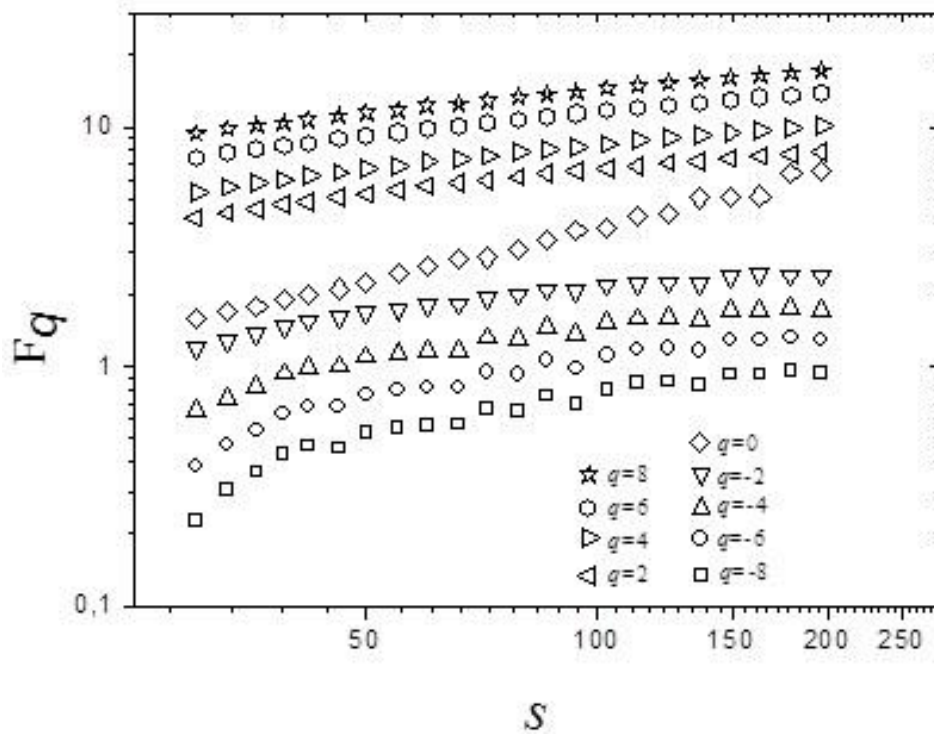


Рисунок 1.2 – Залежність дисперсії (1.6) від масштабу s при різних значеннях q для покриття, отриманого при $P_N = 0,2$ Па, $U_{zm} = 50$ (№ 510)

На рис. 1.3 наведено залежності узагальненого показника Херста в залежності від параметра деформації q поверхні зразків, отриманих при різних параметрах осадження. Так, загальний вигляд графіків вказує на прояв самоподібної поведінки отриманими конденсатами. Із зростанням енергії напилюваних частинок діапазон розкиду показника Херста зменшується, що свідчить про підвищення ступеня рівномірності покриття.

Для більш точної оцінки геометричних поверхонь, що аналізуються, використовують функцію мультифрактального спектра $f(\alpha)$. Фізичний зміст цієї функції полягає в тому, що вона є хаусдорфовою розмірністю деякої фрактальної підмножини з вихідної множини. Аналіз подібної функції дозволить оцінити ступінь однорідності досліджуваних поверхонь.

Як вже зазначалося вище, однією з основних характеристик мультифракталів є залежність ймовірності P_i від розміру клітинки ε . При цьому ця залежність задається співвідношенням

$$P_i(\varepsilon) \approx \varepsilon^{\alpha_i},$$

де α_i – деякий показник степеня (показник сингулярності).

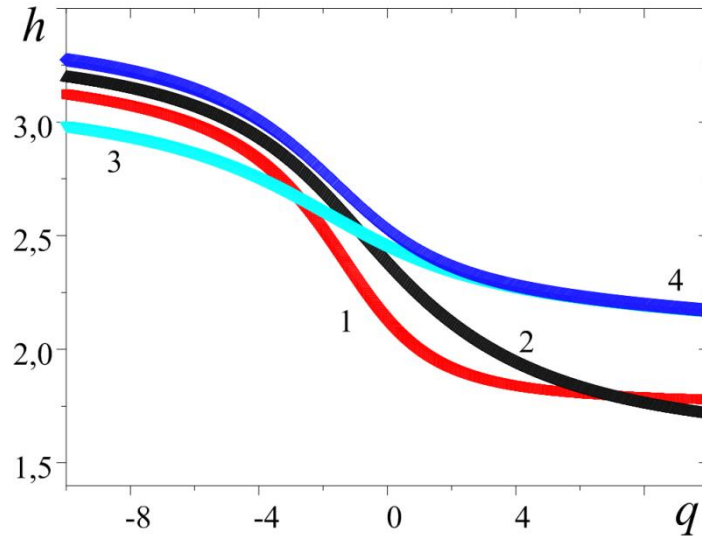


Рисунок 1.3 – Залежність узагальненого показника Херста від параметра деформації q для різних покриттів: 1 – №506; 2 – №510; 3 – №514; 4 – №523

Необхідно зазначити, що мінімальне і максимальне значення α є важливими статистичними параметрами, що дозволяють у достатній мірі описати мультифрактальну природу складних поверхонь.

У випадку однорідного фракталу всі показники степеня α_i рівні фрактальній розмірності. Для мультифрактала внаслідок нерівномірного заповнення клітинок показник степеня α_i може приймати різні значення. При цьому, чим менше α_i , тим більш сингулярною стає міра.

Згідно з мультифрактальним формалізмом α_{min} являє собою максимальну ймовірність заповнення клітинки $P_{max} \sim \varepsilon^{\alpha_{min}}$, тоді як α_{max} – мінімальну ймовірність $P_{min} \sim \varepsilon^{\alpha_{max}}$. Ширина $\Delta\alpha$ може описувати набір ймовірнісних мір

$$\frac{P_{max}}{P_{min}} \sim \varepsilon^{-\Delta\alpha}.$$

Таким чином, чим вище значення $\Delta\alpha$, тим ширше стає розподіл ймовірностей. На практиці визначити $f(\alpha)$ вищевикладеним методом достатньо складно, тому надають перевагу підходу, який базується на розрахунку узагальнених фрактальних розмірностей. У цьому випадку використовуються рівняння (1.8) і (1.11). Так, для мультифрактальних процесів узагальнена фрактальна розмірність D_q буде зменшуватися з ростом параметра деформації q . Внаслідок цього (див. форм. 1.8) скейлінговий показник τ_q буде лінійною функцією для монофрактальних структур і нелінійною – для мультифрактальних, відповідно. Розрахунок мультифрактального спектра $f(\alpha)$ проводиться на основі скейлінгового показника τ_q за форм. 1.11. Необхідно зазначити, що одним з недоліків перетворення Лежандра є не здатність оцінки значення мультифрактального спектра при довільному значенні α .

Як вже згадувалося, вид функції мультифрактального спектра має характерний для нормального розподілу вигляд. У разі монофрактальних процесів лівий нахил спектру ближче до вертикальної лінії, тоді як для мультифракталів – ні. Ще однією суттєвою відмінністю в спектрах для моно- і мультифрактальних структур є ширина спектру, в 1-му випадку вона значно менше.

Залежності $f(\alpha)$ для різних покриттів наведено на рис. 1.4. Як видно з порівняння мультифрактальних спектрів підвищення потенціалу зміщення підкладки приводить до зміни її ширини та форми. Ширина мультифрактального спектра є різницею фрактальних розмірностей максимальної ймовірності ($\alpha = \alpha_{min}$) та мінімальної ($\alpha = \alpha_{max}$). Так, зменшення ширини спектра (510 – $\Delta\alpha = 1,565$, 506 – $\Delta\alpha = 1,7563$, 514 – $\Delta\alpha = 1,161$, 523 – $\Delta\alpha = 1,461$) свідчить про зниження ступеня нерівномірності покриття, а саме зменшення кількості макрочасток на поверхні.

Слід зазначити, що мінімальна ширина мультифрактального спектра характерна для потенціалу зміщення 200 В, а у разі подальшого підвищення енергії іонів мультифрактальний спектр $f(\alpha)$ набуває більш широкий інтервал, що узгоджується зі зміною показника Херста (№ 514 та № 523). З фізичної

точки зору це може бути обумовлено балістичним розпиленням більш легких елементів із формуванням кратерів на поверхні.

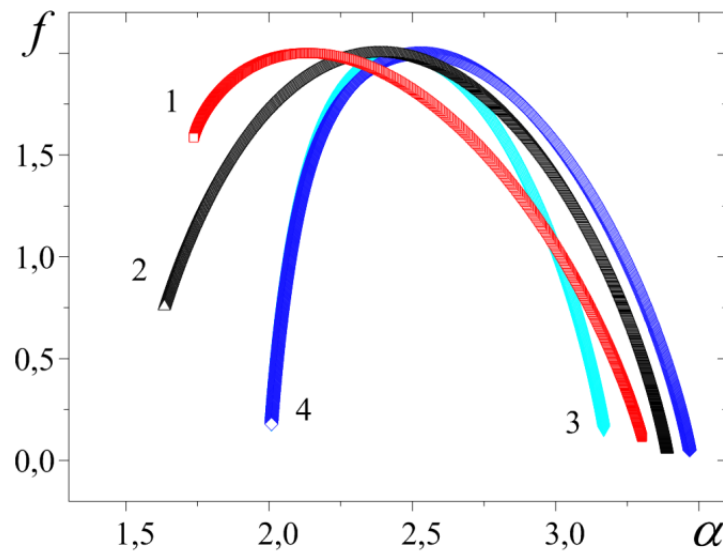


Рисунок 1.4 – Залежність функції мультифрактального спектра $f(\alpha)$ для різних покриттів: 1 – №506; 2 – №510; 3 – №514; 4 – №523

Проведене дослідження показує, що поверхня нітридних покриттів (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N, отриманих методом вакуумно-дугового осадження, має самоподібну структуру. Таке твердження повністю підтверджується розрахованими мультифрактальними статистичними характеристиками, а саме зменшенням розкиду узагальненого параметра Херста та ширини мультифрактального спектра. Аналіз мікрогеометрії поверхні нітридних покриттів у залежності від енергії іонів, що напилюються, повністю вказує на відповідність теоретичних розрахунків і експериментальних досліджень.

1.3 Дослідження поверхонь TiN/Al₂O₃ покриттів після опромінення низькоенергетичним сильноточним електронним пучком

Для підтвердження правомірності використання двовимірного мультифрактального флуктуаційного аналізу для дослідження мікрогеометрії поверхні різних конденсатів в якості об'єктів дослідження було обрано двошарове покриття TiN/Al₂O₃, нанесене комбінованим способом на підкладку з нержавіючої сталі типу AISI 321. Під терміном «комбіновані методи обробки»

мається на увазі послідовне застосування плазово-детонаційного і вакуумно-дугового осадження покриттів з оплавленням поверхні низькоенергетичним сильнотрумним електронним пучком (НСЕП) [22] (див. рис. 1.5).

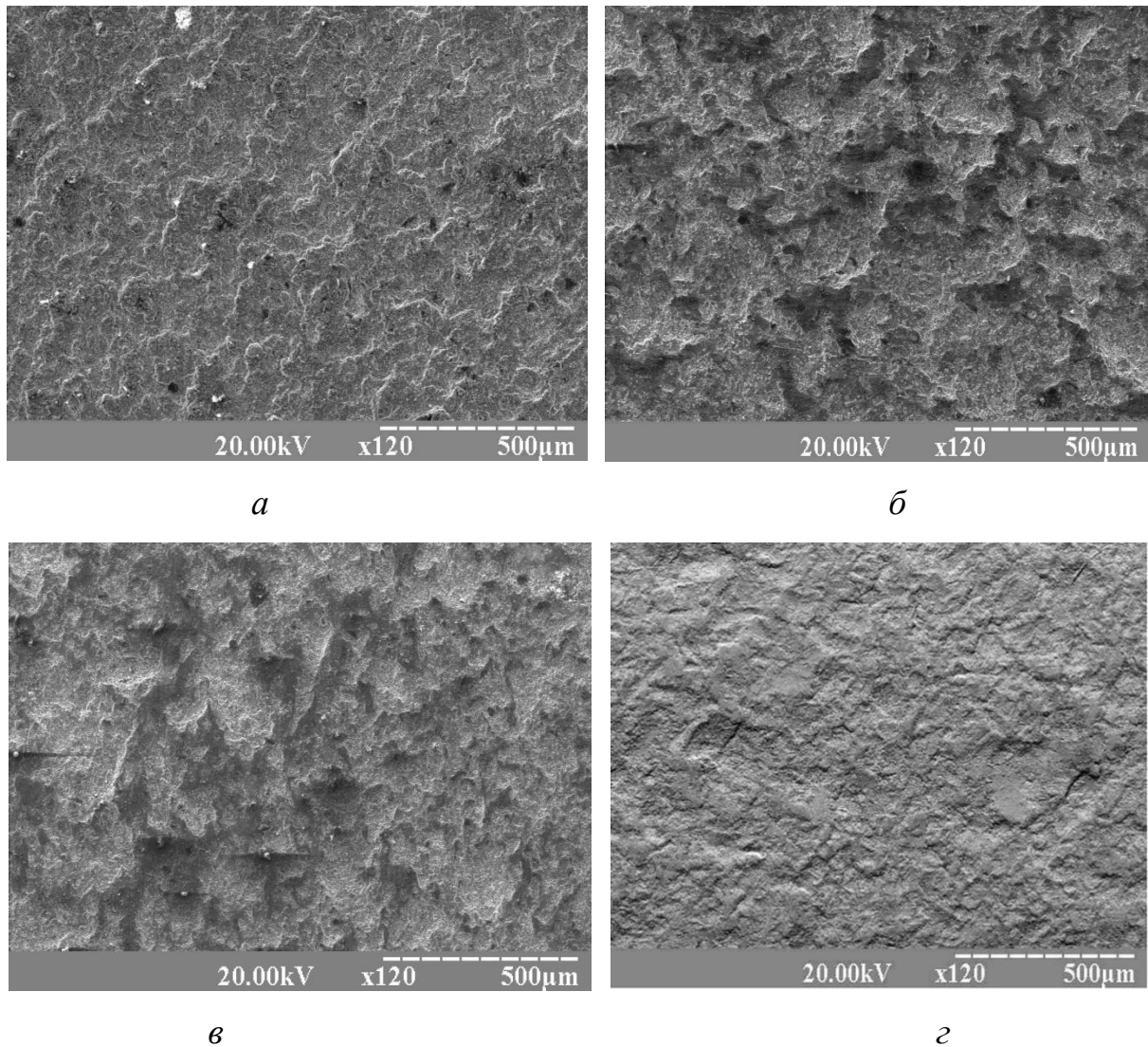


Рисунок 1.5 – РЕМ зображення поверхні покриття TiN/Al₂O₃ після обробки НСЕП в залежності від струму електронного пучка: *a* – 20 мА; *б* – 20+15 мА; *в* – 20+25 мА; *г* – 20+35 мА

Застосування плазово-детонаційного осадження дозволяє отримувати металокерамічні покриття з певним хімічним складом і товщиною в умовах серійного виробництва. Використання подальшого електронно-променевого оплавлення поверхні дозволяє частково або повністю переплавити області «покриття-підкладка», а також посилити процеси спрямованого масопереносу елементів покриття в матрицю підкладки і навпаки. Результат модифікації

поверхні визначає її експлуатаційні характеристики, які в першу чергу залежать від її рельєфу, а також елементного і фазового складу [22].

1.3.1 Отримання конденсатів, що досліджуються

Захисне гібридне покриття TiN/Al_2O_3 наносилося на підкладку аустенітної нержавіючої сталі типу AISI 321 (18 ваг. % Cr, 9 ваг. % Ni, 1 ваг. % Ti, інше Fe, 0,3 мм і 2 мм завтовшки), яка є аналогом сталі 12X18H9T (17-19 ваг. % Cr, 8-9,5 ваг. % Ni, 0,8 ваг. % Ti, 0,12 ваг. %, до 2 ваг. % Mn, до 0,3 ваг. % Cu, до 0,8 ваг. % Si, до 0,02 ваг. % S, основа Fe). Алюмінієве оксидне покриття було створено високошвидкісним плазмовим струменем на установці «Імпульс-5». Дана установка складається з камери згоряння, внутрішнього конічного електрода, катода, реакційної камери, джерела високої напруги, еродуючого електрода, трубопроводу для вдування порошку, стовбура. Осаджувався порошковий шар оксиду алюмінію при таких режимах роботи плазмотрона: витрата електричної енергії на кожен плазмовий імпульс становила $(2,5-3,5) \times 10^3$ Дж; ємність конденсаторної батареї – 400–500 мкФ; частота ініціювання детонації – 4–6 Гц; відстань від зрізу сопла плазмотрона до підкладки – 0,4–0,5 м; витрата компонентів горючої газової суміші (в якості горючих і плазмоутворюючих газів використовувалися пропан, кисень, повітря) – 2 м³/год [22].

В якості вихідного матеріалу для напилення використовувався порошок $\alpha-Al_2O_3$ з розміром частинок від 27 до 56 мкм. Необхідно відзначити, що частинки розміром від 44 до 56 мкм забезпечували високу адгезію покриття до підкладки за допомогою механічного зчеплення порошку з її мікровиступами в місцях руйнування оксидної плівки [22]. Якість покриття (дрібна пористість) і низька газопроникність у захисний шар складових елементів досягалися шляхом застосування більш дрібної фракції від 27 до 44 мкм. У процесі імпульсно-плазмового осадження покриттів при швидкості переміщення зразка 6 мм/с за 1 прохід на сталевій підкладці формувалася металокерамічний шар товщиною від 45 до 65 мкм.

За допомогою установки «Булат-3Т» з вакуумно-дуговим джерелом (Київ, Україна) був нанесений шар TiN (товщина 1,5–2 мкм) на підшар Al₂O₃ з метою збільшення зносостійкості захисних керамічних покриттів і, щоб уникнути недоліків порошкового осадження, тобто пористості та шорсткості. Напилення конденсатів виконувалось протягом 20 хвилин (напруга на підкладці становила 180 В, струм дуги на випаровувачі дорівнював 100 А) при температурі 700 К і тиску робочого газу (азот) 10⁻¹ – 10⁻² Па.

Одним із перспективних напрямків підвищення адгезії тонкоплівкових покриттів є термічна обробка низькоенергетичним сильнотрумним електронним пучком (НСЕП). Процес оплавлення супроводжується активацією дифузійних процесів, зникненням чітких меж між основою та покриттям тощо. У результаті в залежності від енергетичних параметрів пучків електронів, що застосовуються при оплавленні поверхні, можна досягати різних структурно-фазових змін покриттів, що супроводжуються зміною технічних характеристик захисних шарів.

Для згладжування відхилень поверхні, посилення процесів дифузії та масопереносу в перехідній області «покриття-підкладка» проводилася обробка поверхні НСЕП на прискорювачі з джерелом електронів «У-212» з такими технічними характеристиками: максимальна потужність променя 4,5×10⁻³ Вт, прискорююча напруга 4×10⁴ В, сила струму пучка від 0 до 0,45 А, кут випромінювання пучка 10⁻³ рад. Модифікація НСЕП полягала в початковому оплавленні поверхні TiN/Al₂O₃ покриття з струмом електронного пучка у 20 мА, напругою 2,8×10⁴ В. Також була виконана повторна обробка покриття низькоенергетичним сильнотрумним електронним пучком зі струмом електронного пучка від 15 до 35 мА, напругою 3×10⁴ В.

Для дослідження морфології поверхні застосовувався метод растрової електронної мікроскопії (РЕМ-103-01) з використанням відбитих і вторинних електронів.

Кожному зображенню зіставляється чисельна модель, згідно з якою номери пікселів, що представляють двовимірний масив розміром 655 × 655,

визначають координати точок зображення, а його яскравість визначається за шкалою з 256 значень. Аналіз масиву шляхом обчислення мультифрактальних характеристик (рис. 1.6–1.8) виконується за допомогою чисельного методу, а саме двовимірного мультифрактального флуктуаційного аналізу, поетапний опис якого знаходиться у підрозділі 1.1.

1.3.2 Результати двовимірного мультифрактального флуктуаційного аналізу

Як показано на рис. 1.5, повторна обробка поверхні TiN/Al₂O₃ покриття НСЕП приводить до помітних змін у морфології поверхні. Спостерігається збільшена видима площа заплавлених ділянок, що характеризується низьким значенням шорсткості. Підвищення струму електронного пучка до 25 мА приводить до появи нерівномірно розподілених розплавлених ділянок (див. рис. 1.5 г). Однак при цьому не відбувається плавлення шару TiN, про що свідчить наявність темних западин на поверхні покриття, основними складовими яких є алюміній.

Термічний вплив більш потужним електронним пучком (до 35 мА) істотно видозмінює морфологію покриття, а саме приводить до повного сплавлення матеріалу поблизу поверхні. У результаті поверхня покриття є рівномірною структурою (яка характеризується помітно зниженим значенням шорсткості) у вигляді западин і піків, що чергуються [23].

Аналіз залежності дисперсії від масштабу s при різних значеннях параметра деформації q для покриття (рис. 1.5 а) наведено на рис. 1.6.

З представлених залежностей видно, що для досліджуваних зразків реалізується самоподібна поведінка. Більш сувора лінійна залежність притаманна позитивним значенням q , тоді як при негативних значеннях виявляються відхилення.

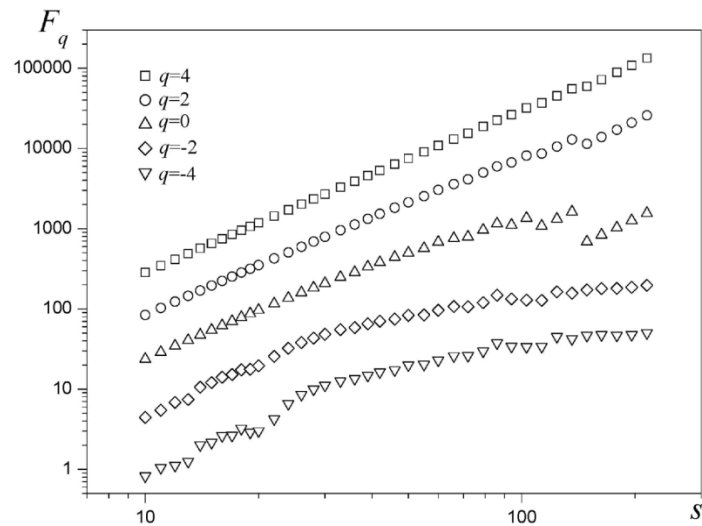


Рисунок 1.6 – Залежність дисперсії (1.6) від масштабу s при різних значеннях q для покриття, модифікованого електронним пучком $I = 20$ мА

З наведеної залежності узагальненого показника Херста від параметра деформації q (рис. 1.7 а) видно, що всі поверхні покриттів виявляють мультифрактальну поведінку. Слід зазначити, що найбільшою залежністю від q має покриття, модифіковане пучком струму в 20 мА, що свідчить про яскраво виражену мультифрактальну природу об'єкта. З підвищенням пучка струму покриття набувають більш рівномірну поверхню, що підтверджується зменшенням діапазону розкиду показника Херста. Для максимального значення пучка струму в 20 + 35 мА параметр $h(q)$ практично не змінюється зі зміною q , що свідчить про наближення до монофрактальної структури.

Використання двовимірного мультифрактального флуктуаційного аналізу дозволяє розрахувати масовий показник (рис. 1.7 б) і функцію мультифрактального спектра (рис. 1.8) для $\text{TiN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ покриття в залежності від струму електронного пучка. Нелінійна залежність $\tau(q)$ вказує на мультифрактальну природу поверхні покриттів.

Для описання мікроскопічних неоднорідностей необхідний мультифрактальний спектр $f(\alpha)$, а не значення фрактальної розмірності α . Враховуючи те, що значення фрактальної розмірності α пов'язані з різними сегментами поверхні, описуваними флуктуаційними функціями $F_q(s)$,

мультифрактальний спектр $f(\alpha)$ можна вважати кількісною мірою шорсткості покриття. Показано, що ширина $f(\alpha)$ відрізняється для зразків, модифікованих електронним пучком різної щільності. При цьому більш обмежений спектр $f(\alpha)$ відповідає більш рівномірній поверхні, що свідчить про чітку залежність геометрії поверхневих шарів гібридного покриття $\text{TiN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ від струму електронного пучка.

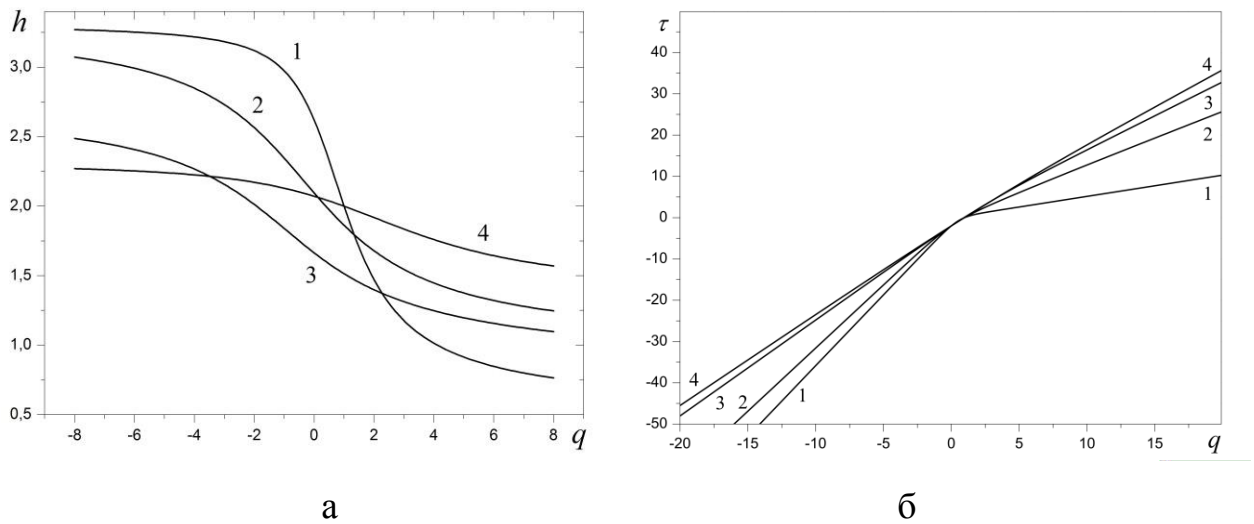


Рисунок 1.7 – Залежність узагальненого показника Херста (а) і масового показника $\tau(q)$ (б) від параметра деформації q при різному струмі пучка: 1 – 20 мА; 2 – 20 + 15 мА; 3 – 20 + 25 мА; 4 – 20 + 35 мА

На рис. 1.9 і 1.10 наведено залежності ширини мультифрактального спектра $\Delta\alpha$ від величини струму електронного пучка та фазового складу $\text{TiN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ покриття. На рис. 1.9 видно, що ширина мультифрактального спектра зменшується з ростом струму електронного пучка. Зміна рельєфу поверхні (рис. 1.5) у бік більш рівномірного зі зростанням струму пучка вказує на відповідність теоретичних розрахунків і експериментальних досліджень.

Необхідно зазначити, що значне зменшення ширини мультифрактального спектра при струмі пучка в 25 мА обумовлено згладжуванням кратерів, отриманих у результаті процесів дегазації. Подальше підвищення струму пучка приводить лише до підвищення однорідності структури, а також до активізації процесів масопереносу між шарами покриття.

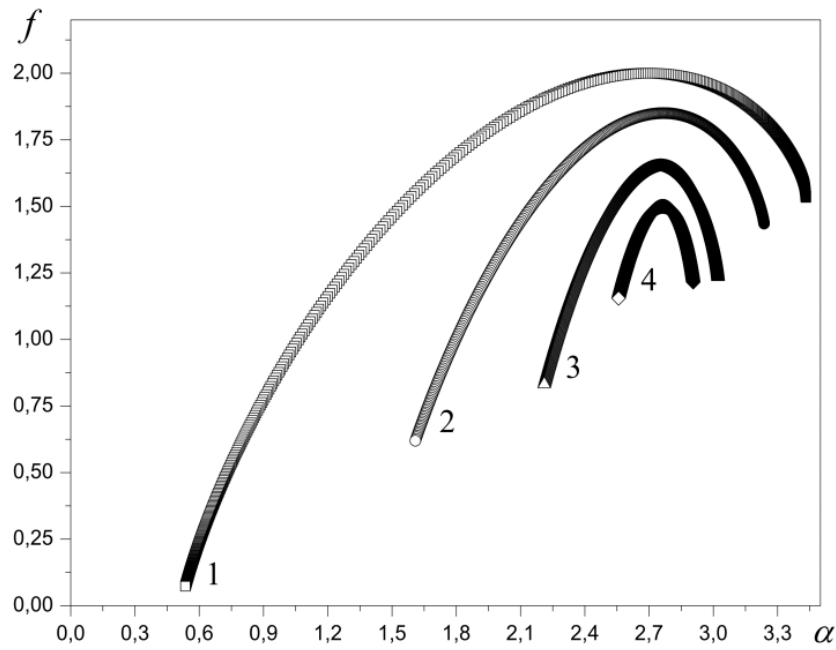


Рисунок 1.8 – Залежність функції мультифрактального спектра $f(\alpha)$ при різному струмі пучка: 1 – 20 мА; 2 – 20 + 15 мА; 3 – 20 + 25 мА; 4 – 20 + 35 мА

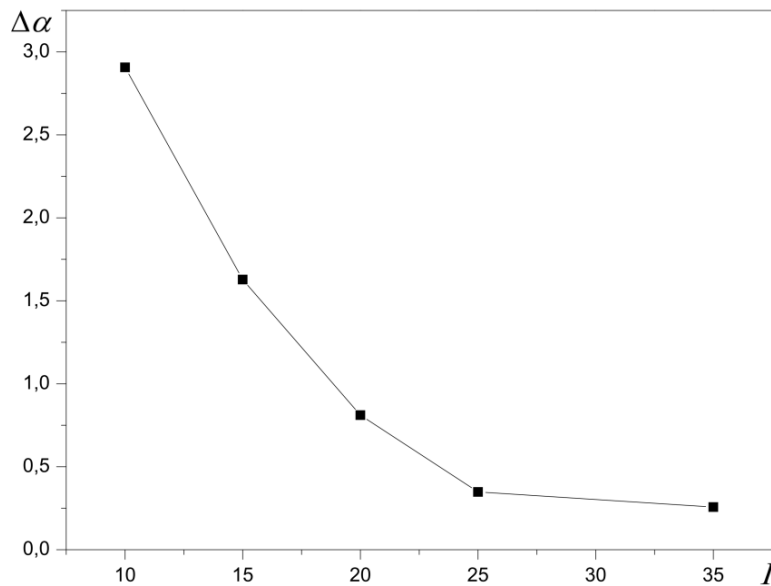


Рисунок 1.9 – Залежність ширини мультифрактального спектра $\Delta\alpha$ від величини струму електронного пучка

На рис. 1.10 наведена залежність фазового складу покриття TiN/Al₂O₃ від ширини мультифрактального спектра $\Delta\alpha$ в результаті 2-кратної обробки НСЕП. Можна бачити, що підвищення щільності струму супроводжується незначним зменшенням $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (від 58 до 50 мас. %), тоді як вміст $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ фази

збільшується від 25 до 34 мас. %. Концентрація інших фаз зазнала незначних змін у процесі модифікації.

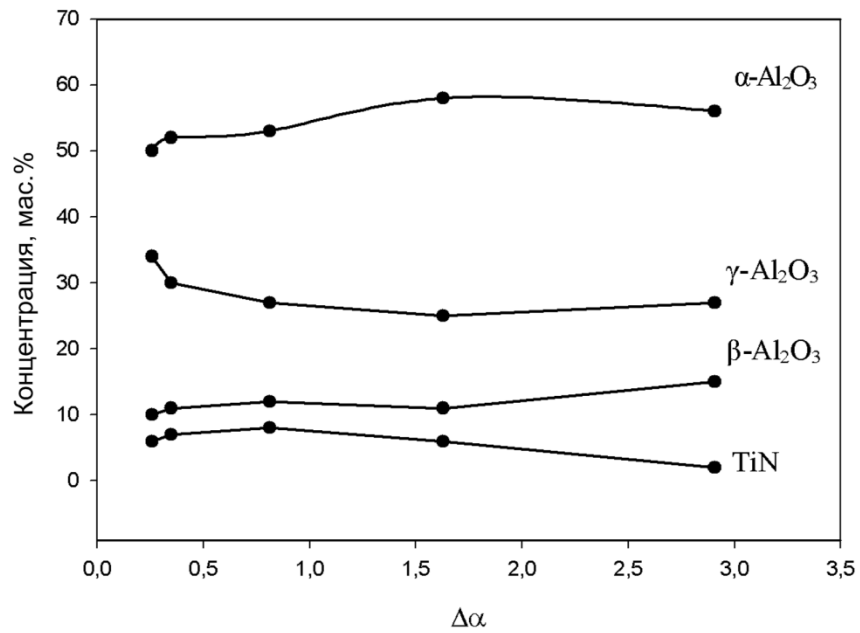


Рисунок 1.10 – Залежність фазового складу покриття $\text{TiN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ від ширини мультифрактального спектра $\Delta\alpha$

2 ІЄРАРХІЧНА КОНДЕНСАЦІЯ ПОБЛИЗУ ФАЗОВОГО РІВНОВАГИ

Процес конденсації, як фазовий перехід першого роду, може розвиватися за спиnodальним, або бінодальним механізмом [24]. У першому випадку, коли осаджена 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 є зародками конденсованої фази. У реальних умовах експерименту утворюються центри конденсації у вигляді монозгинів на сходах поверхні росту, неоднорідностей атомно-шорсткої поверхні, місць зрощування кристалітів тощо. Тому спиnodальний механізм гомогенної конденсації виявляється, як правило, неможливим, і реалізується другий сценарій, відомий як класичний механізм зародження та росту фази.

У загальному випадку цей сценарій зводиться до таких стадій [24].

✓ Спочатку протікає флуктуаційне утворення зародків, під час якого вони долають критичний розмір $R_c \propto \sigma / \Delta f$, що визначається коефіцієнтом поверхневого натягу σ і припадає на одиницю об'єму різниці вільних енергій фаз $\Delta f \propto n - n_e$, заданою концентрацією атомів n , що осаджуються, у відношенні до рівноважного значення n_e .

✓ Якщо початкова концентрація n_{in} настільки велика, що $n_{in} \gg n_e$, незважаючи на постійний дрейф зародків у закритичну область $R > R_c$, зростання виділень протікає при концентрації $n(t) \approx n_{in}$, практично не відрізняється від початкового значення.

✓ Під час подальшої конденсації настає виснаження пари, що осаджується, при якому його концентрація n стає порівнянною з рівноважним значенням n_e . Це забезпечує експоненціально 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 кількість залишається практично незмінною.

✓ З того часу, коли виконується умова $R_c(t) \leq R_g$, виділення починають повертатися з суперкритичної області $R > R_c$ в субкритичну $R < R_c$ відповідно до механізму коалісценції Ліфшиця-Сльозова, у ході якої великі виділення зростають за рахунок малих. При цьому критичний радіус зростає за степеневим законом $R_c^p \propto t$ з показником $p = 2, 3, 4$, значення якого визначають механізмами переносу атомів між виділеннями.

Наведена картина виявляється під час формування різних наносистем у процесі конденсації, який досягається завдяки широкому використанню сучасних технологій типу молекулярно-променевої епітаксії, електролітичного осадження, рідкофазної епітаксії тощо. Зазначені технології характеризуються тим, що їх використання забезпечує стаціонарний перебіг процесу конденсації при пересиченні $n - n_e \leq n_e$, низькі значення яких означають близькість системи плазма–конденсат до фазової рівноваги. У результаті критичний радіус $R_c \propto (n - n_e)^{-1}$ стає настільки великим, що флуктуаційне утворення зародків є практично неможливим.

Серед зазначених технологій необхідно виділити експериментальну методику [24], у рамках якої квазірівноважні умови конденсації досягаються самоорганізованим чином. При цьому нагрів ростової поверхні потоком плазми забезпечує гранично низьке пересичення, яке зберігає постійну величину в процесі наплення. У результаті адсорбовані атоми закріплюються на ростовій поверхні тільки в тому випадку, якщо вони реалізують найбільш сильні хімічні зв'язки.

Близькість до фазової рівноваги системи пара–конденсат досягається завдяки граничному послабленню потоку, що осаджується, в поєднанні з підвищеною температурою напилюваної поверхні та високим тиском попередньо очищеного робочого газу. Такі умови дозволили реалізувати процес ієрархічної конденсації, при якому картина зростання фази нагадує формування

перколяційного кластера при течії рідини в середовищі, що має випадкову структуру.

Ця глава присвячена дослідженню умов ієрархічної конденсації, реалізованих у роботі. У підрозділі 2.1 наводиться опис експериментальних умов, використання яких дозволило реалізувати процес ієрархічної конденсації. Показано, що при малій щільності центрів конденсації на підкладці утворюється сітчаста структура, яка є результатом ієрархічної конденсації. У підрозділі 2.2 ця структура імітується складною мережею кіл, які покривають кластери виділень, після чого проводиться аналіз параметрів такої мережі. Підрозділ 2.3 присвячений параметризації процесу ієрархічної конденсації на основі припущення, згідно з яким зародки конденсату відповідають вузлам ієрархічного дерева. У підрозділі 2.4 викладена статистична картина, у рамках якої процес ієрархічної конденсації зводиться до дифузії в ультраметричному просторі, що параметризує отриману фрактальну структуру. Знайдено розподіли зародків конденсату за енергіями їх утворення та ієрархічним рівням, на основі яких у розділі 2.5 визначені часові залежності ймовірності утворення ієрархічних структур, що мають різний ступінь розгалуженості. Заключний підрозділ 2.6 містить зіставлення експериментальних даних [24] з результатами розвиненої теоретичної схеми.

2.1 Експериментальні результати

Досліджувалися високодисперсні конденсати міді, напilenня яких проводилося у планарному магнетронному розпилювачі постійного струму з потужністю розряду, зниженою від звичайних значень 50÷100 Вт до 2,5÷4 Вт. Таке зниження дозволило зменшити осаджений потік до граничних значень, які забезпечують формування конденсату. В якості робочого газу використовувався аргон, тиск якого підвищувався від 1 Па до 10 Па. Вакуумна камера була забезпечена мас-аналізатором MX7304A, що має чутливість до 10^{-12} Па. Парціальний тиск хімічно активних залишкових газів знижувався до

$8 \cdot 10^{-8}$ Па за рахунок розпилення титану з допоміжних магнетронів, розміщених зверху вакуумної камери [24]. Підкладка нагрівалася до 650 К.

Використання описаного пристрою дозволило забезпечити стійкий режим квазірівноважного напилення. Як вже згадувалося, це досягається завдяки граничному послабленню потоку, що осаджується, і підвищенням температури підкладки. З іншого боку, збільшення тиску робочого газу приводить до посилення зіткнень часток плазми, що звужує діапазон їх енергій і сприяє рівномірному розподілу напилюваної речовини на різні фасетки ростової поверхні кристала.

Конденсація відбувалася в режимі Фольмера–Вебера на свіжосколотих фасетированих поверхнях (001) підкладок KCl. Як зазначалося раніше, поблизу фазової рівноваги процес конденсації можливий тільки при наявності активних центрів кристалізації, що мають підвищені енергії хімічного зв'язку. На підкладці KCl роль таких центрів відіграють вакансії Cl \cdot , утворення яких забезпечується впливом потоку вторинних електронів, що випускаються магнетронним розпилювачем [24].

Закріплення отриманих конденсатів міді забезпечувалося нанесенням аморфних шарів вуглецю, після чого підкладки KCl змивалися потоком води. Структура та фазовий склад визначалися електроннографічно та на основі мікродифракції високоенергетичних електронів.

Електронно-мікроскопічні зображення конденсатів міді, наведені на рис. 2.1, представляють еволюцію їх кластерної структури під час напилення. Згідно з рис. 2.1 а, на початковій стадії утворюються ізольовані кластери, кожний з яких складається з декількох зародків конденсату. З часом відбувається вторинне зародження виділень поблизу початкових кластерів, межі яких відіграють роль центрів кристалізації. З рис. 2.1 б видно, що найбільш ефективними центрами вторинної конденсації є поодинокі зародки фази. Тому під час напилення вони розташовується в розгалужені ланцюжки, що означає самозбірку сітчастої структури конденсату, наведеної на рис. 2.1 в.

Характерно, що така поведінка виявляється тільки при малій щільності центрів кристалізації на підкладці.

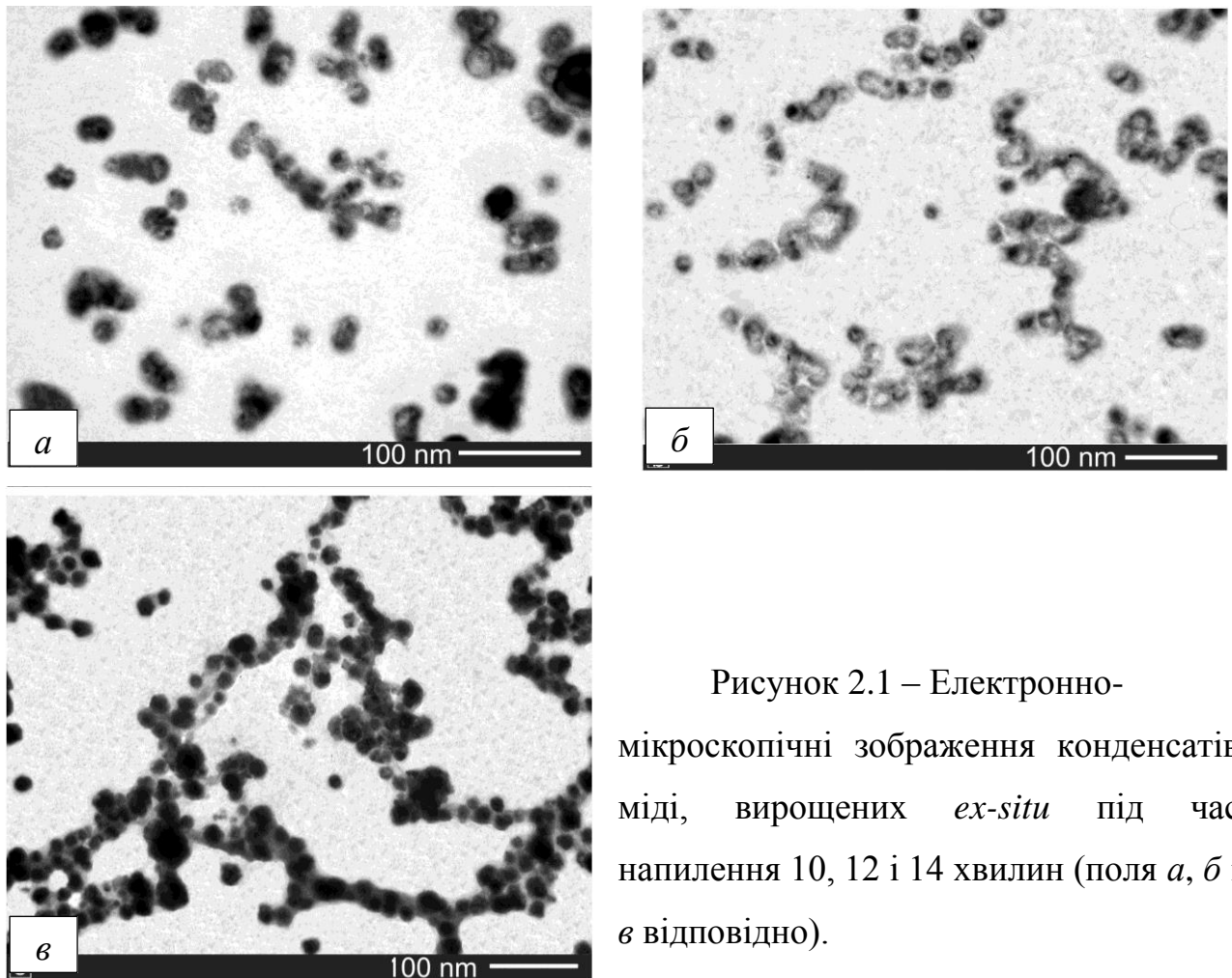


Рисунок 2.1 – Електронно-мікроскопічні зображення конденсатів міді, вирощених *ex-situ* під час наплення 10, 12 і 14 хвилин (поля а, б і в відповідно).

2.2 Аналіз експериментальних даних

Для обробки отриманих електронно-мікроскопічних зображень скористаємося чисельними методами, представляючи кластери конденсату як складні мережі, у дослідженні яких останнім часом досягнуто значного прогресу. З цією метою покриваємо зображення, наведені на рис. 2.1, колами однакового розміру і пов'язуємо ребрами ті з них, які знаходяться у безпосередньому контакті. У результаті отримуємо мережі, зображені на рис. 2.2.

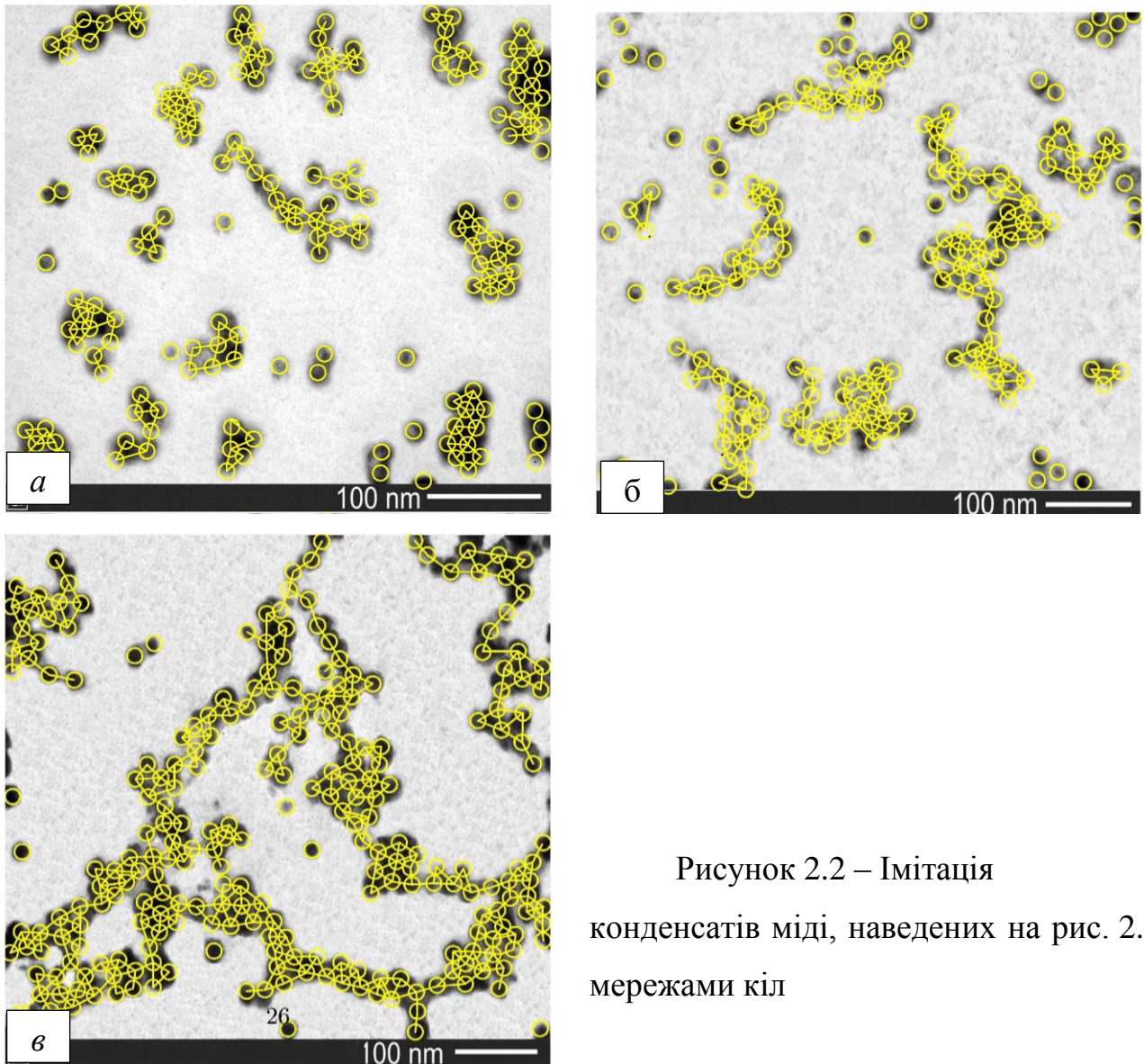


Рисунок 2.2 – Імітація конденсатів міді, наведених на рис. 2.1, мережами кіл

Основною характеристикою складної мережі є, як відомо, коефіцієнт кластеризації, який представляє відношення числа c_i ребер, які пов'язують між собою k_i найближчі сусідні вершини i , до кількості всіх можливих ребер між цими сусідами

$$C_i = \frac{c_i}{k_i(k_i - 1) / 2}. \quad (2.1)$$

Для мереж, наведених на рис. 2.2 а і 2.2 б, визначення коефіцієнтів (2.1) досягається елементарним підрахунком зв'язків між найближчими сусідами.

Проте мережа, зображена на рис. 2.2 в, набагато складніше, та її опис вимагає використання більш розвиненою процедури. Вона ґрунтується на використанні матриці суміжності (сусідства) A_{ij} , елемент якої $A_{ij} = 1$, якщо вершини i, j пов'язані між собою, і $A_{ij} = 0$ – в іншому випадку. Після визначення матриці A_{ij} порядок вершини k_i і число c_i пов'язаних між собою найближчих сусідів у формулі (2.1) задаються рівностями

$$k_i = \sum_j A_{ij}, \quad c_i = \frac{1}{2} \sum_j \sum_{m(j)} A_{ij} A_{im(j)}, \quad (2.2)$$

де індекс $m(j)$ відповідає найближчим сусідам вузла j , який пов'язаний також з вихідним вузлом i .

У результаті для вузлів мережі, що показана на рис. 2.2 в, приходимо до розподілу коефіцієнтів кластеризації, наведеному на рис. 2.3.

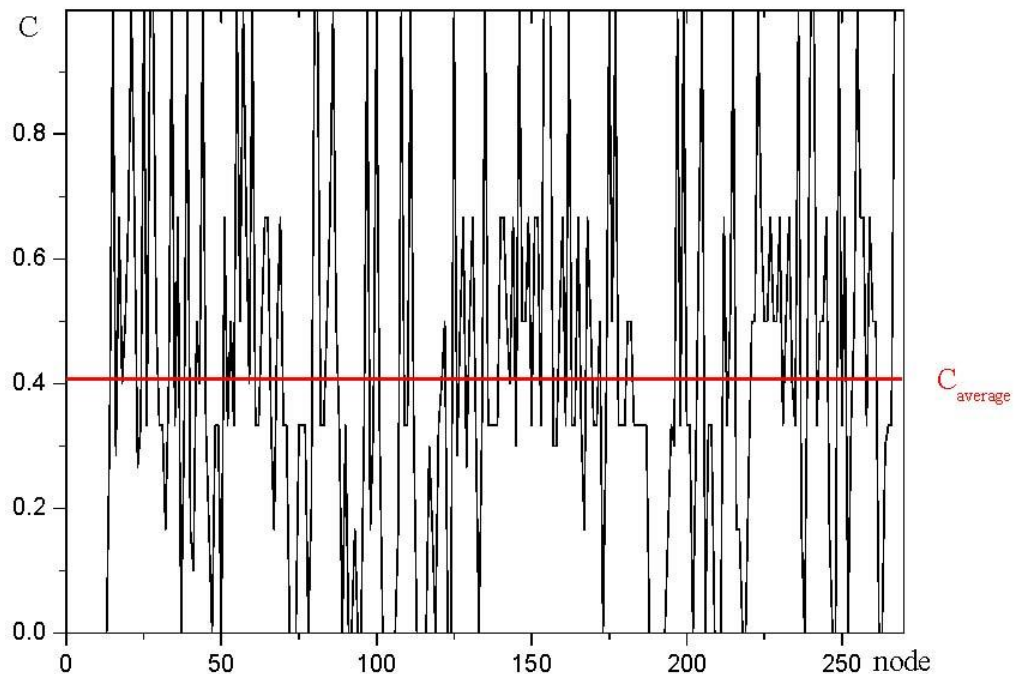


Рисунок 2.3 – Коефіцієнти кластеризації вузлів мережі, показаної на рис. 2.2 в

Оскільки значення (2.1) швидко змінюються від вузла до вузла, то зручно використовувати середнє значення

$$C = N^{-1} \sum_{i=1}^N C_i. \quad (2.3)$$

Для мереж, наведених на рис. 2.2 а, 2.2 б і 2.2 в, середні значення (2.3) становлять $C = 0,09; 0,16; 0,41$ відповідно. З цих даних можна зробити висновок, що середній коефіцієнт кластеризації збільшується, як і слід було очікувати, зі зростанням часу наплення.

Розглянемо тепер розподіл за степенями k_i , значення яких є для кожного вузла число зв'язків з найближчими сусідами. Для складних мереж, показаних на рис. 2.2 а, 2.2 б і 2.2 в, цей розподіл має вигляд рисунка 2.4.

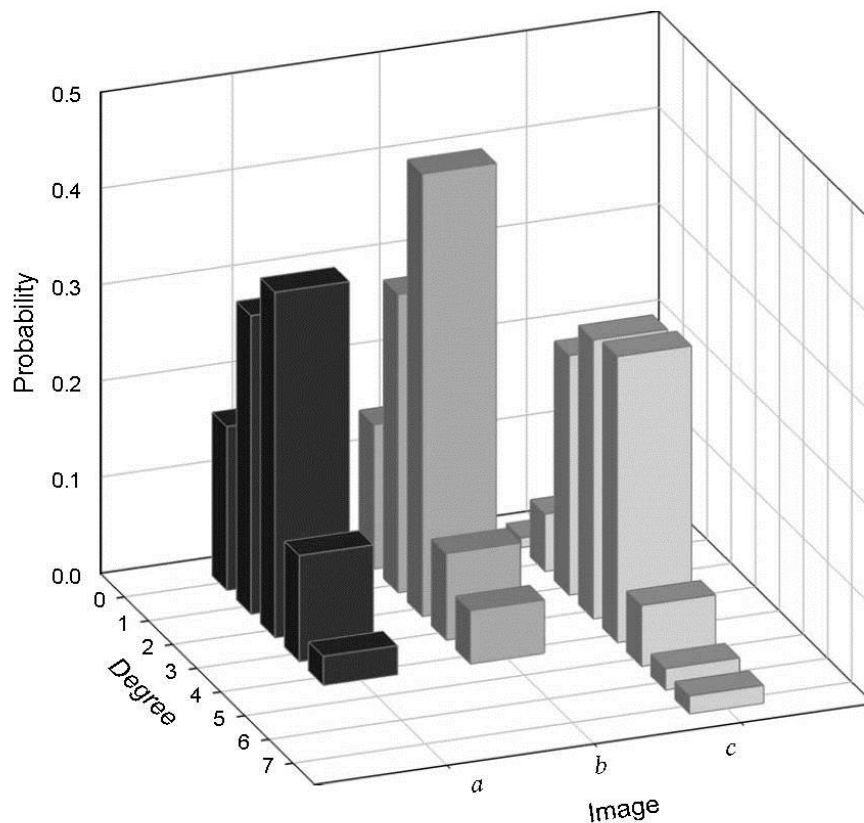


Рисунок 2.4 – Розподіл за порядками вершин складних мереж, наведених на рис. 2.2 а, 2.2 б і 2.2 в

З нього видно, що зі збільшенням часу наплення максимум розподілу за порядком вузлів зсувається від граничних величин $k = 0 \div 2$, які відповідають мінімальним кластерам, до підвищених значень $k = 2 \div 4$.

Порівняння різних полів рис. 2.2 показує, що настільки слабка різниця між характерними величинами k обумовлена витягнутою формою кластерів конденсату, набір яких трансформується в ході наплення в сітчасту структуру, яка характеризується наявністю замкнутих комірок. Очевидно, таку структуру доречно визначати відношенням $m = N_{\min} / N_{\text{tot}}$ мінімального числа N_{\min} вузлів, необхідних для формування максимально пов'язаної мережі, до повного числа N_{tot} вузлів, що утворюють дану структуру. Оскільки кластери на полях а і б рис. 2.2 не утворюють замкнутих комірок, то для них необхідно встановити $m = 0$. З іншого боку, сітчаста структура на рис. 2.2 в утворює не менше п'яти комірок, каркас яких виділено на рис. 2.5 темними колами.

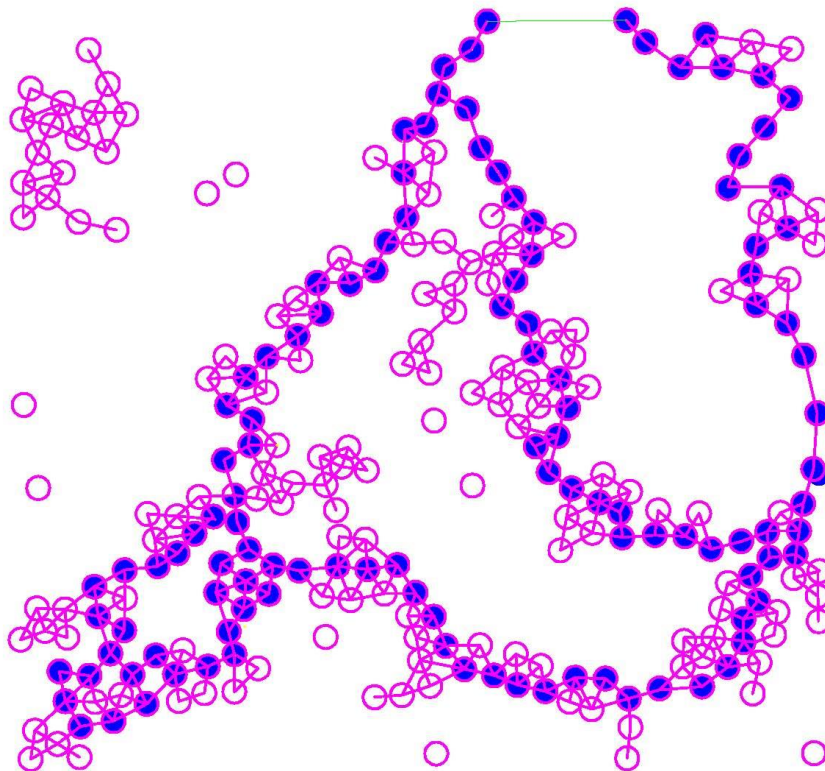


Рисунок 2.5 – Виділення з мережі, що на рис. 2.2 в, мінімального каркасу (темні кола), який зберігає зв'язність мережі

Елементарний розрахунок числа цих кіл у відношенні до загальної їх кількості приводить до величині $m = 0,52 \pm 6\%$. Вона означає, що близько половини виділень конденсату беруть участь у формуванні сітчастої структури, наведеної на рис. 2.1 в.

Отримані експериментальні дані вказують на ієрархічну природу процесу конденсації: спочатку на центрах кристалізації підкладки утворюються малі кластери зародків фази, потім на їх межах відбувається вторинна конденсація, яка багато разів повторюється. У результаті утворюється характерна сітчаста структура типу тієї, що спостерігається в процесі утворення фази, обмеженому дифузиею. При цьому конденсат є фрактальною структурою, подібна перколяційним кластерам, що спостерігаються під час протікання рідини через випадкове середовище. Далі ми покажемо, що такого роду ієрархічні структури утворюються в результаті дифузійного процесу в гіпотетичному просторі, який має ультраметричну топологію (доречно назвати цей простір ультраметричним).

2.3 Параметризація процесу ієрархічної конденсації

Для розвитку картини ієрархічної конденсації зіставимо кожному зародку конденсату вузол ієрархічного дерева, а процес кластеризації уявімо як рух конфігуративної точки від нижніх (найбільш розгалужених) рівнів до вершини дерева. Розглянемо спочатку розподіл вузлів за ієрархічними рівнями різних дерев.

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

Пристаюючи до її розв'язання, розглянемо основні типи ієрархічних дерев, представлені на рис. 2.6: регулярне дерево з показником розгалуження $b > 1\sqrt{b^2 - 4ac}$, дерево Фібоначі з $b \approx 1,618$, вироджене дерево, на кожному рівні якого відгалужується єдиний вузол, і основний об'єкт нашого розгляду – випадкове дерево. Нехай l нумерує ієрархічні рівні таким чином, що мінімальне значення відповідає вершині дерева, а максимальне $l = S$ – нижньому рівню. Тоді змінна

$$s = S - l \quad (2.4)$$

визначає відстань в ультратрихному просторі, точки якого відповідають вузлам дерева Кейлі типу наведений на рис. 2.6. При цьому відстань (2.4) між вузлами даного рівня визначається числом кроків до їх спільного предка, а перехід до безперервного простору забезпечується межами $b, S \rightarrow \infty$ [24].

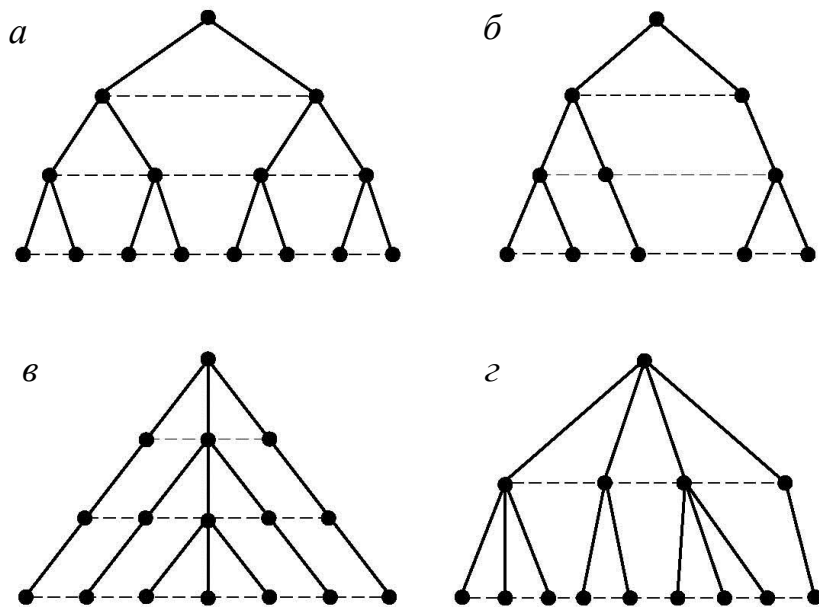


Рисунок 2.6 – Основні типи ієрархічних дерев: а) регулярне дерево з показником розгалуження $b = 2$; б) дерево Фібоначі; в) вироджене дерево з розгалуженням $b = 3$; г) випадкове дерево з розподілом числа вузлів за рівнями $N_l = l^2$

Як показує рис. 2.6 а, у найпростішому випадку регулярного дерева, що має цілим числом показником розгалуження b , число вузлів $N_l = b^l$ експоненціально спадає зі зростанням відстані s між ними: $N(s) = N \exp(-s \ln b)$, де $N \equiv b^S$. Для дерева Фібоначі (рис. 2.6 б), де $N_l = \nu b^l$, $\nu \approx 1,171$, $b \approx 1,618$, маємо $N(s) = N \exp(-s \ln b)$, де $N \equiv \nu b^S$. Таким чином, можна зробити висновок, що експоненційний розподіл кількості вузлів за ієрархічними рівнями, який реалізується не тільки при цілих, але і дробових показниках розгалуження, притаманне регулярним деревам Кейлі. У граничному випадку виродженого дерева (рис. 2.6 в), 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. 2.6 г ми припускаємо степеневий розподіл

$$N_l = l^a, \quad a > 1. \quad (2.5)$$

Його можна розуміти як проміжний випадок між експоненційною і лінійною залежностями, які відповідають граничними розподілам, що мають місце в регулярних і вироджених деревах. З формальної точки зору степеневий закон (2.5) означає, що функція $N(x)$, визначена на самоподібній множині ієрархічних об'єктів, є однорідною, тобто відповідає умові $N(lx) = l^a N(x)$. У залежності від відстані (2.4) це означає $N(s) = N(1 - s/S)^a$, де $N \equiv S^a$, $a > 1$.

2.4 Статистична картина ієрархічної конденсації

Розглянемо тепер статистичний розподіл зародків конденсату за абсолютними значеннями F_l зміни вільної енергії їх утворення $-F_l$ у залежності від номера рівня l . При заданому розподілі потік ймовірності переходу між рівнями l і $l+1$ у межах $l \ll 1$ визначається узагальненим співвідношення Онзагера

$$j_l = -m(F_l) \frac{dF_l}{dl}. \quad (2.6)$$

У рамках представлення, що враховує наявність внутрішнього мультиплікативного шуму, коефіцієнт ефективної рухливості

$$m(F_l) = MF_l^\beta \quad (2.7)$$

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

$$j_l N_l = \text{const} \equiv J, \quad (2.8)$$

підстановка рівностей (2.5) – (2.7) у (2.8) дає скейлінгове співвідношення

$$F_l = N^{\alpha/a} l^{-\alpha} f_l \quad (2.9)$$

з показником

$$F_l = N^{\alpha/a} l^{-\alpha} f_l \quad (2.10)$$

Множник f_l , що повільно змінюється, визначається ефективним рівнянням руху

$$\frac{dx}{d\tau} = -\frac{\partial V}{\partial x}, \quad (2.11)$$

в якому час, координата і масштаб задаються співвідношеннями

$$\tau = \ln l^\alpha, \quad x = f_l / f_c, \quad f_c = (J / \alpha M)^{a/(a-1)} N^{-1} \quad (2.12)$$

відповідно. Ефективний потенціал

$$V = \frac{x^{1-\beta}}{1-\beta} - \frac{x^2}{2} \quad (2.13)$$

досягає максимального значення

$$V_c = \frac{1}{2} \frac{1+\beta}{1-\beta} \quad (2.14)$$

у точці $x = 1$, а при $x > 1$ монотонно спадає. Залежність $F(s)$ термодинамічного ефекту конденсації від відстані (2.4) визначається рівністю (2.9).

Проведений аналіз показує, що процес ієрархічної конденсації починається з флуктуаційного подолання бар'єру (2.14) до критичними зародками нижнього рівня, які мають питому вільну енергією $f_l < f_c$. Цей процес описується рівнянням Ланжевена (пор. з (2.11))

$$\frac{dx}{d\tau} = -\frac{\partial V}{\partial x} + \eta \quad (2.15)$$

зі зовнішнім білим шумом $\eta = \eta(\tau)$, що визначається умовами

$$\langle \eta(\tau) \rangle = 0, \quad \langle \eta(\tau) \eta(\tau') \rangle = 2\delta(\tau - \tau'), \quad (2.16)$$

де кутові дужки означають усереднення.

З формальної точки зору рівняння (2.15) описує процес дифузії в ультраметричному просторі. Це рівняння має набором $\{x(\tau)\}$ статистично

розподілених рішень, густина ймовірності реалізації яких задається функцією $w(\tau, x) = \langle \delta[x - x(\tau)] \rangle$. Ця функція визначається рівнянням Фокера-Планка

$$\frac{\partial w}{\partial \tau} + \frac{\partial i}{\partial x} = 0, \quad i \equiv -w \frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\partial w}{\partial x}. \quad (2.17)$$

У рівноважному стані, коли потік ймовірності i дорівнює нулю, функція розподілу зводиться до форми Гібса

$$w_0(x) = Z^{-1} \exp\{-V(x)\}, \quad (2.18)$$

що визначається ефективним потенціалом (2.13). Статистична сума Z задається умовою нормування предкритичних зародків, згідно з якою

$$Z = \int_0^1 \exp\left(\frac{x^2}{2} - \frac{x^{1-\beta}}{1-\beta}\right) dx. \quad (2.19)$$

Згідно з розподілом (2.18) метод перевалу приводить до оцінки $Z \approx e^{-V_c}$, що визначається ймовірністю флуктуаційного подолання бар'єру (2.14) ефективного потенціалу (2.13).

Як видно з рис. 2.7, зростання показника β приводить до монотонного спадання статистичної суми від значення $Z \approx 0,725$ при $\beta = 0$ до $Z = 0$ при $\beta = 1$. Звідси можна зробити висновок, що поведінка системи набуває аномального характеру зі зростанням показника ефективної рухливості (2.7) до значень $\beta \approx 1$.

У нерівноважному стаціонарному стані густина ймовірності $w(x)$ не залежить від змінної $\tau = \ln l^\alpha$, що задається номером ієрархічного рівня, і потік ймовірності приймає постійне значення $i_0 \neq 0$. Згідно з останнім рівнянням

(2.17) стаціонарна $w(f)$ і рівноважна $w_0(f)$ функції розподілу пов'язані рівністю

$$\frac{w(f)}{w_0(f)} = i_0 \int_{f/f_c}^{\infty} \frac{dx}{w_0(x)}, \quad (2.20)$$

в якому прийнято до уваги граничну умову $w \rightarrow 0$ при $f \rightarrow \infty$.

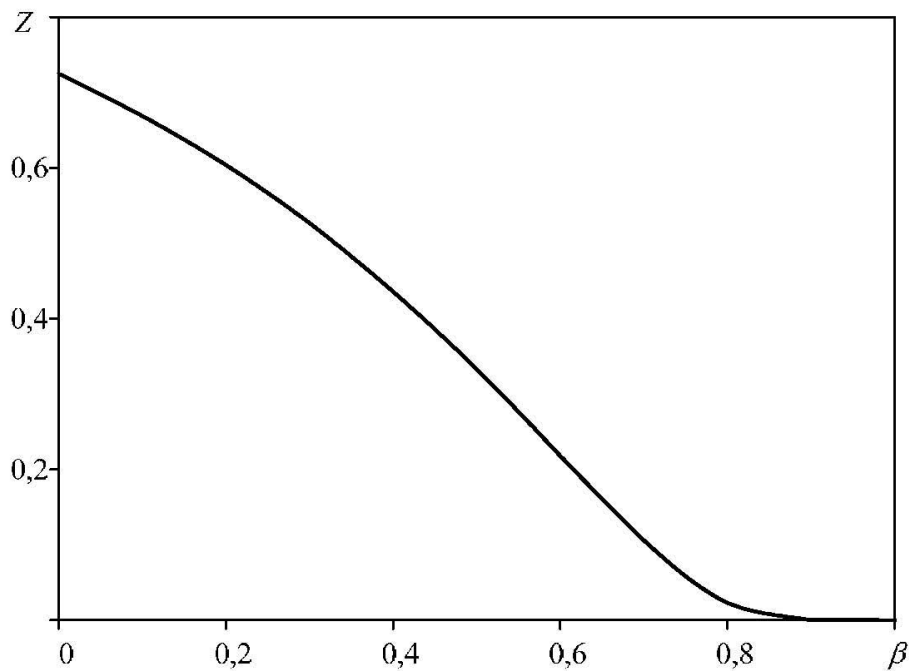


Рисунок 2.7 – Залежність статистичної суми (2.19) від показника ефективної рухливості (2.7)

При заданому термодинамічному ефекті f рівняння (2.20) дозволяє знайти стаціонарний потік імовірності i_0 . Однак при цьому слід мати на увазі, що величина f обмежена знизу умовою $f > G$, що враховує наявність щілини в ієрархічних ансамблях [24]. Дійсно, під час ієрархічної конденсації роль елементарних структурних одиниць можуть відігравати не поодинокі зародки, а їх кластери, які об'єднують s зародків, кількість яких обмежена умовою $s < s_g$, де граничний розмір s_g відповідає термодинамічному ефекту $G = f(s_g)$. Тому всі кластери, визначені умовою $f < G$, не слід розглядати. У результаті

стаціонарний потік i_0 визначається рівнянням (2.20) при граничній умові $w(G) = w_0(G)$

$$i_0^{-1} = Z \int_{G/f_c}^{\infty} \exp\left(\frac{x^{1-\beta}}{1-\beta} - \frac{x^2}{2}\right) dx. \quad (2.21)$$

З рис. 2.8 видно, що з розширенням щілини до критичного значення $G = f_c$ потік i_0 плавно зростає, несуттєво знижуючись зі збільшенням показника β . При $\beta = 0$ рівність (2.21) приводить до явного виразу

$$i_0 = I \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{1-G/f_c}{\sqrt{2}}\right) \right]^{-1}, \quad I \equiv \sqrt{\frac{2}{e\pi}} Z^{-1}. \quad (2.22)$$

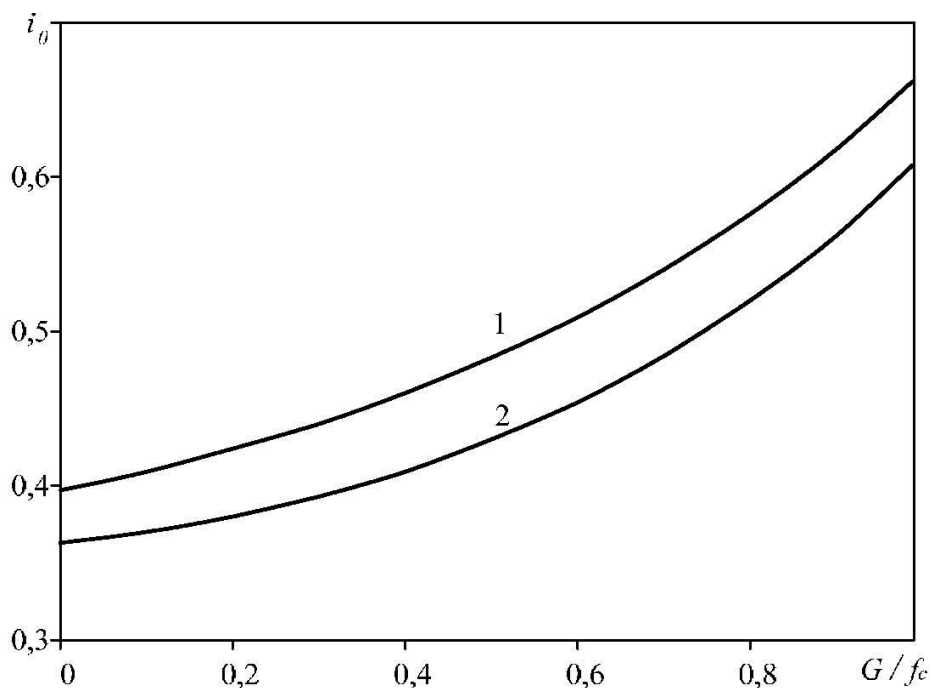


Рисунок 2.8 – Залежність стаціонарного потоку ймовірності від ширини щілини при показниках $\beta = 0, 0,5$ (криві 1, 2 відповідно)

У загальному випадку величина потоку обернено пропорційна статистичній сумі (2.19). З урахуванням співвідношення $Z \propto e^{-V_c}$ звідси

впливає оцінка $i_0 \propto e^{V_c}$, згідно з якою стаціонарний потік імовірності експоненціально зростає з висотою бар'єру (2.14) ефективного потенціалу (2.13).

Стаціонарна функція розподілу $w(f)$ визначається рівнянням (2.20), згідно з яким $w(f) \approx w_0(f)$ при $f < f_c$ і $w(f) \propto w_0(f)$ у закритичній області $f \propto f_c$. Використання рівностей (2.20), (2.18) і (2.13) приводить до виразу

$$w(f) = i_0 \exp\left(\frac{f^2}{2} - \frac{f^{1-\beta}}{1-\beta}\right) \int_{f/f_c}^{\infty} \exp\left(\frac{x^{1-\beta}}{1-\beta} - \frac{x^2}{2}\right) dx. \quad (2.23)$$

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

$$w(f) = \sqrt{\frac{\epsilon\pi}{2}} i_0 \exp\left(\frac{f^2}{2} - f\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{f - f_c}{\sqrt{2}f_c}\right). \quad (2.24)$$

Форма функції розподілу (2.23) наведена на рис. 2.9, з якого видно, що вона монотонно спадає на інтервалі, визначеному критичним значенням f_c , від величини $w \propto 1,380$, що відповідає $f = 0$, до експоненціально малих значень $w \propto 1$ при $f \propto f_c$. При цьому зростання показника розгалуження a приводить до істотного поширення термодинамічного ефекту кластеризації.

Знайдемо критичне значення f_c термодинамічного ефекту, що визначає масштаб ефективної координати $x = f_l / f_c$ дифузійного процесу (2.15). З цією метою скористаємося останнім визначенням (2.12), в якому макроскопічний потік J пов'язаний з мікроскопічним значенням i_0 , заданим рівнянням (2.21), співвідношенням $N^{(a-1)/a} i_0 = J / \alpha M$. При нехтуванні ієрархічної щільною ($G = 0$) приходимо до виразу

$$f_c = f_0 \exp\left(\frac{1}{2} \frac{1+\beta}{1-\beta} \frac{a}{a-1}\right), \quad (2.25)$$

в якому передекспоненціальний множник $f_0 \ll 1$ не може бути визначений у рамках використаного наближення. Як видно з рис. 2.10, критичне значення (2.25) експоненціально швидко зростає зі зменшенням розгалуженості ієрархічного дерева $a \rightarrow 1$ і зростанням показника $\beta \rightarrow 1$.

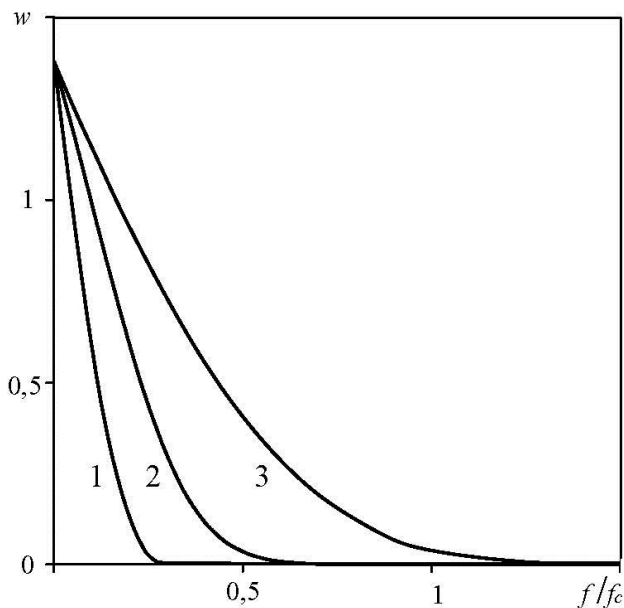


Рисунок 2.9 – Стаціонарна функція розподілу ієрархічних кластерів за величинами термодинамічного ефекту при показниках $\beta = 0$ і $a = 1,25; 1,4; 2,0$ (криві 1-3 відповідно)

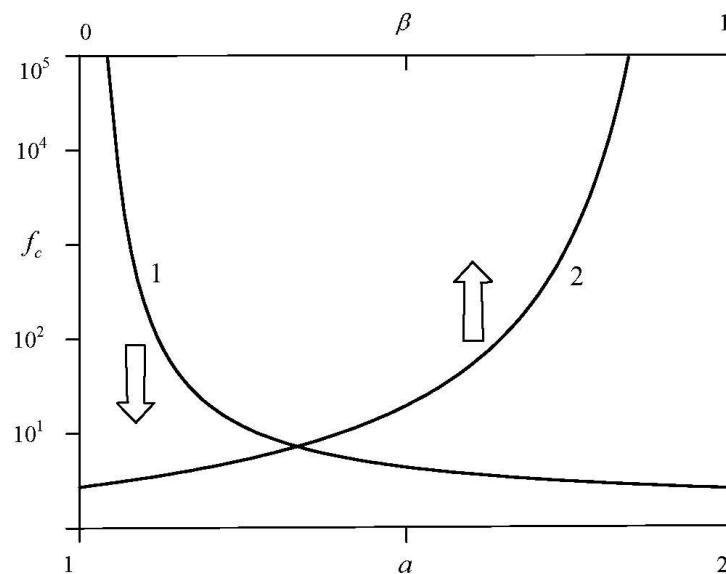


Рисунок 2.10 – Залежність критичного значення (2.25) від показника розгалуження ієрархічного дерева a при $\beta = 0$ (крива 1) і показника β при $a = 2$ (крива 2)

2.5 Ймовірність ієрархічної конденсації

Оскільки ансамбль ієрархічно супідрядних зародків конденсату є самоподібною множиною, то розподіл густини ймовірності $P(\phi, s)$ значень термодинамічного ефекту утворення зародка $\phi = N^{-\alpha/a} F$ є однорідною функцією відстані s в ультраметричному просторі [24]

$$P(\phi, s) = (S - s)^\alpha w(f). \quad (2.26)$$

Тут і далі вказано індекс ієрархічного рівня l , залежність $w(f)$ представляє стаціонарний розподіл, досліджений у попередньому розділі. З формальної точки зору вираз (2.26) впливає зі співвідношень (2.9), (2.4), а фізично він 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 ймовірності (2.26) з відстанню s в ультраметричному просторі відображає ієрархічну природу процесу конденсації.

Знайдемо спочатку ймовірність $\bar{P}(t)$ того, що в момент часу t не відбудеться зародження конденсату. З цією метою необхідно у кожен момент часу провести інтегрування за відстанями дебаєвської експоненти $\exp[-t/t(s)]$ з часом релаксації $t(s) \equiv t_0 \exp[\phi(s)]$, величина якого визначається висотою бар'єру

$$\phi(s) = (S - s)^{-\alpha} f(s), \quad (2.27)$$

що впливає з рівностей (2.9), (2.4) (t_0 – мікроскопічний масштаб часу). Оскільки зазначений дебаєвський процес реалізується з густиною ймовірності (2.26), то її слід використовувати в якості вагової функції під час інтегрування за s . У результаті шукана ймовірність приймає вигляд

$$\bar{P} = \int_0^s \exp\left\{-\left(t/t_0\right) \exp[-\phi(s)]\right\} P(\phi, s) ds. \quad (2.28)$$

Урахування (2.4) дозволяє перейти до інтегрування за номерами ієрархічних рівнів l , після чого використання рівностей (2.26) – (2.28) приводить до виразу

$$\bar{P} = \int_0^s l^\alpha \exp\left\{-\left(t/t_0\right) \exp[-l^{-\alpha} f(l)]\right\} w(f(l)) dl. \quad (2.29)$$

Подальше розв'язання задачі вимагає визначення залежності $f(l)$, заданої рівнянням (2.11). В аналітичній формі її розв'язання досягається тільки при $\beta = 0$ і приводить до виразу

$$f = f_c (1 + l^\alpha). \quad (2.30)$$

У результаті ймовірність (2.29) приймає вигляд

$$\bar{P} = \int_{f_c}^{\infty} \frac{f - f_c}{f_c} \exp\left[-\frac{t}{t_0} \exp\left(-\frac{f_c f}{f - f_c}\right)\right] w(f) df, \quad (2.31)$$

де розподіл $w(f)$ задається виразом (2.24).

Найбільш простий спосіб знайти явний вигляд залежності (2.29) полягає у використанні методу перевалу. Цей метод використовується під час оцінки інтегралу вигляду

$$I = \int_0^{\infty} \exp[-\varphi(x)] dx, \quad (2.32)$$

де функція $\varphi(x)$ має вузький мінімум у точці x_m .

У цьому випадку її можна апроксимувати параболою

$$\varphi(x) \approx \varphi_m + \frac{\varphi_m''}{2}(x - x_m)^2, \quad (2.33)$$

де позначено

$$\varphi(x_m) \equiv \varphi_m, \quad \varphi'(x_m) = 0, \quad \varphi_m'' \equiv \varphi''(x_m), \quad (2.34)$$

штрих вказує на диференціювання за x . Підстановка (2.33) у (2.32) приводить до результату

$$I \approx \int_0^{\infty} \exp\left[-\varphi_m - \frac{\varphi_m''}{2}(x - x_m)^2\right] dx = \exp(-\varphi_m) \int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{\varphi_m''}{2}(x - x_m)^2\right] dx. \quad (2.35)$$

Оскільки $\int e^{-a^2 x^2} dx = \sqrt{\pi} / a$, а $a^2 = \varphi_m'' / 2$, то для інтеграла (2.32) остаточно одержуємо

$$I \approx \exp(-\varphi_m) \frac{\sqrt{2\pi}}{\sqrt{\varphi_m''}} = \sqrt{\frac{2\pi}{\varphi_m''}} e^{-\varphi_m}. \quad (2.36)$$

У додаток до задачі про конденсацію функція $\varphi(x)$ приймає форму

$$\varphi(l) = \tau \exp(-fl^{-\alpha}) + \ln(l^{-\alpha}), \quad (2.37)$$

де для стислості позначено $\tau \equiv t / t_0$.

Умова екстремуму залежності (2.37) виражається трансцендентним рівнянням

$$\exp(fl_m^{-\alpha}) = \tau(fl_m^{-\alpha}), \quad (2.38)$$

в якому $\tau, fl_m^{-\alpha} \geq 1$. Логарифмування умови (2.38) дає

$$fl_m^{-\alpha} = \ln[\tau(fl_m^{-\alpha})] \geq \ln(C\tau), \quad (2.39)$$

де остання оцінка виправдана тим, що заміна змінної $fl_m^{-\alpha}$ на сталу C дає незначну логарифмічну помилку.

У результаті екстремальне значення аргументу функції (2.37) оцінюється співвідношеннями

$$l_m \geq [f^{-1} \ln(C\tau)]^{-1/\alpha} \geq f_c^{1/\alpha}. \quad (2.40)$$

Підстановка екстремального значення функції (2.37)

$$\varphi_m = f^{-1}l_m^\alpha - \ln(l_m^\alpha) \quad (2.41)$$

і її кривизни

$$\varphi_m'' = \alpha^2 l_m^{-2} (fl_m^{-\alpha} - 1) \quad (2.42)$$

у рівність (2.36) дає вираз

$$\bar{P}(t) \approx w[f(l_m)] \frac{l_m^{\alpha+1}}{\alpha} \sqrt{\frac{2\pi}{fl_m^{-\alpha} - 1}} \exp(-f^{-1}l_m^\alpha) \quad (2.43)$$

для ймовірності (2.29), де враховано зв'язок (2.30). Оцінюючи густину ймовірності $w[f(l_m)] \approx 1/f_c$ зворотним критичним значенням f_c , знаходимо

$$w[f(l_m)]l_m^{\alpha+1} \approx f_c^{1/\alpha} [\ln(C\tau)]^{-\frac{\alpha+1}{\alpha}}, \quad fl_m^{-\alpha} - 1 \approx \ln(C\tau), \quad \exp(-f^{-1}l_m^\alpha) \approx 1. \quad (2.44)$$

У результаті ймовірність (2.43) приймає вигляд

$$\bar{P}(t) \approx \frac{\sqrt{2\pi}}{\alpha} f_c^{1/\alpha} [\ln(C\tau)]^{-\left(\frac{1}{\alpha} + \frac{3}{2}\right)} \quad (2.45)$$

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

$$\bar{P}(t) \approx \frac{\sqrt{2\pi}}{\alpha} f_c^{1/\alpha} [\ln(t / t_{\text{ef}})]^{-\left(\frac{1}{\alpha} + \frac{3}{2}\right)}. \quad (2.46)$$

Характерний масштаб часу $t_{\text{ef}} \approx t_0$ не може бути знайдений у рамках використаного наближення. Наведені обчислення показують, що на пізніх стадіях $t \approx t_{\text{ef}}$ ймовірність $P(t) = 1 - \bar{P}(t)$ ієрархічної конденсації подається асимптотичним виразом

$$P \approx 1 - \frac{\sqrt{2\pi}}{\alpha} f_c^{1/\alpha} \left[\ln\left(\frac{t}{t_{\text{ef}}}\right) \right]^{-\left(\frac{1}{\alpha} + \frac{3}{2}\right)}. \quad (2.47)$$

Залежність (2.47) має місце при таких умовах:

- ✓ має виконуватися нерівність $f - f_c \ll f_c$, завдяки якій питомий термодинамічний ефект f може бути замінений критичним значенням f_c , визначеним рівністю (2.25); з іншого боку, при $f - f_c \ll f_c$ максимальна відстань S настільки велика ($S \gg 1$), що можна використовувати континуальне наближення;
- ✓ густина ймовірності $w(f)$ розподілу (2.26) апроксимована сходишковою функцією, що приймає значення $w = f_c^{-1}$ в інтервалі від 0 до f_c .

Залежність (2.47) наведена на рис. 2.11 а, з якої видно, що зі зростанням

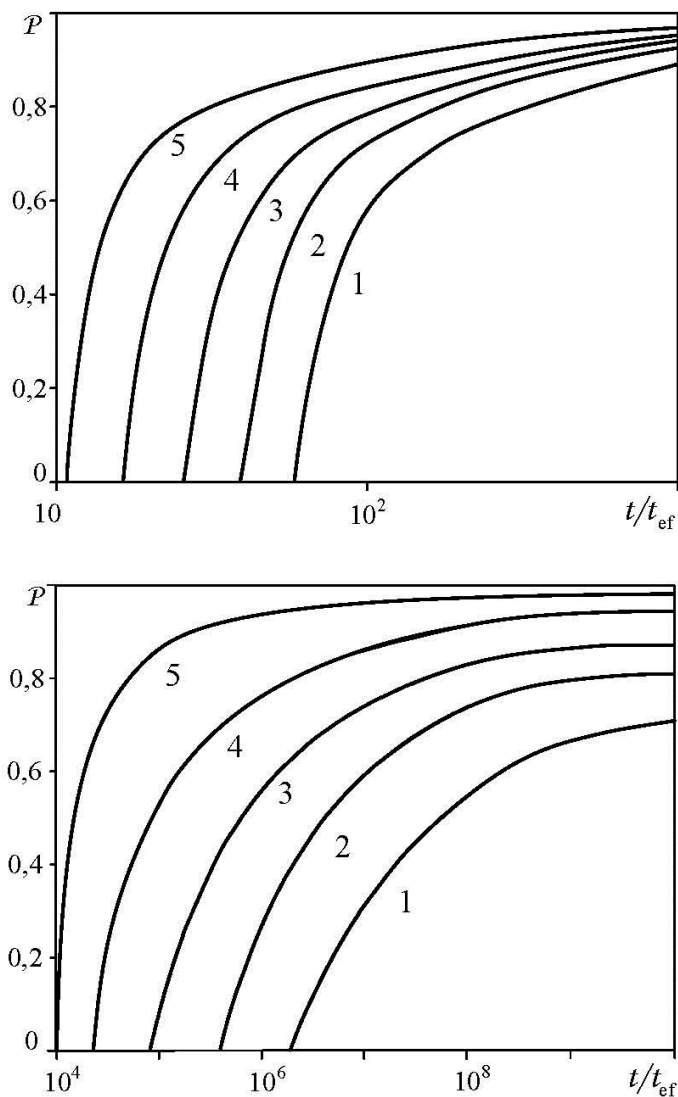


Рисунок 2.11 – Часові залежності ймовірності ієрархічної конденсації при $\beta = 0$ і показниках розгалуження $a = 1,40; 1,45; 1,50; 1,60; 2,00$ (криві 1–4 відповідно). Зверху наведені залежності, отримані методом перевалу, знизу – відповідно до виразу (2.47)

часу ймовірність утворення ієрархічної структури монотонно збільшується до максимальної величини $P=1$. Зі зменшенням розгалуженості ієрархічного дерева, коли показник степеневі залежності (2.5) приймає спадаючі значення $a \rightarrow 1$, а критичне значення (2.25) швидко зростає, залежність $P(t)$ зсувається у бік великих значень часу. Це означає, що спадання розгалуженості ієрархічної структури приводить до зменшення ймовірності її утворення.

Використання виразу (2.31) при відомому розподілі (2.24) дозволяє провести уточнення результату (2.47), заснованого на методі перевалу. Отримані часові залежності ймовірності ієрархічної конденсації показано на рис. 2.11 б. З нього видно, що це уточнення зводиться до зсуву зазначених залежностей у бік великих значень часу, що еквівалентно зменшенню масштабу часу t_{ef} . Оскільки характер отриманих залежностей при цьому не змінюється, то можна зробити висновок, що обидва методи дають результати, що якісно збігаються.

2.6 Порівняння теорії з експериментом

Викладена теоретична схема показує, що зародки конденсату формують ансамбль ієрархічно супідрядних об'єктів, розподілених за значеннями (2.9) термодинамічного ефекту перетворення і відстаням в ультраметричному просторі (2.4), що визначає розміри кластерів. Квазірівноважний процес конденсації зводиться до дифузії за вузлами ієрархічного дерева броунівської частинки, що має ефективні значення координати та часу (2.12). Процес дифузії описується рівнянням Ланжевена (2.15) і Фокера-Планка (2.17) при наявності зовнішнього білого шуму (2.16). Стаціонарний розподіл термодинамічного ефекту конденсації та відповідний потік імовірності визначаються рівностями (2.20) і (2.21) відповідно. Поведінку ансамблю зародків конденсату, визначеного однорідною функцією (2.26), задається ефективним потенціалом (2.13), досягає максимального значення (2.14) при критичній величині (2.25).

Щодо експериментальної ситуації, необхідно зазначити, що електронно-мікроскопічні фотографії, наведені на рис. 2.1 в, характеризуються не дуже

великими значеннями показника розгалуження a у співвідношенні (2.5). З іншого боку, немає фізичних підстав припускати, що показник β ефективної рухливості (2.7) повинен приймати великі значення. Таким чином, можна вважати виконаними умови $a \rightarrow 1$ і $\beta = 0$. У результаті критичне значення (2.25) питомого термодинамічного ефекту конденсації досягає експоненціально великих значень $f_c \gg 1$ для слабо розгалужених структур, де показник (2.10) приймає малі значення $\alpha \ll 1$.

Відповідно до запропонованого сценарію, процес конденсації починається з подолання бар'єру (2.14) ефективного потенціалу (2.13), яке забезпечує умова $f > f_c$ за час

$$t_c \approx t_0 e^{V_c}. \quad (2.48)$$

З часом формування фази забезпечується розмноженням зародків конденсату, процес якого зводиться до дифузійного зростання термодинамічного ефекту конденсації (2.27), протікає в ультраметричному просторі. У результаті довготривала асимптотика імовірності формування сітчастої структури конденсату визначається виразом (2.47), в якому t має бути відраховано від критичного значення t_c :

$$P \approx 1 - \frac{\sqrt{2\pi}}{\alpha} f_c^{1/\alpha} \left(\ln \frac{t - t_c}{t_{ef}} \right)^{-\left(\frac{1+\alpha}{\alpha} + \frac{3}{2}\right)} \quad (2.49)$$

З точністю до заміни t на $t - t_c$ рис. 2.11 а є часовими залежностями $P(t)$, що відповідають різним величинам показника розгалуженості a ієрархічної структури. У попередньому розділі було показано, що уточнення результату (2.49), заснованого на методі перевалу, досягається використанням виразів (2.31), (2.24). У результаті виходять часові залежності, наведені на рис. 2.11 б.

Його порівняння з рис. 2.11 а показує, що це уточнення зводиться до зменшення масштабу часу t_{ef} .

Згідно з рис. 2.11, імовірність формування сітчастої структури конденсату монотонно зростає з часом, прямуючи у бік великих значень часу при зменшенні розгалуженості структури. Це дозволяє пояснити поведінку конденсатів міді, яка помітна на електронно-мікроскопічних фотографіях, наведених на рис. 2.1. Дійсно, рисунки 2.11 показують, що при малих значеннях часу наплення найбільш вірогідним є утворення кластерної структури, що має підвищену розгалуженість. Саме таку поведінку виявляє рис. 2.1 а, на якому присутні компактні кластери конденсату. Згідно з рис. 2.1 б, зі зростанням часу наплення стає помітною ймовірність утворення слабо розгалуженої структури. На рис. 2.1 в це підтверджується утворенням добре розвиненою сітчастої структури.

ВИСНОВКИ

1. Використання двовимірного мультифрактального флуктуаційного аналізу під час вивчення конденсатів $(\text{Ti-Hf-Zr-V-Nb})\text{N}$ показало, що для досліджуваних зразків реалізується самоподібна поведінка. Осадження високоенергетичними іонами приводить до підвищення ступеня рівномірності поверхні, яка характеризується зменшенням ширини мультифрактального спектра.
2. Показано, що обробка поверхонь захисних покриттів $\text{TiN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ високоточним електронним пучком дозволяє значно підвищити характеристики матеріалу. Кількісні параметри структури поверхні, отримані за допомогою чисельної процедури аналізу, можуть бути використані для характеристики модифікації поверхні матеріалів. Як показав наведений чисельний аналіз, мікроскопічні шорсткості поверхні згладжуються при поступовому підвищенні щільності струму електронного пучка.
3. На прикладі квазірівноважної стаціонарної конденсації міді в іонно-плазмових розпилювачах запропоновано новий механізм утворення фази, який зводиться до ієрархічної конденсації. З використанням чисельних методів обробки зображень показано, що під час такої конденсації спочатку утворюються малі кластери зародків фази, потім на їх межах відбувається вторинна конденсація, яка багато разів повторюється. У результаті утворюється характерна сітчаста структура типу тієї, що спостерігається в процесі утворення фази, обмеженому дифузією.
4. Показано, що зародки конденсату формують статистичний ансамбль ієрархічно супідрядних об'єктів, розподілених у просторі, має ультраметричну топологію. Для опису цього ансамблю знайдені рівняння Ланжевена і Фокера-Планка, що дозволяють визначити стаціонарний розподіл значень термодинамічного ефекту конденсації і відповідний потік імовірності.
5. Отримані часові залежності імовірності формування розгалуженої структури конденсату, використання яких дозволяє пояснити особливості

формування сітчастої структури. Застосування методу перевалу і його уточнення на основі ієрархічного розподілу зародків конденсату показує, що ймовірність формування сітчастої структури монотонно зростає з часом наплення, прямуючи в бік великих значень часу при зменшенні розгалуженості.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Gu G. F. Detrended fluctuation analysis for fractals and multifractals in higher dimensions / G. F. Gu, W. X. Zhou // *Phys. Rev. E.* – 2006. – Vol. 74. – P. 1-7 (061104).
2. Multifractal detrended fluctuation analysis of combustion flames in four-burner impinging entrained-flow gasifier / M. R. Niu, W. X. Zhou, Z. Y. Yan [et al.] // *Chem. Eng. Jour.* – 2008. – Vol. 143. – P. 230-235.
3. Multifractal analysis of fracture surfaces of foamed polypropylene/polyethylene blends / L. Chuang, X. L. Jiang, T. Liu // *Appl. Surf. Sci.* – 2009. – Vol. 255. – P. 4239-4245.
4. Decoster N. A wavelet-based method for multifractal image analysis. II. Applications to synthetic multifractal rough surface / N. Decoster, S. G. Roux, A. Arneodo // *Eur. Phys. J. B.* – 2000. – Vol. 15. – P. 739-764.
5. Hurst H. E. Long-term storage capacity of reservoirs / H. E. Hurst // *Trans. Am. Soc. Civ. Eng.* – 1951. – Vol. 116. – P. 770-808.
6. Borisyuk V. N. Generalized Hurst exponent of the carbon thin film surface / V. N. Borisyuk, J. Kassi, A. I. Holovchenko // *JNEP.* – 2011. – Vol. 3. – №4. – P. 20-26.
7. The Multifractal Investigation of Surface Microgeometry of (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N Nitride Coatings/ A.D. Pogrebnyak, V.N. Borisyuk, A.A. Bagdasaryan, O.V. Maksakova, E. Smirnova // *JNEP.* – 2014. – Vol. 6. – №4. – P.04018(1)-04018(4).
8. Pogrebnyak A.D. Numerical analysis of the morphological and phase changes in the TiN/Al₂O₃ coating under high current electron beam modification / A.D. Pogrebnyak, V.N. Borisyuk, A.A. Bagdasaryan // *Cond. Matt. Phys.* – 2013. – Vol. 16. – №3. – P.33803(1)-33803(8).
9. Федер Е. Н. Фракталы / Е. Н. Федер. – М : Мир, 1991. – 254 с.
10. Олемской А. И. Использование концепции фрактала в физике конденсированной среды / А. И. Олемской, А. Я. Флат // *УФН.* – 1993. – №12. – С. 1-50.

11. Олемской А. И. Синергетика сложных систем: феноменология и статистическая теория / А. И. Олемской. – М. : Едиториал УРСС, 2009. – 225 с.
12. Короленко П. В. Новационные методы анализа стохастических процессов и структур в оптике. Фрактальные и мультифрактальные методы, вейвлет-преобразования / П. В. Короленко, М. С. Маганова, А. В. Меснякин. – М. : Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д. В. Скобельцына, 2004. – 82 с.
13. Multifractal analysis of fracture morphology of poly(ethylene-co-vinyl acetate)/carbon black conductive composite / Y. H. Zhang, B. F. Bai, J. B. Chen [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2010. – Vol. 256. – P. 7151-7155.
14. Raoufi D. Multifractal analysis of ITO thin films prepared by electron beam deposition method / D. Raoufi, H. R. Fallah, A. Kiasatpour, A. S. H. Rozatian // *Appl. Surf. Sci.* – 2008. – Vol. 254. – P. 2168-2173.
15. Moktadir Z. Multifractal properties of Pyrex and silicon surfaces blasted with sharp particles / Z. Moktadir, M. Kraft, H. Wensink // *Physica A.* – 2008. – Vol. 287. – P. 2083-2090.
16. Chen Z. W. Multifractal spectra of scanning electron microscope images of SnO₂ thin films prepared by pulsed laser deposition / Z. W. Chen, J. K. L. Lai, C. H. Shek // *Phys. Lett. A.* – 2005. – Vol. 345. – P. 218-223.
17. Fractal and multifractal analysis of LiF thin film surface / R. P. Yadav, S. Dwivedi, A. K. Mittal [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – Vol. 261. – P. 547-553.
18. Jeng Y. R. Nanomeasurement and fractal analysis of PZT ferroelectric thin films by atomic force microscopy / Y. R. Jeng, P. C. Tsai, T. H. Fang // *Microelectronic Engineering.* – 2003. – Vol. 65. – P. 406-415.
19. Pfeifer P. Multilayer adsorption on a fractally rough surface / P. Pfeifer, Y. J. Wu, M. W. Cole, J. Krim // *Phys. Rev. Lett.* – 1989. – Vol. 62. – P. 1997-2000.
20. Multifractal detrended fluctuation analysis of nonstationary time series / J. W. Kantelhardt, S. A. Zschiegner, E. Koscielny-Bunde [et al.] // *Phys. A: Stat. Mech. Appl.* – 2002. – Vol. 316. – P. 87-114.

21. Вакуумная дуга: источники плазмы, осаждение покрытий, поверхностное модифицирование / [Аксенов И. И., Андреев А. А., Белоус В. А. и др.]; под ред. И. И. Аксенова. – К. : Наукова думка, 2012. – 727 с.
22. Структура и свойства нанокompозитных, гибридных и полимерных покрытий / [Погребняк А., Лозован А., Кирик Г. и др.]. – М. : Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2011. – 344 с.
23. TiN/Cr/Al₂O₃ and TiN/Al₂O₃ hybrid coatings structure features and properties resulting from combined treatment / A. D. Pogrebnyak, Yu. A. Kravchenko, S. B. Kislitsyn [et al.]. – Surf. Coat. Technol. – 2006. – Vol. 201. – P. 2621-2632.
24. Hierarchical condensation near phase equilibrium / A. I. Olemskoi, O. V. Yushchenko, V. N. Borisyuk, [et al.] // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. – 2012. – V. 391, №11. –P. 3277-3284.